

## HYDROGENATION CATALYTIQUE HOMOGENE A L'AIDE DE COMPLEXES RHODIUM—DIPHOSPHINES

JEAN-CLAUDE POULIN, TUAN-PHAT DANG et HENRI B. KAGAN

*Laboratoire de Synthèse Asymétrique*\*, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405-Orsay (France)

(Reçu le 28 juin 1974)

### Summary

The catalytic activity of Wilkinson's rhodium complexes with a diphosphine is studied in the hydrogenation of styrene and  $\alpha$ -acetamido cinnamic acid. There is a large effect of the chain linking the two diphenylphosphino groups, which can change the selectivity of the obtained catalyst.

### Résumé

L'activité catalytique de complexes de rhodium du type Wilkinson contenant une diphosphine est étudiée dans l'hydrogénation du styrène et de l'acide  $\alpha$ -acétamidocinnamique. L'effet de la chaîne liant les deux groupes diphénylphosphino est considérable et permet de faire varier la sélectivité du catalyseur obtenu.

---

### Introduction

Les complexes des métaux de transition contenant des diphosphines ont été utilisés pour catalyser de nombreuses réactions.

A la différence des complexes du rhodium(I) dérivés du complexe de Wilkinson [1] et comportant des monophosphines, les complexes rhodium(I)—diphosphines ont été très peu étudiés en catalyse d'hydrogénation. Les diphos: bis(diphénylphosphino) éthane et le bis(diméthylphosphino) éthane ont été seuls testés [2], d'autre part, la diop (IV) (diop = isopropylidène-2,3 dihydroxy-2,3 bis(diphénylphosphino)-1,4 butane) et quelques composés voisins ont été étudiés en catalyse d'hydrogénation asymétrique [3 à 6]. Ces travaux ont montré que le diphos fournit un catalyseur peu actif contrastant avec la grande réactivité du complexe rhodium—diop vis-à-vis des acides  $\alpha$ -acétamido acrylique et  $\alpha$ -acétamido cinnamique.

---

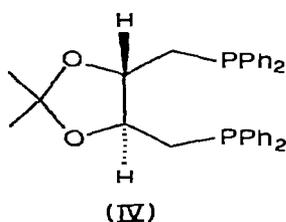
\* Equipe associée CNRS no 070395-02.

Aucune étude systématique n'ayant été publiée, il nous a paru intéressant d'examiner les relations existant entre la longueur de la chaîne séparant les deux groupes diphénylphosphino d'une diphosphine et l'activité d'un catalyseur du type Wilkinson.

Cette étude a été entreprise afin de faciliter le choix des modèles de diphosphines les mieux adaptés aux substrats utilisés, notamment, lors de catalyse asymétrique.

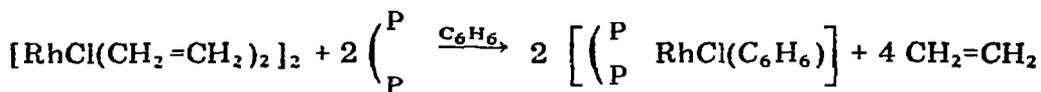
### Résultats et discussion

Les phosphines suivantes ont été étudiées:  $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$  ( $n = 1$  à  $6$ ) (I), *cis*- $\text{PPh}_2\text{CH}=\text{CHPPh}_2$  (II),  $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{PPh}_2$  (III) et (+) diop (IV).



Nous avons comparé l'activité des complexes du rhodium ayant incorporé les diphosphines-1,4 au catalyseur classique de Wilkinson comportant une monophosphine. Toutefois, la triphénylphosphine n'est pas directement comparable aux diphosphines étudiées, qui sont toutes des diphénylalkyl phosphines,  $\text{PPh}_2\text{Et}$  a donc été choisie comme monophosphine de référence.

Les complexes catalytiques sont générés *in situ* par échange avec un complexe éthylénique précurseur, selon la méthode de Wilkinson [1c].



