

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

LIV[†]. OPTISCHE INDUKTION BEI DER EINSTELLUNG DER DIASTEREO-
 MERENGLEICHGEWICHTE CHIRALER KOBALT-KOMPLEXE MIT OPTISCH
 AKTIVEN P-LIGANDEN

HENRI BRUNNER*, JOHANN DOPPELBERGER, PETER DREISCHL UND
 TORSTEN MÖLLENBERG

INSTITUT FÜR CHEMIE DER UNIVERSITÄT REGENSBURG (DEUTSCHLAND)

(Eingegangen den 26. Juli 1977)

SUMMARY

Cobalt complexes of the type $C_5H_5Co(R_f)(I)L^*$ (L^* = optically active P ligand) form pairs of diastereoisomers which differ only in the configuration at the Co atom. The less soluble diastereoisomers can be prepared optically pure by crystallization. The compounds epimerize at room temperature. On equilibration the diastereoisomer ratio is a measure of the optical induction of the asymmetric center in the ligand L^* on the formation of the two possible Co configurations. While a variation of the R_f group (CF_3 , C_2F_5 , $n-C_3F_7$) has no influence on the diastereoisomer ratio of 30:70, a change of the substituents $R = H, CH_3, C_2H_5$ in the aminophosphines $(S)-(C_6H_5)_2PNRCH(CH_3)(C_6H_5)$ leads to the following diastereoisomer ratios: 52:48, 30:70, 14:86. Thus, the optical purity of the ethyl compound ($R = C_2H_5$) at equilibrium is 72 %.

[†]LIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

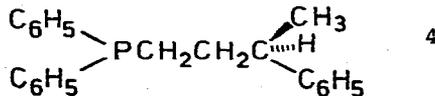
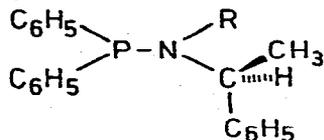
ZUSAMMENFASSUNG

Kobalt-Komplexe des Typs $C_5H_5Co(R_f)(I)L^*$ (L^* = optisch aktiver P-Ligand) bilden Diastereomerenpaare, die sich nur in der Konfiguration am Co-Atom unterscheiden. Durch Kristallisation lassen sich die schwerer löslichen Diastereomeren optisch rein darstellen. Die Verbindungen epimerisieren bei Raumtemperatur. Bei der Gleichgewichtseinstellung ist das Diastereomerenverhältnis ein Maß für die optische Induktion des Asymmetriezentrums im Liganden L^* auf die Ausbildung der beiden möglichen Co-Konfigurationen. Während eine Variation der R_f -Gruppe (CF_3 , C_2F_5 , $n-C_3F_7$) keinen Einfluß auf das Diastereomerenverhältnis von 30:70 hat, führt die Änderung der Substituenten $R = H$, CH_3 , C_2H_5 in den Aminophosphinen $(S)-(C_6H_5)_2PNRCH(CH_3)(C_6H_5)$ zu folgenden Diastereomerenverhältnissen: 52:48, 30:70, 14:86. Damit beträgt die optische Reinheit der Ethylverbindung ($R = C_2H_5$) im Gleichgewicht 72 %.

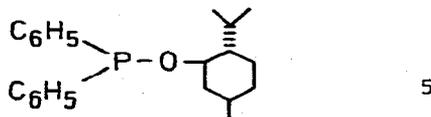
EINLEITUNG

Vor kurzem berichteten wir über die optische Induktion, die Asymmetriezentren in zweizähligen Chelatliganden LL^* auf die Ausbildung der beiden möglichen Konfigurationen am Mo-Atom in $C_5H_5Mo(CO)_2LL^*$ bei der Einstellung des Epimerisierungsgleichgewichts ausüben ^{2,3}). In den Cobalt-Komplexen $C_5H_5Co(R_f)(I)L^*$ fanden wir weitere Beispiele, in denen sich die beiden Metallkonfigurationen im Einflußbereich eines optisch aktiven Liganden L^* rasch ineinander umwandeln ⁴). Im System $C_5H_5Co(R_f)(I)L^*$ kann daher die optische Induktion einzähliger Liganden L^* 1 - 5 (L^* = optisch aktive P-Verbindungen ^{4,5}) auf die Ausbildung

der beiden Co-Konfigurationen bei der Gleichgewichtseinstellung untersucht werden.

