Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, LXXII

Koordination achiraler und chiraler Thioether und Thiole an racemische $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4']$ -Fragmente ($\text{S}_4'^{2-} = 1,2\text{-Bis}(2\text{-mercaptophenylthio})\text{ethan}(2-)$)*

Transition Metal Complexes with Sulfur Ligands, LXXII

Coordination of Achiral and Chiral Thioethers and Thiols to Racemic $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4']$ Fragments

Dieter Sellmann**, Peter Lechner und Matthias Moll

Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Z. Naturforsch. **46b**, 1459–1469 (1991); eingegangen am 2. Mai 1991

Transition Metal, Sulfur Complexes, Aminoacids, Stereochemistry

Racemic $[\text{Ru}(\text{ClH})(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4'] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\text{S}_4'^{2-} = 1,2\text{-bis}(2\text{-mercaptophenylthio})\text{ethan}(2-)$) reacts with monodentate sulfur ligands L to yield diastereospecifically yellow adducts $[\text{Ru}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4']$. Asymmetric achiral thioethers ($\text{L} = \text{SPhMe}$, CH_3SSCH_3) give only one of two potentially possible pairs of enantiomers, chiral thioethers and thiols ($\text{L} = \text{N-Acetyl-(L)-Methionin}$, $\text{N-Acetyl-(L)-Methionin-methylester}$, $\text{S-Methyl-(L)-Cystein}$, $\text{N-Acetyl-(L)-Cystein}$) only two of four potentially possible diastereomers in the ratio 1:1.

These results prove that the diastereospecificity is related to the coordinated thioether or thiol sulfur atom: It becomes stereogenic in the course of coordination and its configuration is determined by the chirality of the $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4']$ fragment. Additional stereogenic centres in the substituents of chiral thioethers or thiols do not enhance the degree of diastereoselectivity.

Einleitung

Charakteristisch für Enzymreaktionen ist ihre hohe Spezifität, die bei der Umwandlung chiraler Substrate häufig Enantioselektivität einschließt. Die Ursachen für diese Stereoselektivität sind in den meisten Fällen ungeklärt. Sterische, kinetische und damit letztlich immer thermodynamische Gründe werden diskutiert [1]. Bei asymmetrischen Reaktionen, die an Metallzentren von Metallenzymen oder ganz allgemein Metallkomplexen ablaufen, erhebt sich dabei die Frage, ob stereochemische Eigenschaften des Metalls die chirale Erkennung bzw. asymmetrische Umwandlung von Substraten beeinflussen.

Wie wir kürzlich gezeigt haben [2], läßt sich bei chiralen oktaedrischen Komplexen des Typs $[\text{M}(\text{L})_2\text{S}_4']$ [$\text{S}_4'^{2-} = 1,2\text{-Bis}(2\text{-mercaptophenylthio})\text{ethan}(2-)$] nach Schema 1 zwischen chirotopen und stereogenen Eigenschaften [3] des Metallzentrums differenzieren.

Schema 1. Unterschiedliche stereogene Eigenschaften oktaedrisch koordinierter Metallzentren in $[\text{M}(\text{S}_4')\text{L}_2]$ -Komplexen bezüglich der Permutation von L und L'.

Im chiralen $[\text{M}(\text{L})_2\text{S}_4']$ **I** sind alle Atome einschließlich des Metallzentrums M chirotop, M ist aber nichtstereogen bezüglich beider Liganden L, weil bei ihrer Permutation kein neues Stereoisomer erzeugt wird. Beim Austausch von L gegen L' wird M in **II** prostereogen, weil jede weitere Desymmetrisierung des Komplexes, z. B. durch Einführung des Substituenten R in der C_2H_4 -Brücke, M in **III** stereogen werden läßt, wobei die elektronischen Eigenschaften von M in **II** und **III** aber identisch bleiben [2].

Bei gleichbleibenden elektronischen Eigenschaften lassen sich also die stereochemischen Eigenschaften von M in einem solchen Komplex vari-

* LXXI. Mitteilung: D. Sellmann, F. Grasser, M. Moll, J. Organomet. Chem., im Druck.

** Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Sellmann.

ieren, und es ist daher prinzipiell zu fragen, ob und wie dies asymmetrische Induktionen bei metallzentrierten Reaktionen beeinflusst.

Um diese Frage zu klären, haben wir zunächst Reaktionen des racemischen $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4']$ -Fragments mit symmetrischen (R–S–R), unsymmetrischen (R–S–R') und schließlich chiralen Thioethern (R–S–R*) untersucht. Von Interesse waren dabei Diastereoselektivitäten und ihre Abhängigkeit von der Zahl der beteiligten stereogenen Zentren.

Diastereoselektivität haben wir bereits kürzlich bei Dimerisierungen und Anlagerungsreaktionen von Komplexen mit $[\text{M}(\text{L})'\text{S}_4']$ -Fragmenten (M = Fe, Mo; L = CO bzw. M = Cr; L = NO) beobachtet, die chirotopen und prostereogene M-Zentren enthalten [4, 5].

Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff als Inertgas, mit absolutierten Lösungsmitteln, unter Lichtausschluß und, soweit nicht anders vermerkt, bei Raumtemperatur durchgeführt. Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen: IR: Zeiss IMR 25 und Perkin-Elmer 983; NMR: JEOL JNM-GX 270 und JNM-EX 270; Massenspektren: Varian MAT 212; Magnetische Messungen: Johnson Matthey Suszeptibilitätswaage. $[\text{Ru}(\text{ClH})(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4'] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [6] wurde nach l.c. dargestellt.

2. Synthesen von $[\text{Ru}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4']$

a) $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{SSCH}_3)(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4']$

860 mg (1,08 mmol) $[\text{Ru}(\text{ClH})(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4'] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden in 30 ml MeOH suspendiert und unter Rühren mit 0,2 ml (2,25 mmol) CH_3SSCH_3 versetzt, wobei sich die orangefarbene Suspension rasch zitronengelb verfärbte. Der Niederschlag wurde nach 30 min abfiltriert, mit 30 ml MeOH sowie 10 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 800 mg (97%).

