

Phosphinsubstituierte Chelatliganden, XX [1]

Darstellung und diastereoselektive Komplexierung von chiralen Phosphinothioformamiden, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{X})\text{C}(\text{S})\text{NHCHMePh}$ ($\text{X} = 2\text{e}^-, \text{O}, \text{S}$)

Phosphine-Substituted Chelate Ligands, XX [1]

Synthesis and Diastereoselective Complexation of Chiral Phosphinothioformamides, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{X})\text{C}(\text{S})\text{NHCHMePh}$ ($\text{X} = 2\text{e}^-, \text{O}, \text{S}$)

Udo Kunze*, Hussain Jawad und Roland Burghardt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **41b**, 1142–1150 (1986); eingegangen am 22. April 1986

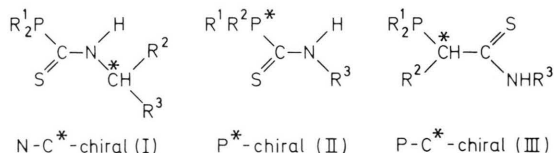
Diastereoselective Complexation, Ambidentate Chelate Ligands, Chiral Phosphinothioformamides, Epimerization, Cyclopentadienyl Molybdenum and Tungsten Complexes

The ambidentate chiral phosphinothioformamides $(-)\text{-S-}$ and $(+)\text{-R-Ph}_2\text{P}(\text{X})\text{C}(\text{S})\text{NHCHMePh}$ with $\text{X} = 2\text{e}^-$ (**1a**), O (**1b**), S (**1c**) were obtained from optically pure S- and $\text{R-1-phenylethyl-amine}$ via the isothiocyanate intermediates. Coordination of $(-)\text{-1a}$ to $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) and $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ in methanol proceeds with high stereoselectivity forming the P,S- chelate complexes $(+)\text{-2a}$ (Mo), $(+)\text{-3a}$ (W) and $(-)\text{-4a}$ (Mn) which maintain their configuration in solid state. In solution, however, the primary diastereomers **2aA** and **3aA** epimerize to **2aB** and **3aB** with inverted configuration at the metal centre. The equilibrium ratio of $\text{B/A} \geq 1$ (40°C) indicates only a slight optical induction. The epimerization rate was determined by polarimetry and follows a formal first-order kinetics with an average free energy of activation $\Delta G^\ddagger = 92 \pm 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ at $20\text{--}40^\circ\text{C}$. The N,S- chelates $(-)\text{-2b}$, $(-)\text{-3b}$ derived from the P-oxide $(-)\text{-1b}$ are configurationally stable up to 80°C suggesting both a kinetic and thermodynamic preference of the **A** diastereomer. The enantiomeric complexes $(-)\text{-2a}$, $(-)\text{-3a}$, $(+)\text{-2b}$, $(+)\text{-3b}$ obtained from R- configured $(+)\text{-1a, b}$ display mirror-symmetrical CD plots. In contrast to **1a, b**, the P-sulfide **1c** does not show any selectivity during coordination to the S,S- chelates **2c** and **3c**.

Einleitung

Die Entdeckung der asymmetrischen Induktion bei der metallkatalysierten Olefinhydrierung an Rhodium-Komplexen [2, 3] löste wegen der enormen anwendungsorientierten Bedeutung zahlreiche Versuche zur stereoselektiven Hydrierung mit chiralen Diphosphinoethan-Liganden („Diop“, „Chiraphos“, „Prophos“, „Norphos“ u. a.) aus. Nach den grundlegenden Arbeiten von Brunner [4–6] sind prochirale, pseudo-tetraedrische und quadratisch-pyramidale Halbsandwich-Komplexe zur modellhaften Untersuchung der optischen Induktion besonders geeignet. Im Unterschied zu den oben erwähnten „isodenten“ Chelatliganden ermöglichen die ambidenten Phosphinothioformamide [7–9] mit abgestufter σ -Donor- π -Akzeptorwirkung die selektive und reversible Spaltung einer Metall-Ligand-Bindung [10].

Für die Einführung eines Asymmetriezentrums in achirale, sekundäre Phosphinothioformamide haben wir drei Wege vorgeschlagen [1]:



Die Moleküle (I) und (III) stellen Bindungsisomere dar. Unter Einschluß der entsprechenden P-Oxide und -Sulfide läßt sich die Distanz der Asymmetriezentren von Metall und Ligand zwischen einer und vier Bindungen variieren. In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese und Komplexierung der ersten chiralen Phosphinothioformamide vom Typ (I) sowie über chiroptische und kinetische Untersuchungen zur Epimerisierung der P,S- Chelatkomplexe, $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{PS})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Kunze.

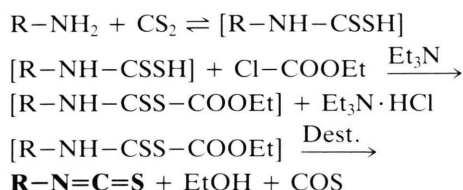
Ergebnisse und Diskussion

1. Darstellung der chiralen Phosphinothioformamide (–)-S- und (+)-R-Ph₂P(X)C(S)NHCHMePh (X = 2e[–], O, S) (**1a–c**)

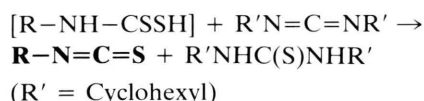
Chirale Thioamide, Amidine und verwandte Chelatliganden lassen sich aus optisch reinen, primären Aminen gewinnen [4–6]. Sekundäre Phosphinothioformamide sollten daher über chirale Isothiocyanate zugänglich sein. Da der asymmetrische N-Substituent bei allen Teilschritten nicht direkt an der Reaktion beteiligt ist, sind optimale Voraussetzungen für eine stereospezifische Synthese gegeben.

