

Journal of Organometallic Chemistry, 222 (1981) 353–360
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

UNTERSUCHUNG DER DIASTEREOMERENUMWANDLUNG AN η^3 -ALLYLPALLADIUMPHOSPHINKOMPLEXEN MITTELS ^2D - ^1H -NMR-SPEKTROSKOPIE

A. ZSCHUNKE, I. NEHLS und H. MEYER

Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR-401 Halle, Weinbergweg 16 (D.D.R.)

(Eingegangen den 22. Juni 1981)

Summary

The diastereomers of the complexes η^3 -allyl-*cis*- and -*trans*-2,3-diphenyl-1,3-oxaphosphorin-palladium chloride formed from chiral phosphines can be detected in the NMR spectra (^1H , ^{31}P) below 300 K). The cross-peaks of the ^2D - ^1H -NOE-NMR spectra display a transformation of diastereomers through conversion into the σ -allyl form together with rotation both around the C—Pd-axis and the C—C-axis of the σ -allyl group.

Zusammenfassung

Die mit chiralen Phosphinen gebildeten diastereomeren Formen der Komplexe η^3 -Allyl-*cis*- und *trans*-2,3-diphenyl-1,3-oxaphosphorin-palladiumchlorid können in den NMR-Spektren (^1H , ^{31}P) unterhalb 300 K nachgewiesen werden. Aus den cross-peaks der ^2D - ^1H -NOE-NMR-Spektren wird gefolgert, dass der Übergang der Diastereomere über eine Umwandlung in die σ -Allylform mit Rotation sowohl um die C—Pd-Achse wie um die C—C-Achse der σ -Allylgruppe verläuft.

In den η^3 -Allylpalladiumkomplexen ist die Ebene des η^3 -Allyl-restes gegenüber der Ebene aus Palladium und den restlichen Liganden um ca. 120° abgewinkelt [1–6]. Wenn die beiden Liganden X und Y im Komplex η^3 -Allyl-PdXY (X = Anionen-Ligand, Y = Neutral-Ligand) voneinander verschieden sind, so sind diese Komplexe chiral [7–9]. Allerdings sind die η^3 -Allylpalladiumkomplexe in Lösung ausserordentlich flexibel, so dass die Chiralität schon bei relativ niedriger Temperatur durch schnelle Bewegungsprozesse verloren gehen kann.

Bis- η^3 -allylpalladiumchlorid bildet mit 2 Mol eines Monophosphins monomeres η^3 -Allyl-phosphin-palladiumchlorid [4,10]. Setzt man chirale Phosphine ein, so treten diastereomere Komplexe auf.

TABELLE 1

 ^1H CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER KOMPLEXE δ (ppm)

(Bezifferung nach Schema 1, a = axial, e = äquatorial, $\Delta\delta$ 0.05 ppm, K_2 = Bis- η^3 -allylpalladiumchlorid, vergl. [13], Temp.: 288 K, Konz.: 0.1 M, Lösungsm.: CDCl_3 .)

Komplex	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(2')	H(4a')	H(5a')	H(6a')	H(6e')
K_2	4.10	3.03	3.03	4.10	5.45					
KPIc A	4.69	3.58	2.37	2.68	5.38	6.04	3.22	2.17	3.96	4.28
KPIc B	4.66	3.58	2.47	2.77	5.34	5.83	3.22	2.17	3.96	4.28
KPIt A	4.67	3.54	2.08	2.25	5.10	5.24			3.76	4.31
KPIt B	4.73	3.61	1.98		5.23	5.32			3.82	4.39

isomeren, die aus dem Phosphin PIc gebildet werden, verhalten sich jeweils zwei zueinander enantiomer (*R-RR* und *S-SS*, sowie *R-SS* und *S-RR*).

Mittels NMR-Spektroskopie in optisch inaktivem Medium lassen sich folglich vom Komplex KPIc nur die Diastereomere A (bestehend aus *R-RR* und *S-SS*) und B (bestehend aus *R-SS* und *S-RR*) unterscheiden. Analog liegt der Komplex KPIt ebenfalls in zwei diastereomeren Formen vor (A = *R-RS* und *S-SR*, B = *R-SR* und *S-RS*). Die diastereomeren Formen A und B lassen sich jedoch bei Raumtemperatur in Keinem Fall isolieren. Sie sind nur in den NMR-Spektren bei tiefer Temperatur nachweisbar.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden etwas unterhalb Raumtemperatur aufgenommen, da bei Raumtemperatur schon Linienverbreiterung auftritt.