Nous avons étudié l'activité catalytique sur un éthylénique simple, le styrène, et également sur un substrat polyfonctionnel susceptible de se chélater au rhodium. L'acide  $\alpha$ -acétamido cinnamique (V), précurseur de la phénylalanine a été choisi à cause de son intérêt en catalyse asymétrique [3].

#### Hydrogénation du styrène

Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1.

Ces essais nous montrent que toutes les phosphines étudiées permettent l'hydrogénation du styrène bien que les activités soient assez différentes.

Les variations de l'activité ( $\nu_{\text{max}}$ ) en fonction de la longueur de la chaîne appellent un certain nombre de remarques.

Dans la série  $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$  les vitesses obtenues pour  $n$  impair sont toutes supérieures à celles obtenues avec  $n$  pair. Il est à noter que les points de fusion des diphosphines correspondantes obéissent à une loi de même type (voir partie expérimentale), de même que les déplacements chimiques en RMN du phosphore [7] ce qui pourrait indiquer dans les deux cas une influence de conformations privilégiées différentes suivant la parité de la chaîne.

**TABLEAU 1**  
**HYDROGENATION DU STYRENE DANS LE BENZENE**

[Rh] = 5 mmol/l; phosphine/Rh = 2.10, styrène/Rh = 100; solvant: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; p(H<sub>2</sub>) ≈ 1.1 atm; température ambiante.

Phosphine	$\nu_{\max}$ (ml H <sub>2</sub> /min) <sup>a</sup>	Vitesse relative	t <sub>1/4</sub> réaction (min)
PPh <sub>3</sub>	12.8	280	5
PPh <sub>2</sub> Et	4.5	100	16
PPh <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub>	2.3	50	45
PPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub>	0.20	4	360
PPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> PPh <sub>2</sub>	8.0	175	8
PPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> PPh <sub>2</sub>	1.1	25	65
PPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> PPh <sub>2</sub>	2.3	50	37
PPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> PPh <sub>2</sub>	1.0	22	85
<i>cis</i> PPh <sub>2</sub> CH=CHPPh <sub>2</sub>	0.30	7	255
PPh <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub>	0.15	3	450
diop	0.8	17	110

<sup>a</sup> La vitesse est maximale à l'origine, sauf pour PPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>, PPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub> et PPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub> qui présentent un court temps d'induction.

Entre le diphos et *cis*-PPh<sub>2</sub>CH=CHPPh<sub>2</sub> la différence est faible ainsi que entre la diop et son analogue acyclique PPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>, dans ce cas, le cycle dioxolanne a un effet mineur.

Le complexe ayant la plus grande activité est obtenu avec PPh<sub>3</sub>, mais la comparaison n'est pas possible avec les diphosphines qui sont toutes des diphenylalkylphosphines.

PPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub> est la plus efficace des diphosphines, elle est même supérieure à PPh<sub>2</sub>Et. Il est intéressant d'observer que la substitution du CH<sub>2</sub> central par un oxygène annule pratiquement l'activité catalytique.

Nous avons voulu vérifier que le solvant ne risquait pas de bouleverser le classement précédent. Nous avons effectué l'hydrogénation du styrène par PPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub> et PPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub> dans les mêmes conditions que pour l'acide  $\alpha$ -acétamidocinnamique, c'est-à-dire dans le mélange benzène-éthanol. Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.

**TABLEAU 2**  
**HYDROGENATION DU STYRENE DANS LE MELANGE BENZENE-ETHANOL**

[Rh] = 5 mmol/l; diphosphine/Rh = 1.05; styrène/Rh = 100; solvant: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/EtOH (1/2); p(H<sub>2</sub>) ≈ 1.1 atm; température ambiante.