Unter den zahlreichen Literaturmethoden [11] zur Darstellung von Isothiocyanaten aus primären Aminen wurden die beiden folgenden näher untersucht:

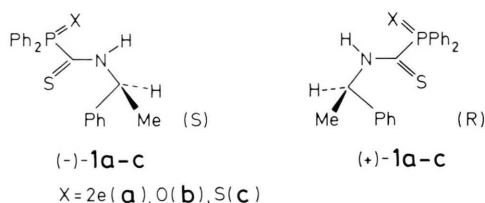
a) Umsetzung des Amins mit CS₂ und Zugabe von Chlorameisensäureethylester und Triethylamin (Kaluza-Reaktion [12]).



b) Umsetzung des Amins mit CS₂ in Gegenwart von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid [13].



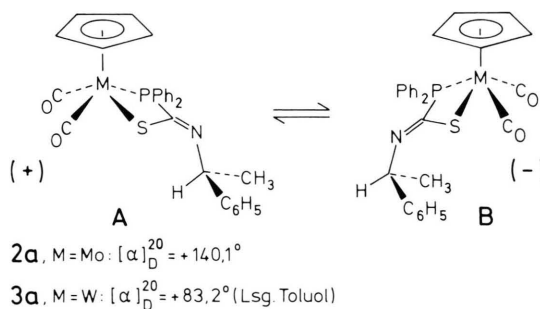
Ausgehend von (–)-S-1-Phenylethylamin wurde (+)-S-1-Phenylethylisothiocyanat ((+)-**1**) nach beiden Methoden in hoher Ausbeute als farblose, wenig luftempfindliche Flüssigkeit erhalten. Identität und Reinheit der Verbindung folgen aus dem IR- und ¹H-NMR-Spektrum sowie dem spezifischen Drehwinkel. Das Enantiomere (–)-R-Isothiocyanat (–)-**1** entsteht analog aus (+)-R-1-Phenylethylamin.



Die enantiomerenreinen S- und R-konfigurierten Phosphinothioformamide (–)-**1a** und (+)-**1a** erhielten wir durch Umsetzung der entsprechenden chiralen Isothiocyanate (+)-**1** und (–)-**1** mit Diphenylphosphin als gelbe, luftempfindliche Öle. Die davon abgeleiteten P-Oxide (–)-**1b** und (+)-**1b** wurden durch Addition von Diphenylphosphinoxid an (+)-**1**, (–)-**1** [14, 15], die P-Sulfide (–)-**1c** und (+)-**1c** durch Schwefelung von (–)-**1a**, (+)-**1a** [15, 16] dargestellt. Die chiroptischen Kenndaten der neuen Liganden sind in Tab. I aufgeführt; zu den spektroskopischen Daten siehe Exp. Teil.

2. Komplexierung der chiralen Liganden **1a–c** an CpM(CO)₃Cl (M = Mo, W)

Setzt man äquimolare Mengen des S-konfigurierten Liganden (–)-**1a** mit CpM(CO)₃Cl (M = Mo, W) in Gegenwart von K₂CO₃ oder KOH [17] in Methanol um, so entstehen die schwerlöslichen Molybdän- und Wolfram-Komplexe (+)-**2aA** und (+)-**3aA** in nahezu quantitativer Ausbeute [18].



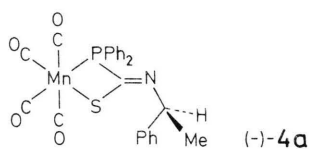
(Zuordnung der Absolutkonfiguration am Metall willkürlich).

Verbindung		Konfiguration	Spezifischer Drehwinkel [°] ^a
Ph ₂ PC(S)NHCHMePh	(–)- 1a	S	– 91,4
	(+)- 1a	R	+ 91,0
Ph ₂ P(O)C(S)NHCHMePh	(–)- 1b	S	– 187,2
	(+)- 1b	R	+ 188,6
Ph ₂ P(S)C(S)NHCHMePh	(–)- 1c	S	– 144,0
	(+)- 1c	R	+ 143,1

Tab. I. Chiroptische Daten der Phosphinothioformamide **1a–c**.

^a [α]_D²⁰ (Lsg. in Toluol).

(+)-**2aA** und (+)-**3aA** fallen in Form gelber bis orangefarbener Kristalle an, die nach den Tieftemperatur-NMR-Spektren (s. Abschn. 3) als diastereomerenrein anzusehen sind. In Lösung epimerisieren die rechtsdrehenden Komplexe allmählich zu den Diastereomeren (–)-**2aB** und (–)-**3aB** mit entgegengesetzter Konfiguration am Metall [19, 20]. Nach dem ^1H -NMR-Spektrum stellt sich bei 40 °C ein Gleichgewicht mit dem Diastereomeren-Verhältnis **B/A** = 50:50 (Mo) bzw. 55:45 (W) ein. Die aus dem R-konfigurierten Liganden (+)-**1a** erhaltenen Komplexe (–)-**2aA** und (–)-**3aA** zeigen identische NMR-Spektren, aber entgegengesetzten Drehsinn (Abb. 1) und sind deshalb als Enantiomere von (+)-**2aA** und (+)-**3aA** aufzufassen. Löslichkeitsverhalten und Epimerisierungsgleichgewicht entsprechen einander.



Die starke Abnahme des Drehwinkels bei der Epimerisierung weist darauf hin, daß die chiroptischen Eigenschaften der Komplexe überwiegend vom Metall bestimmt werden [4]. Demzufolge zeigt der aus (–)-**1a** und $\text{CIMn}(\text{CO})_5$ erhaltene Mangankomplex $(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{PS})$ ((–)-**4a**) mit achiralem Metallzentrum nur einen spezifischen Drehwinkel von $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -4,4^\circ$.

