

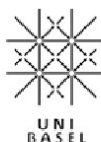


Valentin Köhler (Autor)  
**Neue ionische Liganden für  
Übergangsmetallkomplexe und deren Anwendung in  
der asymmetrischen Katalyse**

Valentin Köhler

---

Neue ionische Liganden  
für Übergangsmetallkomplexe  
und deren Anwendung  
in der asymmetrischen Katalyse



---

Cuvillier Verlag

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2246>

Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

## Einleitung

Die homogene asymmetrische Katalyse mit Übergangsmetallen stellt ein intensiv bearbeitetes Forschungsfeld dar, dessen Beginn in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts liegt [1-3]. Das Forschungsziel in der asymmetrischen Katalyse ist - neben einer Vertiefung des Verständnisses der chemischen Zusammenhänge - die selektive Herstellung von optisch aktiven Verbindungen bei einem geringen Energie-, Zeit- und Materialaufwand.

Ein typischer in homogener Lösung verwendeter chiraler Übergangsmetallkatalysator besteht aus einem (oder mehreren) komplexierenden chiralen Liganden (und häufig achiralen Kolidanden) und einem komplexierten Metallion oder -atom. Ein chiraler Ligand verfügt über mindestens eine Koordinationsstelle, welche meist aus einem Atom mit einem freien Elektronenpaar (häufig: P oder N; seltener: C, As, S und O) besteht, sowie über ein Kohlenstoff-basiertes Gerüst, welches die räumliche Umgebung des Metallzentrums definiert. Die Strukturvielfalt der bekannten Ligandentypen ist gross [4, 5] und es werden weiterhin neue und effiziente Strukturen gefunden bzw. bekannte modifiziert und optimiert [6]. Die Vielfalt an Ligandenstrukturen ist neben dem nötigen Einfallsreichtum auch durch die synthetische Zugänglichkeit und die Anforderungen, die an einen Liganden gestellt werden, wie z.B. die chemische Stabilität, beschränkt.

Innerhalb weniger Jahrzehnte wuchs die Anzahl der katalysierten Reaktionen stark an. Als Metalle werden mittlerweile nahezu alle Übergangsmetalle der 4-6 Periode des Periodensystems in asymmetrisch katalysierten Reaktionen eingesetzt. Manche der Katalysatoren reichen in ihrer Effizienz an die von Enzymen heran [4], auch wenn häufig kein direkter Vergleich möglich ist, da unterschiedliche Reaktionen betrachtet werden.

Viele der entwickelten Katalysatorsysteme gehören heutzutage zum Standardwerkzeug synthetisch arbeitender ChemikerInnen [5, 7] und es existieren erfolgreiche industrielle Anwendungen z.B. für die Synthese von Feinchemikalien [8].

Die verhältnismässig niedrige strukturelle Komplexität und die einfache Modifizierbarkeit vieler Übergangsmetall-basierter homogener Katalysatoren erlaubt unter Anwendung moderner Spektroskopie- und Simulationsmethoden detaillierte Studien der Systeme. Eine ständig wachsende Anzahl von publizierten Untersuchungen führten und führen in vielen Fällen zu einem verfeinerten Verständnis des jeweiligen Reaktionsmechanismus.

Die Entwicklung und Untersuchung neuer Liganden stellt einen häufigen Einstieg in die Katalysatorforschung dar. Hinter dem Begriff >ionische Liganden< im Titel dieser Arbeit verbergen sich zwei konträre Ligandensysteme: kationische monodentate Phospheniumliganden und anionische, chelatisierende Borabisoxazolinliganden.

Anionische Liganden wie z.B. die Semicorrine [9, 10] oder Salenliganden [11, 12] sind eingehend untersucht worden und werden erfolgreich in enantioselektiven Reaktionen eingesetzt. Über kationische Liganden ist im Bereich der asymmetrischen Katalyse hingegen beinahe nichts bekannt [13].

