

Preliminary communication

PHOSPHINSUBSTITUIERTE CHELATLIGANDEN

XIX*. DIASTEREOSELEKTIVE KOMPLEXBILDUNG MIT CHIRALEN PHOSPHINOTHIOFORMAMIDEN

U. KUNZE*, H. JAWAD, R. BURGHARDT, R. TITTMANN und V. KRUPPA

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
 D-7400 Tübingen (Deutschland)*

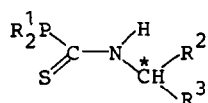
(Eingegangen den 27. Dezember 1985)

Summary

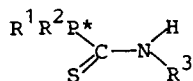
We suggest three ways for the synthesis of chiral phosphinothioformamide ligands with an asymmetric centre at carbon or phosphorus. The stereoselectivity of the complex formation with $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) is controlled by thermodynamic and kinetic factors.

Nach der Entdeckung der asymmetrischen Induktion bei der metallkatalysierten Olefinhydrierung an Rhodium-Komplexen [2] wurden zahlreiche Versuche zur selektiven Hydrierung mit chiralen Diphosphinoethan-Liganden ("Prophos", "Norphos", "Chiraphos", "Diop" u.a.) unternommen. Wie die grundlegenden Arbeiten von Brunner [3] gezeigt haben, sind prochirale pseudo-tetraedrische und quadratisch-pyramidale Halbsandwich-Komplexe zur Untersuchung der optischen Induktion besonders geeignet. Im Unterschied zu den isodenten Chelatliganden ermöglichen die ambidenten Phosphinothioformamide [4,5] mit abgestufter σ -Donor- π -Akzeptorwirkung die selektive und reversible nucleophile Spaltung einer Metall-Ligand-Bindung [6].

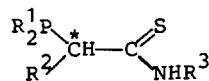
Für die Einführung eines Asymmetriezentrums in achirale, sekundäre Phosphinothioformamide schlagen wir drei Wege vor:



I, N-C*-chiral



II, P*-chiral

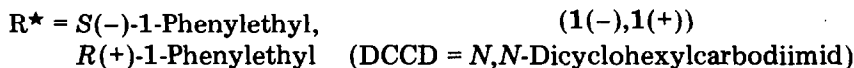
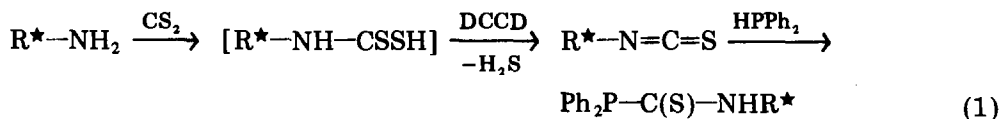


III, P-C*-chiral

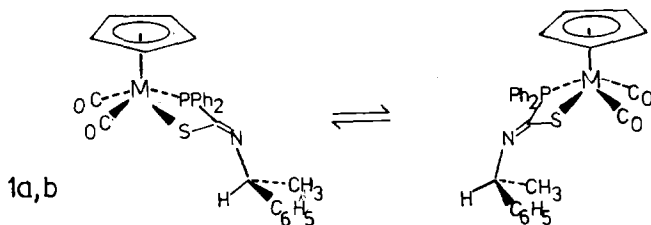
*XVIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

Unter Einschluss der *P*-Oxide und -Sulfide lässt sich die Distanz der Asymmetriezentren von Metall und Ligand zwischen einer und vier Bindungen (α - δ -Position) variieren.

Liganden vom Typ I erhält man aus optisch reinen primären Aminen, die mit Carbondisulfid und *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid in Isothiocyanate übergeführt und mit Diphenylphosphin zu den entsprechenden Phosphinothioformamiden 1(-), 1(+) umgesetzt werden. Die Reaktion verläuft stereospezifisch unter Retention am asymmetrischen C-Atom.