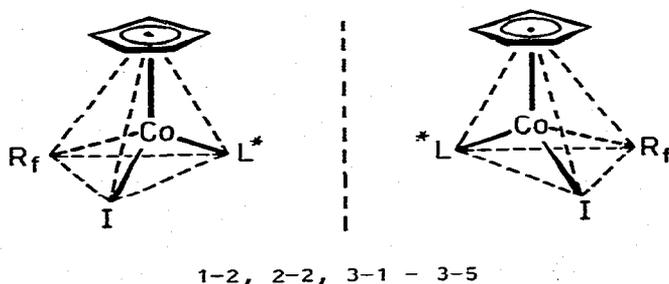
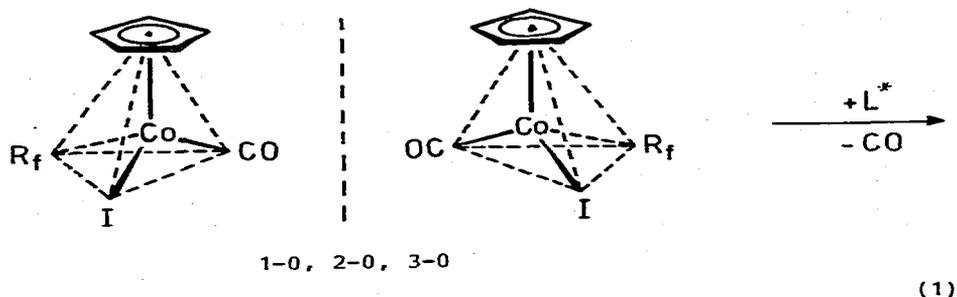


| R | H | CH ₃ | C ₂ H ₅ |
|---|---|-----------------|-------------------------------|
| | 1 | 2 | 3 |



DARSTELLUNG DER KOMPLEXE

Die Cyclopentadienyl-kobalt-perfluoroalkyl-carbonyl-jodid-Komplexe ⁶⁾ 1-0, 2-0 und 3-0 besitzen mit dem Cyclopentadienyl- und dem Perfluoroalkylliganden zwei gegenüber Reaktionen inerte Liganden. Die beiden Liganden CO und I dagegen sind leicht durch Ein- oder Zweielektronenliganden substituierbar ⁷⁻¹⁸⁾. Die Umsetzung mit den Phosphinen 1 - 5 ergibt die Phosphin-Komplexe 1-2, 2-2 und 3-1 bis 3-5 (Gleichung 1). Während die Umsetzung bei Raumtemperatur in Benzol erst nach 20 Stunden befriedigende Ausbeuten liefert, ist die Reaktion in Aceton nach 10 bis 15 Minuten beendet. Ausgangsmaterial und Phosphin-Komplexe lassen sich chromatographisch an Merck-Lobar-Fertigsäulen trennen. Durch anschließende Umkristallisation aus Toluol/Hexan erhält man die Monosubstitutionsprodukte analysenrein ⁴⁾.



| R_f | CF_3 | C_2F_5 | $n-C_3F_7$ |
|-------|----------|----------|------------|
| | 1-0, 1-2 | 2-0, 2-2 | 3-0 - 3-5 |

Komplex 3-3 bildet sich in Ausbeuten um 5 %, wenn 3-0 mit einem Überschuß von 3 in konzentrierter benzolischer Lösung mehrere Stunden gerührt wird. Er konnte nach chromatographischer Reinigung nur massenspektrometrisch charakterisiert werden. Wird 3-0 mit einem Überschuß von (+)-Neomenthyldiphenyl-phosphin ¹⁹⁾ auf 70°C erhitzt, so bildet sich in Spuren unter CO-Substitution der entsprechende Kobaltphosphin-Komplex, dessen Molekülpeak im Massenspektrum zu beobachten ist. Der zum n-Perfluoropropylkomplex 3-0 isomere Perfluoroisopropylkomplex reagiert nicht mit 2 unter Austausch der CO-Gruppe gegen das Phosphin ¹⁸⁾.

