

Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe, LX¹⁾

Die Diastereomerengleichgewichte der $C_5H_5(CO)_2Mo$ -Thioamidato-Komplexe mit chiralen Thioamiden

Henri Brunner* und Rainer Lukas

Institut für Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 6. November 1978

Je fünf von Thioacetamid und Thiobenzamid abgeleitete Molybdän-Komplexe $C_5H_5(CO)_2MoN(R^*)C(R)S$ (11–20) mit chiralen C-Atomen am Amidstickstoff wurden dargestellt. Die asymmetrische Induktion am Mo-Atom in den Diastereomerengleichgewichten kann ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt werden. Sie beträgt für $CH(C_6H_5)(R^1)$, $R^1 = C_2H_5$, $CH(CH_3)_2$, 48 bzw. 98%. Mit zwei Alkylresten $CH(R^1)(R^2)$ ist die Induktion nur gering. Die Meßwerte sind mit dem stereochemischen Strukturmodell von *Ruch* und *Ugi* nur in Einklang zu bringen, wenn man für $\lambda(Et)$ und $\lambda(i-Pr)$ stark positive und für $\lambda(Ph)$ einen negativen Wert verwendet. Eine Erklärung wird dafür vorgeschlagen.

Optically Active Transition Metal Complexes, LX¹⁾

The Equilibria of the Diastereomers of $C_5H_5(CO)_2Mo$ -Thioamidato Complexes with Chiral Thioamides

Five molybdenum complexes $C_5H_5(CO)_2MoN(R^*)C(R)S$ (11–20), derived from thioacetamide and thiobenzamide, respectively, with chiral C atoms at the amide nitrogen atom have been prepared. The asymmetric induction at the Mo atom in the equilibria of the diastereoisomers can be determined by ¹H NMR spectroscopy. It is for $CH(C_6H_5)(R^1)$, $R^1 = C_2H_5$, $CH(CH_3)_2$, 48 and 98% respectively. With two alkyl groups $CH(R^1)(R^2)$ the induction is only small. The measurements are only in accord with the stereochemical analogy model of *Ruch* and *Ugi* if for $\lambda(Et)$ and $\lambda(i-Pr)$ strongly positive and for $\lambda(Ph)$ a negative value is used. An explanation will be proposed.

Bei der Umsetzung unsymmetrischer Chelatliganden LL' mit $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ zu quadratisch-pyramidalen Komplexen $C_5H_5(CO)_2MoLL'$ wird das Metallatom zu einem Asymmetriezentrum^{2–4)}. Die Verwendung von optisch aktiven Thioamidliganden $RCSNHR^*$ führt zu einem Paar diastereomerer Thioamidato-Komplexe $C_5H_5(CO)_2MoN(R^*)C(R)S$ mit entgegengesetzter Konfiguration am Mo-Atom, die sich durch fraktionierte Kristallisation trennen lassen^{2–4)}. Die optisch reinen Diastereomeren sind in festem Zustand konfigurationsstabil, wandeln sich jedoch in Lösung bis zur Gleichgewichtseinstellung nach Geschwindigkeitsgesetzen 1. Ordnung ineinander um^{3,4)}. Die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht verläuft bei 40°C in Toluollösung je nach den Substituenten R und R* mit Halbwertszeiten von 20–40 Minuten⁵⁾. Dabei ändert sich das labile Chiralitätszentrum am Mo-Atom im Einflußbereich des stabilen

Asymmetriezentrum R^* im Liganden. Die Gleichgewichtskonstante, identisch mit dem Diastereomerenverhältnis, ist ein Maß für die asymmetrische Induktion von R^* auf die Ausbildung der beiden möglichen Mo-Konfigurationen im Gleichgewicht⁴⁻⁷⁾.

Die Diastereomeregleichgewichte der Thioamidato-Komplexe $C_5H_5(CO)_2\overline{MoN(R^*)C(R)S}$ wurden bisher unter Beibehaltung von $R^* = (S)\text{-CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ in Abhängigkeit von den Resten R untersucht, wobei optische Induktionen von 0–74% beobachtet wurden⁴⁻⁷⁾. In der vorliegenden Arbeit wird beschrieben, wie sich eine Variation der Substituenten am induzierenden Zentrum R^* auf die Gleichgewichtslage zwischen den sich nur in der Konfiguration am Mo-Atom unterscheidenden Diastereomeren von $C_5H_5(CO)_2\overline{MoN(R^*)C(R)S}$ auswirkt.

Synthesen

Die chiralen primären Amine $H_2NCH(R^1)(R^2)$ mit $(R^1)(R^2) = (\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)$, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)(i\text{-C}_3\text{H}_7)$ wurden, von $H_2NCH(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ ⁸⁾ und $H_2NCH(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ ⁹⁾ abgesehen, nach folgender Methode¹⁰⁻¹²⁾ gewonnen: Phenyl- bzw. Ethylmagnesiumbromid bilden mit Propiononitril bzw. Isobutyronitril schwerlösliche Additionsverbindungen, die mit LiAlH_4 reduziert werden. Nach Zugabe von NaOH läßt sich aus etherischer Lösung das entsprechende oxidationsempfindliche Amin gewinnen¹²⁾. Die Amine $H_2NCH(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ ⁸⁾ und $H_2NCH(i\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)$ wurden auch in optisch aktiver Form eingesetzt. Die Racematspaltung von $H_2NCH(i\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)$ erfolgte durch Umkristallisation des (+)-Weinsäuresalzes aus Ethanol bis zur Konstanz des Drehwertes^{12, 13)}.