Bei der Umsetzung des *S*-konfigurierten Liganden 1(-) mit $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ($M = \text{Mo}$ (a), W (b)) unter Basezusatz (K_2CO_3 oder KOH) [7] in Methanol isolierten wir die diastereomerenreinen, schwerlöslichen Metallkomplexe 1a(+) und 1b(+). In Lösung epimerisieren 1a(+), 1b(+) zu einem Gemisch aus gleichen Teilen der $R_M S_C$ - und $S_M S_C$ -konfigurierten Komplexe; die Halbwertszeiten liegen zwischen 2 h (40°C) und 10 min (60°C). Mit dem spiegelbildlichen Liganden 1(+) entstehen analog die enantiomeren Komplexe 1a(-), 1b(-) ($S_M R_C$ - bzw. $R_M R_C$ -Konfiguration), die sich nur in den chiroptischen Eigenschaften von 1a(+), 1b(+ unterscheiden. Es findet somit keine thermodynamisch bedingte optische Induktion statt; die Diastereoselektivität ist allein auf den Löslichkeitsunterschied zurückzuführen.



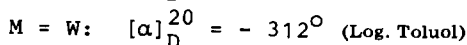
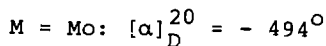
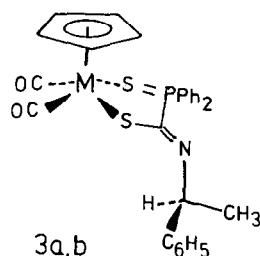
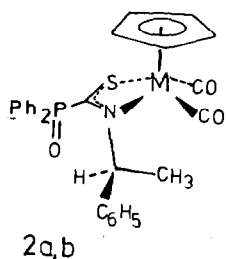
$$M = \text{Mo}: [\alpha]_{\text{D}}^{20} = +140,1^\circ$$

$$M = \text{W}: [\alpha]_{\text{D}}^{20} = +83,2^\circ \text{ (Lsg. Toluol)}$$

(Zuordnung der Absolutkonfiguration am Metall willkürlich)

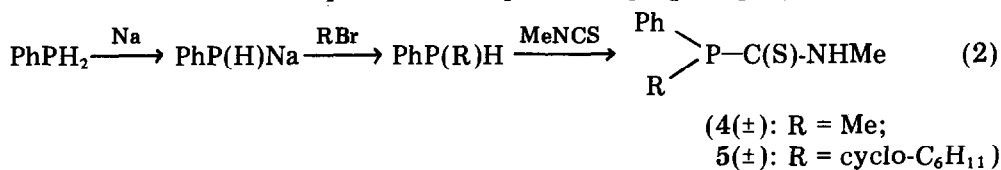
Im Gegensatz dazu ist die stereoselektive Bildung der *S,N*-koordinierten Komplexe 2a(-), 2b(-) [8] aus dem Phosphinoxid-Liganden 2(-) (*S*-Konfiguration) kinetisch und thermodynamisch begünstigt. Da die Epimerisierung wesentlich langsamer abläuft, fallen die methanollöslichen Reaktionsprodukte nach dem Umkristallisieren isomerenrein an. Mehrstündige Äquilibrierung bei

60°C führt zu einem Diastereomerenverhältnis von etwa 10/1, Das stabilere Isomere nimmt eine Vorzugskonformation mit direkter Wechselwirkung zwischen Cyclopentadienyl- und C-Phenylring ("β-Phenyleffekt") ein [3].



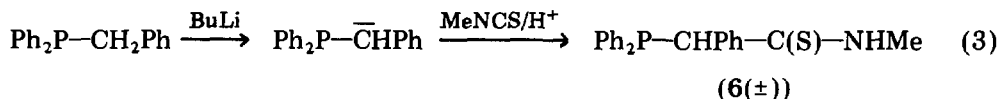
Die Koordination des Phosphinsulfids 3(-) zu den thermisch instabilen *S,S*-Chelatkomplexen 3a,3b [9] verläuft nicht selektiv, und man erhält ein 1/1-Gemisch der $R_M S_C$ - und $S_M S_C$ -Diastereomeren.

Gemischt substituierte Phosphinliganden (II) sind in racemischer Form durch stufenweisen Aufbau aus primären Phosphinen zugänglich [10].