DIASTEREOMERENTRENNUNG

Bei der Substitution der CO-Gruppen im racemischen Gemisch der Enantiomeren 1-0, 2-0 und 3-0 durch L* nach Gleichung (1) sind

gleiche Mengen der beiden Diastereomeren zu erwarten. Wie anschließend beschrieben, epimerisieren jedoch die neu dargestellten Kobaltphosphin-Komplexe in Lösung bei Temperaturen über $+10^{\circ}\text{C}$ ziemlich schnell. Durch Umkristallisation der dabei erhaltenen Gleichgewichtsgemische aus Hexan oder Toluol/Hexan 1:5 bei -35°C bilden sich braun-schwarze Kristalle, die nach ein oder zwei Umkristallisationen optisch rein sind, wie die Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen. Bei den Komplexen 1-2,

Tabelle 1

Spezifische Drehwerte der optisch reinen schwerlöslichen Kobaltphosphin-Komplexe: a) 3×10^{-3} M Lösung in Aceton, b) 3×10^{-3} M Lösung in Toluol.

| Verbindung | $[\alpha]_{365}^0$ | $[\alpha]_{436}^0$ | $[\alpha]_{546}^0$ | $[\alpha]_{578}^0$ | $[\alpha]_{589}^0$ |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| (-) $_{578}$ 1-2 ^{a)} | -2965° | $+4065^{\circ}$ | -1170° | -1150° | - |
| (-) $_{578}$ 2-2 ^{a)} | -3670° | $+1265^{\circ}$ | -1765° | -1615° | - |
| (-) $_{578}$ 3-1 ^{b)} | -1290° | $+1250^{\circ}$ | -520° | -480° | - |
| (-) $_{578}$ 3-2 ^{b)} | -4175° | $+1080^{\circ}$ | -2085° | -1790° | -1760° |
| (-) $_{578}$ 3-4 ^{b)} | -3420° | $+1280^{\circ}$ | -940° | -980° | - |
| (+) $_{578}$ 3-5 ^{b)} | $+3915^{\circ}$ | -3975° | $+1325^{\circ}$ | $+1145^{\circ}$ | - |

Tabelle 2

Spezifische Drehwerte der Gleichgewichtsgemische: a) 3×10^{-3} M Lösung in Aceton, b) 3×10^{-3} M Lösung in Toluol.

| Verbindung | $[\alpha]_{365}^{25}$ | $[\alpha]_{436}^{25}$ | $[\alpha]_{546}^{25}$ | $[\alpha]_{578}^{25}$ | $[\alpha]_{589}^{25}$ |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1-2 ^{a)} | -1845° | $+2310^{\circ}$ | -675° | -645° | - |
| 2-2 ^{a)} | -2445° | $+695^{\circ}$ | -1055° | -945° | - |
| 3-1 ^{b)} | $+105^{\circ}$ | -70° | $+30^{\circ}$ | $+20^{\circ}$ | - |
| 3-2 ^{b)} | -2150° | $+350^{\circ}$ | -970° | -870° | -780° |
| 3-4 ^{b)} | -990° | -65° | -130° | -235° | - |
| 3-5 ^{b)} | -520° | $+275^{\circ}$ | -60° | -155° | - |

Tabelle 3

$^1\text{H-NMR}$ -Parameter der Komplexe 1-2, 2-2, 3-1 bis 3-5 in d_6 -Aceton: Multiplizitäten, τ -Werte in ppm (Kopplungskonstanten in Hz).

| Verbindung | H_{ar} | C_5H_5 | CH | $\text{NH}_2, -\text{CH}_2, -\text{CH}_3$ | CHCH_3 |
|------------|------------------------|------------------------|----------------------------|---|----------------------------|
| 1-2 | $m_{1.83-2.83}$ | $^1_{5.21}$ | $m_{3.49-4.03}$ | $2_{7.47(9)}^{\text{a)}$ | $2_{8.50(7)}^{\text{b)}$ |
| | $m_{1.83-2.83}$ | $^1_{5.04}$ | $m_{3.49-4.03}$ | $2_{7.44(9)}$ | $2_{8.52(7)}$ |
| 2-2 | $m_{1.60-2.97}$ | $^1_{5.12}$ | - | $2_{7.38(9)}^{\text{a)}$ | $2_{8.51(7)}^{\text{b)}$ |
| | $m_{1.60-2.97}$ | $^1_{4.94}$ | - | $2_{7.26(9)}$ | $2_{8.54(7)}$ |
| 3-1 | $m_{1.95-2.96}$ | $^1_{4.88}$ | $m_{5.77-6.27}$ | $m_{6.42-6.91}$ | $2_{8.73(6.6)}^{\text{b)}$ |
| | $m_{1.95-2.96}$ | $^1_{4.81}$ | $m_{5.77-6.27}$ | $m_{6.42-6.91}$ | $2_{9.02(6.6)}$ |
| 3-2 | $m_{1.93-2.84}$ | $^1_{5.20}$ | - | $2_{7.47(9)}^{\text{a)}$ | $2_{8.59(7)}^{\text{b)}$ |
| | $m_{1.93-2.84}$ | $^1_{5.02}$ | - | $2_{7.36(9)}$ | $2_{8.56(7)}$ |
| 3-3 | $m_{1.30-2.71}$ | $^1_{5.15}$ | - | - | - |
| | $m_{1.30-2.71}$ | $^1_{5.12}$ | - | - | - |
| 3-4 | $m_{2.03-3.32}$ | $^1_{4.90}$ | | $m_{6.47-7.65}, m_{8.57-9.17},$ | |
| | | $^1_{4.96}$ | | $9.54, 9.64, 9.77^{\text{c)}$ | |
| 3-5 | $m_{1.82-2.66}$ | $^1_{4.94}$ | $m_{5.69-6.27}^{\text{d)}$ | $m_{7.13-7.79}, m_{8.10-9.05},$ $m_{9.05-9.48}^{\text{c,e)}$ | |