Elementaranalyse für $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{PRuS}_6$ (766,0)

Gef. C 53,46 H 4,32 S 25,08,
Ber. C 53,31 H 4,34 S 25,12.

b) $[\text{Ru}(\text{tde})(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4']$ (tde = 2,2'-Thiodiessigsäure (1))

410 mg (0,52 mmol) $[\text{Ru}(\text{ClH})(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4'] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden in 30 ml THF suspendiert und unter Rüh-

ren mit 160 mg (1,04 mmol) tde versetzt. Dabei bildete sich innerhalb von 5 min eine gelbe Lösung, die filtriert und mit 80 ml Pentan versetzt wurde. Das ausgefallene gelbe Produkt wurde abfiltriert, mit 15 ml MeOH/Ether (1:1) sowie 10 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 395 mg (92%).

Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{PRuS}_5$ (822,0)

Gef. C 52,65 H 3,87 S 19,20,
Ber. C 52,60 H 4,05 S 19,50.

c) $[\text{Ru}(\text{tde-Me}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4']$ (tde-Me₂ = 2,2'-Thiodiessigsäure-dimethylester (2))

380 mg (0,48 mmol) $[\text{Ru}(\text{ClH})(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4'] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden in 30 ml MeOH suspendiert und unter Rühren mit 100 mg (0,67 mmol) tde versetzt. Es bildete sich rasch eine zitronengelbe Lösung, die innerhalb von 3 d wieder in eine dichte, gelbe Suspension überging. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 20 ml MeOH sowie 15 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 390 mg (96%).

Elementaranalyse für $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{O}_4\text{PRuS}_5$ (850,1)

Gef. C 53,57 H 4,32 S 18,64,
Ber. C 53,69 H 4,39 S 18,86.

Molmasse 850 (FD-massenspektroskopisch).

d) $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Methionin})(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4']$

500 mg (0,64 mmol) $[\text{Ru}(\text{ClH})(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4'] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden in 15 ml MeOH suspendiert und unter Rühren mit 220 mg (1,16 mmol) N-Acetyl-(L)Methionin versetzt, wobei sich die Suspension rasch zitronengelb verfärbte. Nach 7 min wurde der kristalline Niederschlag abfiltriert, mit 20 ml Ether/MeOH (1:2) sowie 15 ml Ether/MeOH (10:1) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 540 mg (98%).

Elementaranalyse für $\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{NO}_3\text{PRuS}_5$ (863,1)

Gef. C 54,04 H 4,79 N 1,46 S 17,90,
Ber. C 54,27 H 4,67 N 1,62 S 18,58.

Molmasse 863 (FD-massenspektroskopisch).

e) $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Methionin-methylester})(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4']$

425 mg (0,54 mmol) $[\text{Ru}(\text{ClH})(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4'] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden in 20 ml MeOH suspendiert und mit einer Lösung von 200 mg (1,10 mmol) N-Acetyl-(L)Methionin in 15 ml MeOH versetzt. Die gelborange Suspension verfärbte sich innerhalb von 2 min gelb. Nach 1 d wurde der gelbe Niederschlag abgetrennt, mit 20 ml Ether/MeOH (5:1) sowie 10 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 405 mg $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Methionin-methylester})(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4]$, mit wenig $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Methionin})(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4]$ verunreinigt.

Das Gemisch wurde über eine mit SiO_2 gefüllte Säule (ICN Silica 100–200, mesh 60; Säulenlänge 50 cm, $\varnothing$ 2,5 cm; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (10:1)) chromatographiert. Es wurde eine zitronengelbe Fraktion erhalten, aus der 385 mg $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Methionin-methylester})(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4]$ isoliert wurden (82%). Anteile von $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Methionin})(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4]$ blieben am Säulenkopf als zitronengelber Ring zurück.

Elementaranalyse für $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{NO}_3\text{PRuS}_5$ (877,2)

Gef. C 54,52 H 4,96 N 1,27 S 17,98,
Ber. C 54,71 H 4,83 N 1,60 S 18,28.

Molmasse 877 (FD-massenspektroskopisch).

f) $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Methionin-methylester})-(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4]$ aus $\text{N-Acetyl-(L)Methionin-methylester}$ (4)

475 mg (0,60 mmol) $[\text{Ru}(\text{ClH})(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden in 10 ml MeOH suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 330 mg (1,49 mmol) $\text{N-Acetyl-(L)Methionin-methylester}$ in 10 ml MeOH versetzt. Die Suspension verfärbte sich innerhalb von 10 min zitronengelb. Das feinkristalline Produkt wurde nach 20 min abfiltriert, mit 10 ml MeOH sowie 10 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 465 mg (89%).

Elementaranalyse für $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{NO}_3\text{PRuS}_5$ (877,2)

Gef. C 54,93 H 4,80 N 1,34 S 18,13,
Ber. C 54,71 H 4,83 N 1,60 S 18,28.

g) $[\text{Ru}(\text{S-Methyl-(L)Cystein})-(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4] \cdot \text{HCl}$

725 mg (0,91 mmol) $[\text{Ru}(\text{ClH})(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden in 20 ml MeOH suspendiert und unter Rühren mit 130 mg (0,96 mmol) $\text{S-Methyl-(L)Cystein}$ versetzt. Die Suspension verfärbte sich innerhalb von 1 min zitronengelb. Das feinkristalline Produkt wurde rasch abfiltriert, mit 20 ml MeOH/Ether (1:1) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 640 mg (83%).

Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{ClH}_{37}\text{NO}_2\text{PRuS}_5$ (843,6)

Gef. C 51,01 H 4,29 N 1,39 S 19,57,
Ber. C 51,26 H 4,42 N 1,66 S 19,03.

Molmasse 807 (FD-massenspektroskopisch).

h) $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Cystein})-(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4]$

455 mg (0,57 mmol) $[\text{Ru}(\text{ClH})(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden in 40 ml O_2 -freiem MeOH suspendiert und unter peinlichem Ausschluß von Sauerstoff mit

160 mg (0,98 mmol) $\text{N-Acetyl-(L)Cystein}$ versetzt. Nach 15 min Rühren hatte sich eine gelborange Lösung gebildet, die filtriert und mit 20 ml O_2 -freiem H_2O versetzt wurde. Das gelbe, flockige Produkt wurde nach 5 min abfiltriert, mit 10 ml H_2O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 470 mg (98%).

Elementaranalyse für $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{NO}_3\text{PRuS}_5$ (835,1)

Gef. C 52,97 H 4,41 N 1,21 S 18,55,
Ber. C 53,22 H 4,35 N 1,68 S 19,20.

