

Journal of Organometallic Chemistry, 425 (1992) 119–124
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22322

Enantioselektive Katalysen

LXXVIII *. Der optisch aktive Phosphido-verbrückte Eisenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMe}_2)(\text{CO})_2]$ — Synthese, Isomerisierung, Katalysen

Henri Brunner * und Michael Rötzer

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, W-8400 Regensburg (Deutschland)

(Eingegangen den 29. August 1991)

Abstract

The hydrido-phosphido-bridged complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMe}_2)(\text{CO})_2]$ (**3**) is prepared from $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) and dimethylphosphine HPMe_2 in boiling toluene. The reaction proceeds via the intermediate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{HPMe}_2)(\text{CO})_3]$ (**2**). **2** forms a pair of *cis-trans* isomers, whereas **3** consists of three isomers, the *meso*-isomer *cis-3* and the two diastereomers *trans-3a* and *trans-3b*. In hot toluene, **2** gives **1** and **3**. In solution, **3** undergoes a photochemical *cis-trans* isomerization reaction. **3** is an enantioselective catalyst in the photochemical hydrosilylation of acetophenone with diphenylsilane to give 1-phenylethanol in up to 33% ee.

Zusammenfassung

Der Hydrido-Phosphido-verbrückte Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMe}_2)(\text{CO})_2]$ (**3**) wird aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) und Dimethylphosphin HPMe_2 in siedendem Toluol dargestellt. Die Reaktion verläuft über die Zwischenstufe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{HPMe}_2)(\text{CO})_3]$ (**2**). **2** bildet ein *cis-trans*-Isomerenpaar, während **3** aus drei Isomeren besteht, dem *meso*-Isomer *cis-3* und den beiden Diastereomeren *trans-3a* und *trans-3b*. **2** zerfällt beim Erhitzen in Toluol in **1** und **3**. **3** unterliegt in Lösung einer photochemischen *cis-trans*-Isomerisierung. **3** ist ein enantioselektiver Katalysator in der photochemischen Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan, der 1-Phenylethanol in bis zu 33% ee ergibt.

Einleitung

Seit der Darstellung zweikerniger Phosphido-verbrückter Komplexe vom Typ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})]_2$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_2]$ durch Hayter [2] im Jahre 1963 wurde eine Vielzahl neuer Phosphido-verbrückter Übergangsmetallkomplexe synthetisiert. Von besonderem Interesse ist dabei die

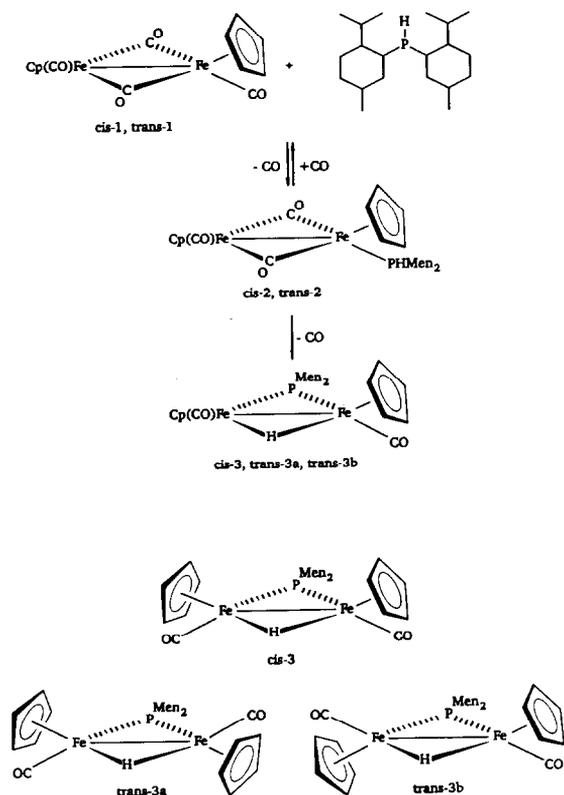
* LXXVII. Mitteilung siehe Lit. 1.