Um von den primären Aminen zu den als Liganden verwendeten Thioamiden $\text{RCSNHCH}(R^1)(R^2)$ zu gelangen, wurden die Amine zunächst mit Acetanhydrid, Acetylchlorid oder Benzoylchlorid in die Acetamide bzw. Benzamide übergeführt¹²⁾. Die Thioamide wurden durch Umsetzung der Säureamide mit einer Mischung von Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol dargestellt. Auf diese Weise erhält man alle Thioamide, bis auf die öligen Verbindungen *N*-(1-Phenylpropyl)thioacetamid und *N*-(*sec*-Butyl)thioacetamid, als weiße bis hellgelbe kristalline Verbindungen¹²⁾.

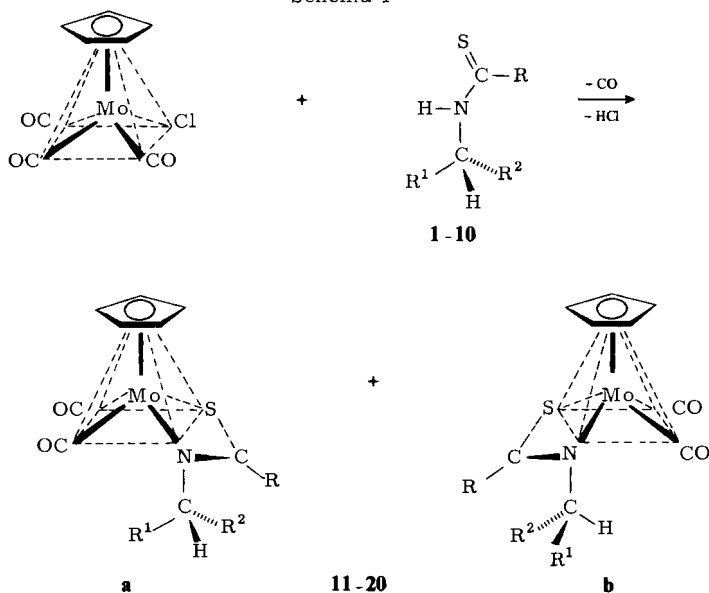
Die Thioamide **2**–**5** und **7**–**10** werden in Pyridinlösung bei 120 °C mit $C_5H_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ umgesetzt. Dabei bilden sich unter CO- und HCl-Abspaltung in Ausbeuten um 20% die Thioamidato-Komplexe **12**–**15** und **17**–**20**, die viergliedrige, über Stickstoff und Schwefel gebundene Chelatringe enthalten^{14, 15)}. Alle Thioamidato-Komplexe lassen sich chromatographisch an SiO_2 mit Benzol als schnelllaufende rote Zonen reinigen¹²⁾.

Unter Einbeziehung der bereits beschriebenen *N*-(1-Phenylethyl)thioamidato-Komplexe **11** und **16**^{5, 14)} ergibt sich damit die in Schema 1 dargestellte Reihe von 10 Thioamidato-Komplexen **11a/b**–**20a/b**, in der sich je 5 von der Essigsäure und der Benzoesäure ableiten.

Die Thioamide **1**, **3** und **6** wurden in optisch aktiver (*S'*)-Form verwendet. Daher bestehen die Komplexe **11**, **13** und **16** nur aus den beiden in Schema 1 abgebildeten Diastereomeren **a** und **b** mit (*RS'*)- und (*SS'*)-Konfiguration, die sich in der Konfiguration (*R*) bzw. (*S*) am Mo-Atom unterscheiden. Die Thioamide **2**, **4**, **5** und **7**–**10** wurden in Form der racemischen Gemische (*R'*, *S'*) eingesetzt. Folglich bildet jeder der Komplexe **12**, **14**, **15** und **17**–**20** insgesamt 4 Isomere (*RR'*), (*RS'*), (*SR'*) und (*SS'*), die sich in zwei zueinander diastereomere Enantiomerenpaare (*RR'*)/(*SS'*) und (*RS'*)/(*SR'*) gliedern. So-

wohl zum Thioamid als auch zu den Komplexen **a** und **b** kommen also noch die entsprechenden Spiegelbildisomeren hinzu.

Schema 1



R = CH ₃	1, 11	2, 12	3, 13	4, 14	5, 15
R ¹	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅
R ²	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇
R = C ₆ H ₅	6, 16	7, 17	8, 18	9, 19	10, 20
R ¹	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅
R ²	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇

Spektren

Die Komplexe **12–15** und **17–20** enthalten im IR-Spektrum (KBr) zwei CO-Banden für die beiden Carbonylgruppen im Bereich 1935–1965 und 1830–1870 cm⁻¹, die in einigen Fällen aufgespalten sind. Die für die Thioamid-Gruppierung charakteristischen NCS-Banden sind in den Komplexen **12–15** und **17–20** mit 1520–1560 cm⁻¹ gegenüber den freien Thioamiden **2–5** und **7–10** bis zu 15 cm⁻¹ nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben¹²⁾.

Die Massenspektren der Verbindungen **12–15** und **17–20** zeigen in allen Fällen neben dem Molekül-Ion [M]⁺ die durch sukzessive Abspaltung der Carbonylgruppen entstehenden Ionen [M – CO]⁺ und [M – 2CO]⁺. Die Ionen [M – 2CO]⁺ zerfallen entweder unter Verlust von CH₃CN bzw. C₆H₅CN oder C₆H₅CH=CR¹R² bis zum besonders stabilen Ion [C₅H₅MoS]⁺. Unter Berücksichtigung der durch die Reste

Tab. 1. ¹H-NMR-Spektren^{a)} der Thioamidato-Komplexe **11**–**20** in [D₈]Toluol: τ-Werte (TMS intern) und Multiplizitäten (hochgestellt)

