



Doctoral Thesis

Chirale Tropyridenphosphane - Synthese, Koordinationschemie und Anwendung in der asymmetrischen Katalyse

Author(s):

Maire, Pascal Felix

Publication Date:

2001

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004324974> →

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. 14396

**Chirale Tropyridenphosphane -
Synthese, Koordinationschemie und Anwendung
in der asymmetrischen Katalyse**

Abhandlung zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

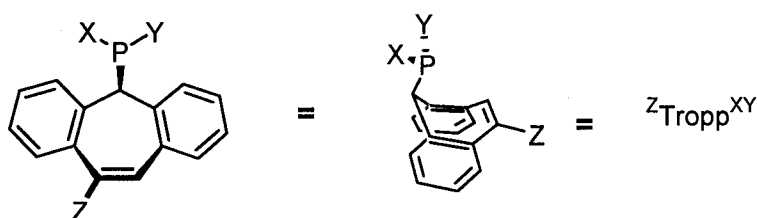
Pascal Felix Maire, Dipl. Chem. ETH
geboren am 6. Juli 1973
von Basel und Liestal (Basel-Landschaft)

Prof. Dr. H. Grützmacher, Referent
Prof. Dr. P. S. Pregosin, Koreferent

Zürich, 2001

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt neue **Tropyliden-Phosphane** (*5H*-Dibenzo[*a,d*]-cyclohepten-5-yl-phosphane oder Tropp) und deren Koordinationsverhalten, sowie ihre Anwendung in der homogenen Katalyse. Tropylidenphosphane sind starre Chelatliganden, die über das Phosphan und die Olefineinheit an Metallzentren binden können. Durch die gezielte Variation der Substituenten X und Y am Phosphor und Z an der Doppelbindung, deren Vielfalt kaum Grenzen gesetzt sind, können Liganden mit massgeschneiderten sterischen und elektronischen Eigenschaften erhalten werden.



Die Arbeit ist in drei Teilen gegliedert, denen je ein Kapitel gewidmet ist.

Ein erster Teil (Kap. 2) befasst sich mit der Synthese und der Charakterisierung neuer Tropp-Liganden. Die Tropp-Liganden $rac\text{-}^{MeO}\text{Tropp}^{Ph}$, $rac\text{-}^{MeO}\text{Tropp}^{Cyc}$, $rac\text{-}^F\text{Tropp}^{Ph}$, $5\text{-}(S)\text{-}^{1\text{-}(R)\text{-}Menthyloxy}\text{Tropp}^{Ph}$ und $5\text{-}(R)\text{-}^{1\text{-}(R)\text{-}Menthyloxy}\text{Tropp}^{Ph}$ wurden ausgehend von den entsprechenden Dibenzo[*a,d*]cycloheptonen synthetisiert. Durch die asymmetrische Substitution der Doppelbindung sind diese Liganden chiral. Die beiden diastereoisomeren $^{1\text{-}(R)\text{-}Menthyloxy}\text{Tropp}^{Ph}$ Verbindungen wurden ausgehend von (1R)-(-)-Menthol hergestellt, und konnten in diastereoisomerenreiner Form isoliert werden.

Daneben wurde eine Reihe von tridentaten racemischen Tropp-Liganden mit einer ω -Phosphanyl-alkylkette am Trop-Phosphan ($Y = \text{-(CH}_2\text{)}_n\text{PR}_2$) hergestellt. Die Synthese von enantiomerenreinen, P-chiralen Tropp-Liganden wurde im Rahmen dieser Arbeit wenig untersucht, und nur ein C_1 -symmetrisches Phosphit mit Binaphtolrest wurde hergestellt.

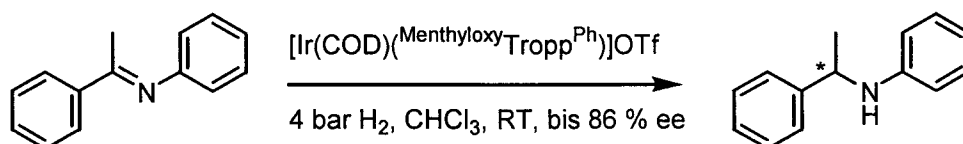
In einem zweiten Teil (Kap. 3) wird das Koordinationsverhalten dieser Liganden beschrieben. Rhodium(+I)- und Iridium(+I)-Komplexe der neuen Liganden wurden

synthetisiert und durch NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. Frühere Untersuchungen in dieser Gruppe haben gezeigt, dass Tropp-Liganden Rodium- und Iridium-Komplexe mit Metallzentren in den niedrigen formalen Oxidationsstufen (0) und (-I) stabilisieren können. Das Verhalten dieser Komplexe der Form $\text{Na}[\text{M}(\text{Tropp}^{\text{Ph}})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) gegenüber verschiedenen Elektrophilen wurde untersucht.

Durch zyklische Voltametrie an Komplexen vom Typ $[\text{Rh}(\text{ZTropp}^{\text{XY}})]\text{OTf}$ konnte der Einfluss von Substituenten am Tropp-Liganden auf den Elektronenhaushalt am Metallzentrum untersucht werden.

Der dritte Teil (Kap. 4) widmet sich dem Einsatz von Tropp-Komplexen in der homogenen Katalyse. Komplexe vom Typ $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{Tropp})]\text{OTf}$ wurden als Katalysatoren für die Hydrierung von Iminen und Enamiden eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass diese Komplexe aktive Hydrierungskatalysatoren sind, wobei die zweizähligen Liganden den tridentaten bezüglich der turnover frequencies (TOF) überlegen sind.