katalytische Aktivität dieser Verbindungen. Brunner und Peter synthetisierten 1990 erstmals Komplexe dieses Typs mit optisch aktiven Resten an den Phosphoratomen der Phosphidobrücken und führten Untersuchungen zur *cis-trans*-Isomerisierung und zur Aktivität der Komplexe in der enantioselektiven Katalyse durch [3,4]. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir den Hydrido-Phosphido-verbrückten Eisenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_2]$ (**3**) mit dem optisch aktiven Dimethylphosphido-Brückenliganden [5]. Zum Aufbau der Brücken verwendeten wir Dimethylphosphin [6], dessen Struktur in Schema 1 wiedergegeben ist.

Wir berichten in dieser Arbeit über die Synthese, die Charakterisierung, die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung sowie die katalytische Aktivität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_2]$ (**3**) in der enantioselektiven photochemischen Hydrosilylierung [5].

Darstellung und Charakterisierung der Komplexe 2 und 3

Schema 1 zeigt die Reaktion der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Edukte zur Zwischenstufe 2 und zum Zielkomplex 3. Der Hydrido-Phosphido-verbrückte Eisenkomplex 3 wird aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) und dem optisch



Schema 1.

aktiven sekundären Phosphin Dimethylphosphin in siedendem Toluol dargestellt. Die Reaktion kann infrarotspektrometrisch anhand der CO-Banden beobachtet werden. Nach einer Reaktionszeit von vier Tagen wird das Reaktionsgemisch an Kieselgel chromatographiert. Mit Laufmittelgemischen aus Petrolether (40–60) und Ether (25/1 bis 5/1) wird zuerst **3**, dann **2**, weiterhin nicht umgesetztes Edukt **1** und schließlich das Cuban $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})]_4$ [7] isoliert. **2** und **3** können aus konzentrierten Lösungen in Ether bei -25°C kristallisiert werden. Aus Lösungen von **3** reichert sich dabei ein Isomer an, das durch zweimalige Umkristallisation unter den gleichen Bedingungen rein erhalten wird.

Komplex **2** wurde als Zwischenstufe auf dem Weg zu **3** erkannt. Bei der infrarotspektrometrischen Beobachtung der Umsetzung des Edukts **1** zum Zielkomplex **3** ist nach kurzer Reaktionszeit eine Bande der Verbindung **2** im Schwingungsbereich verbrückender Carbonylliganden bei 1740 cm^{-1} erkennbar. Ihre Intensität ändert sich auch bei langen Reaktionszeiten kaum. Erhitzt man eine Lösung des chromatographisch gereinigten und kristallisierten Komplexes **2** in Toluol, so zerfällt er in kurzer Zeit in freies Phosphin, das Edukt **1** und den Hydrido-Phosphido-verbrückten Komplex **3**. Spektroskopische Daten weisen **2** die Struktur eines zweifach CO-verbrückten, terminal einfach Dimethylphosphinkoordinierten Zweikernclusters der Formel $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{HPMen}_2)(\text{CO})_3]$ zu. Der erste Schritt zur Darstellung des Hydrido-Phosphido-verbrückten Produkts **3** besteht also in der Substitution eines terminalen Carbonylliganden im Edukt **1** durch Dimethylphosphin. Aus dieser Zwischenstufe ist unter weiterer Carbonyldissoziation der Aufbau der Hydrido- und Phosphido-Brücken möglich.

