

## ORGANOMETALLISCHE KOMPLEXVERBINDUNGEN

### VIII \*. EINFLUSS VON ACHIRALEN SUBSTITUENTEN AUF DIE OPTISCHE INDUKTION BEI DER METALLINDUZIERTEN SYNTHESE VON 3-METHYL-*E*-4-HEXEN-2-ON

T. BARTIK \*\* und I. GERDES

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 20. Februar 1985)

#### Summary

Bis( $\mu$ -methyl-1,3-dimethyl- $\eta^3$ -allylnickel) which has been modified by P ligands with a chiral substituent reacts with carbon monoxide under the formation of optically active 3-methyl-*E*-4-hexen-2-on. The investigated P ligands ( $\text{PR}^*\text{R}_2$ ) have one chiral substituent ( $\text{R}^* = 1R,3R,4S(-)$ -menthyl) and the other substituents have been varied by taking the same alkyl or alkoxy groups ( $\text{R} = \text{Me, Et, i-Pr, OMe, OEt, O-i-Pr}$ ). It has been found that the extent and the direction of optical induction depends on the concentration of the P-ligand and the kind of the achiral substituents at phosphorus.

#### Zusammenfassung

Bis( $\mu$ -methyl-1,3-dimethyl- $\eta^3$ -allyl-nickel), modifiziert durch P-Liganden mit chiralem Substituenten, reagiert mit Kohlenmonoxid unter Bildung von optisch aktivem 3-Methyl-*E*-4-hexen-2-on. Die untersuchten P-Liganden ( $\text{PR}^*\text{R}_2$ ) besitzen einen chiralen Substituenten ( $\text{R}^* = 1R,3R,4S(-)$ -Menthyl), die beiden anderen wurden durch jeweils gleiche Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen ( $\text{R} = \text{Me, Et, i-Pr, OMe, OEt, O-i-Pr}$ ) variiert. Es wurde festgestellt, dass Ausmass und Richtung der optischen Induktion abhängig von der P-Ligandkonzentration und der Art der achiralen Reste am Phosphor sind.

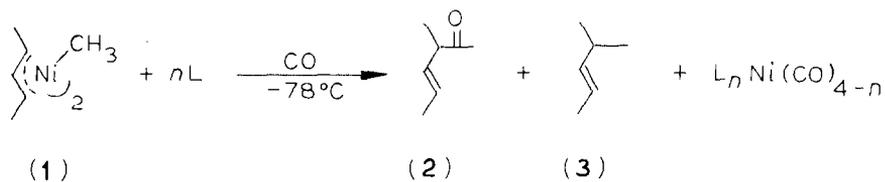
---

\* Teil VII siehe H. Schenkluhn et al., *Trans. Met. Chem.*, 6 (1981) 287.

\*\* Forschungsgruppe für Petrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Veszprém, Schönherz Z. u. 8., H-8200 (Ungarn).

## Einleitung

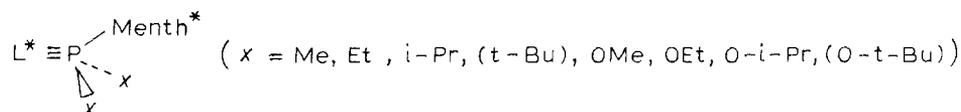
Das aus Bis( $\mu$ -methyl-*syn, syn*-1,3-dimethyl- $\eta^3$ -allyl-nickel) (1) [1] und P-Liganden gebildete Assoziat reagiert mit Kohlenmonoxid zu folgendem Produktspektrum [2]:



Ligandfrei erhält man 2 zu 3 in einem Verhältnis von 2/3. Dagegen bewirkt der Zusatz von P-Liganden eine verstärkte Bildung von 2, die ab dem Stöchiometrie-punkt ( $[\text{L}]_0/[\text{Ni}]_0 = 1$ ) in den meisten Fällen quantitativ zum Keton führt [2].

Werden chirale Liganden eingesetzt, so findet eine asymmetrische Induktion statt, und man erhält als einziges optisch aktives, destillierbares Produkt 3-Methyl-*E*-4-hexen-2-on.