Diphosphine	$\nu_{\max}$ (ml H <sub>2</sub> /min) <sup>a</sup>	t <sub>1/4</sub> réaction (min)
PPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> PPh <sub>2</sub>	26	2.5
PPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> PPh <sub>2</sub>	4.5	17

<sup>a</sup> La vitesse est maximale à l'origine.

Les vitesses sont augmentées, pour  $n = 3$  par un facteur 3.3 et 3.9 pour  $n = 4$ ; l'effet de l'accroissement de la polarité du solvant semble être une augmentation de toutes les vitesses de réaction.

### Hydrogénation de l'acide $\alpha$ -acétamidocinnamique

Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

Dans ce cas de double liaison trisubstituée nous trouvons que la diphosphine I  $n = 1$  ne permet pas de catalyser l'hydrogénation. Un spectre de RMN effectué après 24 h d'hydrogénation n'a pas mis en évidence de *N*-acétyl-phényl-alanine.

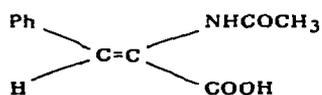
Les variations de l'activité des diphosphines en fonction de la longueur de la chaîne ne se présentent plus de la même manière que dans le cas du styrène. En particulier, les fluctuations de vitesse selon la parité de la chaîne ne se retrouvent plus. En revanche, on constate que les diphosphines I  $n = 4$  et  $n = 5$  semblent favoriser une bonne réactivité, nettement supérieure à celle de  $\text{PPh}_3$  ou  $\text{PPh}_2\text{Et}$ .

La diop IV, qui est une diphosphine du type  $n = 4$  fournit également un complexe ayant une grande activité catalytique. Un accroissement ou une diminution de la longueur de la chaîne entraîne une décroissance rapide de la vitesse à partir de l'optima observé pour  $n = 4$  ou 5 dans les phosphines I.

Pour l'interprétation de ces résultats, si nous considérons que le substrat se chélate par la fonction énamide [3, 4] et que l'étape lente est cette chélation, un facteur important est l'encombrement du rhodium par les noyaux phényles de la diphosphine. On peut supposer que les chaînes en  $\text{C}_4$  et  $\text{C}_5$  permettent une conformation des phényles et de la chaîne, n'encombrant pas trop

TABLEAU 3

HYDROGENATION DE



(V) DANS LE BENZENE-ETHANOL

[Rh] = 5 mmol/l; phosphine/Rh = 2.10; substrat/Rh = 100; solvant =  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{EtOH}$  (1/2);  $p(\text{H}_2) \approx 1.1$  atm; température ambiante.

Phosphine	$\nu_{\max}$ (ml $\text{H}_2$ /min) <sup>a</sup>	Vitesses relatives	$t_{1/2}$ réaction (min)
$\text{PPh}_3$	2.0	120	60
$\text{PPh}_2\text{Et}$	1.7	100	45
$\text{PPh}_2(\text{CH}_2)\text{PPh}_2$	0	0	—
$\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	1.1	70	235
$\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$	1.7	100	75
$\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$	17.0	1000	4.5
$\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2$	17.0	1000	4.5
$\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_2$	1.5	90	135
<i>cis</i> - $\text{PPh}_2\text{CH}=\text{CHPPh}_2$	0.5	30	325
$\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{PPh}_2$	3.7	220	60
diop	12.5	740	5.5

<sup>a</sup> La vitesse est maximale à l'origine.

le rhodium. L'encombrement augmenterait rapidement si la chaîne carbonée se trouve soit allongée, soit diminuée. Dans le cas où  $n = 1$ , l'encombrement devient tel que le substrat ne se complexe plus. Bien évidemment, cette discussion ne s'étend pas au cas du styrène.

Le diphos et le *cis*- $\text{PPh}_2\text{CH}=\text{CHPPh}_2$  fournissent des complexes peu actifs. Le complexe formé avec  $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{PPh}_2$  est deux fois plus actif que celui comportant l'analogie I ( $n = 3$ ). Il semble peu probable que cette accélération soit due aux effets électroniques de l'oxygène, car l'hydrogénation du styrène nous donne un classement inverse.