Das Edukt **1** liegt als *cis-trans*-Isomerengemisch vor. Bei Monosubstitution eines terminalen CO-Liganden zu **2** ist ebenfalls mit dem Auftreten von *cis-trans*-Isomeren zu rechnen. Die Weiterreaktion zu den Hydrido-Phosphido-verbrückten Komplexen **3** ergibt drei Stereoisomere, ein *cis*-Isomer und zwei *trans*-Isomere, wobei letztere beim Einbau achiraler $\mu\text{-PR}_2$ -Brücken als Enantiomerenpaar vorliegen. Mit dem Einsatz von optisch aktivem HPMen_2 bildet der Hydrido-Phosphido-verbrückte Komplex eine *meso*-Form mit *R,S*-Konfiguration an den Eisenatomen (*cis-3*) und ein Diastereomerenpaar (*trans-3a*, *trans-3b*) mit gleichsinnig konfigurierten Eisenatomen in jedem Diastereomer.

Das IR-Spektrum der Verbindung **2** zeigt in Toluol zwei intensive CO-Banden. Bei 1936 cm^{-1} tritt eine Schwingung für den terminal gebundenen Carbonylliganden auf, bei 1740 cm^{-1} erscheint die Schwingung der verbrückenden Carbonylgruppen. Im IR-Spektrum von **3** sind die *cis-trans*-Isomeren nicht unterscheidbar. Die Banden liegen in Toluol bei 1900 , in KBr bei 1925 , 1912 und 1905 cm^{-1} . Die Felddesorptionsmassenspektren von **2** und **3** zeigen die berechneten Molekülpeaks.

Auf leichte Zersetzlichkeit sind die breiten Signale in Kernresonanzspektren der Zwischenstufe **2** zurückzuführen. Charakteristisch sind die $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Resonanzen bei 4.55 und 4.44 ppm (C_6D_6) für das *cis-trans*-Isomerengemisch sowie das Dublett für das Phosphor-gebundene Proton bei 3.56 ppm ($J\ 334\text{ Hz}$).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des isomerenreinen Komplexes **3** zeigt ein Singulett für die Cyclopentadienylringe bei 4.50 ppm . Signale für die Protonen der Menthylgruppen treten bei 3.64 und 2.58 ppm und in den Bereichen von 2.04 bis 1.89 ppm , 1.89 bis 1.58 ppm und 1.22 bis 0.84 ppm auf. Der Hydridowasserstoff erscheint bei hohem Feld als Dublett wegen der Kopplung mit dem Phosphorkern (-17.46 ppm ; $J\ 34\text{ Hz}$).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **2** findet man das Signal bei 26.1 ppm im für terminal koordinierende Phosphine typischen Bereich der chemischen Verschiebung. Der isomerenreine Komplex **3** ruft eine Resonanz im stark tieffeldverschobenen Bereich bei 191.7 ppm hervor.

Cis-trans-Isomerisierung

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMe}_2)(\text{CO})_2]$ (**3**) isomerisiert unter photochemischen Bedingungen. Hierzu wird eine Lösung des isomerenreinen Komplexes **3** in Toluol mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe TQ 150 bestrahlt. Die Isomerenverhältnisse werden aus den Integralen der Hydrido-Dubletts in den ^1H -NMR-Spektren bei -17.46 (J 34 Hz), -17.64 (J 36 Hz) und -18.03 ppm (J 33 Hz) ermittelt. Unter den gewählten Bedingungen stellt sich innerhalb von 15 h das Gleichgewichtsverhältnis der Isomeren von **3** ein. Vom eingesetzten Isomer sind dann noch 61% enthalten, die beiden photochemisch gebildeten Isomere liegen zu 31 und 8% vor. Die Abnahme der Konzentration an eingesetztem Isomer kann nach erster Ordnung linearisiert werden [5].

Das UV-VIS-Spektrum des rein isolierbaren Isomers von **3** zeigt in Benzol drei Absorptionsmaxima bei 520, 358 und 281 nm. Dies erklärt, daß der Hydrido-Phosphido-verbrückte Komplex photochemisch angeregt werden kann.