Molmasse 835 (FD-massenspektroskopisch).

i) $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Cystein-methylester})-(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4]$

540 mg (0,68 mmol) $[\text{Ru}(\text{ClH})(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden in 15 ml O_2 -freiem MeOH suspendiert und unter peinlichem Ausschluß von Sauerstoff mit 270 mg (1,65 mmol) $\text{N-Acetyl-(L)Cystein}$ versetzt. Es entstand rasch eine klare, gelborange Lösung, die 1 d gerührt wurde, wobei sich das Produkt langsam als zitronengelber, flockiger Feststoff an der Glaswandung abschied. Dieser wurde abgetrennt, mit 10 ml MeOH gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 490 mg (85%).

Elementaranalyse für $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{NO}_3\text{PRuS}_5$ (849,1)

Gef. C 53,82 H 4,57 N 1,57 S 19,10,
Ber. C 53,75 H 4,51 N 1,65 S 18,88.

Molmasse 849 (FD-massenspektroskopisch).

3. Weitere Synthesen und Umsetzungen

a) $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Methionin-methylester})-(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4]$ aus $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Methionin})-(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4]$

Eine Suspension von 270 mg (0,31 mmol) $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Methionin})(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4]$ in 15 ml MeOH wurde kurzzeitig mit HCl -Gas versetzt. Nach 24 h Rühren wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert, mit 10 ml MeOH/Ether (1:1) und 10 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 270 mg (99%).

Elementaranalyse für $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{NO}_3\text{PRuS}_5$ (877,2)

Gef. C 54,25 H 4,94 N 1,41 S 17,99,
Ber. C 54,71 H 4,83 N 1,60 S 18,28.

b) $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Methionin})-(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4] \cdot \{(D)\text{-C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_3)\text{CH}_2\text{OH}\}$

Eine Suspension von 345 mg (0,40 mmol) $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Methionin})(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4]$ in 20 ml MeOH wurde tropfenweise mit 4,0 ml einer 0,1 M Lösung (0,40 mmol) von (D)-2-Amino-1-butanol in MeOH versetzt, wobei eine gelbe Lösung ent-

stand. Nach Abziehen zur Trockene wurde der gelbe Rückstand mit 20 ml Ether digeriert, abgetrennt, mit 5 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 375 mg (98%).

Elementaranalyse für $C_{43}H_{51}N_2O_4PRuS_5$ (952,2)
 Gef. C 53,99 H 5,65 N 2,66 S 16,75,
 Ber. C 54,24 H 5,40 N 2,94 S 16,84.

c) $[Ru(DMSO)(PPh_3)'S_4']$ aus $[Ru(N\text{-Acetyl-}(L)\text{Methionin})(PPh_3)'S_4']$

435 mg (0,50 mmol) $[Ru(N\text{-Acetyl-}(L)\text{Methionin})(PPh_3)'S_4']$ wurden in 10 ml DMSO gelöst, wobei sich nach kurzer Zeit aus der klaren Lösung eine gelbe Suspension bildete. Diese wurde im Vakuum bei 40 °C vom Lösungsmittel befreit, der gelbe Rückstand mit 10 ml MeOH/Ether (1:1) 5 min digeriert, abgetrennt, mit 10 ml MeOH/Ether (1:1) sowie 10 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 300 mg (80%).

Elementaranalyse für $C_{34}H_{33}OPRuS_5$ (750,0)
 Gef. C 54,43 H 4,54 S 21,05,
 Ber. C 54,45 H 4,44 S 21,38.

Molmasse 750 (FD-massenspektroskopisch).

d) *N*-Acetyl-*(L)*Cystein-methylester (7)

425 mg (0,48 mmol) $[Ru(N\text{-Acetyl-}(L)\text{Cystein-methylester})(PPh_3)'S_4']$ wurden unter Rühren in 15 ml DMSO gelöst. Nach 3 h wurde ausgefallenes $[Ru(DMSO)(PPh_3)'S_4']$ abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene gebracht. Der gelbe Rückstand wurde in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und über SiO_2 (ICN Silica 100–200, mesh 60; Säulenlänge 25 cm, Ø 2,5 cm; CH_2Cl_2 /THF (10:1)) chromatographiert. Nach einer zitronengelben Fraktion, die die restlichen Anteile von $[Ru(DMSO)(PPh_3)'S_4']$ enthielt, konnten aus den folgenden 150 ml Eluat nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum 75 mg *N*-Acetyl-*(L)*Cystein-methylester (88%) als farbloses, zähes Öl isoliert und NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

Ergebnisse

1. Stereoanalyse der Produkte aus Umsetzungen von $(\Delta/\Lambda)\text{-}[Ru(PPh_3)'S_4']$ -Fragmenten mit achiralen und chiralen Thioethern bzw. Thiolen

Das Fragment $[Ru(PPh_3)'S_4']$ Abb. 1a) enthält gemäß Schema 1 ein chirotopes und prostereogenes Ru-Zentrum (M = Ru, L = PPh_3 , L' = freie Koordinationsstelle). Das gleiche gilt für

Abb. 1. a) Chirotope und prostereogene Ru-Zentren in $[Ru(PPh_3)'S_4']$ sowie $[Ru(CIH)(PPh_3)'S_4']$ und b) stereogenes S-Atom in Ru-Komplexen mit unsymmetrischen Thioethern (Priorität: Ru > R' > R).

$[Ru(CIH)(PPh_3)'S_4'] \cdot CH_2Cl_2$, aus dem $[Ru(PPh_3)'S_4']$ durch HCl-Abspaltung entsteht [6].

Bei der Koordination eines Thioethers an das chirotope und prostereogene Ru-Zentrum in $[Ru(PPh_3)'S_4']$ entsteht ein dreibindiges S-Atom. Bei symmetrischen Thioethern R-S-R hat dies keine stereochemischen Folgen, und es bildet sich ein Enantiomerenpaar (Schema 2a).

