

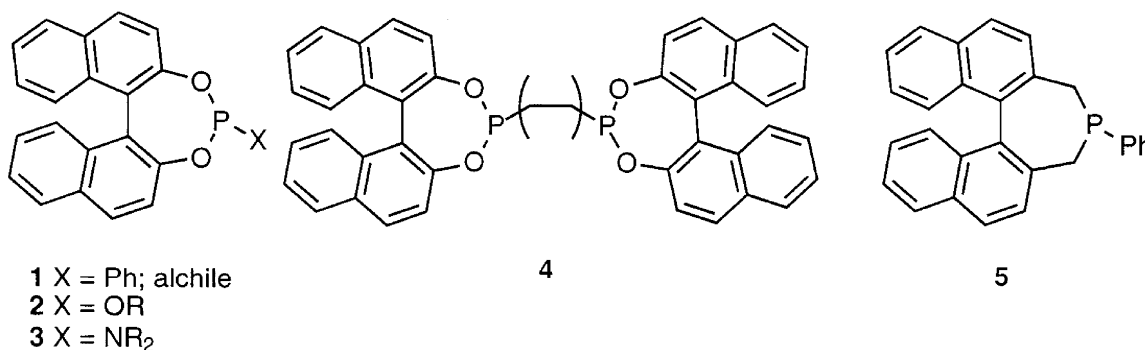
Leganti monodentati a chiralità assiale in catalisi asimmetrica.

Sintesi di binaftofosfepine

Serafino Gladiali, Luciano Pilo, Rossana Taras

Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, Via Vienna 2, 07100 Sassari

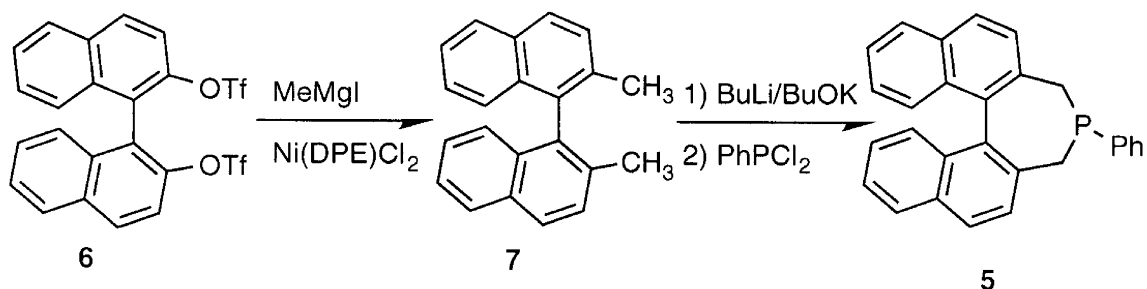
Uno dei dogmi della catalisi asimmetrica stabiliva che la presenza di due centri donatori capaci di coordinare il metallo in maniera chelata era un requisito strutturale indispensabile per sperare di ottenere leganti dotati di buona capacità di stereoselezione. Due anni fa questo comandamento è stato pressoché vanificato dalla scoperta che leganti fosforati monodentati come **1-3** sono capaci di portare ad alte stereoselettività nell'idrogenazione asimmetrica di derivati di acidi α,β -insaturi con catalizzatori di rodio.¹



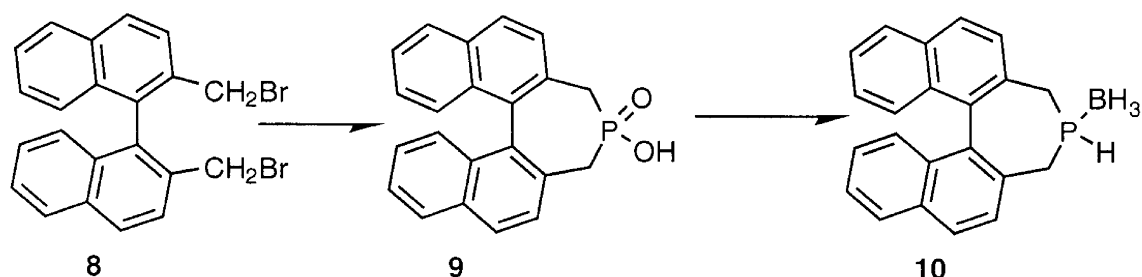
Adirittura è stato verificato che i leganti monodentati risultano più stereoselettivi dei corrispondenti derivati bidentati **4** capaci di coordinazione chelata. Questo dato è sconcertante perché mostra che, contrariamente a quanto per lungo tempo sostenuto, i leganti monodentati possono essere anche più efficienti di quelli bidentati ai fini della stereoselezione.

La evidente somiglianza strutturale tra i leganti **1-3** e la binaftofosfepina **5**, un legante monodentato con un fosforo fortemente elettron donatore e quindi più idoneo all'ottenimento di catalizzatori di idrogenazione di elevata attività catalitica, ci ha spinto ad indagare il comportamento di **5** nell'idrogenazione asimmetrica di olefine con catalizzatori di rodio.

La (*S*)-*P*-fenilbinaftofosfepina **5** era stata da noi preparata alcuni anni fa in bassa resa per risoluzione del composto racemo, ottenuto dalla reazione del dianione del 2,2'-dimetilbinaftalene **7** con fenildiclorofosfina.² Abbiamo messo a punto un metodo più pratico di sintesi che, grazie all'impiego dell'intermedio **7** enantiopuro, ci ha permesso di ottenere **5** in resa isolata del 40-5%. Il composto **7** a sua volta è stato preparato in alta resa per reazione del triflato del (*S*)-binaftolo con metil magnesio ioduro catalizzata da Ni(DPE)Cl₂.³



E' stata sviluppata una sintesi alternativa di derivati binaftofosfepinici per accedere a leganti con sostituenti al fosforo diversi al fenile. Questa fa riferimento al dibromoderivato **8** ottenibile in un solo passaggio dalla bromurazione di **7**⁴ La procedura prevede la preparazione intermedia dell'acido (S)-binaftofosfepinico **9**. Questo viene ottenuto dalla reazione di **8** con ipofosfito di ammonio in presenza di trietilammina e trimetilclorosilano secondo una procedura descritta in letteratura.⁵ Per riduzione di **9** con triclorsilano e trattamento con THF.BH₃ si ottiene l'addotto fosfepina-borano **10** in cui l'idrogeno al fosforo può essere sostituito con opportuni gruppi alchilici.



Bibliografia

- 1) a) C. Claver, E. Fernandez, A. Gillon, K. Heslop, D. J. Hyett, A. Martorell, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Chem. Commun.* **2000**, 961. b) M. T. Reetz, G. Mehler, *Angew. Chim. Int. Ed.* **2000**, 39, 3889; c) M. T. Reetz, T. Sell, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6333. d) B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 346. e) M. van der Berg, A. J. Minnaard, E. P. Schudde, J. van Esch, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11539.
- 2) S. Gladiali, A. Dore, D. Fabbri, O. De Lucchi, M. Manassero, *Tetrahedron:Asymmetry* **1994**, 511.
- 3) S. Sengupta, M. Leite, D. Soares Raslan, C. Quesnelle, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4066.
- 4) H. J. Bestmann, W. Both, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 2926.
- 5) E. A. Boyd, M.E.K. Boyd, F. Kerrigan, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5425.