Die Ergebnisse bedeuten, daß bei der Komplexbildung von (+)-, (–)-**1a** keine bzw. nur geringe optische Induktion stattfindet. Nach den üblichen Vorstellungen der konformativ begründeten Stereoselektivität [5, 6] ist eine optische Induktion wegen der großen Entfernung der Asymmetriezentren über vier Bindungen auch nicht zu erwarten; es sei denn, die Selektivität wäre kinetisch bedingt, etwa durch einen Zwischenstufe oder einen cyclischen Übergangszustand mit benachbarten Asymmetriezentren. Die experimentellen Befunde liefern dafür bisher keinen Hinweis. Die hohe Diastereoselektivität ist in erster Linie auf den Löslichkeitsunterschied zurückzuführen [4]. Demgemäß beobachtet man bei der homogenen Syntheseführung von Anfang an zwei Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum, die den Diastereomeren **A** und **B** entsprechen. Leider konnte die absolute Metallkonfiguration des schwerlöslichen Diastereomeren **A** nicht ermittelt werden, da eine Röntgenstruktur-

analyse [21] nur unzureichende Ergebnisse erbrachte. Die Zuordnung des Konfigurationssymbols erfolgte nach dem erweiterten CIP-System [22], wobei die beiden Carbonyl-Liganden die niedrigste Priorität erhalten. Dem Pentahapto-cyclopentadienyl-Liganden wird die pauschale Ordnungszahl $6 \times 5 = 30$ und damit die höchste Priorität zugeordnet [23]. Die „chirale Ebene“ ist durch Cp, S und P gekennzeichnet, so daß in der obigen Skizze (+)-**2aA**, (+)-**3aA** formal die S_M -Konfiguration (linke Formel) zukommt. Wie aus dem synchronen Verlauf der CD-Kurven (Abb. 1) folgt, kann davon ausgegangen werden, daß Molybdän- und Wolfram-Komplexe mit gleichem Chelatliganden identische Konfiguration am Metall aufweisen.

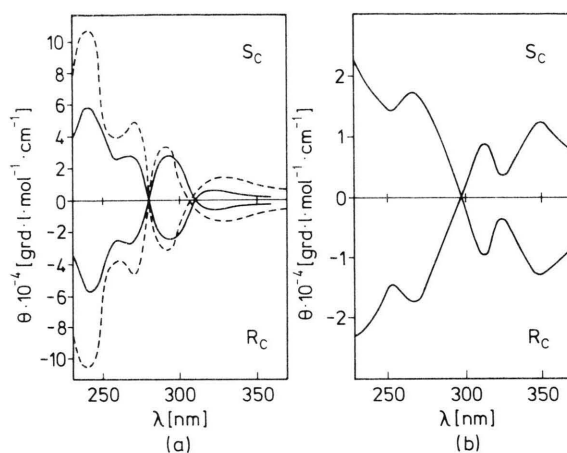
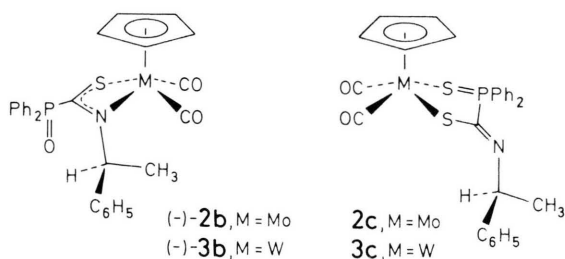


Abb. 1a. CD-Spektren der P,S-Chelatkomplexe **2aA** (—) und **3aA** (---). Obere Diagrammhälfte (350 nm): (+)-Form (S_C -Konfiguration).

Abb. 1b. CD-Spektrum des N,S-Chelatkomplexes **2bA** (Lsg. Ethanol). Obere Diagrammhälfte (350 nm): (–)-Form (S_C -Konfiguration).

Im Gegensatz zu den P,S-Chelatkomplexen **2aA**, **3aA** sind die S,N-kordinierten Komplexe (–)-**2bA** und (–)-**3bA** [24] aus dem S-konfigurierten Phosphinoxid-Liganden (–)-**1b** in Methanol löslich. Trotzdem fallen auch hier die Reaktionsprodukte nach dem Umkristallisieren diastereomerenrein an. Die Epimerisierung ist stark gehemmt; selbst nach mehrstündigem Erhitzen der Lösung auf 80 °C lassen sich die Diastereomeren **2bB**, **3bB** nicht eindeutig nachweisen. Die Stereoselektivität der Komplexbildung ist also sowohl kinetisch als auch thermodynamisch begünstigt. Dies steht in Einklang mit

den Vorstellungen von Brunner über die Vorzugskonformation des stabileren Diastereomeren **A** mit direkter Wechselwirkung von Cyclopentadienyl- und C-Phenylring [5, 6]. Nach der Röntgenstrukturbestimmung des verwandten S,N-Thioamid-Komplexes $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{SC}(\text{Me})\text{N}^*\text{CHMePh}$ [25] (vgl. auch [26]) kann aufgrund des gleichen Vorzeichens und Betrags des spezifischen Drehwinkels auf S-Konfiguration am Metall geschlossen werden. Die Koordination des spiegelbildlichen Liganden (+)-**1b** ergibt die entsprechenden R_M -konfigurierten Komplexe (+)-**2bA** und (+)-**3bA**.



Die Koordination des Phosphinsulfids (–)-**1c** zu den thermisch instabilen S,S-Chelatkomplexen [27] verläuft dagegen unselektiv, und man erhält ein Gemisch der $R_M S_C$ - und $S_M S_C$ -Diastereomeren (+,–)-**2cA, B** und (+,–)-**3cA, B**. Die Entfernung der Asymmetriezentren ist die gleiche wie in den P,S-Chelaten **2a, 3a**, aber die Selektivität geht infolge des fehlenden Löslichkeitsunterschieds der Diastereomeren vollständig verloren.

Die chiroptischen Daten der neuen Komplexe sind in Tab. II zusammengestellt.

