



Doctoral Thesis

Synthese chiraler Platin(II)-Komplexe mit dreizählig koordinierten Diphosphinen und ihre katalytischen Anwendungen

Author(s):

Gorla, Fabrizio Giovanni

Publication Date:

1993

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000935417> →

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](#).

**Synthese chiraler Platin(II)-Komplexe mit dreizählig
koordinierten Diphosphinen und ihre
katalytischen Anwendungen**

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Fabrizio Giovanni Gorla

Dipl. Chem. ETH

geboren am 15. Juli 1963

von Olten SO



Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. L. M. Venanzi, Referent

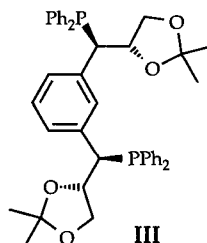
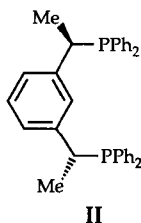
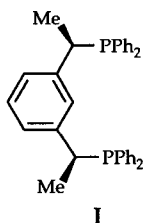
Prof. Dr. A. Togni, Korreferent

L. M. Venanzi

Zürich 1993

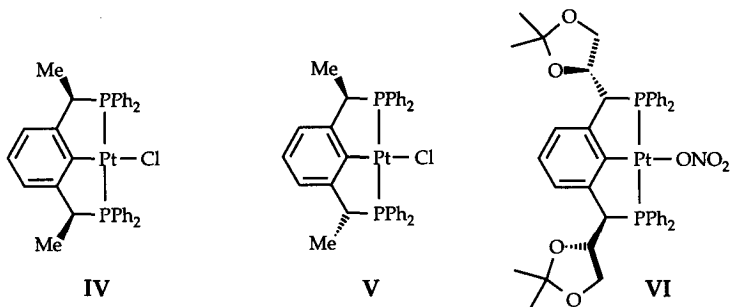
Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit beschreibt die Synthese cyclometallierungsfähiger Diphosphinliganden. Mittels zweier Methoden konnten äquimolare Mengen der Phosphinsulfide resp. -borane der Phosphine *meso*- (I) und *rac*-1,3-Bis(1'-diphenylphosphinoethyl)benzol (II) erhalten werden. Die erste ergab sich aus der Reaktion von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinomethyl)benzol (1) mit *n*-Butyllithium gefolgt von Methyljodid, (2) Trennung der *meso*- und der *rac*-Form durch fraktionierte Kristallisation und (3) ihre Entschwefelung mit Tri-*n*-butylphosphin. Mit Hilfe der zweiten Methode wurde die Methylierungsreaktion an 1,3-Bis(diphenylphosphino-boran-methyl)benzol vollzogen und die erhaltenen Phosphin-Boran-Diastereomere gemische wurden mittels Diethylamin entschützt. Das chirale Phosphin 1,3-Bis(1'*S*,2'*S*-1'-diphenylphosphino-2',3'-*O*-isopropyliden-2',3'-dihydroxypropyl)benzol (III) wurde über eine achtstufige Synthese, ausgehend von Isophthalaldehyd, aufgebaut. Die asymmetrischen Zentren konnten mittels der enantioselektiven katalytischen Sharpless-Epoxidierungsreaktion, mit dem Titan-*L*-(+)-Weinsäure-diisopropylester-Komplex als Katalysator, selektiv aufgebaut werden.



Die Komplexe [*meso*-2,6-Bis(1'-diphenylphosphinoethyl)phenyl]chloroplatin(II) (IV), die entsprechende *rac*-Form V und [2,6-Bis(1'*S*,2'*S*-1'-diphenylphosphino-2',3'-*O*-isopropyliden-2',3'-dihydroxypropyl)phenyl]chloroplatin(II) wurden durch eine Cyclometallierungsreaktion der adäquaten Phosphine mit entweder *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂], gefolgt von elementarem Schwefel, oder direkt ausgehend von [Pt₂(μ-Cl)₂(η³-2-MeC₃H₄)₂] erhalten. Durch Reaktion der obigen Komplexe mit AgCF₃SO₃ konnten die entsprechenden Trifluormethylsulfonate erhalten werden. Unter Einwirkung von AgPF₆ and (*R*)-Methyl-4-tolylsulfoxid mit der *meso*-Form resp. der *rac*-Form konnten die entsprechenden Sulfoxidkomplexe als ihre PF₆-Salze erhalten werden. Die diastereomere Mischung der Komplexe, die aus der *rac*-Form erhalten wurde, konnte durch fraktionierte Kristallisation nicht getrennt werden.