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen von Bis- η^3 -allylpalladiumchlorid (K_2) mit KPIc und KPIt zeigt, dass die Signale der CH_2 -Protonen in *cis*-Stellung zum Chlor nach tiefer Feldstärke verschoben sind. Ausserdem liegt das Signal des *anti*-Protons [10] gegenüber dem des *syn*-Protons stets bei höherer Feldstärke.

Die in den Tabellen 1 und 2 getroffene Zuordnung der Diastereomere beruht auf der Abschätzung der diamagnetischen Anisotropie der Phenylreste in den mit Dreidingmodellen konstruierten wahrscheinlich bevorzugten Konformationen. Wegen der geringen Unterschiede der chemischen Verschiebungen ist diese Zuordnung sehr unsicher. In beiden Komplexen (KPIc und KPIt) ist das Diastereomerenverhältnis 1/1.

Der *trans*-Einfluss [14] des koordinierten Phosphins äussert sich in Hochfeldverschiebungen von H(3) und H(4) und Tieffeldverschiebungen von H(1) und

TABELLE 2

 ^1H -KOPPLUNGSKONSTANTEN DER KOMPLEXE $J(\text{Hz})$:

(Bezifferung nach Schema 1, a = axial, e = äquatorial, $\Delta J \pm 0.4$ Hz, K_2 = Bis- η^3 -allylpalladiumchlorid, Temp.: 288 K, Konz.: 0.1 M, Lösungsm.: CDCl_3 .)

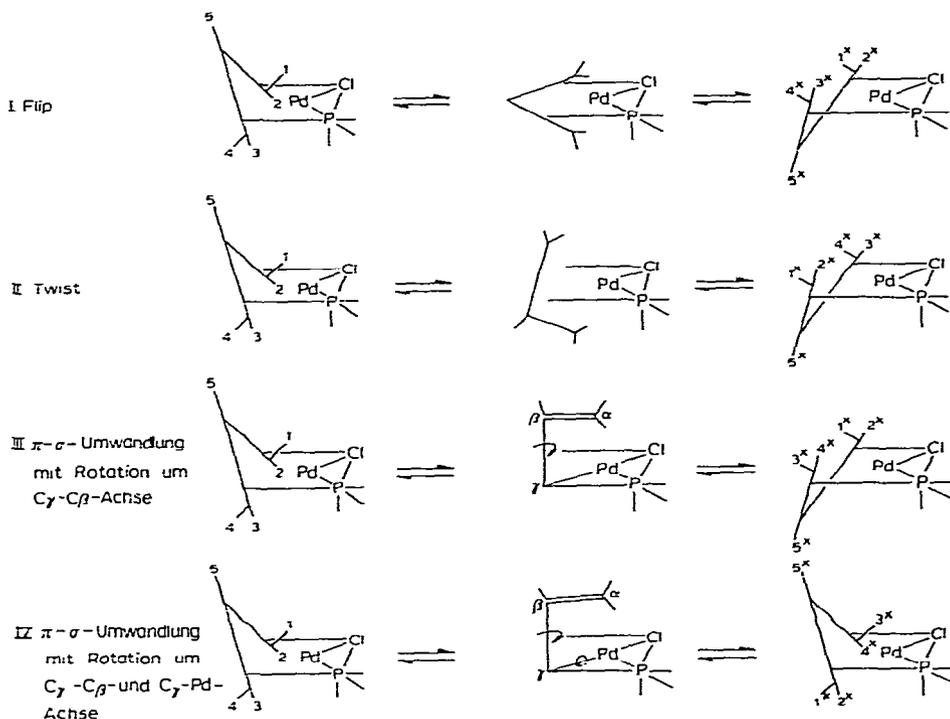
Komplex	1-5	1-P	2-5	2-P	3-5	4-5	2'-P	6a'-6e'	6a'-5a'
K_2	6.7		12.1		12.1	6.7			
KPIc A	7.2	7.2	14.0	9.7	12.3	6.5	10.1	11.5	11.6
KPIc B	7.2	7.2	14.0	9.7	11.4	6.2	9.7	11.6	11.5
KPIt A	5.8	5.8	11.0	11.0	12.9	6.6	3.6	11.8	13.1
KPIt B	5.7	5.7	11.0	11.0	12.6		4.1	11.8	13.1