Bei unsymmetrischen Thioethern R-S-R' hingegen wird das S-Atom zum stereogenen Zentrum, weil eine Permutation der Schwefel-Substituenten ein neues Stereoisomer erzeugt (Abb. 1b). Das dreibindige S-Atom kann sowohl (D)- als auch (L)-konfiguriert sein. (Im folgenden wird für die chiralen Komplexe die Notation Δ/Λ [7] für die stereogenen Zentren in den Liganden dagegen die Notation D/L benutzt [8].) Weil auch $[Ru(CIH)(PPh_3)'S_4'] \cdot CH_2Cl_2$ und somit ebenfalls das daraus gebildete $[Ru(PPh_3)'S_4']$ als (Δ/Λ) -Ra-

Schema 2. Stereoisomere bei der Umsetzung von *rac*- $[Ru(PPh_3)'S_4']$ mit a) symmetrischen, achiralen, b) unsymmetrischen, achiralen und c) chiralen, einzähligen Schwefelliganden.

cemat eingesetzt wird, sollte dies zur Bildung von zwei Enantiomerenpaaren führen, die zueinander diastereomer sind (Schema 2b) und zwei Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erwarten lassen.

Die Koordination chiraler (racemischer) Aminosäure-Derivate $\text{R}-\text{S}-\text{R}^*$ (Schema 2c: $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$), die in den Substituenten R^* zusätzlich „asymmetrische“ C-Atome als stereogene Zentren enthalten, sollte dagegen zu vier diastereomeren Enantiomerenpaaren und demzufolge zu vier Signalen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum führen.

Bei Einsatz enantiomerenreiner Aminosäure-Derivate reduziert sich die Zahl der Stereoisomeren von acht auf vier; statt vier zueinander diastereomeren Enantiomerenpaaren werden entsprechend Schema 3 vier Diastereomere gebildet.

Schema 3. Bildung von vier Diastereomeren bei der Umsetzung von $\text{rac}-[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4']$ mit enantiomerenreinen Mercapto-Aminosäuren.

2. Synthesen

$[\text{Ru}(\text{ClH})(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4'] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ spaltet in MeOH oder THF leicht HCl ab, wobei ein hochreaktives $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4']$ -Fragment mit einem fünffach koordinierten Ru-Zentrum entsteht. Bei Gegenwart von Nukleophilen, wie z. B. einzähnigen Schwefelliganden L, reagiert es nach Gl. (1) spontan unter Bildung von $[\text{Ru}(\text{L})(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4']$.

In Abwesenheit von Nukleophilen liefert der HCl-Komplex mit Basen wie NBu_4OH dagegen nach Gl. (2) einen roten Feststoff der Zusammen-

setzung $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4']_x$ [6], der wahrscheinlich eine mehrkernige Struktur mit thiolatverbrückten, sechsfach koordinierten Ru-Zentren besitzt. Die

Struktur dieses Komplexes ließ sich bisher weder durch Röntgenstrukturanalyse noch auf spektroskopischem Wege zweifelsfrei klären. In Lösungsmitteln, in denen er sich löst, treten sofort Folgereaktionen auf, die unter anderem $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4']$ ergeben. In MeOH suspendiert ist rotes $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4']_x$ dagegen stabil, und Umsetzungen damit werden deshalb am besten in MeOH durchgeführt.

Ebenso wie $[\text{Ru}(\text{ClH})(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4'] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ eignet sich auch $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4']_x$ als Quelle für monomere $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4']$ -Fragmente. Das zeigte sich daran, daß beide Komplexe mit einzähnigen Schwefelliganden stets die gleichen Produkte lieferten. Der HCl-Komplex reagierte dabei aber erheblich schneller als $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4']_x$, dessen Umsetzungen zudem nur dann vollständig abliefern, wenn die Schwefelliganden in großem Überschuß eingesetzt wurden. Aus diesem Grund wird hier nur über die Umsetzungen berichtet, bei denen $[\text{Ru}(\text{ClH})(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4'] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ als Quelle für $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4']$ -Fragmente diente.

$[\text{Ru}(\text{ClH})(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4'] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ reagiert nach Gl. (1) mit symmetrischen Thioethern wie SMe_2 und SPh_2 [6] wie auch mit unsymmetrischen Thioethern wie SPhMe [6] und Dimethyldisulfid, CH_3SSCH_3 . Dabei entstehen stets einheitliche Produkte, die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils nur ein einziges Signal aufweisen. Daraus ist zu folgern, daß $\text{rac}-[\text{Ru}(\text{ClH})(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4'] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und somit auch das daraus gebildete $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4']$ -Racemat mit unsymmetrischen Thioethern $\text{R}-\text{S}-\text{R}'$ diastereospezifisch unter Bildung nur eines einzigen Enantiomerenpaares reagieren.

Der Einfluß stereogener Zentren in den Substituenten R der Thioether auf den stereochemischen Verlauf wurde durch Einsatz enantiomerenreiner Derivate der Aminosäuren Methionin und Cystein geprüft. Diese Aminosäuren besitzen jedoch acide Carbonsäure-Funktionen, deren Einfluß auf das Koordinationsverhalten von Schwefelliganden gegenüber $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4']$ -Fragmenten bislang unbekannt war. Wir haben deshalb

$[\text{Ru}(\text{ClH})(\text{PPh}_3)_3\text{S}_4'] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ zunächst mit dem einfach gebauten Carbonsäurethioether tde ($\text{tde} = 2,2'$ -Thiodiessigsäure) (**1**) (Abb. 2) nach Gl. (3) umgesetzt.

Abb. 2. Übersicht der mit *rac*-[Ru(CIH)(PPh₃)₃S₄]·CH₂Cl₂ umgesetzten einzähnigen Schwefelliganden.

Dabei zeigte sich, daß die Anlagerung von **1** an [Ru(PPh₃)₃S₄]-Fragmente in MeOH stets von einer Veresterung der Carboxyl-Gruppen begleitet wird, so daß der Methylester-Komplex [Ru(tde-Me₂)(PPh₃)₃S₄] entsteht.

[Ru(tde)(PPh₃)₃S₄] läßt sich dagegen nach Gl. (4) unter Ausschluß von MeOH in THF als Lösungsmittel synthetisieren.

Diese Ergebnisse belegen, daß es möglich ist, auch Thioether mit Carboxyl-Gruppen an das [Ru(PPh₃)₃S₄]-Fragment zu koordinieren. Sie zeigen aber auch, daß in Alkoholen als Lösungsmittel bei langen Reaktionszeiten mit einer Veresterung der Säure-Funktionen zu rechnen ist. Dennoch erwies sich MeOH gegenüber THF bei den folgenden Umsetzungen mit Aminosäure-Derivaten als das günstigere Solvens; eine Weiterreaktion der Zielkomplexe mit dem Alkohol ließ sich durch hinreichend rasches Aufarbeiten vermeiden.