Die Reaktion von [2,6-Bis(diphenylphosphinomethyl)phenyl]methylplatin mit *n*-Butyllithium und Methyljodid ergab eine Mischung von [*meso*-2,6-Bis(1'-diphenylphosphinoethyl)phenyl]methylplatin und der entsprechenden *rac*-Form in Verhältnissen, die zwischen 86:14 und 63:37 schwankten und nur von den Reaktionstemperaturen abhingen. Durch Deprotonierung des reinen Komplexes [*meso*-2,6-Bis(1'-diphenylphosphinoethyl)phenyl]methylplatin oder des reinen *rac*-Komplexes mit *n*-Butyllithium und nachfolgender Hydrolyse konnten dieselben Mischungen mit denselben Verhältnissen wie oben erhalten werden.



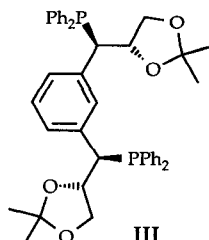
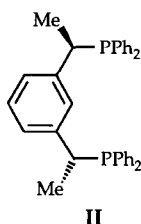
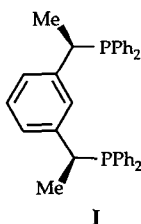
Die Röntgenstrukturanalysen, der Komplexe [2,6-Bis(diphenylphosphinoethyl)phenyl]chloropalladium, IV, V und [2,6-Bis(1',2'-S'-S'-1'-diphenylphosphino-2',3'-O-isopropyliden-2',3'-dihydroxypropyl)phenyl](η^1 -nitrato)platin (VI) bestätigten die erwarteten cyclometallierten Struktureinheiten. Die strukturellen Eigenschaften dieser vier Komplexe sind alle sehr ähnlich wie diejenigen von publizierten Verbindungen, mit dem einzigen signifikantem Unterschied zwischen IV und V, wo die sterische Eingeschränktheit zwischen einer terminalen Phenylgruppe und der äquatorialen Methylgruppe des Komplexes IV zu erwähnen ist.

Der Komplex [Pd(H₂O)₂(DPPE)](CF₃SO₃)₂ wurde als Katalysator für die Acetalisierung einer Vielzahl von Aldehyden und Ketonen und für die Transacetalisierungsreaktion eingesetzt. Der entsprechende Pt-Komplex zeigte sogar noch eine grössere Aktivität. Ebenfalls wurden Reaktionsvergleiche mit anderen Acetalisierungskatalysatoren durchgeführt. Ein Mechanismusvorschlag für die Pd-katalysierte Acetalisierungsreaktion rundet das Kapitel ab.

Die Trifluormethansulfonat-Derivate der obigen Komplexe, mit den dreizähligen Liganden, wurden als Katalysatorvorläufer in der asymmetrischen Aldolreaktion von Methyl-isocyanacetat an Aldehyde eingesetzt. Die Enantiomerenüberschüsse der erhaltenen 5-Alkyl-4-methoxycarbonyl-4,5-dihydrooxazole bewegten sich im mittleren Bereich und erreichten maximal 65% für das *trans*-5-Phenyl-Diastereoisomer.