H(2), d.h. in Verschiebungen in Richtung einer σ -Allylform gegenüber Bis- η^3 -allylpalladiumchlorid [15]. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe KPIc und KPIt zeigen bei Raumtemperatur jeweils zwei Signale, die den Diastereomeren zuzuordnen sind. Oberhalb 330 K weisen beide Komplexe nur noch ein Signal auf (KPIc 11.8 ppm, KPIt 12.6 ppm).

Die Verschmelzung der ^{31}P -Signale weist eine gegenseitige Umwandlung diastereomerer Formen, d.h. eine Stereomerisierung [16,17] aus. Diese Stereomerisierung ist auf den Verlust der planaren Chiralität des Palladium-Ligandengerüsts zurückzuführen.

Ein Ligandenaustausch kann in diesem Temperaturbereich ausgeschlossen werden, da im ^{13}C -NMR-Spektrum die Kopplungen mit dem Phosphor nicht verloren gehen. Ein Chloridaustausch ist ebenfalls nicht zu erwarten [5]. Unter der Voraussetzung eines intramolekularen Prozesses kommen für die Stereomerisierung vier Mechanismen in Frage [4].

SCHEMA 2



Für den Flip-Mechanismus [18] gibt es unseres Wissens noch kein Beispiel. Der Twist-Mechanismus [19,20] ist für eine Reihe von η^3 -Allylkomplexen nachgewiesen.

Die π - σ -Umwandlung ist häufig dann bevorzugt, wenn eine Base den σ -gebunden Übergangszustand stabilisiert [21–24].

Allerdings ist bei Ligandüberschuss oftmals der Ligandenaustausch schneller [7,25,10]. Aus der Verschmelzung der ^{31}P -Signale können keine Rückschlüsse auf die alternativen Mechanismen gezogen werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 erscheinen bei 288 K sowohl vom Komplex

KPIc, wie auch vom Komplex KPIt entsprechend den beiden Diastereomeren alle Signale doppelt. Die grösste Verschiebungsdifferenz beträgt 42 Hz (H(2') in KPIc). Bei Raumtemperatur beginnen diese Signale zu verschmelzen und bei ca. 340 K (in CD_2Cl_2 bei 310 K) erscheint für jedes Proton eines Komplexes nur noch ein Signal. Bei weiterer Temperaturerhöhung bleiben die Signale des Phosphins und des Signal von H(5) schmal, die Signale der Protonen 1, 2, 3 und 4 werden zunehmend breiter. Bei ca. 370 K sind sie fast verschwunden. Eine Koaleszenz konnte nicht beobachtet werden, da sich die Komplexe ab 380 K zersetzen.

Zur Erklärung muss man den Positionswechsel der Protonen bei den einzelnen Mechanismen beachten (siehe Schema 2). Im $^2\text{D}^{-1}\text{H}$ -NOE-NMR-Spektrum [26] treten cross-peaks zwischen denjenigen Protonensignalen auf, deren Pro-