Die Reaktion von *rac*-[Ru(CIH)(PPh₃)₃S₄]·CH₂Cl₂ mit dem optisch reinen Thioether N-Acetyl-(L)Methionin (**3**) nach Gl. (5) ergibt [Ru(N-Acetyl-(L)Methionin)(PPh₃)₃S₄].

Zwei Signale gleicher Intensität bei 36,0 und 36,5 ppm im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂)

von [Ru(N-Acetyl-(L)Methionin)(PPh₃)₃S₄] beweisen die Bildung von zwei Diastereomeren im Verhältnis von 1:1. Daraus folgt, daß aus der Wechselwirkung zwischen dem chiropten, prostereogenen Ru-Zentrum im [Ru(PPh₃)₃S₄]-Fragment und dem stereogenen Zentrum in Methionin *keine* Diastereoselektivität resultiert. Auch bei der analogen Synthese von [Ru(N-Acetyl-(D)Methionin)(PPh₃)₃S₄] werden zwei Diastereomere im Verhältnis 1:1 beobachtet. Sie sind enantiomer zu denen des N-Acetyl-(L)Methionin-Komplexes und weisen deshalb in CD₂Cl₂ identische ³¹P{¹H}-NMR-Verschiebungen auf.

Für die Erkennung der Diastereomere sind in diesem und auch in anderen Fällen die ³¹P{¹H}- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren am besten geeignet (vgl. Abb. 3a). Weniger geeignet sind die ¹H-NMR-Spektren, weil in ihnen das Vorliegen von Diastereomeren normalerweise nur an einer geringen Verbreiterung der Signale zu erkennen ist. Eine Ausnahme bilden die Methylprotonensignale der Komplexe, die Aminosäure-Derivate mit CH₃-S-, CH₃-O- oder CH₃-CO-Gruppen enthalten, da diese Signale in CS₂/CD₂Cl₂-Gemischen (3:1) deutlich aufspalten (vgl. Abb. 3b).

Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum [CS₂/CD₂Cl₂ (3:1)] des Diastereomerengemisches von [Ru(N-Acetyl-(D)Methionin)(PPh₃)₃S₄] spalten nahezu alle Signale diastereotop auf. Die Differenzen der chemischen Verschiebungen der einzelnen C-Atome in beiden Diastereomeren variieren stark und hängen

Abb. 3. a) ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von [Ru(N-Acetyl-(D)Methionin)(PPh₃)₃S₄] in CD₂Cl₂; b) Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes in CS₂/CD₂Cl₂ (3:1).

vom Abstand der betreffenden C-Atome vom Ru-Zentrum ab, wobei das C-Atom der dem Ru-Zentrum unmittelbar benachbarten CH₃-S-Gruppe die größte Verschiebungsdifferenz aufweist (Tab. I). Die Zuordnung der Signale stützt sich auf das H-C-Shift-korrelierte 2D-NMR-Spektrum des entsprechenden Methylester-Komplexes [Ru(N-Acetyl-(L)Methionin-methylester)(PPh₃)₃S₄] sowie auf Literaturdaten [9]. (Weitere spektroskopische Daten sind in Tab. II a aufgeführt.)

Tab. I. ¹³C{¹H}-Verschiebungsdifferenzen diastereotoper C-Atome des Methionin-Liganden in den Diastereomeren von [Ru(N-Acetyl-(D)Methionin)(PPh₃)₃S₄] in CS₂/CD₂Cl₂ (3:1).

Methionin-Ligand	δ (ppm)	Δδ (ppm)
S-CH ₃	18,04/19,30	1,26
S-CH ₂	35,15/35,50	0,35
C-CH ₂	29,32/29,67	0,35
C-CH	52,30/52,40	0,10
CO-CH ₃	23,04	0,00

Um zu prüfen, ob ein geringerer Abstand zwischen Ru-Zentrum und stereogenem C-Atom im S-Liganden zu einer Änderung im Diastereomerenverhältnis führt, wurden statt **3** Cystein-Derivate als Liganden eingesetzt, die eine CH₂-Gruppe weniger zwischen dem stereogenen C-Atom und dem S-Donor aufweisen.

Die Umsetzungen von *rac*-[Ru(CIH)(PPh₃)₃S₄]·CH₂Cl₂ mit S-Methyl-(L)Cystein (**5**) und N-Acetyl-(L)Cystein (**6**) lieferten nach Gl. (6) bzw. (7) das HCl-Addukt [Ru(S-Methyl-(L)Cystein)(PPh₃)₃S₄]·HCl bzw. [Ru(N-Acetyl-(L)Cystein)(PPh₃)₃S₄].

Auch hier bildeten sich erneut jeweils zwei Diastereomere im Verhältnis 1:1; die Diastereoselektivität erhöhte sich also beim Wechsel von Methionin zu Cystein nicht.

Das sehr oxidationsempfindliche [Ru(N-Acetyl-(L)Cystein)(PPh₃)₃S₄] enthält **6** in der Thiol-Form.

Dies folgt aus der schwachen ν(SH)-Bande bei 2560 cm⁻¹ im KBr-IR-Spektrum ebenso wie aus dem ¹H-NMR-Spektrum, das ein Multiplett bei 2,0 ppm aufweist, welches dem SH-Proton zugeordnet werden kann.

Allgemeine Eigenschaften und Reaktionen der Thioether- und Thiol-Komplexe

Die [Ru(L)(PPh₃)₃S₄]-Komplexe sind durchwegs intensiv gelbe, lichtempfindliche Verbindungen. Während sich die Komplexe mit freien Carboxyl-Gruppen sowohl in THF, CH₂Cl₂, CHCl₃ und auch MeOH gut lösen, sind die Aminosäureester-Komplexe in MeOH nur noch schlecht löslich. Die Komplexe mit L = Aminosäure-Derivat kristallisieren stets in Form kleiner, gelber Nadelbüschel und ließen sich bislang nicht in einkristalliner Form erhalten.

Die Aminosäure-Komplexe mit freien COOH-Gruppen reagieren mit Alkoholen in Gegenwart von HCl im Verlauf mehrerer Stunden unter Veresterung des koordinierten Liganden.