Cyclovoltammetrische Messungen weisen auf einen irreversiblen Ein-Elektronenübertragungsmechanismus hin ($E_{0/+}^0 = 1.67$ V, gemessen an Platinelektroden gegen SCE; $^n\text{Pr}_4\text{NBF}_4/\text{DMF}$). Das Auftreten vieler Wellen bereits nach wenigen Durchläufen zeigt die Bildung von Folgeprodukten der oxidierten Form in der Doppelschicht der Elektrode an. Gut reproduzierbar sind die Cyclovoltammogramme, wenn die Meßlösung mit einem starken Stickstoffstrom gespült wird.

Präparative Oxidationsexperimente mit AgBF_4 in Aceton belegen die rasche Weiterreaktion der oxidierten Form von Verbindung **3**. Neben einer Vielzahl von durch Folgeprodukte verursachten Peaks findet man im FD-Massenspektrum (Aceton) hauptsächlich den Peak für das einkernige Kation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{HPMe}_2)(\text{CO})_2]^+$. Rekombination zur Zwischenstufe **2** konnte nicht beobachtet werden.

Katalyse

Der Komplex **3** wurde als enantioselektiver Katalysator in die Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan eingesetzt [8]. Unter thermischen Bedingungen verläuft die Katalyse sehr langsam und nicht enantioselektiv. Wrighton und Schroeder beschrieben 1974 die photochemische Hydrosilylierung von Dienen mit Chromhexacarbonyl als Katalysator [9]. In analoger Weise kann mit dem rein isolierbaren Isomer **3** Acetophenon mit Diphenylsilan hydrosilyliert werden. Die Geschwindigkeit der Katalyse und die erreichten Enantiomerenüberschüsse sind stark vom Versuchsaufbau abhängig. Der Komplex **3** erweist sich als reaktiver Katalysator, der bei einem Katalysator/Substratverhältnis von 1/250 bis 1/300 unter den gewählten Bedingungen innerhalb von 4 h das Substrat vollständig umsetzt. Dabei wurden optische Induktionen bis zu 33% ee an (*S*)-1-Phenylethanol erzielt [5]. Die Bildung eines Silylenolethers aus dem zu Acetophenon tautomeren Enol 1-Hydroxystyrol, wie sie unter thermischen Bedingungen häufig auftritt [8,10], wurde nicht beobachtet.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Komplexe und die Durchführung der Katalysen und Isomerisierungsexperimente erfolgten in Stickstoffatmosphäre unter Verwendung absolutierter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel. Die IR-Spektren wurden an einem Beckman IR 4240 Gitterspektrometer, die ^1H -NMR-Spektren (250 MHz) und die ^{31}P -NMR-Spektren (101.257 MHz) an einem Bruker WM 250 Spektrometer, die Massenspektren an einem MAT 112 S Spektrometer und die Drehwerte an einem Perkin-Elmer 241 Polarimeter vermessen.

Dimethylphosphin wurde nach Lit. 6 dargestellt, mit der Änderung, daß nach Reduktion von Chlordimethylphosphin mit LiAlH_4 das Reaktionsgemisch mit Wasser hydrolysiert und in halbkonz. Schwefelsäure gelöst wird. Die Abtrennung von HPMen_2 erfolgt dann durch Extraktion mit Ether. Sofern nicht anders beschrieben, wird (+)-Dimethylphosphin, das aus (+)-Menthol gewonnen werden kann, verwendet.

Darstellung von 2 und 3

1.86 g (6.00 mmol) Dimethylphosphin werden mit 2.03 g (5.72 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) in 70 ml Toluol 4 Tage am Rückfluß gekocht. Dabei ändert sich die Farbe von tiefrot nach braun. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand über Kieselgel 60 in fünf Portionen chromatographiert. Mit Petrolether (40–60)/Ether (25/1 bis 5/1) wird zuerst das rote Isomerengemisch von **3** isoliert, gefolgt von dem grünen Zwischenprodukt **2**, dem nicht umgesetzten Edukt **1** und dem grünen Cuban $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})]_4$.