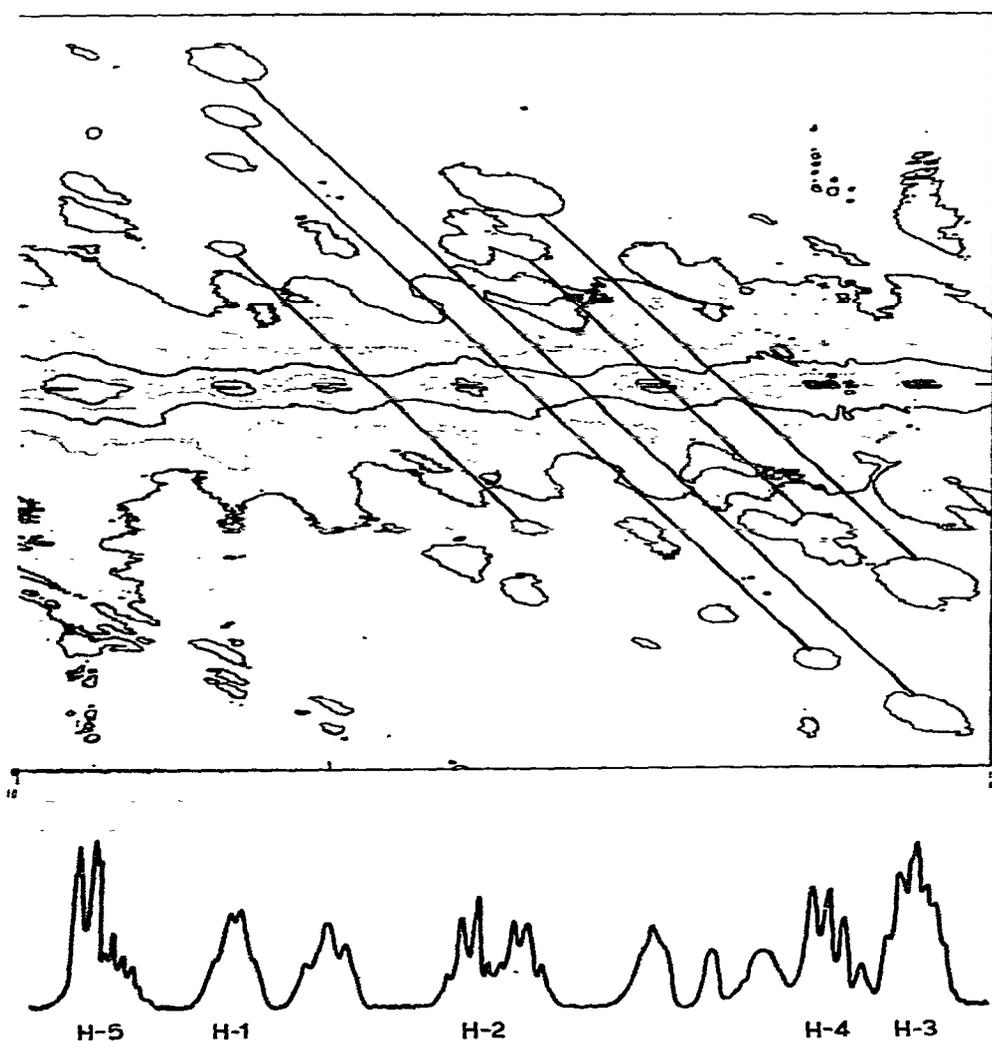


Fig. 1. KPItrans-Contour-plot $^2\text{D}^{-1}\text{H}$ -NOE-NMR-Spektrum Lösungen.: CDCl_3 , Temp.: 296 K, Kontaktzeit: 0.1 s x-Achse: f_2 , 1092.69 bis 339.44 Hz y-Achse: f_1 , +311.99 bis -311.99 Hz.

tonen im Positionswechsel stehen. Dabei dürfen diese Signale noch nicht verschmolzen sein. Allerdings treten auch cross-peaks auf, wenn zwischen den betreffenden Protonen der NOE wirkt.

Um den Positionswechsel zu beobachten, muss die Kontaktzeit im ^2D -Experiment so kurz gewählt werden, dass diese klein gegenüber den zum Aufbau des NOE notwendigen Relaxationszeiten T_1 ist. Figur 1 zeigt das ^2D - ^1H -NMR-Spektrum von KPIt in der Höhenliniendarstellung bei 295 K. Die Kontaktzeit beträgt 0.1 s. Neben den durch Positionswechsel bedingten cross-peaks treten auch solche auf, die auf den NOE zurückzuführen sind (z.B. $\text{H}(5) \leftrightarrow \text{H}(4)$). Eine Verringerung der Kontaktzeit auf 0.02 s verkleinert alle cross-peaks gleichermaßen. Offensichtlich sind die Geschwindigkeiten der Relaxations- und Posi-