3. Spektroskopische Daten der Chelatkomplexe **2a–c** und **3a–c**

Die IR-Spektren der P,S-, N,S- und S,S-Chelatkomplexe **2a–c** und **3a–c** weisen im Carbonylreich zwei Banden auf, deren Frequenzlage von der π -Akzeptorstärke des Chelatliganden abhängt [28, 29]. Entsprechend sind die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von **2b, c** und **3b, c** mit den schwächeren π -Akzeptoren $\bar{N}S$ und $\bar{S}S$ gegenüber den $\bar{P}S$ -Komplexen **2a, 3a** langwellig verschoben. Die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Valenzschwingung der Thioformimidato-Komplexe **2a, c** und **3a, c** absorbiert bei 1570 bzw. 1540 cm^{-1} [9, 15], während im Spektrum der S,N-kordinierten Thioformamido-Komplexe **2b, 3b** keine charakteristische Thioamid-Bande zu beobachten ist [24].

Die Diastereomeren **A** und **B** der P,S- und S,S-Chelatkomplexe unterscheiden sich im ^1H -NMR-Spektrum in den chemischen Verschiebungen der C_5H_5 - und CH_3 -Signale. Das Multiplett des Methin-Protons wird meist vom Ringsignal überdeckt und ist als Sonde weniger geeignet. Im hochaufgelösten NMR-Spektrum erscheint das Methin-Signal als Dublett von Quartetts mit $^3J(\text{HH}) = 6,7$ und $^4J(\text{PH}) = 2,6$ Hz. Die $\text{CH}-\text{CH}$ - und $\text{CH}-\text{NH}$ -Kopplungen der freien Liganden **1a–c** liegen in der gleichen Größenordnung, so daß ein angenähertes Pseudo-Quintett entsteht.

In den ^1H -NMR-Spektren der P,S-Chelatkomplexe **2a, 3a** erfahren die C_5H_5 - und CH_3 -Signale bei der Epimerisierung eine Hochfeldverschiebung von 0,12 bzw. 0,20 ppm (Abb. 2). Umgekehrt wird das ^{31}P -Signal des Diastereomeren **B** um 0,8 ppm nach tiefem Feld verschoben. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint das CN-Signal im 180-ppm-Bereich als Dublett mit der Kopplungskonstante $^1J(\text{PC}) =$

Komplex		Konfig.	$[\alpha]_D^{20} [^\circ]^a$
$\text{CpMo}(\text{CO})_2(\bar{P}S)$	(+)- 2aA	S_C	+146,3
	(–)- 2aA	R_C	–146,0
$\text{CpW}(\text{CO})_2(\bar{P}S)$	(+)- 3aA	S_C	+ 83,2
	(–)- 3aA	R_C	– 82,0
$\text{CpMo}(\text{CO})_2(\bar{S}N)$	(–)- 2bA	$S_C S_M$	–494
	(+)- 2bA	$R_C R_M$	+492
$\text{CpW}(\text{CO})_2(\bar{S}N)$	(–)- 3bA	$S_C S_M$	–312
	(+)- 3bA	$R_C R_M$	+306
$\text{CpMo}(\text{CO})_2(\bar{S}S)$	(+,–)- 2cA, B	$S_C S_{M'}$	–
		$S_C R_M$	
$\text{CpW}(\text{CO})_2(\bar{S}S)$	(+,–)- 3cA, B	$S_C S_{M'}$	–
		$S_C R_M$	

Tab. II. Chiroptische Daten der Chelatkomplexe **2a–c** und **3a–c**.

^a Lsg. in Toluol.

Tab. III. Spektroskopische Daten der Chelatkomplexe **2a–c** und **3a–c** (**A**: primäres Diastereomeres, **B**: Epimeres (nur ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten)).

	(+)- 2aA	(-)- 2aB	(+)- 3aA	(-)- 3aB	(-)- 2bA	(-)- 3bA	2cA, B	3cA, B
IR ^a								
$\nu(\text{CO})$	1952 vs (1964 vs) 1870 vs (1893 s)		1942 vs (1949 vs) 1869 vs (1866 s)		1960 vs (1957 vs) 1859 vs (1871 s)	1933 vs (1945 vs) 1842 s (1853 s)	1950 vs (1958 vs) 1856 vs (1867 s)	1933 vs (1944 vs) 1834 vs (1844 s)
$\nu(\text{CN})$	1570 m		1572 m				1544 m	1538 m
$\nu(\text{PO})$					1191 m	1184 m		
^1H -NMR ^b								
$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	8,0–7,1		8,0–7,1		7,9–7,1	7,9–7,1	7,9–7,1	7,9–7,1
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	5,26 s	5,14 s	5,37 s	5,25 s	4,80 s	4,93 s	5,14, 5,08 s	5,28, 5,19 s
$\delta(\text{CH})$	5,22–5,16 ^c		5,24–5,09		6,2–5,9	6,2–5,9	5,6–5,3	5,7–5,3
$\delta(\text{CH}_3)$	1,53 d (6,7)	1,36 d (6,7)	1,54 d (6,7)	1,34 d (6,7)	1,33 d (6,7)	1,29 d (6,9)	1,56, 1,39 d (6,9)	1,66, 1,37 d (6,7)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^d	23,5 s	24,3 s	1,2 s (230 ^e)	2,0 s	18,4 s	23,7 s	35,0, 35,3 s	33,2, 33,8 s
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^f								
$\delta(\text{CN})$	180,0 d (52,1)		186,5 d (55,1)		184,2 d (62,1)	184,2 d (61,5)		
$\delta(\text{C1})^g$	144,5 s		144,4 s		141,6 s	141,4 s		
$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	133,3–126,1		132,9–126,0		132,9–127,3	132,9–126,7		
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	94,2 s		92,7 s		93,8 s	92,2 s		
$\delta(\text{CH})$	56,9 d (16,3)		56,3 d (13,5)		65,9 d (6,9)	66,9 s (6,9)		
$\delta(\text{CH}_3)$	23,6 s		23,6 s		19,1 s	19,3 s		
UV/VIS ^h	260 (13230) 430 (3680)		255 (9760) 432 (2920)					

^a ν [cm^{-1}], fest KBr (in Klammern: Lsg. CHCl_3); ^b δ [ppm] ($[J]$ [Hz]), Lsg. CDCl_3 (int. TMS); ^c 400 MHz: $\delta = 5,19$ dq ($^3J(\text{HH})$ 6,7, $^4J(\text{PH})$ 2,6); ^d Lsg. THF (ext. H_3PO_4); ^e $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$; ^f wie ^b. Die ^{13}C -NMR-Spektren von **2c** und **3c** konnten wegen der Zersetzlichkeit der Lösungen nicht registriert werden; ^g *ipso*-C-Atom der C-Phenylgruppe; ^h λ [nm] (in Klammern: ϵ [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]), Lsg. CHCl_3 .

