



Doctoral Thesis

Palladium- und Platinkomplexe mit chiralen Schwefel-Phosphorchelatliganden

Author(s):

Herrmann, Jörg

Publication Date:

1995

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001511545> →

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](#).

Dissertation ETH-Nr. 11278

**Palladium- und Platinkomplexe mit chiralen
Schwefel-Phosphorchelatliganden**

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
Jörg Herrmann
Dipl. Chem. ETH
geboren am 1. Februar 1965
von Rohrbach (BE)

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

Zürich 1995

Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Synthese neuer Schwefel-Phosphor-Chelatliganden beschrieben. Die Umsetzung von achiralen und chiralen Thiolen mit dem ebenfalls erstmals dargestellten (*o*-Diphenylphosphin)benzylchlorid führte zu verschiedenen neuen Liganden: 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-1-(*o*-diphenylphosphinbenzylthio)- β -D-glucopyranose und *exo*-10-(*o*-Diphenylphosphin)benzylthio-borneol als chirale Schwefel-Phosphor-Liganden sowie (*o*-Diphenylphosphin)benzyl-ethyl-thioether und (*o*-Diphenylphosphin)benzyl-cyclohexyl-thioether als achirale Schwefel-Phosphor-Liganden. (*R*)-S-Alkyl-1-[(*S*)-(diphenylphosphino)ferrocenyl]-ethyl-thioether (mit Alkyl = Ethyl und Cyclohexyl) wurden als chirale ferrocenbasierende Schwefel-Phosphor-Liganden hergestellt. Nach Literaturvorschriften wurde ebenfalls 1-[(*R*)-2-(Diphenylphosphino)ferrocenyl]-ethyl-thiol als chirales Thiol hergestellt.

Ein zweiter Teil beschäftigt sich mit der Synthese und Anwendung von π -Allyl-Palladium-Phosphor-Schwefel-Komplexen mit den im ersten Teil dargestellten Liganden. In Lösung wurde bei $[(\eta^3\text{-Propenyl})(\textit{exo}$ -10-(*o*-Diphenylphosphin)benzylthio-borneol-P,S)-palladium](Triflat) eine selektive Isomerisierung des π -Allylliganden festgestellt. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Isomerisierung via einen σ -Allylkomplex abläuft und die η^1 -Palladium-Kohlenstoff-Bindung sich *trans* zum schwächeren Donor, dem Thioether, bildet. Die Öffnung erfolgt weg vom Thioether aber hin zum sperrigeren Diphenylphosphinsubstituenten, sodass diese Isomerisierung elektronisch kontrolliert ist. Ebenfalls einen selektiven Isomerisierungsmechanismus zeigt das $[(1,3\text{-Diphenyl-}\eta^3\text{-propenyl})(\textit{exo}$ -10-(*o*-Diphenylphosphin)benzylthio-borneol-P,S)-palladium][Tetrafluoroborat]. Entgegen dem η^3 -Propenyl-Derivat bildet sich die η^1 -Palladium-Kohlenstoff-Bindung *trans* zum stärkeren Donor, der Diphenylphosphingruppe, sodass die Öffnung weg vom sperrigeren Substituenten erfolgt. Der Isomerisierungsmechanismus des 1,3-Diphenyl- η^3 -propenyl ist im Gegensatz zum η^3 -Propenyl sterisch kontrolliert. Alle chiralen π -Allyl-Palladium-Phosphor-Schwefel-Komplexe konnten in der katalytischen allylischen Alkylierung von *rac*-1,3-Diphenylallylacetat mit Dimethyl-

malonat und der Aminierung mit Benzylamin eingesetzt werden. Bei guten chemischen Ausbeuten konnten nur mittelmässige Enantiomerenüberschüsse von 22% bis 67% erreicht werden.

Im dritten Teil wird die Koordinationschemie von Palladium(II) und Platin(II) mit 1-[(*R*)-2-(Diphenylphosphino)ferrocenyl]-ethyl-thiol (**1**) untersucht. Die Reaktion von **1** mit Palladium- und Platinsalzen führte immer zu dinuklearen, schwefelverbrückten Komplexen. Ausgehend entweder von [Bis- μ -((*R*)-1-(*S*)-(diphenylphosphino)ferrocenyl)ethylthiolato-P,S,S)-bis(chloro-palladium(II))] oder [Bis- μ -((*R*)-1-(*S*)-(diphenylphosphino)ferrocenyl)ethylthiolato-P,S,S)-bis(chloro-platin(II))] konnten die Chloride gegen Bromid und Iodid ausgetauscht werden. In die Metall-Chloridbindung gelang es Zinnchlorid einzuschieben. Im Palladiumchloroderivat konnte das Chlorid auch gegen die Isocyanide *tert*-Butylisocyanid und Methylisocyanocarboxylat ausgetauscht werden. Die Reaktion von **1** mit [Dichloro(1,2-bisdiphenylphosphetan)-metall] (Metall = Palladium oder Platin) führte zu den mononuklearen Komplexen [(*R*)-1-(*S*)-(Diphenylphosphino)ferrocenyl)ethylthiolato-P,S,S)-(1,2-bisdiphenylphosphetan)platin(II)](Triflat) und [(*R*)-1-(*S*)-(Diphenylphosphino)ferrocenyl)ethylthiolato-P,S,S)-(1,2-bisdiphenylphosphetan)-palladium(II)](Hexafluorophosphat).

