

Meso- rac-Ph(X)P-(CH₂)₄-P(X)Ph-Liganden in Komplexen des Typs (CO)₄M_{cis}(L-L),

Untersuchung der Stereoisomerie durch ³¹P{¹H}- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie [1]

Meso, rac-Ph(X)P-(CH₂)₄-P(X)Ph Ligands in Complexes of the Type (CO)₄M_{cis}(L-L),
Investigation of Stereoisomerism by ³¹P{¹H} and ¹³C{¹H} NMR Spectroscopy [1]

Klaus Diemert, Wilhelm Kuchen* und Jürgen Kutter

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf,
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

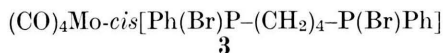
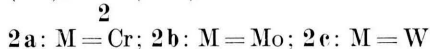
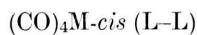
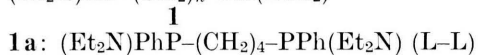
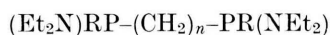
Z. Naturforsch. **37b**, 841–844 (1982); eingegangen am 15. Februar 1982

Carbonyl Complexes, Bifunctional Chiral Phosphanes, Stereoisomerism

By reaction of M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W) with the bifunctional aminophosphane Ph(NEt₂)P-(CH₂)₄-P(NEt₂)Ph (L-L) octahedral complexes (CO)₄M_{cis}(L-L) are obtained. While it is shown by ³¹P{¹H} NMR spectroscopy, that these complexes contain meso- and rac-(L-L) to a different extent, there is evidence from ¹³C{¹H} NMR data obtained for the Mo complex, that the rac-ligand always prevails. As racemisation is observed when the Mo complex reacts with HBr to give (CO)₄Mo-*cis*[Ph(Br)P-(CH₂)₄-P(Br)Ph] an S_N¹-mechanism is suggested for this reaction.

Liganden des allgemeinen Typs **1** entstehen bei der Synthese infolge ihrer beiden chiralen P-Atome meist als Gemisch von meso- und rac-Form. Wie wir fanden, geben sich diese beiden Stereoisomeren im ³¹P{¹H}-Spektrum immer dann durch zwei Singuletts unterschiedlicher Lage zu erkennen, wenn die Kettenlänge des Brückengliedes in **1** $n \leq 3$ ist.

Es zeigte sich nämlich, daß der $\Delta\delta_P$ -Wert beider Resonanzen mit steigender Kettenlänge abnimmt, so daß bei $n > 3$ unter unseren Aufnahmebedingungen nur noch eine einzige Resonanz zu beobachten war [1, 2].



Koordiniert man jedoch z.B. den Liganden **1a** (L-L) an ein Metall(O)-Zentrum, wie dies in den oktaedrischen Komplexen (CO)₄M_{cis}(L-L) **2** der Fall ist, so treten in den ³¹P{¹H}-Spektren dieser Verbindungen wiederum zwei Resonanzen auf, die

man den beiden Stereoisomeren zuordnen kann. Durch die *cis*-Koordination an ein- und dasselbe Zentralatom werden die beiden chiralen P-Atome des Liganden einander offenbar so stark angenähert, daß sich ihre unterschiedliche chemische Umgebung nunmehr wieder durch verschiedene Resonanzen zu erkennen gibt (Tab. I).

Die Verbindungen **2**, blaßgelbe kristalline Substanzen, wurden in glatter Reaktion durch Erwärmen äquimolarer Mengen M(CO)₆ und **1a** in Toluol erhalten. Die *cis*-Koordination von L-L in diesen oktaedrischen Komplexen ergab sich aus den charakteristischen CO-Valenzschwingungen (Tab. I).

Tab. I. Spektroskopische Daten und Molmassen (kryoskopisch in Benzol) von **2**; ($\Delta_K = \delta_{P(\text{Komplex})} - \delta_{P(\text{Ligand})}$).

