



Doctoral Thesis

## Ruthenium- und Rhodium-Komplexe in der asymmetrischen Hydrierung

**Author(s):**

Zanetti, Nadia Carmen

**Publication Date:**

1993

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000899286> →

**Rights / License:**

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

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

21. Juli 1993

Diss. ETH Nr. 10173

**RUTHENIUM- UND RHODIUM-KOMPLEXE  
IN DER  
ASYMMETRISCHEN HYDRIERUNG**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

**DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN**  
der  
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH**

vorgelegt von  
**NADIA CARMEN ZANETTI**  
dipl. Chem. ETH  
geboren am 18. Februar 1964  
von Poschiavo GR

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. L. M. Venanzi, Referent  
Prof. Dr. G. Consiglio, Korreferent

Zürich 1993

*L. M. Venanzi*

## ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde die homogene, asymmetrische Hydrierung mit neuen Ruthenium- und Rhodium-Phosphin-Katalysatoren untersucht.

Zu diesem Zweck wurde ein neues Ligand-System entwickelt. Die Synthesemethode [74] war so gewählt, dass leicht strukturelle Änderungen vorgenommen werden konnten. Die Reaktion von (*R*)-1-[(*S*)-(Diphenylphosphino)ferrocenyl]ethyl-acetat mit verschiedenen sekundären Phosphinen in Essigsäure lieferte in mittleren bis guten Ausbeuten Ferrocenylbisphosphine. Dank dieser allgemeinen Methode konnten fünf verschiedene Liganden synthetisiert werden, wobei drei neben der Chiralitätsebene (*S*) und dem stereogenen C-Atom (*R*) zusätzlich ein stereogenes P-Atom aufweisen. Es sind die ersten Vertreter von Diphosphinen, welche diese drei Chiralitätselemente vereinen. Durch die Röntgenstruktur einer dieser Liganden wurde die absolute Konfiguration aller drei Chiralitätselemente bestimmt.

Mit diesen Ferrocenylbisphosphinen sowie den kommerziell erhältlichen Liganden DIOP und BDPP wurden Ruthenium-Komplexe des Typs  $[\text{Ru}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{LM})_2(\text{PP})]$  bzw.  $[\text{RuCl}(\text{Aren})(\text{PP})](\text{Cl})$  synthetisiert, welche mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalysen charakterisiert wurden.

Diese Komplexe zusammen mit *in situ* erzeugten Katalysatoren aus  $[\text{Ru}_2(\text{OCOCF}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{COD})_2] + 2 \text{PP}$  wurden auf ihre katalytische Aktivität und Selektivität in der asymmetrischen Hydrierung von Olefinen und Ketonen getestet. Mit Acetamidozimtsäuremethylester wurden optische Ausbeuten bis 75 % ee, mit Acetessigsäuremethylester bis zu 90 % ee erreicht. Ruthenium-Katalysatoren, die zu höherer Enantioselektivität in der Hydrierung der verwendeten Substrate führen, sind nur in wenigen Arbeiten beschrieben worden.

Rhodium-Komplexe des Typs  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{PP}][\text{BF}_4]$  mit obigen Ferrocenylbisphosphinen zeigten in der Hydrierung von Olefinen sehr hohe Aktivität und Enantioselektivität. Mit Itaconsäuredimethylester wurden optische Ausbeuten > 95 % ee erreicht.

## ABSTRACT

This thesis describes a study of the homogeneously catalysed hydrogenation of olefins and ketones using new ruthenium- and rhodium-phosphine complexes as catalysts.

A new ligand system was developed for this purpose and the chosen synthetic route was such that it easily allowed structural changes. Thus, (*R*)-1-[(*S*)-(diphenylphosphino)ferrocenyl]ethyl acetate reacted with different secondary phosphines, in acetic acid, giving the corresponding ferrocenylbisphosphines. This general method allowed the preparation of five different ligands. Three of them, in addition to a chiral plane (*S*) and the stereogenic C-atom (*R*), also contain a stereogenic P-atom. These are the first known diphosphines containing simultaneously these three chiral elements. An X-ray diffraction study of one of these ligands allowed a determination of the absolute configuration of the three chiral elements.

Ruthenium complexes of the type  $[\text{Ru}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{S})_2(\text{PP})]$  and  $[\text{RuCl}(\text{Arene})(\text{PP})](\text{Cl})$  (*S* = solvent) where PP is one of the above diphosphines as well as the commercially available ligands DIOP and BDPP, were prepared and characterised by NMR spectroscopy and X-ray diffraction.

The catalytic activity of the above complexes as well as that of other catalysts, obtained *in situ* by reacting  $[\text{Ru}_2(\text{OCOCF}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{COD})_2]$  and 2 equivalents of a diphosphine PP (PP = ferrocenylbisphosphines), towards the asymmetric hydrogenation of olefins and ketones was studied. Thus, using with methyl acetamidocinnamate optical yields of up to 75 % ee were obtained while the corresponding values for methyl acetatoacetate were up to 90 % ee. There are only few reports describing hydrogenations using ruthenium catalysts which give higher enantioselectivities.

The rhodium complexes of the type  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{PP}][\text{BF}_4]$  with the above ferrocenylphosphines showed very high activities and enantioselectivities towards the hydrogenation of olefins. Thus, methyl itaconate gave the corresponding product with an optical yield of more than 95 % ee.