a) J_{PNCH_3} b) J_{CHCH_3} c) H_{alkyl} d) OCH. e) Mehrere scharfe CH_3 -Signale.

2-2, 3-1, 3-2 und 3-4 kristallisiert das $(-)_578$ -drehende Diastereomere, bei 3-5 das $(+)_578$ -drehende Diastereomere aus. Die Drehwerte der optisch reinen schwerlöslichen Fraktionen und der Gleichgewichtsgemische sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

SPEKTREN

Zwischen 1250 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} treten die Absorptionen des Perfluoroalkylliganden auf. Bei 1430 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} erscheinen mit mittlerer bis schwacher Intensität die beiden Frequenzen der Diphenylphosphingruppierung. In den Massenspektren ist

bei jedem der untersuchten Komplexe der Molekülpeak mit schwacher Intensität zu beobachten. Der Perfluoroalkylligand, JOD und der Phosphinligand werden abgespalten. Dieselben Fragmente wie beim Zerfall des freien Phosphinliganden treten mit starker Intensität auf ^{4,5}).

Wie Tabelle 3 zeigt, unterscheiden sich bis auf 3-5 bei allen untersuchten Komplexen die beiden Diastereomeren in den chemischen Verschiebungen der $C_5H_5^-$, NR- und $CHCH_3$ -Signale. Die durch Kristallisation erhaltenen optisch reinen Komplexe enthalten nur einen Satz von 1H -NMR-Signalen. Bei 0 bis $+10^\circ C$ beginnt die Epimerisierung, kenntlich am Anwachsen der Signale des anderen Diastereomeren, bis das Gleichgewicht eingestellt ist.

EPIMERISIERUNG UND OPTISCHE INDUKTION

Der Drehwertabfall der Verbindung $(-)_578^{3-2}$ wurde polarimetrisch verfolgt ⁴⁾. Eine etwa 10^{-3} M Lösung in Aceton epimerisiert bei $25^\circ C$ mit einer Halbwertszeit von rund 20 Minuten. Sowohl Konzentrationserhöhung als auch Zusatz von 2 bzw. NaCN beschleunigen die Epimerisierung. Auch eine starke Lösungs- mittelabhängigkeit wurde festgestellt. Zersetzung in größerem Maßstab während der Gleichgewichtseinstellung kann jedoch ausgeschlossen werden. Hinweise auf den intermolekularen Charakter der Epimerisierung ergeben Austauschversuche. $(-)_578^{3-2}$ setzt sich innerhalb von 30 Minuten bei Raumtemperatur in Aceton mit einem Überschuß von 1 vollständig zu Verbindung 3-1 um, in der nach der Chromatographie laut 1H -NMR-Messung das Diastereomergleichgewicht eingestellt ist. Bei der Reaktion von $(-)_578^{3-2}$ in wenig Aceton mit einem Überschuß von Triäthylphosphit bildet sich nach 15 Minuten der gelbe Komplex $(C_5H_5^- Co(C_3F_7)[P(OC_2H_5)_3]_2)I$ 3-6. Die Ursache dafür, daß kationische Komplexe des Typs 3-6 von Triäthylphosphit gebildet werden,

nicht dagegen von den Phosphinen 1 und 2, kann im Raumbedarf der P-Liganden liegen ²⁰⁾. Triäthylphosphit weist im Vergleich zu den Liganden 1 und 2 einen kleinen Ligandenkegelwinkel auf. Auch die Tatsache, daß der Komplex 3-3 nur in schlechten Ausbeuten, der (+)-Neomenthyldiphenyl-Komplex lediglich in Spuren und der Perfluoro-isopropyl-kobalt-Komplex mit Ligand 2 gar nicht gebildet wird, ist mit diesen Vorstellungen in Einklang.