	δ_P [ppm] 10% in CH ₂ Cl ₂ (Intensität)	Δ_K	ν_{CO} [1/cm] (Pentan)	Mol- masse ± 3 %
Cr 2a	116,7 (3) 114,9 (97)	71,7 69,9	2009 m, 1934 m 1902 m, 1896 vs	576
Mo 2b	96,1 (31) 94,9 (69)	51,1 49,9	2019 m, 1936 m 1909 vs, 1900 vs	623
W 2c	78,6 (4) 77,0 (96) $J_{W-P} = 250 \text{ Hz}$	33,6 32,0	2019 m, 1936 1905 vs, 1900 vs	719

Wie aus Tab. I weiterhin hervorgeht, weisen die beiden Singuletts im ³¹P{¹H}-Spektrum von **2** eine

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Kuchen.
0340-5087/82/0700-0841/\$ 01.00/0

unterschiedliche relative Intensität auf. Darüber hinaus sind sie gegenüber der Resonanz des freien Liganden **1a** ($\delta_P = 45,0$ ppm) [2] in Abhängigkeit vom Metall unterschiedlich stark tieffeldverschoben ($\Delta_K = \text{Werte}$) und wurden von uns den Komplexen mit meso- bzw. rac-Ligand zugeordnet (kurz: meso- bzw. rac-Komplex); sie liegen demnach in den von uns erhaltenen Produkten in unterschiedlicher Menge vor.

Im Mo-Komplex **2b** zeigen die beiden Resonanzen im Gegensatz zu **2a** und **2c** ein Intensitätsverhältnis von 1:2. Dieses günstige Konzentrationsverhältnis von meso- und rac-Komplex in **2b** ermöglichte es uns, über das ¹³C{¹H}-Spektrum die beobachteten Resonanzen jeweils einer der beiden stereoisomeren Formen zuzuordnen.

Hierbei gingen wir von folgender Überlegung aus: Gemäß Abb. 1 sind in beiden Formen axiale und äquatoriale CO nicht identisch. Sie müßten sich daher in ihren ¹³C-Resonanzen unterscheiden. Die Resonanzen der äquatorialen CO sind in diesem Fall erfahrungsgemäß tieffeldverschoben [3, 4] und bilden jeweils ein AXX'-System. In der meso- und rac-Form sollten die chemischen Verschiebungen dieser CO nahezu identisch sein.

Tab. II. ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **2b** (20% in CCl₂D₂, TMS als Standard).

δ_C [ppm]		Zuordnung	J_{P-C} [Hz]
meso	rac		
15,2	14,7	N-CH ₂ -CH ₃	
23,2	24,5	P-CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ -P	5
29,0	32,6	P-CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ -P	10
43,5	43,0	N-CH ₂ -CH ₃	4
ca. 129,0		P-C(C ₅ H ₅)	
144,0	145,3	P-C(C ₅ H ₅)	
209,5	210,1	CO _{axial}	9
210,6			
ca. 216,0		CO _{äquatorial}	

Die axialen CO hingegen werden durch meso- bzw. rac-Ligand unterschiedlich stark beeinflusst. Im meso-Komplex sind sie aufgrund der unterschiedlichen Anordnung der Phenylgruppen *nicht* äquivalent, so daß hier für sie zwei Resonanzen, durch die ¹³C-{³¹P}-Kopplung zu Triplets (AX₂-Systeme) aufgespalten, resultieren müßten. Im rac-Komplex hingegen sind sie äquivalent, so daß in diesem Falle für sie nur ein Triplett zu erwarten ist.

Diesen Erwartungen entspricht das ¹³C{¹H}-Spektrum von **2b**, das in Tab. II und Abb. 2 wiedergegeben ist. Es zeigt darüber hinaus eine Verdopplung