Anionische Liganden bilden z.B. mit einfach positiv geladenen Metallionen zwitterionische, elektroneutrale Komplexe, die abgesehen von veränderten Lösungseigenschaften im Vergleich zu den geladenen Komplexen, möglicherweise auch eine veränderte Reaktivität in ionischen Reaktionen aufweisen. Eine weitere interessante Fragestellung bei der Untersuchung von anionischen (und kationischen) Liganden besteht darin, inwieweit die Ladung des Liganden auf das Metallzentrum übertragen wird.

Durch die Komplexierung von kationischen Liganden entstehen hingegen aus elektroneutralen Komplexen kationische Komplexe, die - entsprechend des im vorhergehenden Absatz gesagten - ebenfalls ein deutlich anderes Verhalten als ihre neutralen Analoga in ionischen Reaktionen zeigen können [14, 15]. Ist der Ligand weiterhin in der Lage Elektronendichte vom Metallzentrum zu übernehmen kann aus einem unreaktiven formalen  $18e^-$ -Komplex ein reaktiver (formaler  $16e^-$ ) Komplex werden, wie es in den Arbeiten von Faller *et al.* [16] und Kocienski *et al.* [17] deutlich wird.

## **Aufgabenstellung**

Das Komplexierungsverhalten mit Übergangsmetallen und das allgemeine chemische Verhalten von Phospheniumkationliganden sollte untersucht werden. Dazu musste zuerst eine geeignete chirale Ligandenstruktur gefunden werden. Es galt herauszufinden, ob diese bezüglich ihres Einsatzes in der asymmetrischen Katalyse nahezu unerforschte Ligandenklasse erfolgreich in enantioselektiven Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen eingesetzt werden kann.

Weiterhin sollten die Eigenschaften einer neuen anionischen Ligandenklasse, den Borabisoxazolin, studiert und ihren neutralen Analoga, den Bisoxazolin, gegenüber gestellt werden.

## Phosphenium Kationen als Liganden für Übergangsmetall-basierende Katalysatorsysteme

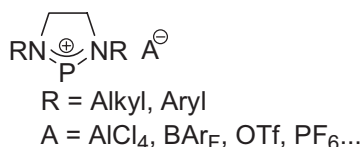
Phospheniumkationen sind zweibindige Phosphorspezies mit einem formalen Elektronensextett. Die ersten Phospheniumkationen wurden bereits 1972 von Hutchins *et al.* [18] und Fleming *et al.* [19] isoliert. Isolierbare Phospheniumkationspezies tragen in der Regel zumindest einen Amidosubstituenten [20] durch den sie über eine N→Pπ-Konjugation stabilisiert werden.

Form und Lage des HOMOs und LUMOs sind stark abhängig vom Substitutionsmuster, wie in theoretischen Untersuchungen gezeigt wurde [21] und reichen von einem Carbenanalogon im Fall von Substituenten mit geringen Donoreigenschaften (prominentestes Beispiel: H<sub>2</sub>P<sup>+</sup>) bis zu einem Heteroallylsystem für (H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P<sup>+</sup>. Dennoch ist für beide berechneten Verbindungen der grösste LUMO-Orbitallappen am Phosphor zentriert und Phospheniumkationen reagieren in ihrer Eigenschaft als Elektrophile am Phosphoratom.

Mit ihrem freien Elektronenpaar am Phosphor sind sie potentielle σ-Donoren und Nukleophile, jedoch liegt dieses freie Elektronenpaar im Phospheniumkationtyp (H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P<sup>+</sup> energetisch unterhalb des HOMOs [22, 23]. Von Baker *et al.* durchgeführte Berechnungen über hypothetische Boran-Addukte verschiedener Bisamido-substituierter Spezies kamen zum Ergebnis einer endothermen Bildungsreaktion [24] und es wird angenommen, dass die Stärke der Phospheniumkation-ÜM-Bindung zu einem grossen Teil durch die π-Akzeptoreigenschaft der Phospheniumkationen bestimmt ist [21].