Die eingesetzten P-Liganden wurden so gewählt, dass ein chiraler Rest am Phosphor (1*R,3R,4S*-(-)-Menthyl  $\equiv$  Menth\*) konstant gehalten wurde und die beiden anderen Substituenten jeweils gleiche achirale Alkyl- bzw. Alkoxygruppen waren:



Der optisch aktive Ligand mit zwei *t*-Butyl-Gruppen zeigte keinerlei Assoziation an den Nickelkomplex. Der entsprechende Ligand mit *O-t*-Bu-Gruppen konnte bisher nicht synthetisiert werden.

Als Untersuchungsmethode diente die "diskontinuierliche Inverse Titration" [3]. Hierbei wird eine beobachtete, experimentelle Grösse, z.B. der Enantiomerenüberschuss, gegen den Logarithmus der schrittweise über drei Zehnerpotenzen variierten, eingewogenen relativen Ligandkonzentration aufgetragen.

## Resultate und Diskussion

Diese Auftragungsweise veranschaulicht die Abhängigkeit des Ausmasses und der Richtung der optischen Induktion von der Ligandmenge (s. Fig. 1). Ausserdem wird deutlich, dass beide Grössen wesentlich von den beiden achiralen Substituenten am Phosphor abhängen. In Tabelle 1 sind die Extremwerte (I) bei relativ niedriger und (II) bei relativ hoher Ligandkonzentration für die untersuchten Liganden aufgeführt.

Innerhalb der durchgeführten Alkylvariation führt das Diethylmenthylphosphan sowohl bei I wie auch II zum höchsten Enantiomerenüberschuss (jeweils  $\sim 33\%$  e.e), hingegen erzielt in der Alkoxyreihe das Dimethoximenthylphosphan (bei I  $\sim 12\%$  e.e. und bei II  $\sim 56\%$  e.e.) die höchsten optischen Induktionen (Wechsel der höchsten Extremwerte von der Ethyl- zur Methylgruppe bei Alkyl- (R) bzw. Alkoxy-Resten (OR)).

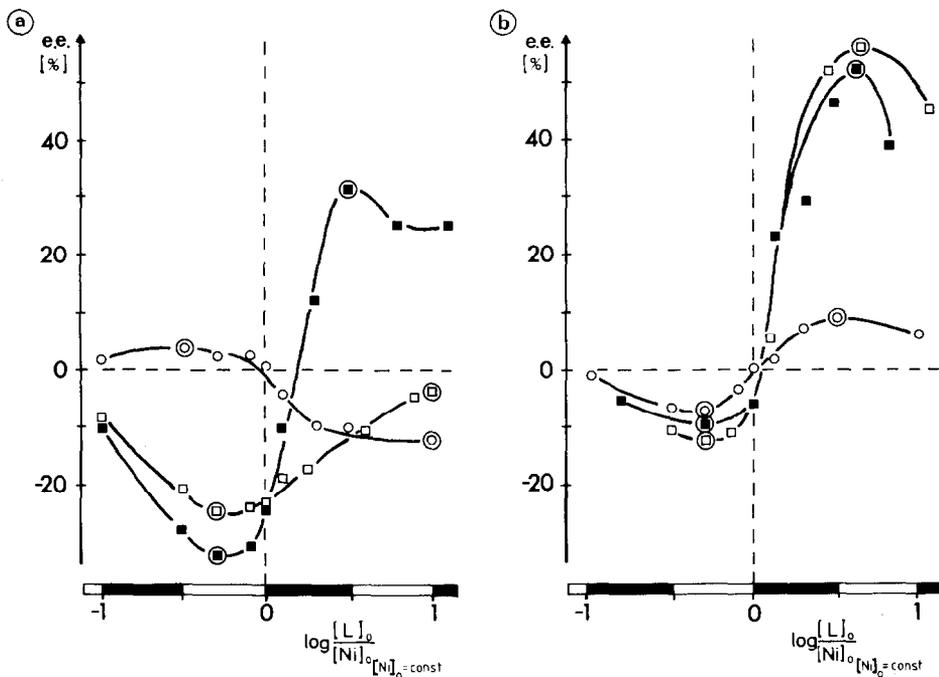


Fig. 1. Abhängigkeit des Enantiomerenüberschusses von der relativen Ligandkonzentration und der Art der achiralen Reste am Phosphor (die Extremwerte wurden eingekreist): (a), □ Dimethylmethylphosphan; ■ Diethylmethylphosphan; ○ Diisopropylmethylphosphan. (b), □ Dimethoxymethylphosphan; ■ Diethoxymethylphosphan; ○ Diisopropoxymethylphosphan.