Verbindung	C ₆ H ₅	C ₃ H ₅	CH	CH ₃ (R)	CH ₃ (R*)	CH ₃ (Et)	CH ₂ (Et)	CH ₃ (i-Pr)	CH (i-Pr)	Gerät
(+) ₃₆₅ - 11	m2,93	4,98	4,508	8,15	28,79	—	—	—	—	T 60
(-) ₃₆₅ - 11	—	5,39	—	8,37	28,90	—	—	—	—	—
12	m2,93	5,51	2,5,65 _{b)}	8,06 _{b)}	—	39,33	m8,10	—	—	T 60
(+) ₃₆₅ - 13	m2,80	4,70	2,5,50 _{b)}	7,68 _{b)}	—	—	—	48,87 _{b)}	m6,92 _{b)}	WH 90
(-) ₃₆₅ - 13	—	5,23	—	—	—	—	—	—	—	—
14	—	5,00	m6,83	8,23	m8,50	m9,40	m9,20	—	—	WH 90
—	—	4,98	—	8,28	—	—	—	—	—	—
15	—	4,94	m7,30	8,17	—	Multiplets im Bereich 8,30–9,50				WH 90
—	—	4,93	—	8,18	—	—	—	—	—	—
(+) ₃₆₅ - 16	m2,88	4,94	4,4,86	—	28,66	—	—	—	—	T 60
(-) ₃₆₅ - 16	—	5,37	—	—	28,80	—	—	—	—	—
17	m2,94	5,40	2,5,13 _{b)}	—	—	39,30	m8,02	—	—	T 60
—	—	4,90	—	—	—	—	—	—	—	—
18	m2,94	5,41	2,5,36 _{b)}	—	—	—	—	49,32 _{b)}	m7,23 _{b)}	WH 90
—	—	4,94	—	—	—	—	—	—	—	—
19	m2,93	4,91	m6,27	—	—	m9,30	m9,00	—	—	T 60
—	—	4,88	—	—	m8,75	—	—	—	—	—
20	m2,92	4,96	m6,74	—	—	Multiplets im Bereich 8,50–9,50				WH 90
—	—	4,95	—	—	—	—	—	—	—	—

^{a)} Die Signalintensitäten entsprechen den Konstitutionen.^{b)} Infolge ungünstiger Gleichgewichtslage nicht auffindbar.

C_2H_5 und $i-C_3H_7$ am chiralen Kohlenstoffatom des Thioamidliganden bedingten Besonderheiten lassen sich alle Spektren gut mit den für $C_5H_5Mo(CO)_2$ -Thioamidato-Komplexe beschriebenen Zerfallsmustern vereinbaren¹⁶⁾. Bei Verbindung **13** ist darüber hinaus H_2S -Abspaltung des Bruchstückes $[M - 2CO - RCN]^+$ sowie bei den Komplexen **15** und **20** das Fragment $[C_5H_5MoSNHCR]^+$ ($R = CH_3, C_6H_5$) zu beobachten¹²⁾.

Das bei Verwendung des optisch aktiven Amins **3** erhaltene Diastereomerenpaar **13a/13b** wurde wiederholt fraktioniert kristallisiert. Wie die 1H -NMR-Spektren zeigen, läßt sich dabei die schwerer lösliche Komponente $(-)_578$ -**13** = **13b** optisch rein isolieren: $[\alpha]_{365}^{20} = +6970^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = -805^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = -1475^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = -970^\circ$ (0.3 mg/ml, Toluol). Das CD-Spektrum von $(-)_578$ -**13** ähnelt dem Spektrum von $(-)_578$ -**11** = **11b**^{5, 12)}.

Die (+)- und (-)-drehenden Diastereomeren **a** und **b** der Komplexe **11**, **13** und **16** sowie die diastereomeren Enantiomerenpaare der Komplexe **12**, **14**, **15** und **17–20** unterscheiden sich in den 1H -NMR-Spektren in bezug auf die chemischen Verschiebungen insbesondere der C_5H_5 -Signale (Tab. 1). Während die Aufspaltung der C_5H_5 -Signale bei den Komplexen **11–13** und **16–18** mit einem Phenylrest und einer variierenden Alkylgruppe am asymmetrischen C-Atom 30–35 Hz beträgt, ist sie bei den Komplexen **14**, **15**, **19** und **20** mit zwei unterschiedlichen Alkylgruppen am asymmetrischen C-Atom mit 0.4–2.0 Hz erheblich kleiner. Die großen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Komplexe **11–13** und **16–18** werden auf den „Scheinwerfer“-Effekt des Phenylrings zurückgeführt, der in den Verbindungen **14**, **15**, **19** und **20** fehlt¹²⁾.

Wie noch näher ausgeführt wird, ergab die röntgenographische Untersuchung mehrerer Thioamidato-Komplexe, daß bei den im Gleichgewicht dominierenden **b**-Isomeren die Phenylgruppe am asymmetrischen C-Atom in Richtung auf die MC_5H_5 -Gruppierung orientiert ist. Nimmt man diese im festen Zustand begünstigte Konformation auch für die Lösung an, so befindet sich der C_5H_5 -Ring genau im Anisotropie-Bereich der Phenylgruppe. Die Hochfeldverschiebung der C_5H_5 -Signale der **b**-Isomeren gegenüber den **a**-Isomeren wird damit verständlich.