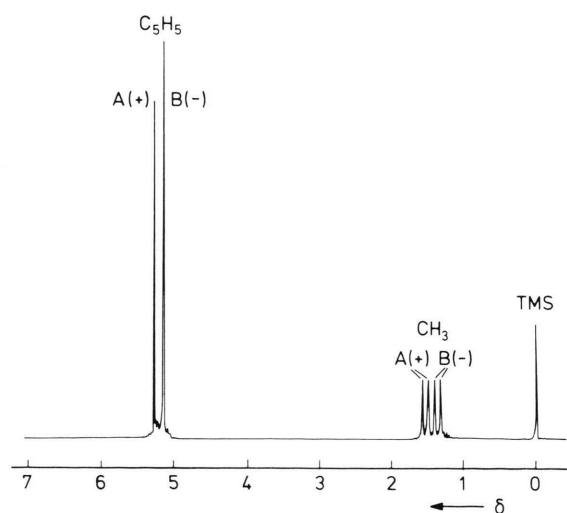


Abb. 2. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Molybdän-Komplexes **2aA, B** (Lsg. CDCl_3) nach Einstellung des Epimerisierungsgleichgewichts (40 °C).

52–55 Hz [9]. Auch für den chiralen Kohlenstoff findet man ein Dublett mit $^3J(\text{PC}) = 13,5\text{--}16,5$ Hz. Die entsprechenden Signale des Diastereomeren **B** unterscheiden sich prinzipiell auch in den ^{13}C -chemischen Verschiebungen; auf eine Zuordnung wurde wegen der geringen Intensität und des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses verzichtet.

4. Kinetische Untersuchungen zur Epimerisierung

Diastereomere Metallkomplexe mit quadratisch-pyramidalen Geometrie sind in Lösung konfigurationslabil und epimerisieren in der Regel nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung [19, 30]. Der Reaktionsfortschritt kann polarimetrisch verfolgt und nach der Gleichung

$$\ln(a_1 - a_\infty) = -kt + \ln(a_0 - a_\infty)$$

quantitativ bestimmt werden. Aus der Steigung der Geraden läßt sich die effektive Geschwindigkeitskon-

Tab. IV. Geschwindigkeitskonstanten, Halbwertszeiten und mittlere Aktivierungsparameter der Epimerisierungsreaktionen **2aA** ⇌ **2aB** und **3aA** ⇌ **3aB** im Temperaturbereich 20–40 °C ($\lambda = 589$ nm, Lsg. Toluol).

Ausgangs-komplex	Temp. T [K]	Konstante k [s ⁻¹]	HWZ τ [min]	$\Delta \bar{H}^*$ [kJ · mol ⁻¹]	$\Delta \bar{S}^*$ [J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]	$\Delta \bar{G}^*$ [kJ · mol ⁻¹]
2aA (Mo)	293,15	$(2,42 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	47,7	82 ± 2	-34,7 ± 7	92,4 ± 4
	303,15	$(7,12 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	16,2			
	313,15	$(2,25 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	5,1			
3aA (W)	293,15	$(2,08 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	55,5	84 ± 2,5	-28,7 ± 9	92,7 ± 5
	303,15	$(6,17 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	18,7			
	313,15	$(2,02 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	5,8			

stante k der Epimerisierungsreaktionen **2aA** ⇌ **2aB** (Mo) und **3aA** ⇌ **3aB** (W) ermitteln. Eine Differenzierung nach den Partialkonstanten für Hin- und Rückreaktion ist nicht möglich, da die reinen Diastereomeren **2aB**, **3aB** bisher nicht isoliert werden konnten.

Die Ergebnisse (Tab. IV) zeigen, daß die Geschwindigkeitskonstanten für **2aA** und **3aA** in der gleichen Größenordnung liegen, wobei die Epimerisierung im Unterschied zu S,N- [19] und N,N-Chelatkomplexen [30] beim Molybdän schneller verläuft. Die Aktivierungsparameter wurden nach der Eyring-Gleichung

$$R \cdot \ln \frac{k_T h}{k T} = \Delta S^* - \frac{\Delta H^*}{T}$$

(k_T Geschwindigkeitskonstante bei der Temperatur T)

bestimmt. Aus der graphischen Darstellung im Temperaturbereich 293–313 K (20–40 °C) ergaben sich für **2aA** und **3aA** innerhalb der Fehlergrenzen keine signifikant verschiedenen Werte. Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^* = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^*$ ist mit den Werten für S,N-Chelatkomplexe vergleichbar. Dagegen unterscheiden sich die Enthalpie- und Entropieglieder deutlich. Besonders ΔS^* fällt bei den P,S-Chelaten wesentlich stärker negativ aus als in den Thioamid-Komplexen (z.B. Mo-Thioformamid-Komplex: $\Delta S^* = -(7,3 \pm 0,4) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ [19]), so daß ein höher geordneter Übergangszustand anzunehmen ist.

Experimenteller Teil

Spektrometer und Meßgeräte: IR: Perkin-Elmer-Spektralphotometer 598 mit Datenstation 3600. – NMR: Bruker WP 80-, WH 90- und WM 400-Spek-

trometer. – MS: Massenspektrometer MAT 711 A von Varian, Bremen (70 eV, 200 °C Quellentemperatur, Direkteinlaß bzw. FD-Methode, 8 kV, 50 °C). – UV: Photometer DK 2 von Beckman. – OR: Perkin-Elmer-Polarimeter 241 MC. – CD: Roussel-Jouan-Dichrograph CD 185.