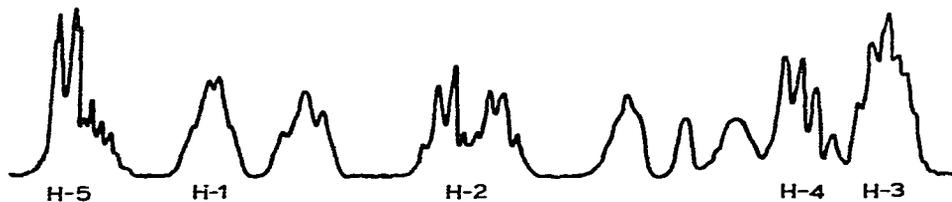
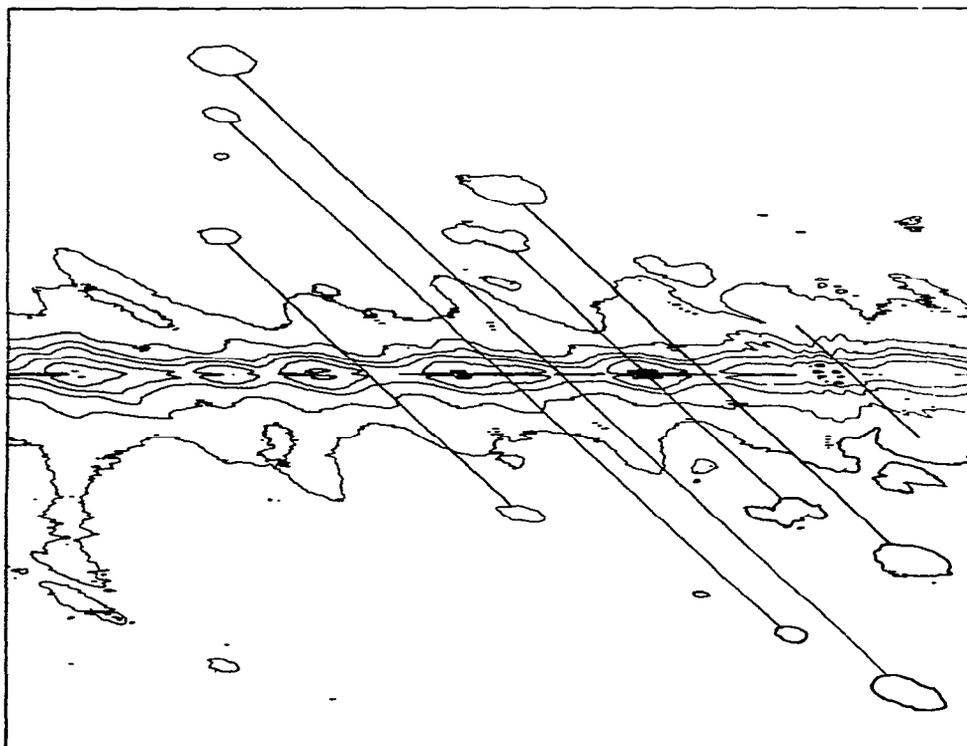


Fig. 2. KPItrans-Contour-plot 2D - ^1H -NOE-NMR-Spektrum Lösungsm.: CDCl_3 , Temp.: 310 K, Kontaktzeit: 0.1 s x-Achse: f_2 , 1092.62 bis 344.35 Hz y-Achse: f_1 , +311.99 bis -311.99 Hz.

tionswechselprozesse von gleicher Grössenordnung. Figur 2 zeigt das ^2D - ^1H -NMR-Spektrum von KPIt bei 310 K und gleicher Kontaktzeit von 0.1 s. Hierbei führt die durch Temperaturerhöhung bedingte Verlängerung der Relaxationszeiten dazu, dass die NOE-cross-peaks weitgehend eliminiert werden. Zwischen folgenden Protonensignalen treten durch Positionswechsel bedingte cross-peaks auf: 1-2, 1-3, 1-4, 2-3, 2-4, 3-4.

Die cross-peaks der dicht benachbarten Signale des zweiten Diastereomers sind nicht zu erkennen. Die im ^2D -NMR-Spektrum beobachteten cross-peaks zwischen den Protonen 1, 2, 3 und 4 können nur mit einer π - σ -Umwandlung mit Rotation, sowohl um die C_β - C_γ -Achse, als auch um die C_γ -Pd-Achse erklärt werden (siehe Schema 2).