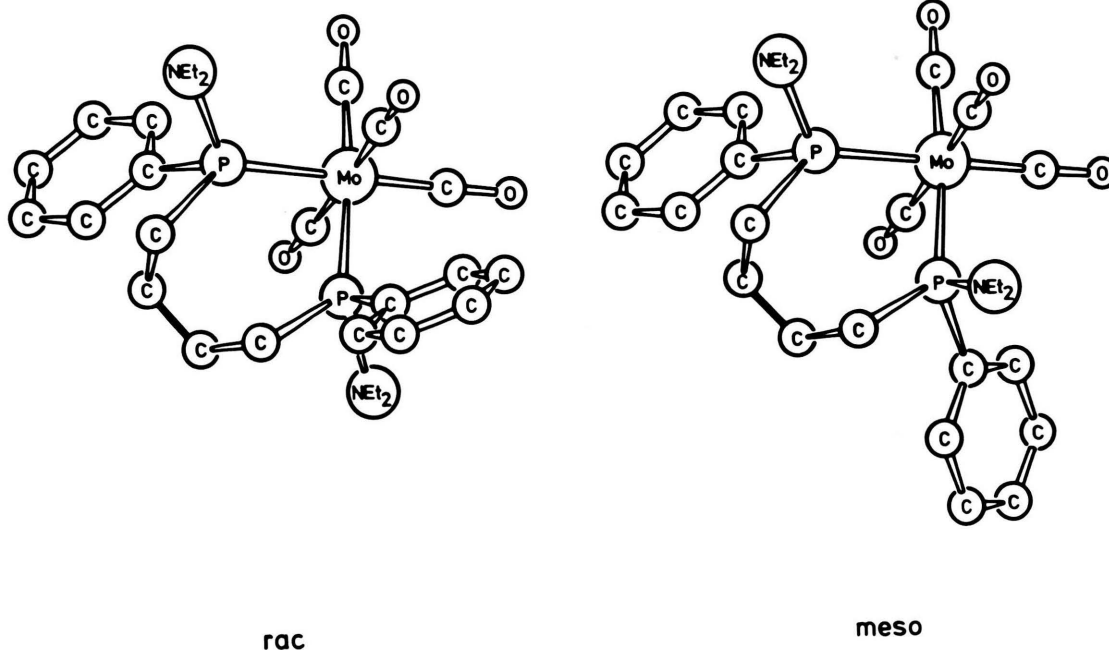
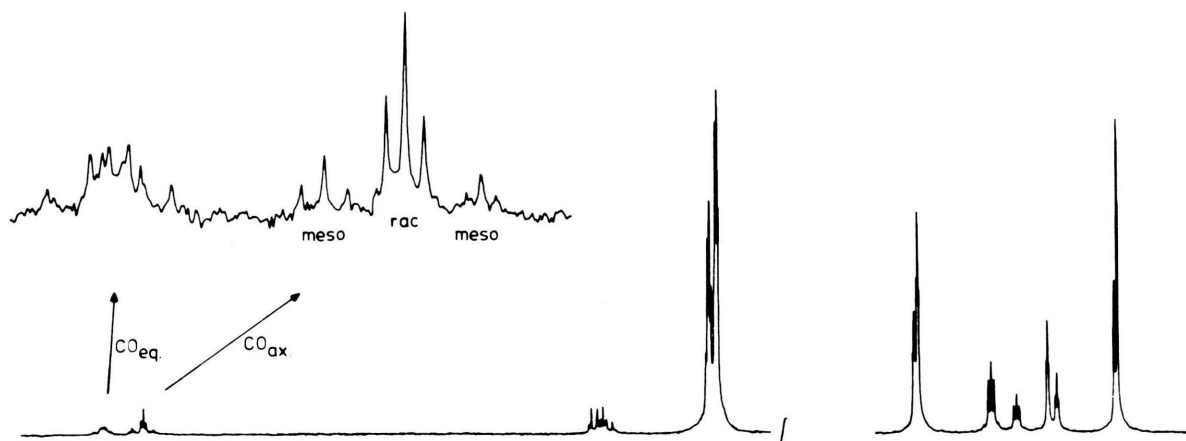


Abb. 1. Darstellung der meso- und der rac-Form des Liganden **1a** im Mo-Komplex **2b** (Zeichnung erstellt mit Hilfe des Programms „Schakal“, E. Keller, Universität Freiburg).

Abb. 2. ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **2b**.

der Resonanzen sämtlicher C-Atome des Phosphanliganden, die vermutlich auf dessen Stereoisomerie zurückzuführen ist. Das Intensitätsverhältnis beträgt wie bei den beiden Resonanzen im ³¹P{¹H}-Spektrum wiederum *ca.* 1:2.

Da nun die zwei Triplets der beiden äquatorialen CO im meso-Komplex eine Gesamtintensität besitzen, die sehr viel kleiner ist als die des einzelnen Triplets für die äquatorialen CO im rac-Komplex, kann somit die weniger intensive und stärker tieffeldverschobene Resonanz im ³¹P{¹H}-Spektrum eindeutig dem meso-Komplex zugeordnet werden. In dem von uns isolierten kristallinen **2b** überwiegt somit der rac-Komplex. Eine analoge Zuordnung erscheint demnach auch für **2a** und **2c** wahrscheinlich.

