

# Ueber die enantiomere diskriminierende Komplexbildung und Hydrocarbonylierung von racemischen Vinylidenolefinen

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Scalone, Michelangelo

**Publication date:**

1983

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000293620>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH Nr. 7335

# **Über die enantiomerendiskriminierende Komplexbildung und Hydrocarbonylierung von racemischen Vinylidenolefinen**

**ABHANDLUNG**

zur Erlangung des Titels eines  
Doktors der technischen Wissenschaften  
der  
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH**

vorgelegt von  
**MICHELANGELO SCALONE**  
dottore in chimica der Universität von Neapel  
geboren am 20. April 1955  
italienischer Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. P. Pino, Referent  
Prof. Dr. L. M. Venanzi, Korreferent

**ADAG Administration & Druck AG**

**Zürich 1983**

## ZUSAMMENFASSUNG

-----

Hydrocarbonylierungsuntersuchungen mit Vinylolefinen als Substrat hatten auf eine bemerkenswerte konstante Beziehung zwischen überwiegend umgesetztter Enantioseite eines prochiralen Substrats und überwiegend umgesetztem Antipode eines chiralen Substrats hingewiesen. Diese Beziehung schien auch unabhängig vom Katalysatorprekursor zu sein.

Noch keine Angaben waren aber mit chiralen Vinylidenolefinen als Reagenz veröffentlicht worden. Diese Arbeit hat sich deshalb mit der Frage befasst, ob auch im Fall von prochiralen und chiralen Vinylidenolefinen eine Beziehung zwischen der Enantioseite und dem Antipoden existiert, welche schneller umgesetzt werden.

Die Untersuchung erfolgte anhand von zwei Musterreaktionen, der Komplexbildung an ein  $\beta$ -Diketonato-Olefin-Komplex des Platins(II) und der Hydroformylierung mit Systemen des Typs  $PtCl_2(P-P)/SnCl_2$ , P-P = Diphosphin-ligand, als Katalysatorvorläufer.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden chirale  $\beta$ -Diketone hergestellt und durch NMR-, UV- und CD-Spektren charakterisiert. Im Einklang mit den Literaturangaben zeigt sich die Fähigkeit des Moleküls, eine stabile Enolform aufzuweisen, stark abhängig von der Stellung - und von der Sperrigkeit - der Substituenten auf dem Gerüst des Acetylacetons. Im Bereich 250-350 nm sind im UV- und CD-Spektrum zwei Banden identifizierbar. Die Aufnahme der Spektren der Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen, in verschiedenen Lösungsmitteln, und der Vergleich mit den Spektren ihrer Li-Salze, liess die kurzwelligere Bande dem  $\pi-\pi^*$ -Übergang der Enolform und die langwelligere der Resultante von zwei  $n-\pi^*$ -Übergängen der Diketoform zuordnen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden Komplexe des Typs  $PtCl(Diketonato)(Olefin)$  mit einem der im ersten Teil beschriebenen  $\beta$ -Diketone als Ligand hergestellt und

charakterisiert. Als Olefine wurden prochirale und chirale Vinyl- und Vinylidenolefine angewendet. Das Vorzeichen einer CD-Bande mit Maximum bei ca. 380 nm wurde mit der Topizität der überwiegend koordinierten Enantio- bzw. Diastereoseite korreliert. Die daher rührende Quadrantregel glich jener, welche im Fall von anderen Olefinkomplexen des Platins(II) mit Vinylolefinen gefunden wurde.

Sowohl mit Acetylaceton als auch mit diesem chiralen  $\beta$ -Diketone als Liganden koordinieren (S)-3-Methyl-1-penten und (S)-2,3-Dimethyl-1-penten bevorzugt dieselbe Diastereoseite. Prochirale Vinyl- und Vinylidenolefine wenden in diesem Typ von Komplex dem Metall überwiegend entgegengesetzte Enantioseiten zu. Eine konformationelle Analyse des Komplexes hat eine zufriedenstellende Interpretation der Resultate erlaubt. Im dritten Teil der Arbeit hat man aus Versuchen von enantiomerendiskriminierender Bildung von Pt(II)-Komplexen schliessen können, dass entgegengesetzte Enantiomere von racemischen Vinyl- und Vinylidenolefinen bevorzugt koordiniert werden.