Polarimetrische und circulardichroitische Messungen: Die kinetischen Messungen wurden in thermostatisierten Küvetten mit 10 cm Schichtdicke bei einer Wellenlänge von 589 nm (Na-D-Licht) durchgeführt. Die Proben wurden in argongesättigtem Toluol gelöst; die Konzentrationen betrugen 10 mg · ml⁻¹ (Mo) bzw. 3 mg · ml⁻¹ (W). Der maximale gemessene Drehwinkel lag bei 1,4° bei einer Anzeigepräzision des Polarimeters von ±0,002°.

Die CD-Spektren wurden mit einem thermostatisierbaren Meßgerät und Quarzküvetten der Schichtdicken 0,5 und 0,05 cm bei 10 °C aufgenommen. Zur Durchführung der Messung wurden jeweils frische Proben mit einer Konzentration von 0,3 mg · ml⁻¹ in Ethanol gelöst.

Darstellung der Liganden **1a–c**

Methode (a). 12,1 g (0,1 mol) (–)-S-1-Phenylethylamin (MERCK-Schuchardt, >99%, $[\alpha]_D^{20} = -(37 \pm 1)^\circ$) werden bei R.T. unter Rühren zu einer Mischung von 10,8 g (0,106 mol) Triethylamin, 8,4 g (0,11 mol) Kohlenstoffdisulfid und 100 ml Chloroform getropft. Nach 30 min gibt man 10,2 ml (0,1 mol) Chlorameisensäureethylester langsam hinzu, so daß die Innentemperatur 50 °C nicht überschreitet. Man rührt noch 1 h und versetzt das Reaktionsgemisch anschließend mit 80 ml Wasser, trennt die Chloroform-Phase ab und wäscht sie je einmal mit 20 ml 2 N Salzsäure und 40 ml Wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt und der blaßgelbe Rückstand bei 50 °C im H.V. destilliert. Ausb. 13,8 g (84%) (+)-S-1-Phenylethylisothiocyanat, (+)-**1**.

Methode (b). Eine Lösung von 12,1 g (0,1 mol) (–)-S-1-Phenylethylamin in 20 ml Diethylether wird bei –18 °C unter Rühren zu einer Lösung von 40 ml Kohlenstoffdisulfid und 20,6 g (0,1 mol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 180 ml Diethylether getropft. Man rührt 5 h bei R.T. und filtriert den ausgeschiedenen Niederschlag von N,N'-Dicyclohexylthioharnstoff ab. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das Isothiocyanat (+)-**1** wie oben beschrieben im H.V. destilliert. Die Darstellung des Enantiomeren (–)-**1** erfolgt analog aus (+)-R-1-Phenylethylamin.

(+)-S-1-Phenylethylisothiocyanat, (+)-**1**. Ausb. 15,2 g (93%), $[\alpha]_D^{20} = +53,1^\circ$ (Toluol). – IR: Film. 2087 vs cm^{-1} (NCS). – $^1\text{H-NMR}$: (Lsg. CDCl_3 , int. TMS). $\delta = 7,4\text{--}7,3$ (C_6H_5), 5,0–4,8 mc (CH), 1,66 d (6,8 Hz) ppm (CH_3).

Zur Synthese des Phosphinothioformamids (–)-**1a** werden 9,3 g (50 mmol) Diphenylphosphin und 8,15 g (50 mmol) (+)-**1** ohne Lösungsmittel zusammengegeben und 10 h bei 35–40 °C gerührt. (–)-**1a** fällt als gelbes Öl an, das ohne weitere Aufarbeitung zur Komplexbildung eingesetzt wurde. Das entsprechende P-Oxid (–)-**1b** und P-Sulfid (–)-**1c** erhielten wir nach Literaturvorschriften [14–16].

(–)-S-[1-(Diphenylphosphino)-N-(1'-phenylethyl)-thioformamid], (–)-**1a**. Ausb. 100%, $[\alpha]_D^{20} = -91,4^\circ$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NPS}$ (349,43)

Ber. C 72,18 H 5,97 N 4,01 S 9,17,

Gef. C 72,60 H 6,15 N 4,17 S 9,44.

Molmasse 349 (MS).

IR: ν [cm^{-1}] (Film). 3340 s (NH), 1480 vs (NCS), 1362 vs (NCS). – $^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] ($|J|$ [Hz]) (Lsg. CDCl_3 , int. TMS). 8,5 s (NH), 7,5–7,1 (C_6H_5), 6,0–5,6 mc (CH), 1,45 d (6,8) (CH_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (Lsg. THF, ext. H_3PO_4). 17,3 s. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (Lsg. CDCl_3 , int. TMS). 206,3 d (38,7) (CS), 141,2 s (*ipso*-C, C-Phenyl), 134,8–126,0 (C_6H_5), 54,4 s (CH), 20,6 s (CH_3).

(–)-S-[1-(Diphenylphosphoryl)-N-(1'-phenylethyl)thioformamid], (–)-**1b**. Ausb. 95%, Schmp. 133–135 °C, $[\alpha]_D^{20} = -187,2^\circ$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NOPS}$ (365,43)

Ber. C 69,02 H 5,52 N 3,83 S 8,77,

Gef. C 68,40 H 5,83 N 3,67 S 8,96.

Molmasse 365 (MS).

IR: ν [cm^{-1}] (fest, KBr). 3140 vs (NH), 1510 vs (NCS), 1380 (NCS), 1180 vs (PO). – $^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] ($|J|$ [Hz]) (Lsg. CDCl_3 , int. TMS). 9,7 b (NH), 8,0–7,1 (C_6H_5), 5,77 mc (CH)*, 1,66 d (7,0)

* 400-MHz-Spektrum: Pseudo-Quintett, $\delta = 5,77$ dq ppm; $J(\text{HH}) \sim 7,5$ Hz, $J(\text{PH}) \sim 1,5$ Hz.