Trägt man die für die jeweiligen Phosphane maximal erzielten Enantiomerenüberschüsse gegen den  $\Delta^{\text{FT}}\chi_i$ -Parameter [4] der entsprechenden Substituenten R bzw. OR auf (s. Fig. 2), so lässt sich – abgesehen von den Extremwerten (I) der Dialkoxiphosphane – in allen anderen Fällen keine lineare Abhängigkeit des Enantiomerenüberschusses von den  $\Delta^{\text{FT}}\chi_i$ -Parametern feststellen. Man findet vielmehr eine alternierende Abweichung in den Extremwerten beim Wechsel von Me nach Et bzw. i-Pr von einer Linearen-Freien-Energie-Beziehung, wie sie sich z.B. aus der Zahl der

TABELLE 1  
DIE ABHÄNGIGKEIT DES MAXIMAL ERZIELTEN ENANTIOMERENÜBERSCHUSSES VON DER RELATIVEN LIGANDKONZENTRATION UND LIGANDART

P(-)-MenthX <sub>2</sub> X =	$\Delta^{\text{FT}}\chi_i$ (cm <sup>-1</sup> )	I			II		
		log([L] <sub>0</sub> /[Ni] <sub>0</sub> )	e.e. (%)	$\alpha_D^{20}$ (°)	log([L] <sub>0</sub> /[Ni] <sub>0</sub> )	e.e. (%)	$\alpha_D^{20}$ (°)
Me	1.57	-0.3	24	-69	1.0	2	-6
Et	2.32	-0.3	33	-92	0.5	32	+91
i-Pr	3.27	-0.5	4	+11	1.0	12	-34
OMe	-3.62	-0.3	12	-35	0.6	56	+158
OEt	-2.78	-0.3	10	-28	0.6	53	+150
O-i-Pr	-1.93	-0.3	7	-21	0.5	9	+26

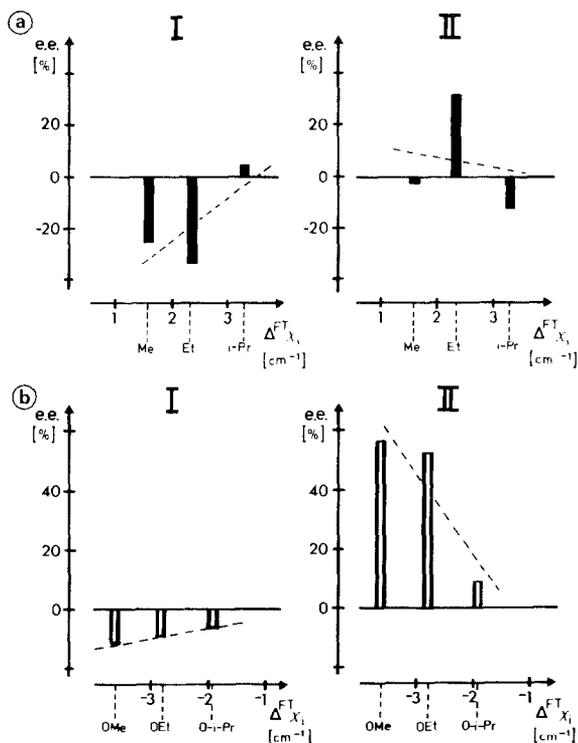


Fig. 2. Abhängigkeit der maximal erzielten Enantiomerenüberschüsse von den  $\Delta^{FT}\chi_I$ -Parametern der eingesetzten achiralen Reste: (a) Alkylserie; (b) Alkoxyserie.

Methylgruppen in  $\alpha$ -Position am Kohlenstoff des Restes R bzw. OR und den entsprechenden  $\Delta^{FT}\chi_I$ -Parametern ergibt (s. Fig. 3).

## Experimentelles

Alle beschriebenen Phosphane wurden nach gängigen Methoden unter Argon als Schutzgas dargestellt.

