

Preliminary communication

Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe

XLI*. Epimerisierung und Phosphinaustausch in $C_5H_5Fe(CO)(P\phi_2R)J$

Henri Brunner* und Franz Rackl

Institut für Chemie der Universität Regensburg (Deutschland)

(Eingegangen den 2. August 1976)

Summary

In the compounds $(-)_365-C_5H_5Fe(CO)(P\phi_2R)^\dagger$ epimerization at the Fe atom (determined by polarimetry) and phosphine exchange (determined by 1H NMR spectroscopy) proceed with the same rate, probably via a planar intermediate $C_5H_5Fe(CO)^\ddagger$ formed by $P\phi_2R$ dissociation.

Die optisch aktiven Verbindungen $C_5H_5Fe(CO)(P\phi_2R)Cl$ bzw. $C_5H_5Fe(CO)(P\phi_2R)Br$, $P\phi_2R = (S)-(+)-(C_6H_5)_2PN(CH_3)CH(CH_3)(C_6H_5)$, epimerisieren in Benzollösung nach 1. Ordnung mit Halbwertszeiten von $\tau_{1/2} = 29$ min ($30^\circ C$) bzw. $\tau_{1/2} = 185$ min ($45^\circ C$)²⁾. Ähnlich wurden für die Epimerisierung der Komplexe $(-)_365-C_5H_5Fe(CO)(P\phi_2R)J$ (-)I und $(-)_365-C_5H_5Fe(CO)(P\phi_2R')J$ (-)II mit

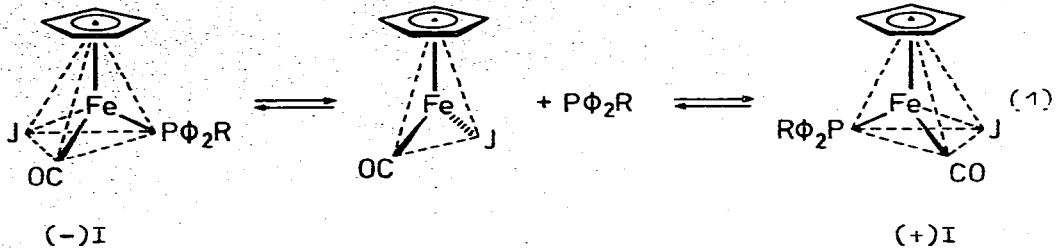
*XL. Mitteil. siehe Ref. 1.

$P\emptyset_2R' = (S)-(+)-(C_6H_5)_2PN(C_2H_5)CH(CH_3)(C_6H_5)$ durch polarimetrische Kinetik in Benzollösung die Halbwertszeiten $\tau_{1/2} = 51 \text{ min (70}^\circ\text{C)}$ bzw. $11 \text{ min (70}^\circ\text{C)}$ ermittelt. Bei diesen Epimerisierungen stellen sich Gleichgewichte ein, die für (+)I/(-)I bei 50:50 und für (+)II/(-)II bei 65:35 liegen, wie dem Verhältnis der C-CH₃-Signale der Diastereomeren im ¹H-NMR-Spektrum zu entnehmen ist. Ein Zusatz von 2 Mol $P\emptyset_2R$ bei der Epimerisierung von (-)I bzw. von $P\emptyset_2R'$ bei der Epimerisierung von (-)II beeinflusst die Epimerisierungsgeschwindigkeiten ebenso wenig wie die Variation der Konzentration von (-)I um 2 Zehnerpotenzen.