(CH_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (Lsg. THF, ext. H_3PO_4). 17,8 s. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (Lsg. CDCl_3 , int. TMS). 195,6 d (87,5) (CS), 140,5 s (*ipso*-C), 132,9–126,5 (C_6H_5), 54,2 d (5,7) (CH), 20,4 s (CH_3).

(–)-S-[1-(Diphenylthiophosphoryl)-N-(1'-phenylethyl)thioformamid], (–)-**1c**. Ausb. 80%, Schmp. 60–62 °C, $[\alpha]_D^{20} = -144^\circ$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NPS}_2$ (381,49)

Ber. C 66,14 H 5,25 N 3,67 S 16,83,

Gef. C 66,48 H 5,46 N 3,64 S 16,94.

Molmasse 381 (MS, FD).

IR: ν [cm^{-1}] (fest, KBr). 3150 m (NH), 1505 vs (NCS), 1368 s (NCS), 635 vs (PS). – $^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] ($|J|$ [Hz]) (Lsg. CDCl_3 , int. TMS). 10,5 b (NH), 8,13–7,23 (C_6H_5), 5,75–5,54 mc (CH), 1,65 d (6,7) (CH_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (Lsg. THF, ext. H_3PO_4). 44,6 s. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (Lsg. CDCl_3 , int. TMS). 191,2 d (64,1) (CS), 140,5 s (*ipso*-C), 133,1–126,1 (C_6H_5), 55,1 d (6,9) (CH), 20,7 s (CH_3).

Darstellung der Molybdän- und Wolfram-Komplexe **2a–c** und **3a–c**

(a) *P,S*-Chelate **2a**, **3a**. 0,349 g (1 mmol) (–)-**1a** und 0,069 g (0,5 mmol) K_2CO_3 (oder zwei KOH-Perlen) in 10 ml Methanol werden mit 0,280 g $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ bzw. 0,368 g $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (1 mmol) bei R.T. umgesetzt. Zunächst entsteht eine homogene Lösung, aus der sich nach etwa 15 min gelbe Flocken abscheiden. Man rührt noch 8–10 h und saugt den Niederschlag ab, der mit Methanol (**2a**) bzw. Wasser (**3a**) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Nach dem Umkristallisieren aus Diethylether erhält man die diastereomerenreinen Komplexe **2aA** und **3aA**.

(b) *S,N*- und *S,S*-Chelate **2b**, **c** und **3b**, **c**. Die Umsetzung erfolgt nach obenstehender Vorschrift mit dem Unterschied, daß die Reaktionsprodukte in Methanol löslich sind und durch Abziehen des Solvens isoliert werden. Das Rohprodukt wird mit Wasser gewaschen und mit Diethylether aufgenommen. Man überschichtet mit wenig *n*-Hexan und läßt bei –30 °C auskristallisieren.

(+)-*cis*-Dicarbonyl(*h*⁵-cyclopentadienyl)[S-1-(diphenylphosphino)-N-(1'-phenylethyl)thioformimido-P,S]molybdän(II), (+)-**2a**. Ausb. 90%, Schmp. 122–123 °C u. Z.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{MoNO}_2\text{PS}$ (565,48)

Ber. C 59,47 H 4,28 N 2,48 S 5,67,

Gef. C 59,38 H 4,30 N 2,54 S 5,75.

Molmasse 567 (MS, FD, ⁹⁸Mo).

(+)-*cis*-Dicarbonyl(*h*⁵-cyclopentadienyl)[S-1-(diphenylphosphino)-N-(1'-phenylethyl)thioformimidato-P,S]wolfram(II), (+)-**3a**. Ausb. 95%, Schmp. 134 °C u. Z.

C₂₈H₂₄NO₂PSW (653,39)

Ber. C 51,47 H 3,70 N 2,14 S 4,91,

Gef. C 51,12 H 3,63 N 2,10 S 5,23.

Molmasse 653 (MS, FD, ¹⁸⁴W).

(-)-*cis*-Dicarbonyl(*h*⁵-cyclopentadienyl)[S-1-(diphenylphosphoryl)-N-(1'-phenylethyl)thioformamido-N,S]molybdän(II), (-)-**2b**. Ausb. 50%, Schmp. 150 °C u. Z.

C₂₈H₂₄MoNO₃PS (581,48)

Ber. C 57,84 H 4,16 N 2,41 S 5,51,

Gef. C 58,13 H 4,72 N 2,38 S 5,43.

Molmasse 583 (MS, FD, ⁹⁸Mo).

(-)-*cis*-Dicarbonyl(*h*⁵-cyclopentadienyl)[S-1-(diphenylphosphoryl)-N-(1'-phenylethyl)thioformamido-N,S]wolfram(II), (-)-**3b**. Ausb. 80%, Schmp. 187–190 °C u. Z.

C₂₈H₂₄NO₃PSW (669,39)

Ber. C 50,24 H 3,61 N 2,09 S 4,78,

Gef. C 49,53 H 3,43 N 1,90 S 5,74.

Molmasse 669 (MS, FD, ¹⁸⁴W).

cis-Dicarbonyl(*h*⁵-cyclopentadienyl)[S-1-(diphenylthiophosphoryl)-N-(1'-phenylethyl)thioformimidato-S,S]molybdän(II), **2c**. Ausb. 55%, Schmp. 65–66 °C u. Z.

C₂₈H₂₄MoNO₃PS₂ (597,53)

Ber. C 56,28 H 4,05 N 2,34 S 10,73,

Gef. C 55,14 H 3,92 N 2,20 S 9,75.

Molmasse 599 (MS, FD, ⁹⁸Mo).

cis-Dicarbonyl(*h*⁵-cyclopentadienyl)[S-1-(diphenylthiophosphoryl)-N-(1'-phenylethyl)thioformimidato-S,S]wolfram(II), **3c**. Ausb. 50%, Schmp. 52–54 °C u. Z.

