

Markus Jachmann: Enantioselektive Synthese neuartiger, immobilisierbarer Ligandenkonstrukte mit chiralem Rückgrat. 2002

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung eines neuartigen, immobilisierbaren Ligandensystems, das einen flexiblen Zugang zu einer Reihe neuer, chiraler Liganden für die asymmetrische Übergangsmetall-Katalyse eröffnet.

Das System basiert auf einer trans-5,6-disubstituierten 2,3,4,5,6,7-Hexahydro-1H-isoindol-Struktur, die prinzipiell über ein Stickstoffatom an einen festen Träger immobilisiert werden kann.

Die Synthese beinhaltet eine Palladium-katalysierte En-In-Cyclisierung von N-Allyl-N-propargyl-4-toluolsulfonamid und eine diastereoselektive Diels-Alder-Reaktion des resultierenden Diens. In Abhängigkeit des gewählten Diens sind C₂-symmetrische oder unsymmetrische Produkte erhältlich. Die absolute Stereochemie wurde durch die Verwendung dienophil-gebundener, chiraler Oxazolidinon-Auxiliare kontrolliert. Die Zuordnung der absoluten Stereochemie gelang durch Röntgenkristallographie. Die C₂-symmetrischen Liganden wurden durch O- oder C-Phosphorylierung aufgebaut, einige dieser Liganden in die entsprechenden Pd(II)-Komplexe überführt und röntgenkristallographisch charakterisiert. Zum Reinigen und Lagern der sauerstoffempfindlichen P,P-Liganden wurden Phosphin-Boran-Addukte verwendet. Darüber hinaus wurde das Konzept auf die Synthese neuer bifunktionaler Systeme ausgeweitet.

Interessanterweise zeigen Röntgenstrukturdaten und Kraftfeldrechnungen (Monte-Carlo-Methode), dass bei einigen Komplexen eine seltene trans-Konfiguration der P,P-Liganden am Palladium vorliegt. Sechs ausgewählte Liganden wurden optisch aktiv synthetisiert und in der asymmetrischen Rhodium-katalysierten Hydrierung von C-C-Doppelbindungen an vier unterschiedlichen Substraten getestet. Die besten Ergebnisse (bis zu 63% ee) wurden mit einem der potentiell trans-komplexierenden Liganden erhalten.

Somit konnte die allgemeine Anwendbarkeit des Konzeptes gezeigt werden. Es kann erwartet werden, dass weitere Strukturoptimierungen zu neuen, wertvolleren Katalysatoren führen könnten.

This work describes the development of a novel chiral ligand-backbone, which opens a flexible access to a broad variety of new chiral ligands for asymmetric transition metal catalysis.

The system is based on a trans-5,6-disubstituted 2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-isoindol structure, which can in principle be attached to a solid support via the nitrogen atom.

The synthesis involves a Pd-catalyzed en-yne-cyclization of N-allyl-N-propargyl-4-toluenesulfonamide and a diastereoselective Diels-Alder reaction of the resulting diene. Depending on the dienophile, either C₂-symmetric or unsymmetric products were obtained. The absolute stereochemistry was controlled by means of chiral oxazolidinone-auxiliaries attached to the dienophile. The stereochemical assignments were confirmed by x-ray crystallography. The ligand teeth were introduced by O- or C-phosphorylation reactions to give C₂-symmetric P,P-ligands, some of which were converted into Pd(II) complexes and characterized (among other spectroscopic methods) by x-ray crystallography. Phosphine-borane adducts were used to purify and store highly oxygen-sensitive P-ligands. In addition the synthesis was expanded to the preparation of new bifunctional systems.

Interestingly, some of the complexes showed a rare trans-coordination mode of the P-ligands at the palladium, as shown by x-ray crystallography and Monte-Carlo force field calculations.

Six representative, chiral P,P-ligands were synthesized in optically active form and tested on four different substrates in the asymmetric, Rhodium-catalyzed hydrogenation of C-C-double bonds. The best results (up to 63 %ee) were obtained with one of the potentially trans-spanning ligands. Thus, the general feasibility of the concept was positively proven and it can be expected that further structural optimization will lead to new useful catalysts in the future.