Versuche die π-Akzeptoreigenschaft mittels der Analyse von CO-Streckfrequenzen der entsprechenden LFe(CO)<sub>4</sub> und LCr(CO)<sub>5</sub> zu quantifizieren [13], ergaben Werte, die denen des PF<sub>3</sub>-Liganden vergleichbar sind.

Sie sind somit als schwache σ-Donoren und gute π-Akzeptoren in ihren Ligandeneigenschaften entgegengesetzt zu den umfangreicher untersuchten N-heterocyclischen Carbenen [24-26]. Als Liganden verwendete Phospheniumkationen sind meist in ein fünfgliedriges Ringsystem inkorporiert und durch zwei Amidosubstituenten stabilisiert [27] (Abb. 1).



**Abb. 1.** Geläufigste Ligandenstruktur in Phosphenium-ÜM-Komplexen

Die Aromatizität der analogen ungesättigten Verbindungen, den Diazaphospheniumsalzen, wurde in der Literatur kontrovers diskutiert [28, 29], jedoch wurde von beiden zitierten Autorengruppen ein stabilisierender Effekt einer zusätzlichen Doppelbindung im Fünfringsystem festgestellt.

Typische Reaktionen [30] der relativ stabilen Phospheniumkationen [31] mit zwei Amidosubstituenten beinhalten, abgesehen von der Komplexbildung mit Übergangsmetallen, die Bildung von isolierbaren Lewis-Säure-Base-Addukten [24, 32-35], Cycloadditionsreaktionen mit 1,3-Dienen [36] sowie die Reaktion mit organischen Aziden unter der Bildung von Iminophosphoniumsalzen [37, 38]. Insertionsreaktionen in die CH-Bindung von Stannocenen und Plumbocenen sind beschrieben [39], und Burford *et al.* beobachteten eine Gegenion-abhängige Insertion in die CCl-Bindung von Dichlormethan und Chloroform [40]. Das Tetraphenylboratsalz des Bis(diisopropylamido)phospheniumkations reagierte innerhalb von Stunden unter der Bildung von verschiedenen Produkten mit den chlorierten Lösungsmitteln, wohingegen das Tetrachlorogallatsalz über Wochen in Lösung stabil blieb. Die Autoren machten eine stabilisierende Anionkoordination an das kationische Phospheniumzentrum dafür verantwortlich. In derselben Veröffentlichung beschrieben die Autoren die Insertion eines cyclischen Bisamidophospheniumkations in die BC-Bindung des Tetraphenylborats.

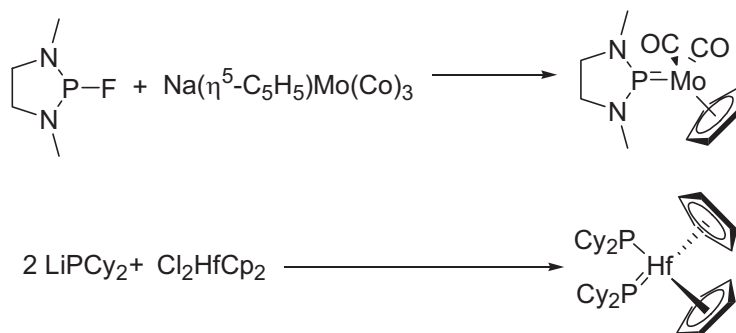
Als wichtigstes analytisches Instrument zur Untersuchung von Phospheniumkationen gilt die  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektroskopie, da diese Verbindungen eine - im Vergleich zu ihren Vorstufen - deutliche und somit charakteristische Tieffeldverschiebung ( $\delta = \sim 200 - 500$  ppm, üblicherweise um 250 ppm) aufweisen [20, 30].

Eine ungewöhnliche Eigenschaft dieser  $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -Liganden ist die positive Ladung. Mit Ausnahme des Nitrosoniumliganden, welcher erfolgreich von Kocienski *et al.* [17] basierend auf den Arbeiten von Faller *et al.* [16] in stöchiometrischen Reaktionen eingesetzt wurde, sind kaum kationische Liganden für Übergangsmetallkomplexe [41-43] beschrieben, welche in metallorganischen Reaktionen eingesetzt wurden [44, 45].

