

University of Groningen

Novel chiral 1,3,2-dioxaphosphorinanes

Dros, Albert Cornelis

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1997

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Dros, A. C. (1997). Novel chiral 1,3,2-dioxaphosphorinanes s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

**NOVEL CHIRAL
1,3,2-DIOXAPHOSPHORINANES**

This research was sponsored by the Netherlands Organization for Scientific Research (NWO)

RIJKSUNIVERSITEIT GRONINGEN

**NOVEL CHIRAL
1,3,2-DIOXAPHOSPHORINANES**

Proefschrift

ter verkrijging van het doctoraat in de
Wiskunde en Natuurwetenschappen
aan de Rijksuniversiteit Groningen
op gezag van de
Rector Magnificus, dr. F. van der Woude,
in het openbaar te verdedigen op
vrijdag 4 april 1997
des namiddags te 4.15 uur

door

Albert Cornelis Dros

geboren op 22 januari 1968
te Sneek

Promotor: Prof. dr. R.M. Kellogg

Voorwoord

Hoewel alleen mijn naam op het omslag prijkt, is de inhoud van dit proefschrift mede geïnspireerd door een aantal mensen in mijn omgeving. Velen hebben bijgedragen aan de resultaten zoals die staan beschreven, enkelen wil ik met name noemen.

Mijn promotor, professor R.M. Kellogg wil ik danken voor de grote mate van vrijheid in mijn onderzoek. De leden van de leescommissie, professor Van Leusen, professor Feringa en professor Teuben, voor kritische lezing en correctie van het manuscript.

De dagelijkse 'lunchbesprekingen' met Ton Vries waren een belangrijke bron van inspiratie. Henk 'Buurman' van der Worp was er voor de nodige complexe associaties, suggesties voor het avondeten en goed gezelschap tijdens omwegen naar huis. Met zijn muziekeuze drukte Charon Zondervan zijn stempel op de zo karakteristieke 14-223-Z-sfeer. *Ozric Tentacles* en *Jethro Tull* pik ik er nu wel uit. Marc Veen was er altijd -en dan met name in het weekend- voor koffie, gezelligheid en -uiteraard- computerzaken. Rob Zijlstra liet mij delen in de geheimen van Bridge en Gaussian. Onder werktijd over bridge, en tijdens een stilzit over chemie praten kan zeer verfrissend werken. Ron Hulst heeft mij wegwijs gemaakt in de fosforchemie en was -ook op afstand- altijd bereid mee te denken. Esther van den Beuken voorzag mij van palladium-verbindingen die met haar liganden wél complexen vormden. Jan Herrema en Wim Kruizinga zorgden ervoor dat mijn NMR-spectra er uitzagen zoals ik ze hebben wilde. Bij Syncom mocht ik ervaren hoe het voelt om ook even 'man van de industrie' te zijn.

Als ik dinsdags energie overhad kon ik die ruimschoots kwijt bij het 'ballen'. Voor buitensport was daar 'Transpiractie'. Met name de meerdaagse 'veldtochten' waren altijd erg geslaagd.

Mijn ouders bleven al die jaren geïnteresseerd in wat ik deed, binnen het lab, maar vooral ook daarbuiten. Papa, mamma, jullie vertrouwen heeft mij altijd erg goed gedaan.

Rixt, jij bent voor mij de afgelopen jaren de grootste steun geweest. Vooral de laatste tijd hield jij -ook voor mij- de grote lijnen in het oog.

Bas

Contents

Chapter 1	<i>Introduction</i>	1
1.1	Phosphorus	1
1.2	Phosphorus: the element	2
1.3	Structure and bonding	2
1.4	The organic chemistry of phosphorus	3
1.5	Phosphorus-based ligands	4
1.5.1	Tervalent phosphorus in ligands	4
1.5.2	Pentavalent phosphorus in ligands	5
1.6	Stereochemistry of organophosphorus compounds	5
1.7	Dioxaphosphorinanes	6
1.7.1	Conformational analysis of 1,3,2-dioxaphosphorinanes	7
1.7.2	1,3,2-Dioxaphosphorinanes from this laboratory	8
1.8	Outline of this thesis	8
Chapter 2	<i>Unusual Stereochemical Aspects of Novel Chiral Pyridinyl-2-phosphonates</i>	11
2.1	Introduction	11
2.2	Chiral pyridinyl-2-phosphonates	13
2.2.1	Synthesis of chiral pyridinyl-2-phosphonates	13
2.2.2	Characterization	16
2.2.3	Molecular structure of 2.10a	18
2.3	Oxidation at nitrogen	19
2.3.1	Molecular structure of 2.12	21
2.4	Synthesis of <i>N</i> -methylated pyridinyl phosphonate	22
2.5	Synthesis and characterization of chiral pyridinyl-2-thiophosphonates	23
2.6	Borane adduct	23
2.7	Attempted synthesis of a chiral 1,10-phenanthroline-2-phosphonate	24
2.8	Transition metal complexes and catalysis	24
2.9	Experimental section	25
Chapter 3	<i>Novel Enantiomerically Pure Propane-1,3-diols</i>	33
3.1	Introduction	33
3.2	Synthesis of the precursor	34
3.3	Novel chiral propane-1,3-diols	35
3.4	Experimental section	36

Chapter 4	<i>Diphosphites, Diphosphates, and Borane Adducts</i>	39
4.1	Introduction	39
4.2	Transition metal complexes	39
4.3	1,3,2-Dioxaphosphorinanes	41
4.4	Borane adducts	41
4.5	Synthesis of chelating diphosphites	42
4.6	Molybdenum complex	44
4.7	Borane adducts	45
4.7.1	Synthesis	45
4.7.2	Removal of borane	47
4.8	Oxidation of diphosphites	47
4.9	Catalysis	48
4.10	Experimental section	49
Chapter 5	<i>Chiral Self-Recognition</i>	57
5.1	Introduction	57
5.2	Synthesis of molecules containing two chiral centers	58
5.3	Diphosphites from racemic diol	59
5.4	Enantiomeric enrichment	61
5.4.1	Synthesis of enriched diphosphates	62
5.5	Labelling experiments	62
5.5.1	Synthesis of labelled diphosphates	63
5.5.2	Mass spectrometrical analysis of labelled diphosphates	63
5.6	Borane adducts	65
5.7	Origin of recognition	66
5.8	Conclusions	67
5.9	Experimental section	67
Chapter 6	<i>Conformational Analysis of Pyridinyl-2-phosphonates</i>	71
6.1	Introduction	71
6.2	The system	74
6.3	Geometry optimizations, the methods	75
6.4	Single point energy calculations	75
6.5	Geometry optimizations, the results	75
6.5.1	Conformations of 6.2a and 6.3a	75
6.5.2	Conformations of 6.2b and 6.3b	77
6.5.3	Conformations of <i>N</i> -methylated derivatives	78
6.5.4	Conformations of thiophosphoryl derivatives	80
6.5.5	Conformation of the dimethyl derivative	81
6.6	Experimental section	81
Samenvatting		85
Inleiding		85
Dit proefschrift		85