Die Mechanismen I und III führen zu weniger cross-peaks, die auch alle vorhanden sind oder nicht erkennbar sind. Folglich kann man diese Mechanismen nicht ausschliessen. Eine Kombination der Mechanismen II und III ist gleichfalls möglich.

Experimentelles

Die ^1H -NMR- und die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer BRUKER WP-200 aufgenommen. Für die ^2D - ^1H -NMR-Spektren wurde das Programm 2DNOE [27] verwendet. Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe eines Kofler-Heiztischmikroskops bestimmt.

Herstellung des η^3 -Allyl-cis-2,3-diphenyl-1,3-oxaphosphorinapalladiumchlorids

Zu einer Lösung aus 0.36 g Bis- η^3 -allylpalladiumchlorid in 5 ml warmem Benzol werden 0.51 g des *cis*-1,3-Diphenyl-2,3-oxaphosphorin gegeben. Die Lösung wird auf 50°C erhitzt und eine Stunde bei konstanter Temperatur stehengelassen. Dann kühlt man die Reaktionsmischung auf ca. -10°C . Die isolierten hellgelbe Kristalle werden aus Alkohol umkristallisiert (0.46 g).

Die Herstellung des $^3\eta$ -Allyl-*trans*-2,3-diphenyl-1,3-oxaphosphorinapalladiumchlorids verläuft analog obiger Vorschrift. Es werden hellgraue Kristalle isoliert.

Verbindung KPIc: Fp. 117 – 119°C . Analysendaten. Gef.: C, 50.9; H, 5.12. $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{ClOPPd}$ ber.: C, 52.0; H, 5.02%. KPIt: Fp. 188 – 190°C . Gef.: C, 52.6; H, 5.18%.

Literatur

- 1 R. Mason und D.R. Russel, *Chem. Commun.*, (1966) 26.
- 2 W.E. Oberhansli und L.F. Dahl, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 43.
- 3 A.E. Smith, *Acta Crystallogr.*, 18 (1965) 331.
- 4 F.R. Harley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Appl. Scienc., London, 1973.
- 5 K. Vrieze, C. MacLean, P. Cossee und C.W. Hilbers, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 85 (1966) 1077.
- 6 P.W.N.M. Van Leeuwen und A.P. Praat, *J. Organometal. Chem.* 21 (1970) 501.
- 7 A. Musco und P.F. Swinton, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 333; *Gaz. Chim. Ital.*, 104 (1974) 287.
- 8 I.D. Rae, B.E. Reichert und B.O. West, *J. Organometal. Chem.*, 81 (1974) 227.
- 9 P.W. Van Leeuwen und A.P. Praat, *Chem. Commun.*, (1970) 365.
- 10 K. Vrieze, A.P. Praat und P. Cossee, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1966) 533.
- 11 A. Zschunke, H. Meyer, E. Leissring, H. Oehme und K. Issleib, *Phosph. and Sulfur*, 5 (1978) 81.
- 12 R.S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 413.

- 13 B.E. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 2390.
- 14 T.G. Appleton, C.M. Clark und C.E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, 10 (1973) 335.
- 15 B.E. Mann, R. Pietropaolo and B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1973) 2370.
- 16 H. Kessler und D. Leibfritz, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2143.
- 17 A. Zschunke, *Wiss. Z. TH Leuna-Merseburg*, 22 (1980) 246.
- 18 A.J. Deeming und I.P. Rothwell, *Inorg. Chim. Acta*, 31 (1978) 271.
- 19 E.L. Muetterties und L.J. Guggenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1748.
- 20 J.W. Faller und M.A. Adams, *J. Organometal. Chem.*, 170 (1979) 71.
- 21 H.C. Clark und C.R. Jablonski, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1518.
- 22 G. Parker und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 2819.
- 23 J. Powell und W.L. Chan, *J. Org. Chem.*, 35 (1972) 203.
- 24 E.G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel und G. Wilke, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 183.
- 25 M. Oslinger und J. Powell, *Canad. J. Chem.*, 51 (1973) 274.
- 26 I. Jeener, B.H. Meier, P. Bachman und R.R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, 71 (1979) 4546.
- 27 FT NMR2D-Programm Version Nr. 801010, G. Ballmann 12.11.1980, BRUKER-Manual für Aspect 2000.