C₂₈H₂₄NO₂PS₂W (685,44)

Ber. C 49,06 H 3,53 N 2,04 S 9,36,

Gef. C 48,91 H 3,95 N 2,25 S 7,33.

Molmasse 685 (MS, FD, ¹⁸⁴W).

Darstellung des Mangankomplexes (-)-**4a**: 0,349 g (1 mmol) (-)-**1a** und 0,069 g (0,5 mmol) K₂CO₃ in 5 ml Methanol werden mit 0,23 g (1 mmol) ClMn(CO)₅ bei R.T. umgesetzt. Man rührt 30 min, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der ölige Rückstand mit 50 ml *n*-Hexan ausgewaschen. Das verbleibende orangefarbene Öl wird zweimal bei -20 °C aus *n*-Hexan umkristallisiert, wobei der Komplex (-)-**4a** in Form gelber, luftstabiler Kristalle anfällt.

cis-Tetracarbonyl[S-1-(diphenylphosphino)-N-(1'-phenylethyl)thioformimidato-P,S]mangan(I), (-)-**4a**. Ausb. 94%, Schmp. 65 °C u. Z.

C₂₅H₁₉MnNO₄PS (515,40)

Ber. C 58,26 H 3,71 N 2,72 S 6,22,

Gef. C 58,31 H 3,78 N 2,69 S 6,32.

Molmasse 515 (MS, FD).

IR: ν [cm⁻¹], fest, KBr (Lsg. CHCl₃). 2070 s (2078 m) (CO), 1999 vs (2002 vs) (CO), 1956 vs (1956 s) (CO), 1943 vs (CO), 1575 m (CN). – ¹H-NMR: δ [ppm] ($|J|$ [Hz]) (Lsg. CDCl₃, int. TMS). 7,8–7,2 (C₆H₅), 5,43–5,14 mc (CH), 1,55 d (6,5) (CH₃). – ³¹P{¹H}-NMR: (Lsg. THF, ext. H₃PO₄). 32,9 s. – ¹³C{¹H}-NMR: (Lsg. CDCl₃, int. TMS). 172,7 d (56,3) (CN), 144,9 s (*ipso*-C, C-Phenyl), 132,1–126,6 (C₆H₅), 59,4 d (16,5) (CH), 23,7 s (CH₃).

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn R. Tittmann danken wir für die Mithilfe bei den kinetischen Messungen.

- [1] XIX. Mitt.: U. Kunze, H. Jawad, R. Burghardt, R. Tittmann und V. Kruppa, J. Organomet. Chem. **302**, C 30 (1986).
- [2] L. Horner, H. Siegel und H. Bütthe, Angew. Chem. **80**, 1034 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 942 (1968).
- [3] W. S. Knowles und M. J. Sabacky, Chem. Commun. **1968**, 1445.
- [4] H. Brunner, Adv. Organomet. Chem. **18**, 151 (1980).
- [5] H. Brunner in „Transition Metal Workshop“ (Herausg. A. Müller und E. Diemann), Verlag Chemie Weinheim 1981, S. 265.
- [6] H. Brunner, Angew. Chem. **95**, 921 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 897 (1983).
- [7] A. W. Gal, J. W. Gosselink und F. A. Vollenbroek, J. Organomet. Chem. **142**, 357 (1977); A. W. Gal und F. H. A. Bolder, J. Organomet. Chem. **142**, 375 (1977).
- [8] K. G. Steinhäuser, W. Klein und R. Kramolowsky, J. Organomet. Chem. **209**, 355 (1981).
- [9] U. Kunze und A. Antoniadis, J. Organomet. Chem. **188**, C 21 (1980); U. Kunze, A. Antoniadis und M. Moll, J. Organomet. Chem. **215**, 187 (1981).
- [10] U. Kunze und H. Jawad, J. Organomet. Chem. **277**, C 31 (1984); U. Kunze, H. Jawad und E. Bozaris, J. Organomet. Chem., zur Veröffentlichung angenommen.
- [11] Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie,

- Band E 4, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York 1983.
- [12] D. Hoppe und R. Follmann, *Chem. Ber.* **109**, 3055 (1976).
- [13] J. C. Jochims und A. Seeliger, *Angew. Chem.* **79**, 151 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 174 (1967).
- [14] I. Ojima, K. Akiba und N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 2975 (1969).
- [15] U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1117 (1981).
- [16] K. Issleib und G. Harzfeld, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **351**, 18 (1967).
- [17] A. Beckmann, Dissertation, Univ. Hamburg 1982.
- [18] H. P. M. M. Ambrosius, A. H. I. M. van der Linden und J. J. Steggerda, *J. Organomet. Chem.* **204**, 211 (1980).
- [19] H. Brunner und J. Wachter, *Chem. Ber.* **110**, 721 (1977).
- [20] H. Brunner und R. Lukas, *Chem. Ber.* **112**, 2528 (1979).
- [21] W. Hiller, H. Jawad und U. Kunze, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [22] R. S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 423 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 385 (1966).
- [23] K. Stanley und M. C. Baird, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 6599 (1975).
- [24] H. P. M. M. Ambrosius, W. P. Bosman und J. A. Cras, *J. Organomet. Chem.* **215**, 201 (1981).
- [25] M. G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner und J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* **137**, 329 (1977).
- [26] G. M. Reisner und I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* **220**, 55 (1981).
- [27] H. P. M. M. Ambrosius, A. W. van Hemert, W. P. Bosman, J. H. Noordik und G. J. A. Ariaans, *Inorg. Chem.* **23**, 2678 (1984).
- [28] A. R. Manning, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1984.
- [29] D. L. Beach und K. W. Barnett, *J. Organomet. Chem.* **97**, C 27 (1975).
- [30] H. Brunner und W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **106**, 632 (1973).