

Difosfani binaftilici P,P'-eterotopici privi di simmetria C².

Sintesi e applicazioni in catalisi asimmetrica

Serenella Medici, Giovanna Pirri e Serafino Gladiali.

Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, Via Vienna 2, 07100 Sassari, sere@ssmain.uniss.it

Difosfani atropisomerici a nucleo diarilico come la BINAP attirano sempre interesse a causa della loro eccezionale abilità nell'indurre asimmetria in reazioni catalizzate da metalli di transizione.¹ Grazie alla presenza di centri omotopici al fosforo, questi leganti associano la chiralità assiale alla simmetria C².

Recentemente abbiamo portato a compimento con successo la sintesi dei primi difosfani a scheletro binaftilico privi di simmetria C² (BINAPP') **3** a partire dal ditriflato del binaftolo enantiopuro **1**.² Questi leganti sono stati preparati con una procedura a più stadi che prevede la sostituzione in sequenza dei due gruppi triflato.

Il difosfano a simmetria C¹ **3** (Ar=o-tolile) ottenuto in questo modo, ha fornito enantioselettività superiori alla BINAP nell'alchilazione allilica dell'1,3 difenilpropenilacetato catalizzata dal palladio e nell'idrogenazione di derivati dell'acido acetammidoacrilico catalizzata dal rodio. I complessi cationici di rodio(I) **4** e **5** sono stati preparati per l'uso come catalizzatori nell'idrogenazione asimmetrica. Entrambi mostrano all'NMR proprietà dinamiche che sono state attribuite alla rotazione impedita dei gruppi o-tolilici.

1. Schmid, R.; Broger, E.A.; Cereghetti, M.; Cramer, Y.; Foricher, J.; Lalonde, M.; Müller, R. K.; Scalone, M.; Schoette, G.; Zutter, U.; *Pure. Appl. Chem.* **1996**, *68*, 131.
2. Gladiali, S.; Dore, A.; Fabbri, D.; Medici, S.; Pirri, G.; Pulacchini, S., submitted