

# Asymmetrische Olefine in der Ligandensynthese und homogenen Katalyse

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Läng, Florian Benedikt

**Publication date:**

2005

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004992467>

**Rights / license:**

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

Dissertation ETH Nr. 15845

# **Asymmetrische Olefine in der Ligandensynthese und homogenen Katalyse**

Abhandlung zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Florian Benedikt Läng, Dipl. Chem. ETH

Geboren am 6. Oktober 1976

Von Utzenstorf (BE)

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. H. Grützmacher, Referent

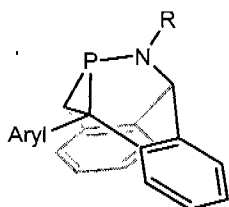
Prof. Dr. P. S. Pregosin, Korreferent

Zürich 2005

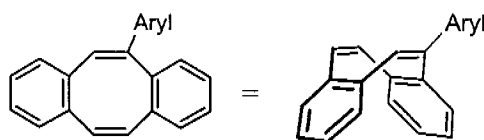
## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese von neuen, chiralen Liganden, welche ausgehend von asymmetrischen Olefinen abgeleitet von Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on hergestellt wurden, und deren Anwendung in der homogenen Katalyse.

In einem **ersten Teil** wurden polycyclische Phosphirane vom Typ BABAR-Phos hergestellt, welche durch C-Substitution des PC<sub>2</sub>-Heterocyclus in enantiomeren Formen erhalten werden. Dazu wurden neue Methoden zur Funktionalisierung der Doppelbindung von Dibenzotropyliiden-Derivaten entwickelt. Die neuen, C-substituierten BABAR-Phos Liganden erwiesen sich im Vergleich zu unsubstituierten BABAR-Phos als deutlich weniger stabil. Es konnte gezeigt werden, dass BABAR-Phos Verbindungen mit elektrophilen Reagenzien bevorzugt am Stickstoff-Atom reagieren. Das Koordinationsverhalten dieser unsymmetrischen Liganden wurde anhand von Rh(I) Komplexen untersucht und mit bestehenden Arbeiten verglichen. Die Liganden wurden in der Rhodium-katalysierten Hydroborierung sowie in der Pd-katalysierten *Heck*-Reaktion eingesetzt. Als Weiterentwicklung dieses Ligandensystems wurde versucht, das -NR- Fragment von BABAR-Phos durch ein -O- und ein -CH<sub>2</sub>- Fragment zu ersetzen. Dabei konnten neue, synthetische Erkenntnisse im Bezug auf Funktionalisierung der 5-Position des Dibenzotropyliiden-Systems erhalten werden.



**N-R-Aryl BABAR-Phos**



**Aryl dbcot**

Der **zweite Teil** dieser Arbeit befasst sich mit Derivaten von Dibenzo[*a,e*]cycloocten (dbcot), welche durch Substitution eines olefinischen Protons von dbcot mit einem aromatischen Rest in enantiomere Formen (<sup>R</sup>dbcot) überführt

werden. Dazu wurden neue, effiziente Synthesemethoden entwickelt. Ebenfalls wurde eine neue, praktikable Synthese der symmetrischen Verbindung dbcot entwickelt. Von dbcot wie auch von asymmetrischen <sup>R</sup>dbcot Liganden wurden Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe dargestellt, welche durch NMR-Spektroskopie und Röntgen-strukturanalysen charakterisiert wurden. Dbcot Liganden bilden äusserst stabile Übergangsmetall-Olefin Komplexe. Es wurde ein dimerer Rhodium Komplex erhalten welcher dbcot in einem speziellen, verbrückenden Modus enthält und dessen Rhodiumzentren formal die Oxidationsstufe 0 aufweisen. Auch anhand des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{dbcot})(2,2'\text{-Bipyridin})]^+$  konnte mittels cyclische Voltametrie gezeigt werden, dass dbcot Rhodium in der Oxidationsstufe 0 stabilisieren kann.

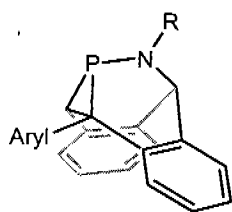
Die Racematspaltung von <sup>Ph</sup>dbcot (Ph=Phenyl) gelang durch fraktionierte Kristallisation eines diastereomeren Rh-<sup>Ph</sup>dbcot-Diamin Komplexes. Es stellte sich heraus, dass <sup>Ph</sup>dbcot in unkoordinierten Form bei Raumtemperatur innert weniger Stunden racemisiert. Jedoch konnte nach Entfernung des Diamin-Hilfsliganden der enantiomerenreine Komplex  $[\text{Rh}(\text{Ph}^{\text{dbcot}})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{OTf}$  erhalten werden welcher auf asymmetrische Induktion in der homogenen, enantioselektiven Katalyse getestet wurde. In der asymmetrischen 1,4-Addition von Phenylboronsäure an Cyclohexen-3-on wurde das gesättigte Produkt mit einem Enantiomerenüberschuss von 62% erhalten. Ein (geringer) Enantiomerenüberschuss konnte auch in der asymmetrischen Transferhydrierung von Acetophenon erhalten werden. Asymmetrische Olefine sind als Steuerliganden für enantioselektive Katalyse nicht etabliert und erst vor Kurzem erstmals verwendet worden.