Die Veresterung von koordiniertem N-Acetyl-(L)Methionin (**3**) nach Gl. (8) wurde NMR-spektroskopisch verfolgt.

In den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren [CS₂/CD₂Cl₂ (3:1)] zeigten sich dabei dann neben den beiden Signalen für [Ru(N-Acetyl-(L)Methionin)(PPh₃)₃S₄] bei 36,2 und 36,7 ppm zwei weitere Signale bei 36,3 und 38,0 ppm für [Ru(N-Acetyl-(L)Methionin-methylester)(PPh₃)₃S₄]; nach etwa 24 h waren die Edukt-Signale völlig verschwunden.

Die Zuordnung der Signale in den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von [Ru(N-Acetyl-(L)Methionin-methylester)(PPh₃)₃S₄] wurde mit H-C-Shift-korrelierten 2D-NMR-Spektren sichergestellt. Abb. 4a zeigt das ¹H-NMR-Spektrum in CS₂/CD₂Cl₂ (3:1), in dem die diastereotopische Aufspaltung der CH₃-S-, CH₃-O-, CH₃-CO- und NH-Signale deutlich zu beobachten ist. (Weitere spektroskopische Daten enthält Tab. II b.)

[Ru(N-Acetyl-(L)Methionin-methylester)(PPh₃)₃S₄] bildet sich immer im Diastereomeren-Verhältnis von 1:1 (vgl. Abb. 4b), unabhängig davon, ob es nach Gl. (8) aus [Ru(CIH)(PPh₃)₃S₄]·CH₂Cl₂

Abb. 4. a) ^1H - und b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Methionin-methylester})(\text{PPh}_3)_4\text{S}_4]$ in $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (3:1).

und **3**, nach Gl. (9) durch Veresterung von $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Methionin})(\text{PPh}_3)_4\text{S}_4]$ unter Zusatz von HCl -Gas, oder direkt und am raschesten nach Gl. (10) synthetisiert wird.

Mit starken Donorsolventien reagieren die Thioether- und Thiol-Komplexe unter Substitution der einzähnigen Schwefelliganden; in DMSO z.B. bilden sich nach Gl. (11) augenblicklich $[\text{Ru}(\text{DMSO})(\text{PPh}_3)_4\text{S}_4]$ und freier Ligand.

Das $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4\text{S}_4]$ -Fragment läßt sich aufgrund dieser Reaktion als Schutzgruppe für die Thiol-Funktion [10] bei der Veresterung von Cystein und anderen Mercapto-Carbonsäuren verwenden. Die Bildung von $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Cystein-methylester})(\text{PPh}_3)_4\text{S}_4]$ aus dem HCl -Komplex und **6** nach Gl. (12) und seine anschließende Reaktion mit DMSO nach Gl. (13) ist deswegen eine bequeme Synthese für den auf anderen Wegen nur relativ umständlich zu erhaltenden N-Acetyl-(L)Cystein-methylester (**7**) [11].

Die COOH -Funktionen der koordinierten Aminosäure-Derivate lassen sich mit schwachen Basen ohne Zersetzung der Komplexe deprotonieren.

Wir haben versucht, diese Reaktion durch den Einsatz optisch aktiver Basen wie (D)-2-Amino-1-butanol für Racemat-Trennungen zu nutzen, bislang allerdings ohne Erfolg.

Mit starken Basen reagieren die Aminosäure-Komplexe dagegen unter Zersetzung. Bei der Reaktion von $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Cystein-methylester})-(\text{PPh}_3)_4\text{S}_4]$ mit NaOMe bzw. NMe_4OH nach Gl. (14)

erfolgt wahrscheinlich primär eine Abspaltung des SH-Protons und anschließend Dekoordination des Liganden. Das gleichzeitig gebildete rote $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4\text{S}_4]_x$ ließ sich elementaranalytisch und IR-spektroskopisch identifizieren.

Alle Komplexe sind oxidationsempfindlich und reagieren mit chlorierten Kohlenwasserstoffen. Die dabei gebildeten Verbindungen sind Gegen-

stand der folgenden Mitteilung. In Tab. II sind ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe zusammengefaßt.

Diskussion und Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, daß sich an das $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4\text{S}_4]$ -Fragment viele einzähnige Thioether- und Thiol-Liganden koordinieren lassen. Carbonsäure-Funktionen in den Seitenketten stören die Koordination nicht und werden mit Alkoholen in Gegenwart von HCl leicht verestert. In starken Donor-Solventien wie DMSO erfolgt Substitution der einzähnigen Schwefelliganden unter Bildung von $[\text{Ru}(\text{DMSO})(\text{PPh}_3)_4\text{S}_4]$. Dies ermöglicht den Einsatz des $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4\text{S}_4]$ -Fragments als Schutzgruppe für die Thiol-Funktion in Mercapto-Aminosäuren bei der gezielten, selektiven Veresterung der Carbonsäure-Funktionen.

Alle Reaktionen der chiralen $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4\text{S}_4]$ -Fragmente mit unsymmetrischen, achiralen wie auch chiralen Thioethern verlaufen stereospezi-

Tab. II a. Ausgewählte spektroskopische Daten der Ru(II)-Thioether- und Thiol-Komplexe.