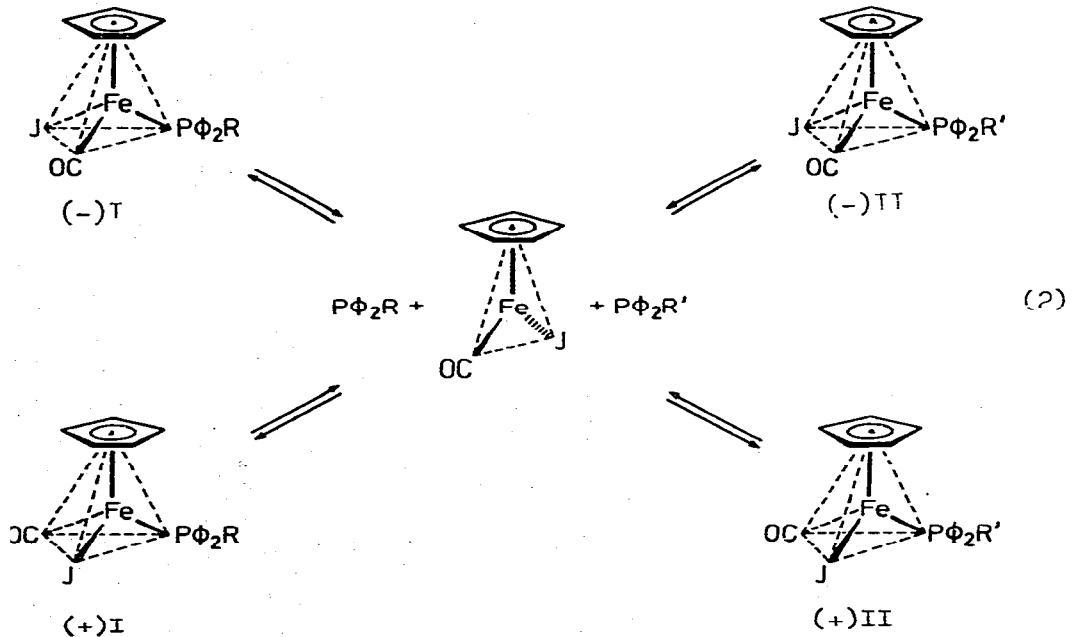
Thermostatisiert man (-)I mit einer äquimolaren Menge $P\emptyset_2R'$ in Benzollösung 10 Halbwertszeiten bei 70°C und trennt anschließend die nicht komplexgebundenen Phosphine chromatographisch ab, so ergibt sich ¹H-NMR-spektroskopisch, daß sich zwischen I und II ein Gleichgewicht von 80:20 eingestellt hat, in dem (+)I/(-)I und (+)II/(-)II in ihren Gleichgewichtsverhältnissen vorliegen. Zum selben Gleichgewicht kommt man, wenn man von äquimolaren Mengen (-)II und $P\emptyset_2R$ ausgeht.

Der Phosphinaustausch bei der Reaktion von (-)II mit $P\emptyset_2R$ ³⁾ in Benzol-d₆ kann ¹H-NMR-spektroskopisch anhand der Veränderungen im Bereich der N-CH₃-Signale verfolgt werden: (-)I ²7.85 τ ($J_{PNCH_3} = 8 \text{ Hz}$); (+)I ²7.78 τ ($J_{PNCH_3} = 8 \text{ Hz}$); $P\emptyset_2R$ ²7.80 τ ($J_{PNCH_3} = 3 \text{ Hz}$). Bei der planimetrischen Auswertung ergeben sich für die Geschwindigkeit des Phosphinaustauschs Werte, die den polarimetrisch bestimmten Geschwindigkeitskonstanten entsprechen. Konfigurationsänderung am Eisenatom und Phosphinaustausch sind damit gleich schnell. Daher schlagen wir für

beide Prozesse folgende Mechanismen vor:



Bei der Epimerisierung von (-)I mit oder ohne Zusatz von P Φ_2 R stellt die Dissoziation der Eisen-Phosphin-Bindung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Das ungesättigte Fragment C₅H₅Fe(CO)J ebnet sich ein oder ist im Zeitmittel planar und wird von P Φ_2 R unter Einstellung des Gleichgewichts (+)I/(-)I von der Vorderseite und Rückseite angegriffen (Schema 1⁵⁾). Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Epimerisierung von (-)II im System II/P Φ_2 R'.



Konkurrieren beide Phosphine $P\phi_2R$ und $P\phi_2R'$ um das Komplexfragment $C_5H_5Fe(CO)J$, so kommt es zur Gleichgewichtseinstellung zwischen den Diastereomeren von I und II, wie in Schema 2 ⁵⁾ dargestellt. Bisher ergaben sich keine Hinweise für das Auftreten chiraler Zwischenstufen bei der Dissoziation der Fe-P-Bindung in I bzw. II, wie sie bei verwandten Mn-Verbindungen festgestellt wurden ⁴⁾.

Bedingt durch die Zunahme der sterischen Hinderung in II im Vergleich zu I (N-Äthylgruppe statt N-Methylgruppe) epimerisiert (-)II schneller als (-)I; gleichzeitig ist II im Phosphin-austauschgleichgewicht gegenüber I benachteiligt.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Firma Dynamit Nobel AG danken wir für die Überlassung von S-(-)- α -Phenyläthylamin.

Literatur

- 1) H. Brunner und J. Wachter, Chem. Ber., im Druck.
- 2) H. Brunner und G. Wallner, Chem. Ber., 109 (1976) 1053.
- 3) H. Brunner und W. Rambold, Angew. Chem., 85 (1973) 1118; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12 (1973) 1013.
- 4) H. Brunner, Top. Curr. Chem., 56 (1975) 67.
- 5) Absolute Konfiguration unbekannt; Zuordnung willkürlich.