In einem einzigen Fall wurde von der vermuteten Beteiligung eines Phospheniumliganden in einer  $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -katalysierten Reaktion berichtet [13] (siehe weiter unten).

Die Übergangsmetallkomplexe der Phospheniumkationen werden in der Literatur häufig in insgesamt neutrale (die bei formaler Abtrennung eines Phospheniumliganden ein  $M^-$ -fragment enthalten) und einfach positiv geladene Komplexe unterteilt [20, 46].

Die Einordnung von Komplexen in Phosphido- bzw. Phospheniumkomplexe ist nicht immer einfach, sondern wird gelegentlich abhängig von der Darstellungsweise vorgenommen [20], wie sich am Beispiel der von Paine *et al.* [47] und Baker *et al.* [48] dargestellten Komplexe (Abb. 2) zeigen lässt:



**Abb. 2.** Von Paine *et al.* publizierter Phospheniumkomplex und von Baker *et al.* publizierter Phosphidokomplex.

Die schnelle Umwandlung der beiden unterschiedlichen Phosphorliganden ineinander liess sich im abgebildeten Hafniumkomplex bei 147 K soweit verlangsamen, dass getrennte Phosphorsignale bei 270 und -15 ppm mittels  $^{31}P$  NMR-Spektroskopie beobachtet werden konnten. Die kristallographische Untersuchung des Diethylphosphidanalogs zeigte, dass einer der beiden Phosphorliganden eine trigonal-planare Geometrie aufwies und die Ligand-Metall-Bindung signifikant verkürzt war. Die chemische Verschiebung ( $^{31}P$  NMR) des Phospheniumkationliganden im abgebildeten Molybdänkomplex wurde bei Raumtemperatur mit 271 ppm angegeben [49] und die Geometrie des Phosphors ist wie für einen Phospheniumkationliganden erwartet, ebenfalls trigonal-planar. Beide Komplexe sind formale  $18e^-$ -Komplexe.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden kationische Phospheniumkomplexe untersucht. Die positive Ladung und die starke  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit prädestinieren Phospheniumkationen als Liganden für Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen ohne positive Gesamtladung der Komplexvorstufe.

Betrachtet man die publizierten, kationischen Phospheniumkomplexe und stellt sie der 3. bis 12. Elementgruppe (Tabelle 1) gegenüber, so zeigt sich, dass erstere bei weitem noch nicht mit allen Übergangsmetallen dargestellt wurden.

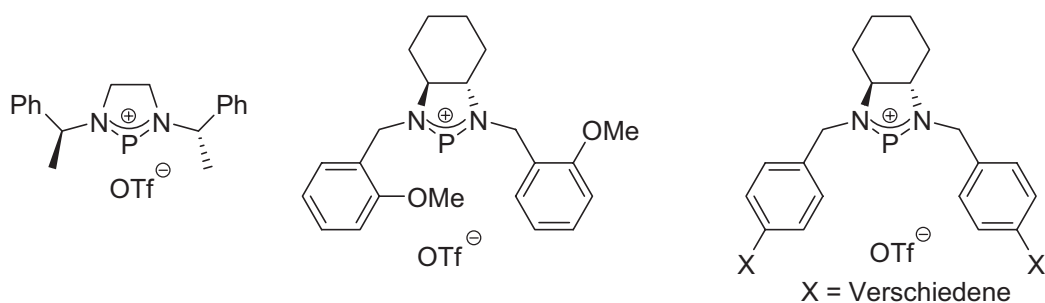
Sc	Ti	V	<b>Cr<sup>a)</sup></b> <b>0</b>	Mn	<b>Fe<sup>d)</sup></b> <b>0, +2</b>	Co	<b>Ni<sup>g)</sup></b> <b>0</b>	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	<b>Mo<sup>b)</sup></b> <b>0</b>	Tc	<b>Ru<sup>e)</sup></b> <b>+2</b>	<b>Rh<sup>f)</sup></b> <b>+1</b>	<b>Pd<sup>h)</sup></b> <b>?</b>	Ag	Cd
La	Hf	Ta	<b>W<sup>c)</sup></b> <b>0</b>	Re	Os	Ir	<b>Pt<sup>i)</sup></b> <b>0</b>	Au	Hg