Das Verhältnis der Diastereomeren im Gleichgewicht ist in der Reihe der Perfluoropropyl-Komplexe 3-1, 3-2 und 3-3 sehr stark von der Natur des Substituenten R am Stickstoff abhängig. Während für R=H mit einem Diastereomerenverhältnis von 52:48 nahezu keine optische Induktion zu beobachten ist, steigt das Diastereomerenverhältnis für R=CH₃ auf 30:70 und für R=C₂H₅ auf 14:86 an, im letzten Fall einer optischen Reinheit von 72 % entsprechend. Demgegenüber erweist sich das Diastereomerenverhältnis der Komplexe des Liganden 2 mit den verschiedenen Perfluoroalkylgruppen CF₃, C₂F₅ und n-C₃F₇, 1-2, 2-2 und 3-2, mit 30:70 als nahezu konstant. Der Einbau von 1 bzw. 2 zusätzlichen C-Atomen am Stickstoff im Liganden L* führt also im Gegensatz zur Vergrößerung des R_F-Substituenten um 1 bzw. 2 zusätzliche C-Atome zu einer starken Änderung der optischen Induktion im Gleichgewichtsgemisch. Dabei verändert die Variation der Substituenten am Stickstoff, vor allem von Methyl nach Ethyl nur die sterischen, kaum aber die elektronischen Verhältnisse im Komplex.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die analytischen Daten, Ausbeuten und Schmelzpunkte der neu dargestellten Komplexe sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Cyclopentadienyl-perfluoroalkyl-phosphin-kobalt-jodid-Komplexe 1-2, 2-2, 3-1, 3-2, 3-4 und 3-5

Variante A: 1 bis 2 mmol $C_5H_5Co(R_f)(CO)I$ ($R_f = CF_3$ 1-0, C_2F_5 2-0, $n-C_3F_7$ 3-0) werden in 5 ml Benzol gelöst. Eine äquimolare Menge des entsprechenden Phosphins wird in 10 ml Benzol gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren zugetropft. Nach 20 Stunden wird auf 5 ml eingengt und chromatographiert.

Variante B: 1 mmol $C_5H_5Co(R_f)(CO)I$ ($R_f = CF_3$ 1-0, C_2F_5 2-0, $n-C_3F_7$ 3-0) wird in 5 ml Aceton gelöst. Die äquimolare Menge des entsprechenden Phosphins in 5 ml Aceton wird bei Raumtemperatur unter Rühren zugetropft. Nach 10 Minuten wird das Aceton abgezogen und der braune Rückstand in 5 ml Benzol gelöst und chromatographiert.

Die Benzollösung wird auf eine Chromatographiesäule aufgetragen ($l = 50$ cm, $\varnothing = 2.5$ cm, Kieselgel in Benzol, Lichtschutz). Mit Benzol wird eine langgestreckte, grünbraune Zone, die nicht umgesetztes Ausgangsmaterial und den Phosphinkomplex enthält, von auf der Säule bleibenden Nebenprodukten abgetrennt. Nach dem Abziehen des Benzols wird der braune Rückstand in 5 ml Benzol/Hexan 1:1 gelöst und an einer Merck-Lobar-Fertigsäule, Größe B, chromatographiert^{4,5,21} (1.0 bis 1.2 bar, Benzol/Hexan 1:1). Die erste, braune Zone enthält den Phosphin-Komplex. Die zweite, dunkelgrüne, meist schwache Zone besteht aus nicht umgesetztem Ausgangsmaterial. Die Phosphin-Komplexe 1-2, 2-2, 3-1, 3-2, 3-4 und 3-5 werden aus Hexan oder aus Toluol/Hexan 1:5 bei $-35^\circ C$ umkristallisiert.