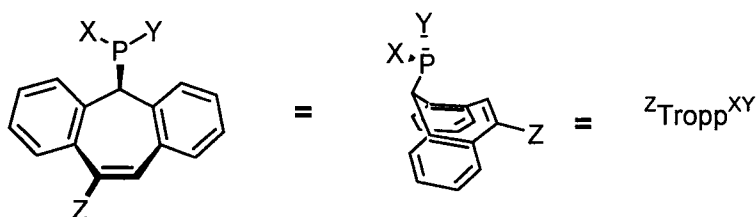
Das prochirale Imin (1-Phenylethyliden)phenylamin wird vom Komplex $[\text{Ir}(\text{COD})(5\text{-}(\text{R})\text{-}^1\text{-}(\text{R})\text{-}\text{MenthylloxyTropp}^{\text{Ph}})]\text{OTf}$ mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 86% hydriert.



Dies ist unseres Wissens das erste Beispiel für eine katalytische Hydrierung, bei der ein unsymmetrisch substituierter Olefinligand Chiralität auf das Substrat überträgt.

Summary

The present thesis describes new **tropylidene-phosphanes** (*5H*-dibenzo[*a,d*]-cyclohepten-5-yl-phosphanes or **tropp**) and their coordination behaviour as well as their application in homogeneous catalytic reactions. Trop-phosphanes are rigid chelating ligands which bind to metal-centers via the phosphorous and the olefin-moiety. The substituents X and Y at the phosphane and Z at the olefin can be varied with virtually no limitations. This allows the synthesis of ligands with „taylor-made“ steric and electronic properties.



The text is organized in three major parts, each of which is presented in a separate chapter.

A first part (chapter 2) deals with the synthesis and characterization of new tropp-ligands. The tropp-ligands $rac\text{-}^{MeO}\text{tropp}^{Ph}$, $rac\text{-}^{MeO}\text{tropp}^{Cyc}$, $rac\text{-}^F\text{tropp}^{Ph}$, $5\text{-}(S)\text{-}^{1-(R)\text{-Menthylloxy}}\text{tropp}^{Ph}$ and $5\text{-}(R)\text{-}^{1-(R)\text{-Menthylloxy}}\text{tropp}^{Ph}$ were prepared from the corresponding dibenzo[*a,d*]cycloheptenones. Owing to the asymmetric substitution-pattern of the double bond these ligands are chiral. The diastereoisomeric ligands $5\text{-}(S)\text{-}^{1-(R)\text{-Menthylloxy}}\text{tropp}^{Ph}$ and $5\text{-}(R)\text{-}^{1-(R)\text{-Menthylloxy}}\text{tropp}^{Ph}$ were prepared and could be isolated as diastereoisomerically pure compounds. The synthesis of a series of tridentate racemic tropp-ligands bearing a ω -phosphanyl-alkyl-chain ($Y = \text{-(CH}_2\text{)}_n\text{PR}_2$) at the trop-phosphorous atom is described. Only little effort was made concerning the synthesis of enantiopure P-chiral trop-phosphanes and only one species, namely a C_1 -symmetric P-binaphthol derivative, was prepared within this work.

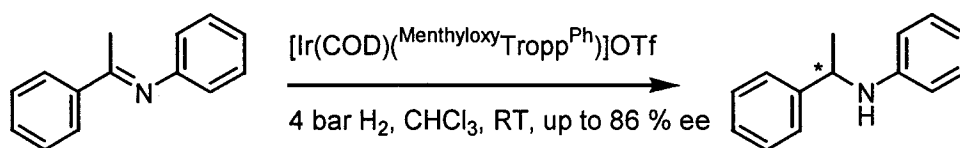
The second part (chapter 3) describes the coordination behaviour of these new ligands. Rhodium(+I)- and iridium(+I)-complexes of the above-mentioned ligands were prepared and characterized by means of NMR-spectroscopy and X-ray crystallography.

Earlier investigations in this group have shown the ability of tropp-ligands to stabilize rhodium- and iridium-complexes with metal centers in the formally low oxidation states (0) and (-I). In this work, the behaviour of such complexes $\text{Na}[\text{M}(\text{tropp}^{\text{Ph}})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) towards various electrophiles was studied.

The influence of substituents X, Y, and Z at the tropp-ligand on the reduction potentials of cationic rhodium-bis-tropp complexes $[\text{Rh}(\text{Ztropp}^{\text{XY}})_2]\text{OTf}$ was investigated by cyclic voltammetry.

The third part (chapter 4) presents the application of tropp-complexes in homogeneous catalytic reactions. Complexes of the general formula $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{tropp})]\text{OTf}$ were used as catalysts for the hydrogenation of imines and enamides. These complexes are active hydrogenation catalysts. With the bidentate ligands higher turnover frequencies (TOF) were achieved than with the tripodal ones.

The prochiral imine (1-phenyl-ethylidene)-phenyl-amine is hydrogenated by the complex $[\text{Ir}(\text{COD})(5\text{-(R)-}^1\text{-(R)-Menthyloxytropp}^{\text{Ph}})]\text{OTf}$ with enantiomeric excesses of up to 86 %.



This is to our knowledge the first example of a chirality transfer from an asymmetrically substituted olefin to a prochiral substrate in a catalytic hydrogenation.