Die Diastereomerengleichgewichte $a \rightleftharpoons b$

Zentrales Thema der vorliegenden Arbeit ist, die Lage der Diastereomerengleichgewichte $a \rightleftharpoons b$ für die Komplexe **11–20** zu bestimmen. Einziger Unterschied der Komponenten der Komplexpaare **11a/11b**, **13a/13b** und **16a/16b**, für deren Darstellung die optisch aktiven Thioamide **1**, **3** und **6** verwendet wurden, ist die entgegengesetzte Konfiguration am Mo-Atom, was nach außen hin am unterschiedlichen Vorzeichen der optischen Drehung und an den verschiedenen chemischen Verschiebungen der 1H -NMR-Signale deutlich wird. Die Anteile der beiden Diastereomeren **a** und **b** am Gleichgewichtsgemisch werden vom stabilen Asymmetriezentrum im Chelatliganden bestimmt. Da für die Synthese der Verbindungen **12**, **14**, **15** und **17–20** die racemischen Thioamide eingesetzt wurden, liegen die Komplexe in Form von diastereomeren Enantiomerenpaaren vor. Enantiomere unterscheiden sich jedoch unter achiralen Bedingungen nicht in ihren 1H -NMR-Spektren. Daher läuft auch die Ermittlung der Gleichgewichtslage für die optisch inaktiven Komplexe **12**, **14**, **15** und **17–20** auf nur durch das Asymmetriezentrum im Thioamidliganden bedingte Unterschiede der Diastereomeren **a** und **b** hinaus. Beide Fälle sind also 1H -NMR-spektroskopisch gleich zu behandeln. Dies wird experimentell für Komplex **13** bestätigt, für dessen Synthese das Thioamid sowohl in optisch aktiver

Form als auch in racemischer Form eingesetzt wurde. In beiden Fällen wurde nach Gleichgewichtseinstellung dasselbe Diastereomerenverhältnis $b : a = 98 : 2$ ermittelt. Wie für die Komplexe **13** so gilt für alle untersuchten Systeme, daß die Isomeren der **b**-Reihe, deren C_5H_5 -Signale im Vergleich zu den entsprechenden Isomeren der **a**-Reihe bei höherem Feld liegen, im Gleichgewicht begünstigt sind.

Bei der Reinigung durch Umkristallisieren trat bei den Komplexen **13–18**, 1H -NMR-spektroskopisch nachweisbar, eine Anreicherung der schwerer löslichen Komponente im Kristallisat ein¹²⁾. Die zeitliche Verfolgung der Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht zeigte, daß in allen untersuchten Fällen die Halbwertszeiten für die Konfigurationsänderung am Mo-Atom in derselben Größenordnung wie bei den bereits beschriebenen Thioamidato-Komplexen lagen (5–55 min bei 40°C)^{5, 6)}. Durch mehrstündiges Erhitzen der $[D_8]$ Toluol-Lösungen auf 45°C ist damit gewährleistet, daß das Gleichgewicht eingestellt ist. Auch bei mehrmaliger Wiederholung des Erhitzens auf 60°C verändern sich die Diastereomerenverhältnisse nicht mehr.

Zur Ermittlung der Gleichgewichtslage eignet sich bei den Komplexen **11–13** und **16–18** das Intensitätsverhältnis der genügend weit aufgespaltenen C_5H_5 -Singulets, das durch Integration oder Planimetrie bestimmt werden kann¹²⁾. Bei den Komplexen **14** und **19** ist der Unterschied der chemischen Verschiebungen für die C_5H_5 -Signale mit 1.5 bzw. 2.0 Hz für die Integration gerade noch hinreichend. Zur Ermittlung der Gleichgewichtslage bei **14** kann auch das Verhältnis der CH_3 -Singulets herangezogen werden. Schwierigkeiten treten dagegen bei den Verbindungen **15** und **20** auf, für die minimale Aufspaltung der C_5H_5 -Signale gerade noch im 90-MHz-Spektrum nachgewiesen werden kann. Die Diastereomerenverhältnisse für **15** und **20** können daher nur abgeschätzt werden¹²⁾.

Asymmetrische Induktion

Wie aus Tab. 2 ersichtlich, ist das Gleichgewichtsverhältnis der Diastereomeren der quadratisch-pyramidalen Thioamidato-molybdän-Komplexe außerordentlich stark von den Substituenten am chiralen Kohlenstoffatom abhängig. Bei den Essigsäurederivaten

Tab. 2. Gleichgewichtsverhältnisse der Diastereomeren $b : a$ der Komplexe **11–20** nach Epimerisierung bei 45°C in $[D_8]$ Toluol

11	16	12	17	13	18	14	19	15	20
74 : 26	78 : 22	89 : 11	95 : 5	98 : 2	99 : 1	54 : 46	56 : 44	53 : 47	56 : 44

ist besonders in der Reihe der *N*-(1-Phenylalkyl)thioamidato-Komplexe **11–13** mit Verhältnissen von $b : a = 74 : 26$, $89 : 11$ und $98 : 2$ eine beträchtliche Steigerung der asymmetrischen Induktion zu beobachten, wenn man von $R^1 = CH_3$ zu C_2H_5 und $i-C_3H_7$ übergeht. Bei den Benzoesäure-Derivaten **16–18** liegen alle Verhältnisse mit $b : a = 78 : 22$, $95 : 5$ und $99 : 1$ noch etwas höher als bei den entsprechenden Essigsäurederivaten. Überraschend ist insbesondere die außergewöhnlich hohe Stereoselektivität von 96 bzw. 98% bei der Gleichgewichtseinstellung zwischen den Diastereomeren der Komplexe **13** und **18** mit H , C_6H_5 und $i-C_3H_7$ am chiralen C-Atom des Liganden. Demgegenüber sind die Diastereomerenverhältnisse im Gleichgewicht für die Komplexe **14**, **15**, **19** und **20**, die am chiralen C-Atom neben einem Wasserstoffatom zwei Alkylreste tragen, mit Werten zwischen $b : a = 56 : 44$ und $53 : 47$ nur klein.