Umsetzung von $(-)_578$ 3-2 mit Triäthylphosphit

195 mg (0.27 mmol) $(-)_3-2$ und 0.12 g (0.72 mmol) Triäthylphos-

phit werden in 100 ml Aceton 15 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein gelber Rückstand. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Aceton/Äther 1:7

Tabelle 4

Analytische Daten, Ausbeuten und Schmelzpunkte der Kobaltphosphin-Komplexe

| | Summenformel (Molgewicht) | Mol.- Gew. | Ber. C,H,N-Analysen Gef. | | | Fp. (Ausb.) |
|-----|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-----------------|
| 1-2 | $C_{27}H_{27}CoF_3INP$ (639.3) | 639 630 ^{a)} | C 50.73 C 49.64 | H 4.26 H 3.89 | N 2.19 N 1.91 | 144°C (70 %) |
| 2-2 | $C_{28}H_{27}CoF_5INP$ (689.3) | 689 704 ^{a)} | C 48.79 C 49.10 | H 3.95 H 4.00 | N 2.03 N 1.70 | 139°C (70 %) |
| 3-1 | $C_{28}H_{25}CoF_7INP$ (725.3) | 725 726 ^{a)} | C 46.37 C 46.47 | H 3.47 H 3.35 | N 1.93 N 1.93 | 161°C (75 %) |
| 3-2 | $C_{29}H_{27}CoF_7INP$ (739.3) | 739 736 ^{b)} | C 47.11 C 47.06 | H 3.68 H 3.47 | N 1.89 N 1.94 | 130°C (60 %) |
| 3-4 | $C_{30}H_{28}CoF_7IP$ (738.4) | 738 735 ^{a)} | C 48.80 C 49.32 | H 3.82 H 3.89 | | 160°C (85 %) |
| 3-5 | $C_{30}H_{34}CoF_7IOP$ (760.4) | 760 760 ^{a)} | C 47.39 C 47.45 | H 4.51 H 4.39 | | 122°C (64 %) |
| 3-6 | $C_{20}H_{35}CoF_7IO_6P_2$ (752.3) | | C 31.93 C 32.44 | H 4.69 H 4.74 | | 97-98°C |

a) Osmometrisch in Benzol. b) Osmometrisch in Chloroform

bei -35°C erhält man gelbe Nadeln von $\{C_5H_5Co(C_3F_7)[P(OC_2H_5)_3]_2\}I$
3-6.

DANK

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

LITERATUR

- 1) H. Brunner und W. Pieronczyk, Bull. Soc. Chim. Belg., im Druck.
- 2) H. Brunner, W. A. Herrmann und J. Wachter, J. Organometal. Chem., 107 (1976) C11.
- 3) H. Brunner und J. Wachter, Chem. Ber., 110 (1977) 721.
- 4) J. Doppelberger, Dissertation, Universität Regensburg, 1976.
- 5) H. Brunner und J. Doppelberger, Chem. Ber., im Druck.
- 6) R. B. King., P. M. Treichel und F. G. A. Stone, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 3593.
- 7) P. M. Treichel und G. P. Werber, Inorg. Chem., 4 (1965) 1098.
- 8) R. B. King., Inorg. Chem., 5 (1966) 82.
- 9) P. M. Treichel und G. P. Werber, J. Organometal. Chem., 7 (1967) 157.
- 10) R. B. King und W. C. Zipperer, Inorg. Chem., 11 (1972) 2119.
- 11) H. Brunner und W. Rambold, J. Organometal. Chem., 60 (1973) 351.
- 12) H. Brunner und W. Rambold, J. Organometal. Chem., 64 (1974) 373.
- 13) H. Brunner und W. Rambold, Z. Naturforsch., 29b (1974) 367.
- 14) R. J. Burns, P. B. Bulkowski, S. C. V. Stevens und M. C. Baird, J. C. S. Dalt., 1974, 415.
- 15) S. A. Gardner und M. D. Rausch, Inorg. Chem., 13 (1974) 997.
- 16) R. B. King und K. C. Nainan, Inorg. Chem., 14 (1975) 271.
- 17) L. J. Epley und L. W. Houk, J. Organometal. Chem., 87 (1975) 317.
- 18) P. Dreischl, Zulassungsarbeit, Universität Regensburg, 1976.
- 19) J. D. Morrison und W. F. Masler, J. Org. Chem., 39 (1974) 270.
- 20) C. A. Tolman, Chem. Rev., 77 (1977) 313.
- 21) H. Brunner und J. Doppelberger, Bull. Soc. Chim. Belg., 84 (1975) 923.