Die katalytische Aktivität von [(*R*)-Bis(μ -2-1-(*S*)-1-(diphenylphosphino)-2-ferrocenyl)ethylthiolato-P,S,S)-bis(trichlorostannato-platin(II))] wurde in der Hydroformylierung von Styrol getestet, wobei leider keine katalytische Aktivität festgestellt werden konnte. Hingegen konnte mit [Bis- μ -((*R*)-1-(*S*)-(diphenylphosphino)ferrocenyl)ethylthiolato-P,S,S)-bis(methylisocyanoacetat-palladium(II))] (Triflat) in der katalytischen Aldolkondensation von Methylisocyanoacetat mit Benzaldehyd bei mittleren Ausbeuten ein *trans*- zu *cis*-Verhältnis von 2 zu 1 erhalten werden. Die erreichten Enantiomerenüberschüsse waren klein.

Summary

The first section of this thesis describes the synthesis of new chelating sulfur-phosphorus ligands. The reaction of achiral and chiral thiols together with the (*o*-diphenylphosphino)benzylchloride leads to several new ligands: 2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-1-((*o*-diphenylphosphino)benzylthio)- β -D-glucopyranose and *exo*-10-(*o*-diphenylphosphino)benzylthio-borneol as chiral sulfur phosphorus ligands as well as the achiral ligands (*o*-diphenylphosphin)benzyl-ethyl-thioether and (*o*-Diphenylphosphin)benzyl-cyclohexyl-thioether. (*R*)-*S*-alkyl-1-[(*S*)-(diphenylphosphino)ferrocenyl]-ethyl-thioether (with alkyl = ethyl and cyclohexyl) have been prepared as chiral ferrocenyl based sulfur phosphorus ligands. Following a known procedure the chiral thiol 1-[(*R*)-2-(Diphenylphosphino)ferrocenyl]-ethyl-thiol has also been prepared.

A second section describes the synthesis and application of π -allyl palladium sulfur-phosphorus compounds containing the ligands prepared in the first part. In solution [(η^3 -propenyl) (*exo*-10-(*o*-Diphenylphosphino)benzylthio-borneol-*P,S*)-palladium](triflate) shows a selective isomerisation pathway of the π -allyl ligand. It has been shown that the isomerisation takes place via a σ -allyl compound and that an η^1 -palladium carbon bond forms *trans* to the weaker donor (the thioether moiety). The allyl opens away from the thioether towards the larger diphenylphosphine moiety and is thus electronically controlled. A selective isomerisation is also observed for the [(1,3-diphenyl- η^3 -propenyl)(*exo*-10-(*o*-diphenylphosphin)benzylthio-borneol-*P,S*)-palladium][tetrafluoroborate]. In contrast to the η^3 -propenyl derivative the η^1 -palladium carbon bond forms *trans* to the stronger donor (the diphenylphosphine moiety). The allyl opens away from the larger substituent and this isomerisation mechanism is controlled by steric factors. All the chiral π -allyl palladium sulfur phosphorus compounds has been used in the catalytic alkylation of *rac*-1,3-diphenylallylacetate with dimethylmalonate and in the amination with benzylamine. Good chemical yields and moderate enantiomeric excess from 22% up to 67% have been obtained.

In the third part the coordination chemistry of palladium(II) and platinum(II) with 1-[(*R*)-2-(diphenylphosphino)ferrocenyl]-ethyl-thiol (**1**) was investigated. The product of the reaction of **1** with palladium and platinum salts affords dinuclear sulfur-bridged species. Starting with either [[bis- μ -((*R*)-1-(*S*)-(diphenylphosphino)ferrocenyl)ethylthiolato-P,S,S)-bis(chloropalladium(II))] or [bis- μ -((*R*)-1-(*S*)-(diphenylphosphino)ferrocenyl)ethylthiolato-P,S,S)-bis(chloro-platin(II))] the chlorides were exchanged against bromide or iodide. Tindichloride has been inserted into the metal chlorine bond. In the palladium chloro derivative, the chlorides were also exchanged against the isocyanides *tert*-butylisocyanide and methylisocyanocarboxylate. The reaction of **1** with [dichloro(1,2-bisdiphenylphosphinethan)-metal] (metal = palladium or platinum) affords the mononuclear compounds [(*R*)-1-(*S*)-(diphenylphosphino)ferrocenyl)ethylthiolato-P,S,S)-(1,2-bisdiphenylphosphinethan)platin(II)](triflate) or [(*R*)-1-(*S*)-(diphenylphosphino)ferrocenyl)ethylthiolato-P,S,S)-(1,2-bisdiphenylphosphinethan-palladium(II))][hexafluorophosphate].

The catalytic activity of [(*R*)-bis((μ -2-1-(*S*)-1-(diphenylphosphino)-2-ferrocenyl)ethylthiolato-P,S,S)-bis(trichlorostannato-platin(II)))] has been tested in the hydroformylation of styrene, but unfortunately no catalytic activity has been observed. However, the catalytic aldol condensation of methylisocyanoacetate with benzaldehyde and [bis- μ -((*R*)-1-(*S*)-(diphenylphosphino)ferrocenyl)ethylthiolato-P,S,S)-bis(methylisocyanoacetat-palladium(II))](Triflat) as precursor gave mediocre yields and a *trans* to *cis* ratio of 2 to 1. The enantiomeric excess was small.