In der Reihe der $C_5H_5Mo(CO)_2$ -Thioamidato-Komplexe, die sich von den *N*-((*S*)-1-Phenylethyl)thioamiden der Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure und 1-Naphthoesäure ableiten, hatten sich in $CDCl_3$ -Lösung für die sich nur in der Konfiguration am Mo-Atom unterscheidenden Diastereomeren folgende Gleichgewichtsverhältnisse **b** : **a** ergeben: 50 : 50, 69 : 31, 77 : 23, 87 : 13^{5,7,17)}. Aus diesen Ergebnissen folgt damit, daß für das Thioamidato-Ligandensystem je nach den Substituenten an N und C asymmetrische Induktionen im Gleichgewicht zwischen 0 und 98% zu erreichen sind. Während also beim $C_5H_5Mo(CO)_2$ -[*N*-((*S*)-1-phenylethyl)thioformamido]-Komplex mit einem Isomerenverhältnis von 50 : 50 unter Gleichgewichtsbedingungen keine asymmetrische Induktion am Mo-Atom zu beobachten ist, kommt es beim $C_5H_5Mo(CO)_2$ -[*N*-(*S*)-2-methyl-1-phenylpropyl]thiobenzamidato-Komplex mit einem Gleichgewichtsverhältnis von **b** : **a** = 99 : 1 zur praktisch stereospezifischen Bildung nur eines der beiden möglichen Isomeren. Die Bedeutung der unterschiedlichen Lage dieser Diastereomeren-gleichgewichte für die asymmetrische Katalyse wurde bereits diskutiert^{4,18)}.

Anwendung des stereochemischen Strukturmodells

Die Gleichgewichtseinstellung $a \rightleftharpoons b$ ist eine korrespondierende Reaktion im Sinne des stereochemischen Strukturmodells von *Ruch* und *Ugi*^{19,20)}. Es sollte daher geprüft werden, ob sich die zehn ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten Diastereomerenverhältnisse der Komplexe **11–20** mit Hilfe folgenden Ansatzes erfassen lassen:

$$\delta \cdot \ln(b/a) = \rho \cdot (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_3 - \lambda_1). \quad (1)$$

Dabei bedeuten $\delta = +1$ oder -1 , je nach der Konfiguration des induzierenden Zentrums, und **b/a** das Diastereomerenverhältnis. Die λ -Werte sind spezifische Parameter der drei Substituenten am stabilen Chiralitätszentrum der NR*-Gruppe (definitionsgemäß $\lambda(H) = 0$ und $\lambda(CH_3) = 1.0$). ρ ist eine Reaktionskonstante, die für von der Essigsäure bzw. Benzoesäure abgeleitete Komplexe verschiedene Werte ρ_1 bzw. ρ_2 haben sollte.

Versucht man nach Ermittlung von ρ_1 bzw. ρ_2 mit Hilfe von Gleichung (1) die Diastereomerenverhältnisse der Thioamidato-Komplexe **11–20** mit den von *Ugi* 1965²¹⁾ bzw. 1973²²⁾ angegebenen Ligandenparametern zu berechnen, so ergibt sich keine auch nur annähernde Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

Dies entspricht den Ergebnissen der bisherigen Überprüfung des stereochemischen Strukturmodells in bezug auf die Berechnung der asymmetrischen Induktion, wonach sich die λ -Werte zwar innerhalb eines Systems häufig als konstant erweisen, insbesondere bei nicht zu hohen asymmetrischen Induktionen; sie ändern sich jedoch meist von System zu System^{23–27)}.

Daher sollten $\lambda(C_2H_5)$, $\lambda(i-C_3H_7)$ und $\lambda(C_6H_5)$ zusammen mit ρ_1 und ρ_2 aus den für die Gleichgewichtsgemische gemessenen Diastereomerenverhältnissen berechnet werden. Bei nur 5 Unbekannten und 10 zur Verfügung stehenden Meßwerten kann im Anschluß daran die Anwendbarkeit der Theorie auf das vorliegende Problem überprüft werden. Setzt man die 4 Diastereomerenverhältnisse **b** : **a** der Komplexe **11–14** der Essigsäure-reihe in Gleichung (1) ein, so ergeben sich neben einem Satz mit imaginären Lösungen die exakten Lösungen²⁸⁾ $\lambda(Et) = 1.66$; $\lambda(i-Pr) = 2.52$ (sowie -4.74); $\lambda(Ph) = -2.22$ und $\rho_1 = 0.146$. Wie im folgenden näher ausgeführt, gibt es Argumente, die den negativen $\lambda(Ph)$ -Wert verständlich erscheinen lassen. Da sich der negative $\lambda(i-Pr)$ -Wert dagegen

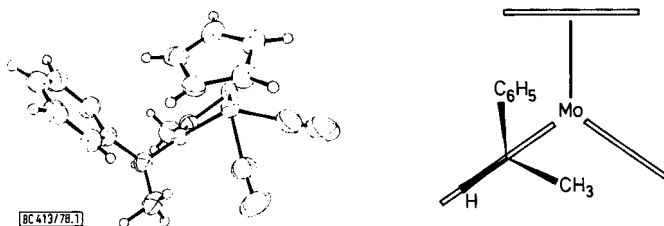
nicht näher begründen läßt, wird von den beiden $\lambda(\text{i-Pr})$ -Werten nur der positive berücksichtigt. Die entsprechenden Lösungen²⁸⁾ der Benzoessäurereihe sind $\lambda(\text{Et}) = 1.87$; $\lambda(\text{i-Pr}) = 2.54$ (sowie -5.12); $\lambda(\text{Ph}) = -2.58$ und $\rho_2 = 0.137$. Stimmt man die beiden Parametersätze gegeneinander ab, so kommt man zu den in Tab. 3 angegebenen Werten, mit denen die 10 Meßwerte innerhalb der Fehlergrenze der $^1\text{H-NMR}$ -Integration von $\pm 3\%$ berechnet werden können.