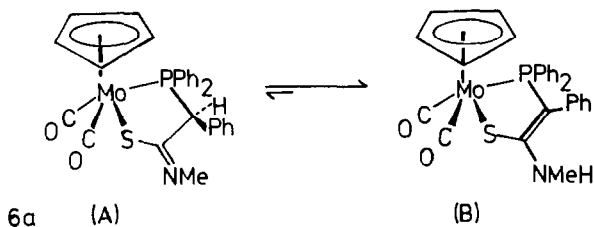


Bei der Umsetzung mit $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ [7] entsteht ein Diastereomeren-Gemisch der entsprechenden *P,S*-koordinierten Molybdän-Komplexe 4a und 5a im Verhältnis 2.5/1 bzw. 20/1. Die *P*-chiralen Liganden 4, 5 zeigen erwartungsgemäss eine hohe optische Induktionswirkung; Versuche zur Darstellung enantiomerenreiner Formen sind im Gange.

Racemische Liganden vom Typ III erhält man durch nucleophile Addition von Phosphinomethanid-Carbanionen an Isothiocyanat [11]. Im Unterschied zu den Phosphonat-Anionen, $(\text{EtO})_2\text{P(O)}-\bar{\text{C}}\text{HR}$ [12], fehlt die aktivierende Wirkung elektronenziehender Substituenten, so dass die Umsetzung in geringerer Ausbeute abläuft.



Ligand 6 erwies sich jedoch als ungeeignet zur stereoselektiven Synthese, weil bei der Komplexbildung eine Umlagerung von 6a (A) in die tautomere Enamin-Form (B) erfolgt. Die Anwendung *C,C*-disubstituierter Homologen von 6 sollte hier Abhilfe schaffen.



Experimenteller Teil

Arbeitsvorschrift. Die Darstellung der chiralen Liganden 1–6 erfolgte nach modifizierten Literaturmethoden, die in einer späteren Experimentalarbeit näher beschrieben werden.

Zur Synthese der Metallkomplexe werden äquimolare Mengen (ca. 1 mmol) $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit den betreffenden Liganden bei Raumtemperatur in methanolischer Lösung unter Zusatz von 2–3 KOH-Perlen umgesetzt. Nach 8–10 h Reaktionszeit filtriert man die schwerlöslichen Produkte ab und kristallisiert aus Diethylether/n-Hexan um. Gelöste Reaktionsprodukte werden nach Abziehen des Lösungsmittels mit Wasser gewaschen und wie vorstehend behandelt. Die Verbindungen 4a, 5a wurden nicht weiter gereinigt.

Von sämtlichen Komplexen liegen korrekte Analysenwerte und Molmassen (massenspektrom., FD-Methode) vor.

Spektroskopische Daten. IR: Perkin–Elmer 598 (fest, KBr); ν (cm^{-1}). ^1H -NMR: Bruker WP 80 (Lsg. CDCl_3 , rel. TMS); δ (ppm), in Klammern: $|J|$ (Hz); 1. Angabe: Primär- oder Hauptisomer (Messtemp. -40°C), 2. Angabe: Diastereomeres (Epimerisierungsprodukt). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker WP 80 (Lsg. THF, rel. H_3PO_4); Angaben wie vorstehend; in Klammern: $J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$.

1a. Ausb. 90%, Smp. 120°C u. Zers. IR: 1952 vs (CO), 1870 vs (CO), 1570 m (CN). ^1H -NMR: 5.26, 5.14 s (C_5H_5); 5.22–5.14 mc (CH); 1.53, 1.36 d ($^3J(\text{HH})$ 6.7) (CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 23.5, 24.3 s.

1b. Ausb. 95%, Smp. 135°C u. Zers. IR: 1942 vs (CO), 1869 vs (CO), 1572 m (CN). ^1H -NMR: 5.37, 5.25 s (C_5H_5); 5.24–5.09 mc (CH); 1.54, 1.34 d ($^3J(\text{HH})$ 6.7) (CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 1.2, 2.0 s ($^1J(\text{WP})$ 230).