Im vierten Teil dieser Arbeit wurden Systeme des Typs  $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{Diphosphin})$ , Diphosphin= DIPHOS, PROPHOS, CHIRAPHOS und DIOP, hergestellt, charakterisiert und als Katalysatorprekursor in der Hydroformylierung von ungesättigten Substraten angewendet. Vom DIOP-Komplex wurde die Kristallstruktur bestimmt. Bei der Hydroformylierung von racemischen Vinyl- (3-Methyl-1-penten) und Vinyliden- (2,3-Dimethyl-1-penten und 2-Methylmethylen-cyclohexan) Olefinen war das CHIRAPHOS-System nur mit dem ersten Typ von Olefinen und das DIOP-System mit beiden aktiv.

Im Einklang mit dem vorgeschlagenen Modell für den die asymmetrische Induktion bestimmenden Übergangszustand in der Hydroformylierung, existiert mit beiden Typen von Olefinen die gleiche Beziehung zwischen der Enantioseite und dem Antipoden, welche überwiegend reagieren, wie bei der enantiomerendiskriminierenden Komplexbildung mit Platin(II). Die Tatsache, dass verschiedene Enantio- bzw. Diastereoseiten

von Vinyl- und Vinylidenolefinen in quadratisch planaren Komplexen des Pt(II) bevorzugt koordiniert werden, während dieselben Enantio- bzw. Diastereoseiten bei der Hydroformylierung schneller umgesetzt werden, wurde dem Unterschied zwischen den Geometrien der isolierbaren  $\beta$ -Diketonato- und der katalytisch aktiven Diphosphin-SnCl<sub>3</sub>- Komplexe des Pt(II) zugeschrieben.

Das CHIRAPHOS-System wurde auch als Katalysatorvorläufer bei der Hydroformylierung von verschiedenen prochiralen Vinyl- und Vinylidenolefinen angewendet. Die optische Reinheit der mit diesem Vorläufer erhaltenen Produkte war in einigen Fällen besser als jene, die in der Literatur mit anderen Systemen schon erhalten worden war. Die Resultate sind vom Gesichtspunkt der Regio- und Stereoselektivität mit einem in der Literatur bekannten Modell für den die asymmetrische Induktion bestimmenden Übergangszustand gut interpretierbar.

## SUMMARY

-----

Enantiomer discrimination of chiral racemic vinylidenic olefins in two model reactions, i.e. the complexation to  $\beta$ -diketonato olefin complexes of platinum(II) and the hydroformylation with  $\text{PtCl}_2(\text{P-P})/\text{SnCl}_2$ -complexes as the catalyst precursor was investigated.

For this purpose chiral substituted  $\beta$ -diketones with the same moieties as acetylacetone were synthesized and characterized. Their chiroptical properties were determined; the UV- and CD-Spectra between 250 and 350 nm were analyzed and the bands were assigned.

With acetylacetone and with one of the chiral  $\beta$ -diketones, various  $\text{PtCl}(\text{diketonato})(\text{olefin})$  complexes with different prochiral and chiral vinylic and vinylidenic olefins were synthesized and characterized. The sign of the CD-band with a maximum at ca. 380 nm was shown to have a correlation with the face of the olefin preferentially complexed to platinum. It was found that in the above metal complexes either with acetylacetone or the chiral  $\beta$ -diketone as the ligand, (S)-3-methyl-1-pentene and (S)-2,3-dimethyl-1-pentene coordinate through the same diastereoface.

Complexes of the type  $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{Diphosphine})$ , Diphosphine=DIPHOS, PROPHOS, CHIRAPHOS and DIOP, were prepared and characterized. With the CHIRAPHOS complex as precursor, prochiral vinylic and vinylidenic olefins were hydroformylated. The optical purity of the isolated chiral products was in some cases higher than that obtained with systems with other metals or diphosphines.

The enantiomer discriminating hydroformylation of racemic vinylic and vinylidenic olefins was carried out with the DIOP-complex. The correlation between the prevailing reacting enantioface of a prochiral olefin and the diastereoface and enantiomer of a chiral olefin is the same in the complexation as in the hydroformylation. On the other hand, vinylic and vinylidenic olefins preferentially coordinate opposite faces in these  $\beta$ -diketonato complexes, while hydroformylation occurs more rapidly at the same face for either type of olefin.