Das Bis( $\mu$ -methyl-1,3-dimethyl- $\eta^3$ -allyl-nickel) wurde nach Literaturvorschrift [1] synthetisiert.

Die Umsetzung des Nickelkomplexes (in Toluol) mit dem P-Liganden erfolgte bei  $-20^\circ\text{C}$ , die Kohlenmonoxidaufnahme wurde zunächst bei  $-78^\circ\text{C}$  durchgeführt und zur Vervollständigung der Reaktion auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt, dann wurden die flüchtigen Anteile abkondensiert, gaschromatographisch und auf ihren Drehwert hin untersucht (der absolute Drehwert des *S*-(+)-3-Methyl-*E*-4-hexen-2-ons wurde bestimmt zu  $[\alpha]_D^{20} 282 \pm 6^\circ$  [5]).

Die  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektren wurden am Bruker WP 80 FT vermessen, die Drehwertbestimmung erfolgte am Perkin-Elmer 241, die gaschromatographische Untersuchung wurde am Varian 3700, 38m OV1 Glaskapillarsäule, unter folgenden Bedingungen durchgeführt:  $140^\circ\text{C}/70^\circ\text{C}/240^\circ\text{C}/\text{N}_2$  0.5 bar; die erhaltenen

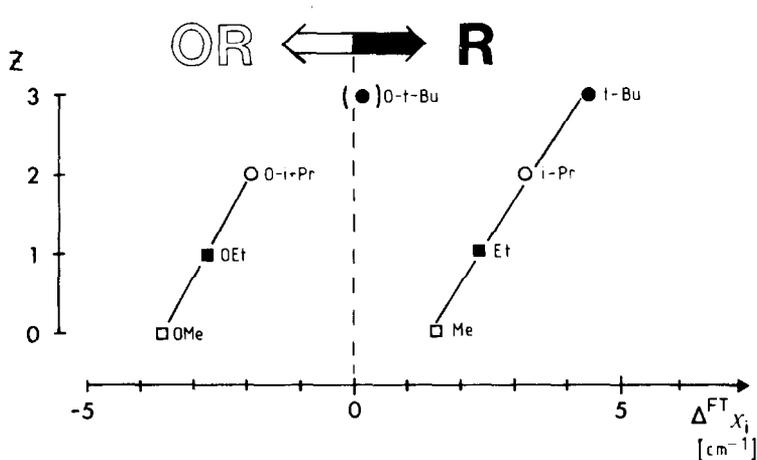


Fig. 3. Lineare Abhängigkeit des  $\Delta^{\text{FT}}\chi_i$ -Parameters von der Anzahl Z der  $\text{CH}_3$ -Gruppen in  $\beta$ -Stellung, wobei ausgehend vom Methylrest die Wasserstoffatome sukzessive durch Methyl-Gruppen ausgetauscht werden.

Flächenprozent wurden mit folgenden Responsefaktoren korrigiert: Toluol: 0.930; 3-Methyl-*E*-4-hexen-2-on: 1.20.

### Dank

T.B. und I.G. danken der Max-Planck-Gesellschaft (München) für die Gewährung von Forschungsstipendien und Herrn Prof. G. Wilke für die Aufnahme in das MPI für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr in die Abteilung von Herrn Prof. P. Heimbach, dem wir für viele fördernde Diskussionen zu besonderem Dank verpflichtet sind. Den Leitern und Mitarbeitern der analytischen Abteilungen des Instituts danken wir für ihre Unterstützung.

### Literatur

- (a) H. Schenkluhn, Dissertation, Universität Bochum (1971); (b) H. Bönemann, B. Bogdanovic, H. Schenkluhn, G. Wilke, C. Krüger und R. Mynott, in Vorbereitung.
- Organometallic Complex Compounds, Teil V R. Berger, H. Schenkluhn und B. Weimann, *Trans. Met. Chem.*, 5 (1981) 272.
- P. Heimbach, J. Kluth und H. Schenkluhn, *Kontakte (Merck)* 1982 (3), (1982) 33.
- T. Bartik, T. Himmler, H.G. Schulte und K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 29.
- H.G. Schulte, Dissertation, Universität Essen GHS.