2a. Ausb. 50%, Smp. 150°C u. Zers. IR: 1960 vs (CO), 1859 vs (CO), 1191 m (PO). ^1H -NMR: 6.2–5.9 mc (CH); 4.80, 5.44 s (C_5H_5); 1.33, 1.17 d ($^3J(\text{HH})$ 6.7) (CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 18.4 s.

2b. Ausb. 80%, Smp. 190°C u. Zers. IR: 1933 vs (CO), 1842 s (CO), 1184 m (PO). ^1H -NMR: 6.2–5.9 mc (CH); 4.93, 5.59 s (C_5H_5); 1.29, 1.67 d ($^3J(\text{HH})$ 6.9) (CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 23.7 s.

3a. Ausb. 55%, Smp. 65°C u. Zers. IR: 1950 vs (CO), 1856 vs (CO), 1544 m (CN). ^1H -NMR: 5.6–5.3 mc (CH); 5.14, 5.08 s (C_5H_5); 1.56, 1.39 d ($^3J(\text{HH})$ 6.9) (CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 35.0, 35.3 s.

3b. Ausb. 50%, Smp. 55°C u. Zers. IR: 1933 vs (CO), 1834 vs (CO), 1538 m (CN). ^1H -NMR: 5.7–5.3 mc (CH); 5.28, 5.19 s (C_5H_5); 1.66, 1.37 d ($^3J(\text{HH})$ 6.7) (CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 33.7, 34.5 s.

4a. IR: 1952 vs (CO), 1868 vs (CO), 1586 m (CN). ^1H -NMR: 5.18, 5.44 s (C_5H_5); 3.33, 3.21 d ($^4J(\text{PH})$ 2.7) (N– CH_3); 2.00, 2.03 d ($^2J(\text{PH})$ 9.9) (P– CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 7.8 (12.1?) s.

5a. IR: 1950 vs (CO), 1848 vs (CO), 1580 s (CN). $^1\text{H-NMR}$: 5.07, 5.51 s (C_5H_5); 3.28 (3.09?) d ($^4J(\text{PH})$ 2.8) (N-CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 25.6 (30.5?) s.

6a. Ausb. 55%, Smp. 210°C u. Zers. IR: 3402 w (NH), 1952 vs (CO), 1879 vs (CO), 1527 s (NCS), 1395 m (NCS). $^1\text{H-NMR}$: 4.91 s (C_5H_5), 4.56 q ($^3J(\text{HH}) \sim 5$) (NH); 2.99 d ($^3J(\text{HH})$ 4.8) (N-CH_3); Koaleszenztemp. -10°C . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 75.5 s.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 U. Kunze und H. Jawad, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 2 L. Horner, H. Siegel und H. Büthe, Angew. Chem., 80 (1968) 1034; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 7 (1968) 942; W.S. Knowles und M.J. Sabacky, Chem. Commun., (1968) 1445.
- 3 H. Brunner, Adv. Organomet. Chem., 18 (1980) 151; Angew. Chem., 95 (1983) 921; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 897.
- 4 K.G. Steinhäuser, W. Klein und R. Kramolowsky, J. Organomet. Chem., 209 (1981) 355.
- 5 A. Antoniadis, U. Kunze und M. Moll, J. Organomet. Chem., 235 (1982) 177.
- 6 U. Kunze und H. Jawad, J. Organomet. Chem., 277 (1984) C31; U. Kunze, H. Jawad und E. Boziaris, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 7 A. Beckmann, Dissertation, Univ. Hamburg, 1982.
- 8 H.P.M.M. Ambrosius, W.P. Bosman und J.A. Cras, J. Organomet. Chem., 215 (1981) 201.
- 9 H.P.M.M. Ambrosius, A.W. van Hemert, W.P. Bosman, J.H. Noordik und G.J.A. Ariaans, Inorg. Chem., 23 (1984) 2678.
- 10 F. Pass, E. Steininger und H. Schindlbauer, Mh. Chemie, 90 (1959) 792.
- 11 A. Bruns, Dissertation, Univ. Tübingen, 1984.
- 12 E. Schaumann und S. Fittkau, Tetrahedron Lett., 25 (1984) 2325; G. Barnikow und G. Saeling, J. Prakt. Chem., 316 (1974) 534.