Wie bei den freien Liganden **1** [1, 5], ist es möglich, auch im koordinierten Liganden **1a** die NEt₂-Gruppe mit HBr gegen Brom auszutauschen. Setzt man **2b** mit Bromwasserstoff in Toluol um, so erhält man den Komplex (CO)₄Mocis[Ph(Br)P-(CH₂)₄-P(Br)Ph] **3** mit *ca.* 75% Ausbeute in gelben Kristallen.

Obwohl bei dieser Reaktion **2b** in einem meso/rac-Verhältnis von *ca.* 1:2 eingesetzt wurde, belief sich dieses in **3** auf 1:1 (2 Singulets gleicher Intensität, δ_P = 121,1 und 119,5 ppm (10% in Toluol)). Dieses Verhältnis von meso-**3** zu rac-**3** lag sowohl in der ursprünglich anfallenden Reaktionslösung als auch in dem aus ihr isolierten kristallinen **3** vor.

Eine Anreicherung einer der beiden Formen während der Aufarbeitung war demnach nicht erfolgt.

Bei der Umsetzung von komplexierten Amino-phosphanen wurde als Primärschritt eine Protonierung des Stickstoffs, gefolgt von einer S_N¹- oder S_N²-Reaktion, angenommen [6].

Im Falle eines S_N¹-Mechanismus ist eine nicht-chirale Zwischenstufe anzunehmen. Hierbei könnte es sich im vorliegenden Falle um das Strukturelement [-(CO)₄M-P⁺(Ph)-(CH₂)₄-] mit dreibindigem Phosphor handeln, das durch Abspaltung von NEt₂H aus **2b** resultiert. Diese Zwischenstufe vermag dann mit dem Nukleophil Br⁻ statistisch zu gleichen Anteilen meso- und rac-**3** zu reagieren.

Da wir dieses Mengenverhältnis in dem von uns synthetisierten **3** fanden, halten wir bei der Umsetzung von **2b** mit HBr den S_N¹-Mechanismus für wahrscheinlicher.

Daß die Konfigurationsänderung bei der Spaltung der P-N-Bindung durch HBr erfolgt und nicht etwa sekundär durch einen Brom-Brom-Austausch in **1**, der ja ebenfalls über eine achirale Zwischenstufe verlaufen könnte, kann aus dem Befund gefolgert werden, das in (CO)₅Cr(PPhCl₂) mit HBr oder PBr₃ kein Halogenaustausch durch das nukleophilere Brom erfolgt [7, 8].

Eine thermische Racemisierung von Edukt **2b** oder Produkt **3** kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da sämtliche Operationen unterhalb von 35 °C durchgeführt wurden.

Thermische Racemisierungen bei optisch aktiven Phosphorverbindungen verlaufen jedoch erfahrungsgemäß erst ab 100 °C mit merklicher Geschwindigkeit [9].

Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Experimentelle Bedingungen und Darstellung der Ausgangsverbindungen: Vgl. l. c. [1, 2, 5].

¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-Spektren: HX 90 R, Bruker-Physik. Eine vollständige Auflistung der IR-Spektren findet man in l. c. [1].

Tetracarbonyl-cis-1.4-butandiyl-bis-(diethylaminophenylphosphan)chrom(O) (2a)

1,1 g (5,0 mmol) Chromhexacarbonyl und 2,1 g (5,0 mmol) **1a** werden in 60 ml Toluol 25 h zum Rückfluß erwärmt. Das Toluol wird dann i. Vak. bei Raumtemperatur und überschüssiges Cr(CO)₆ während 3 h bei 40 °C i. Vak. absublimiert. Anschließend wird der Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen, 1 h gerührt, abfiltriert, zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 166–168 °C (Zers.), Ausb. 1,1 g (38%).

C₂₈H₃₈CrN₂O₄P₂ (580,6)

Ber. C 57,91 H 6,54 N 4,83 P 10,67 Cr 8,96,
Gef. C 57,65 H 6,50 N 4,74 P 10,53 Cr 9,07.