Tab. 3. λ -Parameter nach dem stereochemischen Strukturmodell

	$\lambda(\text{H})$ (Def.)	$\lambda(\text{Me})$ (Def.)	$\lambda(\text{Et})$	$\lambda(\text{i-Pr})$	$\lambda(\text{Ph})$	ρ_1	ρ_2
diese Studie	0.00	1.00	1.90	2.35	-2.40	0.12	0.15
<i>Ugi</i> ²¹⁾	0.00	1.00	1.05	1.27	1.23		
<i>Ugi</i> ²²⁾	0.00	1.00	1.00	1.00	1.60		

Ein Vergleich der neuen λ -Serie mit den λ -Parametern von *Ugi*^{21,22)} (Tab. 3) ergibt zwei bemerkenswerte Unterschiede. Während sich die λ -Werte des Ethyl- und Isopropylrestes in den Literaturserien nicht oder nicht wesentlich vom Methylwert unterscheiden, lassen sich die vorliegenden asymmetrischen Induktionen mit dem stereochemischen Strukturmodell^{19,20)} nur erfassen, wenn man mit $\lambda(\text{Et}) = 1.90$ bzw. $\lambda(\text{i-Pr}) = 2.35$ extrem große Werte verwendet. Obwohl diese $\lambda(\text{Et})$ - und $\lambda(\text{i-Pr})$ -Werte „Super- λ -Werte“ darstellen, stimmen sie im Trend mit den entsprechenden Literaturwerten überein, im Gegensatz zum $\lambda(\text{Ph})$ -Wert, der sich überraschenderweise negativ ergibt. Dies bedeutet, daß die Phenylgruppe „kleiner“ ist als der Wasserstoff ($\lambda(\text{H}) = 0$). Eine Möglichkeit zur Erklärung dieses Effekts wäre eine schwache intramolekulare Anziehung zwischen dem Phenylrest und der MC_5H_5 -Gruppierung, für die bisher in mehreren Röntgenstrukturanalysen Anhaltspunkte gefunden wurden^{14,15)}. So geht zum Beispiel die Anordnung des (*S*)-1-Phenylethylrestes gegenüber dem Komplexfragment für den $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2$ -[*N*-((*S*)-1-phenylethyl)thioacetamidato]-Komplex aus Schema 2 hervor. Im Einkristall des im Gleichgewicht begünstigten Isomeren liegt die C-H-Bindung des (*S*)-CH(CH₃)-(C₆H₅)-Restes in der Ebene des Chelatliganden, der Methylsubstituent ist nach unten gerichtet, während der Phenylrest nach oben zur MC_5H_5 -Gruppe orientiert ist¹⁴⁾. Genau die gleiche Konformation ergibt sich bei der Röntgenstrukturanalyse von vier anderen Molekülen mit Ethyl- bzw. Isopropylgruppen anstelle der Methylgruppe am asymmetrischen C-Atom des Thioamidato-Liganden¹⁵⁾. Aus der bereits erwähnten starken Hochfeldverschiebung der C_5H_5 -Signale dieser Verbindungen folgt, daß die für den festen Zustand gefundene Konformation auch in Lösung dominiert. Diese bevorzugte Orien-

Schema 2



tierung des Phenylrestes in Richtung auf die MC_5H_5 -Gruppierung und der negative $\lambda(\text{Ph})$ -Wert bei der Interpretation der asymmetrischen Induktion am Mo-Atom im Gleichgewicht sind also Hinweise auf eine schwache Anziehung zwischen Phenylrest und MC_5H_5 -Gruppe. Dieser „ β -Phenyleffekt“ erklärt zwanglos, warum Asymmetriezentren $\text{CH}(\text{Aryl})(\text{Alkyl})$ hohe und Asymmetriezentren $\text{CH}(\text{Alkyl})(\text{Alkyl}')$ nur geringe Gleichgewichtsinduktionen ergeben.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF AG* und der *Dynamit-Nobel AG* für Unterstützung dieser Arbeit. Herrn *T. Burgemeister* danken wir für die Aufnahme der WH 90-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und unter Verwendung von absolutierten und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Darstellung von 1-Phenylpropylamin und 2-Methyl-1-phenylpropylamin: Zu Phenylmagnesiumbromid aus 0.3 mol (47.3 g) Brombenzol und 7.2 g Magnesiumspänen in 300 ml Ether läßt man 0.25 mol Nitril (13.8 g Propionitril, 17.3 g Isobutyronitril) in 100 ml Ether so schnell tropfen, daß das Reaktionsgemisch am Sieden gehalten wird und kocht anschließend 2 h unter Rückfluß. Dann reduziert man die ausgefallene weiße Additionsverbindung durch Zutropfen einer Suspension von 0.3 mol (11.4 g) LiAlH_4 in 100 ml THF bei 18stündigem Rückflußkochen. Das Reaktionsgemisch wird unter Eiskühlung mit 12 ml Wasser, 9 ml 20proz. Natronlauge und nochmals 42 ml Wasser zersetzt. Man trennt anschließend den weißen Hydroxidschlamm mittels einer mit Na_2SO_4 und Filterflocken beschichteten G3-Fritte ab, wäscht zweimal mit Ether nach und trocknet die vereinigten Lösungen mit Magnesiumsulfat. Nach Abdestillieren des Ethers gewinnt man das reine Amin durch fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck.

1-Phenylpropylamin: Sdp. $51.5^\circ\text{C}/1$ Torr; Ausb. 23 g (70%). 2-Methyl-1-phenylpropylamin: Sdp. $57.5^\circ\text{C}/1$ Torr; Ausb. 25 g (65%).

Nach der gleichen Vorschrift läßt sich bei Verwendung eines Ethylmagnesiumhalogenids 1-Ethyl-2-methylpropylamin darstellen: Sdp. $110^\circ\text{C}/760$ Torr; Ausb. 10 g (40%).