Summary

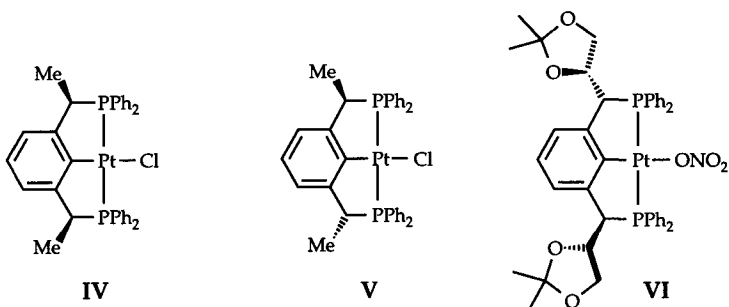
The first part of this thesis describes the synthesis of two diphosphine ligands which can undergo cyclometallation reactions, i.e., *meso*-2,6-bis(1'-diphenylphosphinoethyl)benzene (**I**), and the corresponding *rac*-form **II**, which were obtained by two methods. The first of them consisted of: (1) the reaction of 1,3-bis(diphenylthiophosphinomethyl)benzene with *n*-butyl lithium, followed by methyl iodide, (2) separation of the *meso*- and *rac*-forms of 1,3-bis(1'-diphenylthiophosphinoethyl)benzene by fractional crystallization and (3) their desulfurization with tri-*n*-butylphosphine. The second route involved: (1) the methylation of 1,3-bis(diphenylphosphino-borane-methyl)benzene and (2) the removal of the borane by reaction with diethylamine. The chiral phosphine 1,3-bis(1'*S*,2'*S*-1'-diphenylphosphino-2',3'-*O*-isopropylidene-2',3'-dihydroxypropyl)benzene (**III**) was prepared by an eight-step synthesis, starting from 1,3-phenylene-dicarboxaldehyde. The asymmetric centers were formed by a catalytic enantioselective Sharpless-epoxidation reaction with the titanium diisopropyl-*L*-(+)-tartrate complex as catalyst.



The complexes [*meso*-2,6-bis(1'-diphenylphosphinoethyl)phenyl]chloroplatinum(II) (**IV**), the corresponding *rac*-form **V** and [2,6-bis(1'*S*,2'*S*-1'-diphenylphosphino-2',3'-*O*-isopropylidene-2',3'-dihydroxypropyl)phenyl]chloroplatinum(II) were obtained by reacting the respective phosphines either with $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, followed by elemental sulfur or, more efficiently, with $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$. Reaction of the above complexes with AgCF_3SO_3 gave the corresponding trifluoromethylsulphonates while the reaction of AgPF_6 and (*R*)-methyl-4-tolyl sulfoxide with the *meso*-form **IV** or the *rac*-form **V** gave the corresponding sulfoxide complexes as their PF_6^- -salts. The diastereomeric mixture of these complexes obtained from the *rac*-form of complex **IV** could not be separated by fractional crystallization.

The complex [2,6-bis(diphenylphosphinomethyl)phenyl]methylplatinum, when reacted with methyl lithium, followed by methyl iodide, gave a mixture of

[*meso*-2,6-bis(1'-diphenylphosphinoethyl)phenyl]methylplatinum and of the corresponding *rac*-form, in ratios varying between 14 and 37% of the latter and the remainder of the former, depending on the reaction temperature. Deprotonation of either pure [*meso*-2,6-bis(1'-diphenylphosphinoethyl)phenyl]methylplatinum or the corresponding pure *rac*-form, with methyl lithium, followed by hydrolysis, gave mixtures with isomeric ratios corresponding to those quoted above.



X-ray diffraction studies of [2,6-bis(diphenylphosphinomethyl)phenyl]chloropalladium, IV, V and [2,6-bis(1'S,2'S-1'-diphenylphosphino-2,3-O-isopropylidene-2,3-dihydroxypropyl)phenyl](η^1 -nitrate)platinum, (VI) confirmed the expected cyclometallated structures. Their structural features are very similar to those reported for related compounds, the only significant difference between IV and V being the steric repulsion between a terminal phenyl group and the equatorial methyl substituent in the former compound.

The use of $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DPPE})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ as a catalyst for the acetalization of a variety of aldehydes and ketones and for *trans*-acetalization is also described. Furthermore it is shown that $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DPPE})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ is at least as effective as the corresponding Pd-complex. Comparative kinetics of this reaction with other acetalization catalysts were also performed and a mechanistic pathway for the Pd-catalyzed acetalization reaction was postulated.

Finally, the complexes containing the terdentate ligand shown above were shown to be efficient catalyst precursors for the asymmetric aldol reaction of methyl α -isocyanoacetate and a wide range of aldehydes which gave the corresponding 5-alkyl-4-methoxycarbonyl-4,5-dihydrooxazoles. The yields of most of these reactions were very good (>90%) with selectivities up to 65% ee for the formation of *trans*-4-methoxycarbonyl-5-phenyl-4,5-dihydrooxazole.