Verbindung	IR (KBr) (ν in cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (δ in ppm)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ in ppm)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ in ppm)	FD-MS (m/e)
$[\text{Ru}(\text{tde})(\text{PPh}_3)_4\text{S}_4]$	1717 $\nu(\text{CO})$	7,70–6,50 (m) (23 H; C_6H_4 , PPh_3) ^a 3,95 (d) (2 H; CH_2) 3,29 (d) (2 H; CH_2) 2,90–1,79 (m) (4 H; C_2H_4)	34,6 ^a	–	–
$[\text{Ru}(\text{tde-Me}_2)(\text{PPh}_3)_4\text{S}_4]$	1731 $\nu(\text{CO})$	7,30–6,65 (m) (23 H; C_6H_4 , PPh_3) ^b 4,02 (d) (2 H; CH_2) 3,63 (s) (3 H; CH_3) 3,30 (d) (2 H; CH_2) 2,95–1,77 (m) (4 H; C_2H_4)	35,7 ^b	169,15 (CO) ^b 52,70 (O– CH_3) 39,12 (S– CH_2)	850
$[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Methionin})(\text{PPh}_3)_4\text{S}_4]$	3600 $\nu(\text{NH})$ 1740 (Sch) $\nu(\text{CO})$ 1728 $\nu(\text{CO})$ 1659 $\nu(\text{CO})$ 1630 $\nu(\text{CO})$	9,5 (breit) (1 H; COOH) ^b 7,70–6,55 (m) (23 H; C_6H_4 , PPh_3) 4,27 (m) (1 H; CH) 2,90–1,80 (m) (4 H; C_2H_4) 2,70–2,40 (m) (2 H; S– CH_2) 2,13 (s) (3 H; S– CH_3) 2,07 (s) (3 H; CO– CH_3) 2,10–1,63 (m) (2 H; C– CH_2)	36,5/36,0 ^b 36,7/36,2 ^c	172,97/172,82 (COOH) ^c 171,63/171,43 (CONH) 52,40/52,30 (CH) 35,50/35,15 (S– CH_2) 29,67/29,32 (C– CH_2) 23,04 (CO– CH_3) 19,30/18,04 (S– CH_3)	863
$[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Methionin-methylester})(\text{PPh}_3)_4\text{S}_4]^-$ $[\text{D}]\text{-C}_2\text{H}_4\text{CH}(\text{NH}_3)\text{CH}_2\text{OH}^+$	3400 $\nu(\text{OH})$ 1645 $\nu(\text{CO})$ 1585 $\nu(\text{CO})$	7,25–6,48 (m) (23 H; C_6H_4 , PPh_3) ^a 3,71/3,48 (q) (2 H; O– CH_2) ¹ 4,11 (m) (1 H; CH) ¹ 3,03 (m) (1 H; CH) 2,92–1,65 (m) (4 H; C_2H_4) 2,85–2,28 (m) (2 H; S– CH_2) 2,06/2,01 (s) (3 H; S– CH_3) 1,94/1,91 (s) (3 H; CO– CH_3) 2,1–1,62 (m) (2 H; C– CH_2) 1,59 (m) (2 H; C– CH_2) ¹ 0,98 (t) (3 H; C– CH_3) ¹	35,0/35,3 ^a	–	863 ²

¹ Aminobutanol; ² $[\text{Ru}(\text{N-Acetyl-(L)Methionin})(\text{PPh}_3)_4\text{S}_4]$.

Tab. IIb. Ausgewählte spektroskopische Daten der Ru(II)-Thioether- und Thiol-Komplexe.

Verbindung	IR (KBr) (ν in cm^{-1})	^1H -NMR (δ in ppm)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ in ppm)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ in ppm)	FD-M (m/e)
[Ru(N-Acetyl-(L)Methionin-methylester)(PPh ₃) ₄]	3414 $\nu(\text{NH})$ 1750 (Sch) $\nu(\text{CO})$ 1743 $\nu(\text{CO})$ 1681 $\nu(\text{CO})$ 1660 $\nu(\text{CO})$ 1282 $\nu(\text{C}-\text{O})$	7,70–6,55 (m) (23 H; C ₆ H ₄ , PPh ₃) ^c 6,24/6,13 (d) (1 H; NH) 4,33 (m) (1 H; CH) 3,69/3,66 (s) (3 H; O–CH ₃) 2,65–240 (m) (2 H; S–CH ₂) 2,10/2,07 (s) (3 H; S–CH ₃) 2,01/1,98 (s) (3 H; CO–CH ₃) 2,00–1,70 (m) (2 H; C–CH ₂) 2,90–1,83 (m) (4 H; C ₂ H ₄)	38,0/36,3 ^c 37,4/36,0 ^b	172,23/172,01 (COO) ^b 169,95/169,85 (CONH) 52,63 (O–CH ₃) 51,91 (CH) 34,78/34,56 (S–CH ₂) 30,33/30,14 (C–CH ₂) 23,19 (CO–CH ₃) 19,39/18,90 (S–CH ₃)	878
[Ru(S-Methyl-(L)Cystein)(PPh ₃) ₄]	1635 $\nu(\text{CO})$	7,75–6,40 (m) (23 H; C ₆ H ₄ , PPh ₃) ^d 3,66 (m) (1 H; CH) 3,20–2,84 (m) (2 H; S–CH ₂) 2,95–1,92 (m) (4 H; C ₂ H ₄) 2,40/2,38 (3 H; CO–CH ₃)	37,3/36,8 ^d	52,60/52,02 (CH) ^d 38,83/34,61 (S–CH ₂) 20,31/19,81 (C–CH ₃)	807
[Ru(N-Acetyl-(L)Cystein)(PPh ₃) ₄]	3405 $\nu(\text{NH})$ 2560 $\nu(\text{SH})$ 1735 $\nu(\text{CO})$ 1663 $\nu(\text{CO})$	10,4 (breit) (1 H; COOH) ^b 7,95–6,30 (m) (23 H; C ₆ H ₄ , PPh ₃) 4,60 (m) (1 H; CH) 3,45–1,80 (m) (4 H; C ₂ H ₄) 3,05–2,55 (m) (2 H; S–CH ₂) 1,97 (m) (1 H; SH) 1,80/1,85 (s) (3 H; CO–CH ₃)	37,1/36,9 ^e 37,9/37,7 ^b 39,8/39,6 ^f	–	835

Tab. IIc. Ausgewählte spektroskopische Daten der Ru(II)-Thioether- und Thiol-Komplexe.