Racematspaltung von 2-Methyl-1-phenylpropylamin mit (+)-Weinsäure: Zu einer siedenden Lösung von 31.5 g (+)-Weinsäure in 400 ml Ethanol gibt man 61.5 g 2-Methyl-1-phenylpropylamin und läßt zunächst auf Raumtemp., später auf 0°C abkühlen. Nach 16 h hat sich das (–)-Aminhydrogentartrat in großen Mengen abgeschieden. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus möglichst wenig siedendem Ethanol wird das Salz in 100 ml Wasser gelöst, das (–)-Amin mit einem Überschuß an konz. Natronlauge freigesetzt und mit 3mal 100 ml Ether ausgeschüttelt. Man trocknet die vereinigten Etherextrakte mit Na_2SO_4 , entfernt den Ether und reinigt das optisch aktive Amin durch Destillation unter vermindertem Druck: (–)-2-Methyl-1-phenylpropylamin: Sdp. $51^\circ\text{C}/1$ Torr; $[\alpha]_D^{20} -18.5^\circ$ (Ether, 14 mg/ml), Ausb. 15 g (24%).

Darstellung der Thioamide 2–5 und 7–10: 30 mmol trockenes Säureamid werden in 200 ml Xylol mit einem Gemisch von 20 mmol (4.0 g) Phosphorpentasulfid und 55 mmol (6.0 g) gepulvertem Kaliumsulfid versetzt. Nach 30 min Erhitzen auf 80°C wird filtriert und das Xylol abgezogen. Den öligen Rückstand versetzt man mit 200 ml Benzol und 100 ml Wasser, um überschüssiges P_2S_5 und K_2S zu zerstören, und schüttelt anschließend die benzolische Lösung so oft mit Wasser aus, bis die wäßrige Phase nahezu neutral bleibt. Nach Trocknen über Natriumsulfat zieht man das Benzol ab und erhält die Thioamide als farblose bis gelbe Öle, die in manchen Fällen bereits nach Entfernen der letzten Lösungsmittelsuren kristallisieren. Nach Umkristallisieren aus Ether/Pentan erhält man die Thioamide 3, 7, 8, 9 und 10 kristallin. Die bei Raumtemp. flüssigen Thioacetamide 2, 4 und 5 werden durch Hochvakuumdestillation gereinigt. Die Ausbeuten liegen bei etwa 60%. Die Eigenschaften und analytischen Daten enthält Tab. 4.

Name	Eigenschaften	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
<i>N</i> -(1-Phenylpropyl)thioacetamid (2)	Farbloses Öl	$C_{11}H_{15}NS$ (193,3)	Ber. 68,35 7,82 7,24 Gef. 68,44 7,69 6,97
<i>N</i> -(2-Methyl-1-phenylpropyl)thioacetamid (3)	Farblose Kristalle Schmp. 83 °C	$C_{12}H_{17}NS$ (207,3)	Ber. 69,52 8,26 6,75 Gef. 69,75 8,27 6,66
<i>N</i> -(1-Methylpropyl)thioacetamid (4)	Gelbliche Flüssigkeit Sdp. 105 °C/1 Torr	$C_6H_{13}NS$ (131,2)	Ber. 54,91 9,98 10,67 Gef. 54,89 9,63 10,44
<i>N</i> -(1-Ethyl-2-methylpropyl)thioacetamid (5)	Hellgelbe Flüssigkeit Sdp. 130 °C/1 Torr	$C_8H_{17}NS$ (159,3)	Ber. 60,32 10,76 8,79 Gef. 60,28 10,07 8,77
<i>N</i> -(1-Phenylpropyl)thiobenzamid (7)	Hellgelbe Kristalle Schmp. 82 °C	$C_{16}H_{17}NS$ (255,4)	Ber. 75,25 6,71 5,48 Gef. 75,17 6,66 5,24
<i>N</i> -(2-Methyl-1-phenylpropyl)thiobenzamid (8)	Hellgelbe Kristalle Schmp. 106 °C	$C_{17}H_{19}NS$ (269,4)	Ber. 75,79 7,11 5,20 Gef. 75,75 7,24 4,95
<i>N</i> -(1-Methylpropyl)thiobenzamid (9)	Hellgelbe Kristalle Schmp. 52 °C	$C_{11}H_{15}NS$ (193,3)	Ber. 68,35 7,82 7,24 Gef. 68,71 7,72 7,28
<i>N</i> -(1-Ethyl-2-methylpropyl)thiobenzamid (10)	Hellgelbe Kristalle Schmp. 58 °C	$C_{13}H_{19}NS$ (221,4)	Ber. 70,54 8,65 6,33 Gef. 70,71 8,03 6,28
Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[<i>N</i> -(1-phenylpropyl)thioacetamido- <i>S,N</i>]molybdän (12)	Schmp. 140 °C (Zers.)	$C_{18}H_{19}NO_2SMo$ (409,4)	Ber. 52,81 4,68 3,42 Gef. 53,17 4,92 3,22
Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[<i>N</i> -(2-methyl-1-phenylpropyl)thioacetamido- <i>S,N</i>]molybdän (13)	Schmp. 148 °C (Zers.)	$C_{19}H_{21}NO_2SMo$ (423,4)	Ber. 53,90 5,00 3,31 Gef. 54,29 5,08 3,34
Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[<i>N</i> -(1-methylpropyl)thioacetamido- <i>S,N</i>]molybdän (14)	Schmp. 88 °C (Zers.)	$C_{13}H_{17}NO_2SMo$ (347,3)	Ber. 44,96 4,93 4,03 Gef. 44,74 4,84 3,91
Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[<i>N</i> -(1-ethyl-2-methylpropyl)thioacetamido- <i>S,N</i>]molybdän (15)	Schmp. 153 °C (Zers.)	$C_{15}H_{21}NO_2SMo$ (375,3)	Ber. 48,00 5,64 3,73 Gef. 47,82 5,37 3,63
Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[<i>N</i> -(1-phenylpropyl)thiobenzamido- <i>S,N</i>]molybdän (17)	Schmp. 127 °C (Zers.)	$C_{23}H_{21}NO_2SMo$ (471,4)	Ber. 58,60 4,49 2,97 Gef. 58,88 4,58 2,85
Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[<i>N</i> -(2-methyl-1-phenylpropyl)thiobenzamido- <i>S,N</i>]molybdän (18)	Schmp. 136 °C (Zers.)	$C_{24}H_{23}NO_2SMo$ (484,5)	Ber. 59,50 4,58 2,89 Gef. 59,86 5,00 2,73
Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[<i>N</i> -(1-methylpropyl)thiobenzamido- <i>S,N</i>]molybdän (19)	Schmp. 105 °C (Zers.)	$C_{18}H_{19}NO_2SMo$ (409,4)	Ber. 52,81 4,68 3,42 Gef. 53,05 4,99 3,12
Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[<i>N</i> -(1-ethyl-2-methylpropyl)thiobenzamido- <i>S,N</i>]molybdän (20)	Schmp. 126 °C (Zers.)	$C_{20}H_{23}NO_2SMo$ (437,4)	Ber. 54,92 5,30 3,20 Gef. 54,57 5,15 3,36