2: Grüne, vor allem in Lösung relativ instabile Zwischenstufe, deren leichte Zersetzlichkeit zu breiten Signalen in der Kernresonanzspektroskopie führt. Ausbeute 28 mg (6.3%). IR (Toluol): 1936, 1740 cm^{-1} (CO). ^{31}P -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1/6, 85%ige H_3PO_4): δ 26.1 (d, J 338 Hz). Gef.: Mol.-Gew., 636 (FD-MS, Toluol). $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{P}$; ber.: Mol.-Gew., 636.40.

3: Als Isomerengemisch: Nach Abziehen des Lösungsmittels rote, teerige Masse, die teilweise kristallisiert. Ausbeute 1.32 g (38%). Isomerenreines Produkt wird durch zweitägige Kristallisation aus konzentrierten Lösungen in Ether bei -25°C und zweifache Umkristallisation unter gleichen Bedingungen erhalten. Durch Einengen größerer Mengen an Mutterlauge und wiederholte Kristallisation wird weiteres reines Isomer isoliert. Fp. 186–188°C. Optische Drehung: $[\alpha]_D^{25} - 390$ (c 0.1, Toluol). IR (KBr): 1925s, 1912sh, 1905s cm^{-1} (CO). ^1H -NMR (C_6D_6 , i-TMS): δ 4.50 (s, 10H), 3.64 (m, 2H), 2.58 (m, 2H), 2.04–1.89 (m, 2H), 1.89–1.58 (m, 8H), 1.22–0.84 (m, 24H), -17.46 (d, J 34.3 Hz, 1H). $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1/6, 85%ige H_3PO_4): δ 191.7 (s). Analyse von **3**: Gef.: C, 63.36; H, 7.61; Mol.-Gew. 608 (FD-MS, Toluol). $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{Fe}_2\text{O}_2\text{P}$ ber.: C, 63.18; H, 8.11%; Mol.-Gew., 608.39.

Isomerisierungsexperimente

Zu kinetischen Untersuchungen der Isomerisierungsreaktion werden 10 mg ^1H -NMR-reines Isomer **3** in 0.5 ml C_6D_6 gelöst und im evakuierten und abgeschmolzenen ^1H -NMR-Probenrohr mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe TQ 150 (Fa. Heraeus) im Abstand von 14 cm bestrahlt. Die Isomerenverhältnisse werden anhand der Integrationen der Dubletts für die Hydridobrücken ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt.

Photochemische enantioselektive Hydrosilylierung

12.0 mg (17.2 μ mol) isomerenreines **3** werden in einem Schlenkrohr mit 12 mm Innendurchmesser in 0.6 ml (5.14 mmol) Acetophenon und 1.04 ml (5.65 mmol) Diphenylsilan gelöst und 23 h mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe TQ 150 (Fa. Heraeus) im Abstand von 7 cm bestrahlt. Aufarbeitung und Analytik erfolgen nach bekannten Verfahren [8]. Der Enantiomerenüberschuß wird an einer Chirasil-L-Val-Säule bestimmt, bei Verwendung von Katalysatoren, die mit (-)-Dimethylphosphin dargestellt wurden, an einer Chirasil-D-Val-Säule.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Brunner und T. Scheck, Chem. Ber., im Druck.
- 2 R.G. Hayter, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 3120.
- 3 H. Brunner und H. Peter, J. Organomet. Chem., 393 (1990) 401.
- 4 H. Brunner und H. Peter, J. Organomet. Chem., 393 (1990) 411.
- 5 M. Rötzer, Dissertation, Universität Regensburg (1991).
- 6 B. Merkl, Dissertation, Universität Regensburg (1984).
- 7 R.B. King, Inorg. Chem., 5 (1966) 2227.
- 8 H. Brunner und U. Obermann, Chem. Ber., 122 (1989) 499.
- 9 M.S. Wrighton und M.A. Schroeder, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 6235.
- 10 K. Yamamoto, T. Hayashi und M. Kumada, J. Organomet. Chem., 46 (1972) C65.