



Doctoral Thesis

## **Opening new routes to chiral tripodal phosphines Rhodium complexes and their application as homogeneous catalysts**

**Author(s):**

Herold, Susanna

**Publication Date:**

1993

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000937743> →

**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](#).

Diss. ETH ex. B

6. April 1994

Diss. ETH Nr. 10443

**OPENING NEW ROUTES TO CHIRAL TRIPODAL PHOSPHINES**

**RHODIUM COMPLEXES AND THEIR APPLICATION AS  
HOMOGENEOUS CATALYSTS**

A Dissertation Submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZUERICH

For the Degree of  
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by  
Susanna Herold  
Dipl. Chem. ETH  
born on January 15th 1966  
from Vienna (A)



Accepted on the Recommendation of  
Prof. Dr. L. M. Venanzi, Examiner  
Prof. Dr. P. S. Pregosin, Co-examiner

Zürich 1993

*L. M. Venanzi*

## Summary

The synthesis of an isomeric mixture of  $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PMeMes})_3$  is described. The two diastereomers (*RRR+SSS*) and (*RRS+SSR*) could be separated by fractional crystallization of the corresponding borane complex,  $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PMeMes-BH}_3)_3$ . However, it was not possible to obtain either the ligand or any of its rhodium complexes in enantiomerically pure forms. The very large mesityl substituents influenced the coordination chemistry of the ligand to a major extent and, when the ligand was reacted with common rhodium starting materials, either compounds with only two coordinated P-atoms or bis-cyclometallated complexes were obtained.

A new route is presented for the synthesis of enantiopure  $\text{C}_3$  symmetric tripodal phosphines, bearing the chirality on each phosphorus atom. With this methodology, (*SSS*)-*n*-BuSn( $\text{CH}_2\text{P}(o\text{-An})\text{Ph}$ )<sub>3</sub> (Sn-triphos\*) was synthesized and its rhodium coordination chemistry investigated.

The achiral ligands *n*-BuSn( $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ )<sub>3</sub> (Sn-triphos) and MeSi( $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ )<sub>3</sub> (Si-triphos) were prepared and their rhodium coordination chemistry was compared with that of  $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  (triphos). A direct correlation of the X-ray structural data of the new complexes  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{Sn-triphos})](\text{OTf})$  and  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{Si-triphos})](\text{OTf})$  with those of the known  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{triphos})](\text{OTf})$  shows that the coordinating ability of these phosphines is markedly dependent on the nature of the heteroatom occupying the bridging position. In particular, the steric requirements of the ligands increase on going from carbon to tin. As a consequence, these new tripodal phosphines, and in particular Sn-triphos, exhibit a coordination chemistry which significantly differs from that of triphos.

The complex  $[\text{Rh}(\text{Sn-triphos}^*)](\text{OTf})_3$  was tested as catalyst for the acetalization reaction of prochiral substrates, but no significant asymmetric induction could be detected. Several mechanistic studies were carried out on a specific system to gain a better understanding of the metal-catalyzed acetalization reaction.

Finally, the activity of  $[\text{Rh}(\text{Sn-triphos}^*)](\text{OTf})_3$  in the asymmetric hydrogenation of prochiral olefins is reported. The highest enantiomeric excess, 67% ee, was obtained in the hydrogenation of methyl (*Z*)- $\alpha$ -acetamidocinnamate.

## Riassunto

Il legante  $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PMeMes})_3$  è stato sintetizzato come miscela di isomeri. I due diastereoisomeri ( $\text{RRR}+\text{SSS}$ ) e ( $\text{RRS}+\text{SSR}$ ) sono stati separati mediante ricristallizzazione frazionata dei relativi borano-complessi  $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PMeMes}\cdot\text{BH}_3)_3$ . Non è stato tuttavia possibile ottenere in forma otticamente pura né il legante né alcun suo complesso di rodio. L'ingombro sterico causato dai sostituenti mesitilici sembra esser il fattore principale che determina la chimica di coordinazione di tale legante, in quanto la sua reazione con i sali o complessi di rodio più comuni porta o a complessi in cui solo due atomi di fosforo sono coordinati, oppure a prodotti bis-ciclotetrametallati.

E' stata anche sviluppata una nuova procedura per la sintesi di fosfine tripodali enantiopure a simmetria  $\text{C}_3$ , aventi il centro chirale sull'atomo di fosforo. Con tale metodologia è stato sintetizzato il legante ( $\text{SSS}$ )- $n\text{-BuSn}(\text{CH}_2\text{P}(o\text{-An})\text{Ph})_3$  (Sn-triphos\*), di cui è stata investigata la chimica di coordinazione con il rodio.

Sono stati inoltre preparati i leganti achirali  $n\text{-BuSn}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  (Sn-triphos) e  $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  (Si-triphos) e ne è stata studiata la chimica di coordinazione con il rodio ai fini di un confronto con quella del legante  $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  (triphos). Come si evince dall'analisi dei dati strutturali dei nuovi complessi  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{Sn-triphos})](\text{OTf})$  e  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{Si-triphos})](\text{OTf})$ , e dal loro confronto con quelli del già noto  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{triphos})](\text{OTf})$ , la geometria di coordinazione di queste fosfine legate all'atomo di rodio dipende marcatamente dalla natura dell'eteroatomo presente nella posizione a ponte del legante. In particolare, l'ingombro sterico del legante aumenta passando dal carbonio allo stagno. Di conseguenza, queste nuove fosfine a tripode, e in particolare Sn-triphos, presentano una chimica di coordinazione significativamente diversa da quella del triphos.

Il complesso  $[\text{Rh}(\text{Sn-triphos}^*)(\text{OTf})_3]$  è stato studiato come catalizzatore di reazioni di acetalizzazione su substrati prochirali, ma non è stata trovata alcuna significativa induzione asimmetrica. Sono stati anche effettuati studi meccanicistici su specifici sistemi, al fine di ottenere informazioni utili alla comprensione della reazione di acetalizzazione metallo-catalizzata.

Infine, viene riportata l'attività catalitica del complesso  $[\text{Rh}(\text{Sn-triphos}^*)(\text{OTf})_3]$  nell'idrogenazione enantioselettiva di olefine prochirali. L'induzione asimmetrica più elevata (67% ee) è stata ottenuta nell'idrogenazione dell'acetamidocinammato di metile.