**Tabelle 1.** Elemente mit literaturbeschriebenen, kationischen Phospheniumkomplexen und den dazugehörigen, formalen Oxidationsstufen; a) [27] b) [27] c) [27] d) [27, 50] e) [51, 52] f) [35] g) [53] h) die Beobachtung eines Palladiumclusters wurde erwähnt [35] i) [24]

Erst sehr wenige kationische Übergangsmetallkomplexe von Phospheniumionen konnten bisher kristallographisch untersucht werden [24, 27, 54]. Auch gelang die Charakterisierung von kationischen ÜM-Phospheniumkomplexen eines Metalls in zwei verschiedenen formalen Oxidationsstufen bisher nur im Fall des Eisens [27].

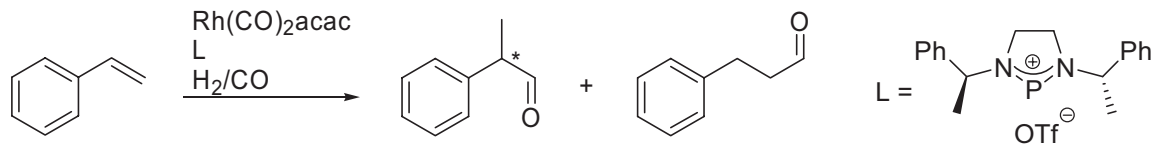
Die Zugänglichkeit von verschiedenen Oxidationsstufen ist eine Grundvoraussetzung für die Durchführbarkeit katalysierter Reaktionen deren Mechanismus die Elementarschritte der oxidativen Addition bzw. reduktiven Eliminierung enthalten. Im besonderen wird vermutet, dass höher oxidierte Zwischenstufen durch Phospheniumkationliganden destabilisiert werden und somit der Elementarschritt der reduktiven Eliminierung beschleunigt werden könnte.

Verschiedene chirale Phospheniumstrukturen (Abb. 3) sind veröffentlicht worden [13, 55-57]. Diazaphosphilidentriflate haben einen kovalenten Bindungsanteil [55], werden im folgenden aber wie Phospheniumkationen behandelt.



**Abb. 3.** In der Literatur beschriebene, chirale Phospheniumkationen

Breit [13] publizierte die *in situ*-Verwendung von chiralen Phospheniumkationliganden zusammen mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$  in der regioselektiven Hydroformylierung von Styrol.



**Abb. 4.** Von Breit publizierte Hydroformylierung unter der Verwendung eines Phospheniumkationliganden. Bedingungen: 0.357 mol%  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ ,  $\text{Rh}/\text{L} = 1/2$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$ ,  $P = 50 \text{ bar}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $t = 22 \text{ h}$ , Lösungsmittel = Toluol.

Es wurde eine Regioselektivität von 29.8/1 zugunsten des verzweigten Produktes erhalten. Der Umsatz lag bei 10 %. Im Vergleich wurde mit Triphenylphosphin als Ligand ( $\text{Rh}/\text{L} = 1/20$ ) unter den gleichen Bedingungen eine Regioselektivität von 25.8/1 und ein Umsatz von 31 % erhalten. Der Enantiomerenüberschuss im Fall der Verwendung des Phospheniumliganden wurde mit  $> 5 \%$  angegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nach neuen Strukturen gesucht, die sowohl in der Lage sind ein Phospheniumkationzentrum ausreichend zu stabilisieren als auch so in eine chirale Umgebung einzubetten, dass eine signifikante asymmetrische Induktion in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen erreicht werden kann.