Darstellung der Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(thioamidato-S,N)molybdän-Komplexe 12–15 und 17–20: 1.1 g (4 mmol) $(C_5H_5)_2Mo(CO)_2Cl$ werden mit 4.1 mmol des entsprechenden Thioamids in 100 ml Pyridin 2 h auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen zieht man das Lösungsmittel ab und nimmt den dunklen, öligen Rückstand in 10 ml Benzol auf. Bei der Chromatographie an Kieselgel mit Benzol trennt sich der Thioamidato-Komplex als schnelllaufende, dunkelrote Zone meist scharf von gelben und braunen Nebenprodukten ab. Nur bei den Thiobenzamidato-Komplexen ist in der Regel eine zweite Chromatographie nötig. Die nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen roten Öle können durch wiederholtes Rühren mit Pentan in kristalline Form gebracht werden. Tab. 4 enthält die Schmelzpunkte und analytischen Daten.

Zur Anreicherung bzw. Trennung der Isomeren werden die Rohprodukte in möglichst wenig Ether gelöst, die Lösungen über Kieselgel filtriert und mit der halben Menge Pentan versetzt. Beim langsamen Abkühlen auf –30°C scheiden sich aus dem Gemisch bevorzugt die schwerer-löslichen Komponenten in Form wohlausgebildeter roter Kristalle ab. Bei den Komplexen 12, 13, 17 und 18 reicht bereits ein Kristallisationsschritt zur Reindarstellung der im Gleichgewicht dominierenden Isomeren aus.

Literatur

- ¹⁾ LIX. Mitteil.: H. Brunner und H. Vogt, Z. Naturforsch., Teil B 33, 1231 (1978).
- ²⁾ H. Brunner, Ann. N. Y. Acad. Sci. 235, 213 (1974).
- ³⁾ H. Brunner, Top. Curr. Chem. 56, 67 (1975).
- ⁴⁾ H. Brunner, Chem. Unserer Zeit 11, 157 (1977).
- ⁵⁾ H. Brunner und J. Wachter, Chem. Ber. 110, 721 (1977).
- ⁶⁾ H. Brunner, E. Bauer und J. Wachter, Chem. Ber. 111, 379 (1978).
- ⁷⁾ H. Brunner, W. A. Herrmann und J. Wachter, J. Organomet. Chem. 107, C 11 (1976).
- ⁸⁾ Präparat Dynamit-Nobel AG.
- ⁹⁾ Präparat Merck-Schuchardt.
- ¹⁰⁾ A. Pohland und H. R. Sullivan, J. Am. Chem. Soc. 75, 5898 (1953).
- ¹¹⁾ Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 11/1, S. 817, Thieme, Stuttgart.
- ¹²⁾ R. Lukas, Dissertation, Univ. Regensburg 1978.
- ¹³⁾ W. Theilacker und H. G. Winkler, Chem. Ber. 87, 690 (1954).
- ¹⁴⁾ M. G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner und J. Wachter, J. Organomet. Chem. 137, 329 (1977).
- ¹⁵⁾ I. Bernal, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ¹⁶⁾ H. Brunner, K. K. Mayer und J. Wachter, Chem. Ber. 110, 730 (1977).
- ¹⁷⁾ H. Brunner und J. Wachter, Angew. Chem. 88, 342 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 316 (1976).
- ¹⁸⁾ P. Pino und G. Consiglio in M. Tsutsui und R. Ugo, Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, S. 147, Plenum Publishing Corporation, New York 1977.
- ¹⁹⁾ E. Ruch und I. Ugi, Theor. Chim. Acta Berlin 4, 287 (1966).
- ²⁰⁾ E. Ruch und I. Ugi, Top. Stereochem. 4, 99 (1969).
- ²¹⁾ I. Ugi, Z. Naturforsch., Teil B 20, 405 (1965).
- ²²⁾ E. Anders, E. Ruch und I. Ugi, Angew. Chem. 85, 16 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 25 (1973).
- ²³⁾ M. Raban und E. M. Carlson, Isr. J. Chem. 15, 106 (1976/77).
- ²⁴⁾ F. Weygand, W. Steglich und X. B. de La Lama, Tetrahedron Suppl. 8, 9 (1966).
- ²⁵⁾ L. Gruber, I. Tömösközi und L. Ottó, Tetrahedron Lett. 1973, 811.
- ²⁶⁾ I. Tömösközi, T. Mohácsi und Zs. Tegey, Tetrahedron 27, 4931 (1971).
- ²⁷⁾ J. P. Vigneron, M. Dhaenens und A. Horeau, Tetrahedron 33, 49 (1977).
- ²⁸⁾ Wir danken Herrn Dr. G. Fieck für die Durchführung der Berechnungen.