EI-MS: *m/z* = 580 (M⁺ 20%).

Tetracarbonyl-cis-1.4-butandiyl-bis-(diethylaminophenylphosphan)molybdän(O) (2b)

2,2 g (8,3 mmol) Molybdänhexacarbonyl und 3,4 g (8,2 mmol) **1a** werden in 80 ml Toluol 16 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend Aufarbeitung wie bei **2a**. Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 106–108 °C (Zers.), Ausb. 2,6 g (50%).

C₂₈H₃₈MoN₂O₄P₂ (624,5)

Ber. C 53,83 H 6,09 N 4,49 P 9,92 Mo 15,36,
Gef. C 53,61 H 5,90 N 4,23 P 9,82 Mo 15,08.

EI-MS: *m/z* = 624 (M⁺ 8%).

Tetracarbonyl-cis-1.4-butandiyl-bis-(diethylaminophenylphosphan)wolfram(O) (2c)

1,7 g (4,8 mmol) Wolframhexacarbonyl und 2,0 g (4,8 mmol) **1a** werden in 50 ml Toluol 60 h zum Rückfluß erhitzt. Sodann filtriert man nicht umgesetztes Wolframhexacarbonyl ab, engt das Filtrat i. Vak. bei Raumtemperatur ein und kristallisiert den Rückstand aus Pentan/Methylenchlorid (1:1 v/v) zweimal bei –20 °C um. Gelbe Kristalle, Schmp. 172–174 °C (Zers.), Ausb. 0,9 g (26%).

C₂₈H₃₈N₂O₄P₂W (712,4)

Ber. C 47,18 H 5,34 N 3,93 P 8,70 W 25,81,
Gef. C 47,01 H 5,30 N 3,74 P 8,48 W 25,46.

EI-MZ: *m/z* = 712 (M⁺ 32%).

Tetracarbonyl-cis-1.4-butandiyl-bis-(phenylbromphosphan)molybdän(O) (3)

Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff kondensiert man 300 ml gasförmigen Bromwasserstoff auf eine Lösung von 1,0 g (1,6 mmol) **2b** in 150 ml Toluol. Sodann erwärmt man unter ständigem Rühren langsam auf Raumtemperatur. Anschließend engt man das Reaktionsgemisch (Vak., Raumtemperatur) auf 20 ml ein, filtriert und engt das Filtrat, wiederum bei Raumtemperatur i. Vak., zur Trockene ein. Der Rückstand wird aus Pentan/CH₂Cl₂ (1:1 v/v) bei –30 °C umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Schmp. 79–81 °C (Zers.), Ausb. 0,7 g (72%).

C₁₆H₁₈Br₂MoO₄P₂ (640,1)

Ber. C 37,53 H 2,83 P 9,68 Mo 14,99 Br 24,97,
Gef. C 37,31 H 2,56 P 9,50 Mo 14,82 Br 25,13.

Molmasse 632 ± 3% (kryoskopisch in Benzol);
IR (Pentan ν_{CO} 2036 m, 1970 s und 1942 br (1/cm).

Wir danken Herrn Dr. W. Peters für Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren. Unser Dank gilt weiterhin dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung einer Sachbeihilfe und den Firmen Bayer AG und Hoechst AG für die Überlassung von Chemikalien.

- [1] Teil der Dissertation J. Kutter, Universität Düsseldorf 1981.
- [2] K. Diemert, W. Kuchen und J. Kutter, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [3] G. M. Bodner, *Inorg. Chem.* **14**, 2694 (1975).
- [4] G. M. Bodner, M. P. May und L. E. McKinney, *Inorg. Chem.* **19**, 1951 (1980).
- [5] K. Diemert, W. Kuchen und J. Kutter, *Chem. Ber.* **115**, 1947 (1982).

- [6] M. Höfler und M. Schnitzler, *Chem. Ber.* **105**, 1133 (1972).
- [7] A. Hinke, Dissertation, Universität Düsseldorf 1981.
- [8] Über entsprechende Beobachtungen im Falle des (CO)₅Mo(PCl₃)-Komplexes berichtete kürzlich H. Maisch, *Z. Naturforsch.* **37b**, 61 (1982).
- [9] L. Horner und H. Winkler, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 461.