Verbindung	IR (KBr) (ν in cm^{-1})	^1H -NMR (δ in ppm)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ in ppm)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ in ppm)	FD-M (m/e)
[Ru(N-Acetyl-(L)Cystein-methylester)(PPh ₃) ₄]	3387 $\nu(\text{NH})$ 2565 $\nu(\text{SH})$ 1740 $\nu(\text{CO})$ 1675 $\nu(\text{CO})$ 1655 $\nu(\text{CO})$ 1234 $\nu(\text{C}-\text{O})$	7,90–6,60 (m) (23 H; C ₆ H ₄ , PPh ₃) ^b 6,10/6,05 (d) (1 H; NH) 4,66 (m) (1 H; CH) 3,88–1,80 (m) (4 H; C ₂ H ₄) 3,62/3,54 (s) (3 H; O–CH ₃) 2,85–2,70 (m) (2 H; S–CH ₂) 2,00 (t) (1 H; SH) 1,88/1,83 (s) (3 H; CO–CH ₃)	37,3/37,1 ^c 38,2/38,1 ^b	170,27/170,18 (COO) ^b 169,91/169,80 (CONH) 54,41/54,02 (CH) 53,4 (O–CH ₃) 33,17/32,87 (S–CH ₂) 23,11/23,01 (CO–CH ₃)	849
[Ru(CH ₃ SSCH ₃)(PPh ₃) ₄]	2910 $\nu(\text{CH}_3)$ 1430 $\delta(\text{CH}_3)$ 1415 $\delta(\text{CH}_3)$	7,70–6,50 (m) 23 H; C ₆ H ₄ , PPh ₃) ^b 2,81–1,84 (m) (4 H; C ₂ H ₄) 2,57 (s) (3 H; CH ₃) 2,34 (s) (3 H; CH ₃)	35,9 ^c	25,99 (CH ₃) ^b 22,32 (CH ₃)	719 [M ⁺] –SCH
[Ru(DMSO)(PPh ₃) ₄]	1099 $\nu(\text{SO})$	7,75–6,52 (m) (23 H; C ₆ H ₄ , PPh ₃) ^c 3,00 (s) (3 H; CH ₃) 2,78 (s) (3 H; CH ₃) 2,93–1,85 (m) (4 H; C ₂ H ₄)	28,9 ^c	41,70 (CH ₃) ^c 41,59 (CH ₃)	

^a CD₃OD; ^b CD₂Cl₂; ^c CS₂/CD₂Cl₂ (3:1); ^d CD₃OD/CDCl₃ (1:1); ^e CDCl₃; ^f [D₆]Aceton.

fisch bezüglich des koordinierten S-Atoms. Gleiches gilt für die Koordination von Thiolen. Aus *rac*-[Ru(CIH)(PPh₃)₄] $\cdot$ CH₂Cl₂ und unsymmetrischen, achiralen Thioethern (R–S–R') entsteht deswegen nur eines der zwei potentiell möglichen (zueinander diastereomeren) Enantiomerenpaare. Entsprechend werden bei der Koordination chiraler, enantiomerenreiner Thioether (R–S–R*) mit stereogenen C-Atomen in der Seitenkette nur zwei

der vier potentiell möglichen Diastereomere im Verhältnis 1:1 gebildet (vgl. Schema 2 und 3).

Dem prostereogenen S-Atom in achiralen Thioethern (R–S–R') muß also bei der Koordination an das chirotope und prostereogene Ru-Zentrum eine solche Konfiguration aufgeprägt werden, daß es in den resultierenden [Ru(SRR')(PPh₃)₄]-Komplexen enantiochiral ist.

Gleiches gilt für die Koordination von chiralen, enantiomerenreinen Thioethern ($R-S-R^*$), deren Chiralität auf einem chiotopen, stereogenen C-Atom in den Substituenten R^* beruht. Die beiden resultierenden Ru-Komplexe sind nunmehr aber wegen der Homochiralität der R^* -Reste nicht durch Spiegelung ineinander überführbar und daher nicht mehr enantiomer, sondern diastereomer zueinander. Die Diastereomere entstehen dabei immer im Verhältnis 1:1.

Dies bedeutet, daß die Stereoselektivität bei der Koordination von unsymmetrischen, achiralen

Thioethern an die chiralen $[Ru(PPh_3)_4S_4]^-$ -Fragmente gleich groß ist wie bei der Koordination von chiralen Thioethern; sie wird also durch stereogene Zentren in den R^* -Resten der chiralen Schwefelliganden nicht erhöht.

Alle Befunde weisen darauf hin, daß die Stereoselektivität der metallzentrierten Koordination von Thioethern und Thiolen an $[Ru(PPh_3)_4S_4]^-$ -Fragmente auf der sterischen Wechselwirkung zwischen den chiotopen, prostereogenen Ru-Zentren und den (prostereogenen) S-Atomen der Thioether bzw. Thiole beruht: Die Annäherung des Liganden an das Ru-Zentrum induziert am S-Atom diejenige Konfiguration, die nach erfolgter Koordination die optimale sterische Anpassung zwischen $[Ru(PPh_3)_4S_4]^-$ -Fragment und Thioether bzw. Thiol gewährleistet.

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG durch eine Spende $RuCl_3 \cdot x H_2O$ unterstützt, wofür wir herzlich danken.

- [1] a) J. Halpern, in J. D. Morrison (ed.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5, Academic Press, New York (1985);
b) K. Stanley und M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6598 (1975).
- [2] D. Sellmann, F. Grasser, F. Knoch und M. Moll, *Z. Naturforsch.* **46b**, 1343 (1991).
- [3] Zur Terminologie vgl.: K. Mislow und J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3319 (1984).
- [4] a) D. Sellmann, R. Weiß und F. Knoch, *Angew. Chem.* **101**, 1719 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 1703 (1989);
b) D. Sellmann, R. Weiß, F. Knoch, G. Ritter und J. Dengler, *Inorg. Chem.* **29**, 4107 (1990);
c) D. Sellmann, R. Weiß und F. Knoch, *Inorg. Chim. Acta* **175**, 65 (1990).
- [5] D. Sellmann, B. Seubert, W. Kern, F. Knoch und M. Moll, *Z. Naturforsch.* **46b**, 1435 (1991).
- [6] D. Sellmann, I. Barth und M. Moll, *Inorg. Chem.* **29**, 176 (1990).
- [7] a) C. J. Hawkins, *Absolute Configuration of Metal Complexes*, Interscience, New York (1971);
b) *Inorg. Chem.* **9**, 1 (1970);
c) M. F. Brown, B. R. Cook und T. E. Sloan, *Inorg. Chem.* **14**, 1273 (1975);
d) IUPAC Rule 7.8, *Pure Appl. Chem.* **28**, 75 (1971).
- [8] a) E. Fischer, *Ber.* **52**, 129 (1919);
b) R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 385 (1966).
- [9] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1979).
- [10] K.-D. Gundermann, in Houben-Weyl (Begr.): *Methoden der Organischen Chemie*, Band E11, Organische Schwefel-Verbindungen, S. 1622ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1985).
- [11] Vgl. N. W. Pirie, *Biochem. J.* **25**, 618 (1931); *ibid.* **25**, 622 (1931).