Die neuen <sup>R</sup>dbcot Liganden sind resistent gegenüber der katalytischen Hydrierung ihrer Doppelbindung. Der Komplex  $[\text{Ir}(\text{Ph}^{\text{dbcot}})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{OTf}$  katalysiert die Hydrierung von Dimethylitaconat ohne dass der Diolefin Ligand dabei selbst hydriert wird.

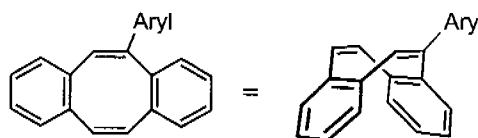
## Summary

This thesis describes the synthesis of new, chiral ligands, which are obtained by asymmetric functionalisation of the double bond in Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-one, and their application to homogenous catalysis.

In the first part of this work polycyclic phosphiranes named BABAR-Phos were prepared. The introduction of an aromatic substituent at one C atom of the PC<sub>2</sub>-heterocycle leads to enantiomeric forms of these phosphane-type ligands. In order to functionalize the double bond in dibenzotropyliidene derivatives, new synthetic methods were developed. The C-substituted BABAR-Phos ligands were found to be less robust than unsubstituted BABAR-Phos. It was shown that BABAR-Phos compounds are attacked at the nitrogen atom by electrophilic reagents. The coordination chemistry of these asymmetric ligands was investigated and compared to existing results with symmetric BABAR-Phos ligands. Rh(I) complexes were isolated and characterized. The asymmetric ligands were applied to rhodium catalysed hydroboration of styrene and to palladium catalysed *Heck*-type couplings. Experiments in order to replace the -NR- fragment in the polycyclic framework with -O- or -CH<sub>2</sub>- fragments led to new synthetical insights in functionalisation of the benzylic position in dibenzotropyliidene derivatives.



**N-R-Aryl BABAR-Phos**



**Aryldbcot**

The second part of this work deals with derivatives of Dibenzo[a,e]cyclooctatetraene (dbcot), which are formally obtained by replacing an olefinic proton of dbcot by an aromatic

substituent. New and efficient syntheses for these asymmetric <sup>aryl</sup>dbcot ligands were developed. Additionally a new, feasible synthesis for the symmetric dbcot was found. Rh(I) and Ir(I) complexes of dbcot as well as of <sup>aryl</sup>dbcot ligands were prepared and characterised by means of NMR-spectroscopy and crystallography. The coordination of dbcot ligands to transition metals can be considered strong. A dinuclear rhodium complex was isolated which contains one dbcot ligand in a unusual bridging coordination mode and has the two rhodium atoms in formal oxidation state 0. Investigation of [Rh(dbcot)(2,2'-bipyridine)] with cyclic voltammetry revealed that dbcot is able to stabilise rhodium in oxidation state 0.

The separation of the enantiomeric forms of <sup>ph</sup>dbcot (ph = phenyl) was achieved by fractional crystallisation of a diastereomeric Rh-<sup>ph</sup>dbcot-diamine complex. However, <sup>ph</sup>dbcot in its uncoordinated form is conformationally not stable and undergoes racemisation in less than three hours at room temperature. Removal of the auxiliary diamine-ligand yielded the enantiomeric pure complex [Rh(<sup>ph</sup>dbcot)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]OTf, which was tested for asymmetric induction in enantioselective catalysis. Application of this complex to asymmetric 1,4-addition of phenyl boronic acid to cyclohexen-3-one yields the saturated product with an enantiomeric excess of 62%. The application of the enantiomeric pure Rh-complex to asymmetric transferhydrogenation of acetophenon led also to enantiomeric excess, although only 10 %. The use of asymmetric olefins as steering ligands in enantioselective catalysis is far from being established and was reported for the first time only 3 years ago.

<sup>aryl</sup>dbcot ligands are resistant to catalytic hydrogenation of their double bonds. [Ir(<sup>ph</sup>dbcot)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]OTf catalyses the hydrogenation of the prochiral olefin dimethylitaconate, the hydrogenation of the ligand under the reaction conditions was not observed.