## Conclusion

Les études précédentes montrent que les systèmes rhodium—diphosphine peuvent avoir des activités catalytiques nettement supérieures aux complexes équivalents contenant des monophosphines.

Les activités catalytiques varient beaucoup suivant le substrat et la diphosphine utilisés, laissant espérer la résolution de nombreux problèmes de sélectivité.

Enfin, les résultats obtenus pourront sans doute faciliter la recherche des familles de diphosphines chirales susceptibles d'être utilisables en catalyse asymétrique.

## Partie expérimentale

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectrographe Jéol 60 MHz.

### Diphosphines

Les diphosphines ont été préparées par réaction de  $\text{PPh}_2\text{Li}$  sur le dérivé dihalogéné correspondant selon la méthode d'Aguiar (8 à 10).

Les points de fusion sont présentés dans le Tableau 4.

### Solvants

Le benzène est purifié par passage sur colonne d'alumine basique puis distillation sur hydruure de sodium. L'éthanol absolu est distillé sur phtalate de diéthyle sodium. Ces solvants sont ensuite conservés sous argon et manipulés à la seringue.

### Substrats

Le styrène est passé sur alumine basique puis distillé. Il est ensuite con-

TABLEAU 4

POINTS DE FUSION DES DIPHOSPHINES  $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$  ( $n = 1$  à 6)

n	fusion (°C)
1	121
2	144
3	62
4	133
5	42
6	127

servé sous argon à  $-25^{\circ}\text{C}$ . L'acide  $\alpha$ -acétamidocinnamique (Fluka) est utilisé sans purification.

### Hydrogénations

Les hydrogénations sont effectuées dans un appareil classique à pression atmosphérique. La cellule est munie d'un bouchon à serum permettant les introductions à la seringue.

Le complexe éthylénique précurseur (0.03 mmol) est dissous dans le benzène (4 ml) puis on introduit la diphosphine (0.06 mmol) dans la solution agitée sous argon. Après 15 min d'échange la solution catalytique est injectée dans la cellule d'hydrogénation où elle est préhydrogénée pendant 30 min. Ensuite, la solution de substrat est introduite, le styrène (6 mmol) dans le benzène (8 ml) ou l'éthanol (8 ml), ou l'acide  $\alpha$ -acétamidocinnamique (6 mmol) dans l'éthanol (8 ml).

### Remerciements

L'un de nous (JCP) remercie l'Institut Français du Pétrole pour la bourse qui lui est attribuée. Nous remercions aussi le Centre National de la Recherche Scientifique pour son aide matérielle.

### Bibliographie

- 1 (a) J.A. Osborn, F.M. Jardine, F.H. Young et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1711.  
(b) F.M. Jardine, J.A. Osborn et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1974.  
(c) S. Montelatici, A. van der Ent, J.A. Osborn et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1968) 1054.
- 2 Y. Chevallier, Thèse de docteur-Ingénieur, Paris, 1970.
- 3 (a) T.P. Dang et H.B. Kagan, *Chem. Commun.*, (1971) 481.  
(b) H.B. Kagan et T.P. Dang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6429.
- 4 T.P. Dang, Thèse de doctorat, Orsay, 1972.
- 5 W. Dumont, J.C. Poulin, T.P. Dang et H.B. Kagan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8295.
- 6 J.C. Poulin, Thèse de 3ème cycle, Orsay, 1973.
- 7 H.G. Horn et K. Sommer, *Spectrochim. Acta A*, (1971) 1049.
- 8 A.M. Aguiar, J. Beisler et A. Mulls, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 1001.
- 9 A.M. Aguiar et D. Daigle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2299.
- 10 A.M. Aguiar, K.C. Hansen et J.T. Mague, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 2383.