## Untersuchungen an Bi- und Bisimidazolinliganden

### Synthese des Biimidazolinliganden

Der Zugang zu diesem Strukturtyp wurde zuerst von Dieter W. Müller in seiner Doktorarbeit [58] beschrieben: Dabei wurde das Monohydrochlorid von (1*S*,2*S*)-1,2-Diphenylethylendiamin mit Oxaldiimidsäuredimethylester (**1**) in Methanol bei 50 °C kondensiert und das Biimidazolin nach basischer Aufarbeitung erhalten (Abb. 5).

Diese Synthese ist sehr einfach, birgt jedoch den Nachteil der Verwendung von Oxaldiimidsäuredimethylester.

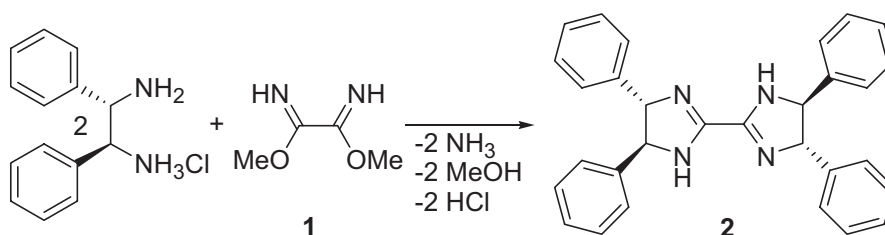


Abb. 5. Synthese des Biamidins unter Verwendung von **1** als Elektrophil

Dieser ist nicht kommerziell erhältlich und musste in einer apparativ aufwendigen Weise aus NaCN, Methanol und CuSO<sub>4</sub> hergestellt werden. Hierbei wurde das Cyanidanion durch CuSO<sub>4</sub> zu Dicyan oxidiert, welches anschliessend in basischer Methanollösung solvolysiert wurde. Weisman *et al.* veröffentlichten 1996 eine neue Cyclensynthese, welche über eine Biamidinzwischenstufe verläuft [59]. Diese Zwischenstufe wurde durch Kondensation von diethyliertem Thiooxamid mit Triethyltetraamin erhalten. Die gleiche Verfahrensweise eröffnete einen vereinfachten Zugang aus kommerziell erhältlichen Substanzen zu Verbindung **2**, wobei als weitere Vereinfachung das Diamin als freie Base eingesetzt werden konnte (Abb. 6).

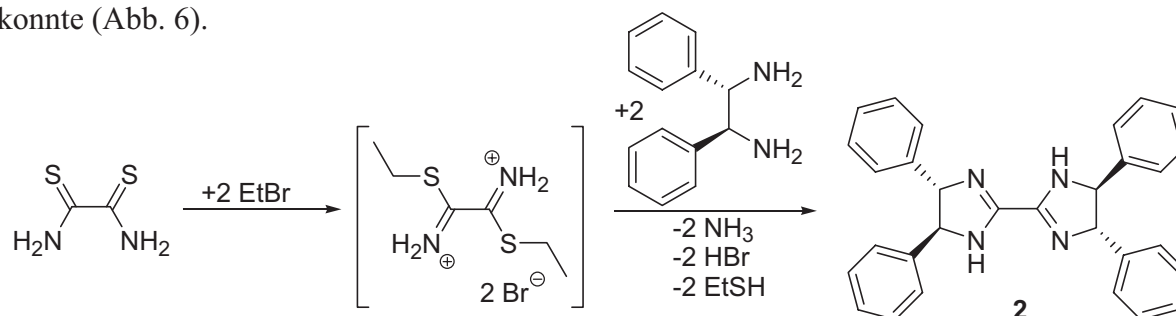


Abb. 6. Synthese des Biamidins **2** unter Verwendung von Dithiooxamid

Das Biamidin konnte als Rohprodukt in 96 % Ausbeute isoliert werden. Durch eine Kristallisation aus Ethylacetat/Hexan verbesserte sich die schon zufriedenstellende Reinheit