

Chirale *P,N*- und *P,P*-Liganden: Synthese und Anwendungen in der asymmetrischen Katalyse

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Philosophie

vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Marc Schönleber
aus Deutschland

2005



Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel
auf Antrag von

Prof. Dr. A. Pfaltz

Prof. Dr. H. Wennemers

Basel, den 10. Mai 2005



Prof. Dr. H.-J. Wirz

Dekan

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation “Chirale *P,N*- und *P,P*-Liganden: Synthese und Anwendungen in der asymmetrischen Katalyse“ nur mit der darin angegebenen Hilfe verfasst und bei keiner anderen Universität und keiner anderen Fakultät der Universität Basel eingereicht habe.

Basel, den 12. April 2005

M. Schönleber

in memoriam

D. Schönleber

Teile dieser Arbeit werden / wurden publiziert:

Chiral Bis(N-arylamino)phosphine-oxazolines: Synthesis and Application in Asymmetric Catalysis; M. Schoenleber, A. Pfaltz *Adv. Synth. Catal.*, Manuskript in Vorbereitung.

Method for producing orthometalated and orthosubstituted aromatic compounds; M. Kesselgruber, M. Lotz, A. Pfaltz, B. Pugin, M. Schoenleber, M. Thommen *PCT Int. Appl.*, WO 2005056566, **2005**, 98 pp.

Iridium-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of Olefins; A. Pfaltz, J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hoermann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schoenleber, S.P. Smidt, B. Wuestenberg, N. Zimmermann *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 33.

Chiral Bis(N-arylamino)-phosphine-oxazolines as ligands in Asymmetric Catalysis; M. Schönleber, A. Pfaltz, Herbstversammlung der Schw. Chem. Gesellschaft, Poster, Zürich (Schweiz), **2001**.

New chiral P,N- and P,P-ligands for the Palladium-catalyzed Allylic Alkylation; M. Schönleber, R. Hilgraf, A. Pfaltz, 20^{ième} Colloque Régio, Poster, Sornetan (Schweiz), **2000**.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. A. Pfaltz danke ich für die interessanten Themenstellungen, die grosszügigen Freiheiten bei der Durchführung dieser Arbeit sowie dem entgegengebrachten Vertrauen. Frau Prof. Dr. H. Wennemers danke ich für die freundliche Uebernahme des Korreferates.

Dank geht an Dr. B. Pugin, Dr. M. Lotz und Dr. M. Kesselgruber der Firma *Solvias AG* (Basel) für die sehr gute Zusammenarbeit, für deren stete Diskussionsbereitschaft und substanziellen Unterstützung. Merci für die schöne gemeinsame Zeit und für anregende Gespräche geht an die Belegschaft des Labors 210, an C. Markert und an E. Hörmann. Bedanken möchte ich mich ganz speziell bei meinem Freund Christian Exner, der mit seiner akribischen Korrektur des Manuskriptes und seiner einmaligen Art wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat; danke für die vielen schönen Ausflüge im ganzen Dreiland. Aber auch meinem Bruder Ralph gebührt Dank für die Korrektur der Arbeit. Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. S. Pulacchini für die unvergesslichen „Ferrocen-Seminare“. Meinem Diplomanden P. Sommer danke ich für die geleistete Arbeit. Dank geht an alle derzeitigen und ehemaligen Mitglieder des Arbeitskreises, die alle zur freundlichen Atmosphäre beigetragen haben. Dr. K. Kulicke gebührt grosser Dank für die Aufnahme und Diskussion der zweidimensionalen NMR-Spektren. Dr. H. Nadig und W. Kirsch danke ich für die Aufnahmen der Massenspektren bzw. für die Bestimmung der Elementaranalysen. Des Weiteren bedanken möchte ich mich bei Dr. M. Neuburger für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, sowie S. Kaiser, E. Neumann, B. Bulic und Dr. P. Mukherjee, welche sich um die Verfeinerung kümmerten. Bedanken möchte ich mich aber auch bei M. Mambelli-Johnson für die Abwicklung aller administrativen Belange und auch allen Angestellten des Institutes für Organische Chemie.

Ein herzliches Dankeschön gebührt meiner Mutter, meinem Bruder und Familie wie auch meiner Freundin Sonia für deren Rückhalt und Unterstützung während meiner Studienzeit.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. A. Pfaltz von Mai 2000 bis April 2005 am Institut für Organische Chemie der Universität Basel durchgeführt. Sie wurde vom *Schweizerischen Nationalfond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (SNF), durch die Schweizer Regierung im Rahmen des KTI-Projektes (*Kommission für Technologie und Innovation*) und durch die Uni Basel finanziell  unterstützt. Ein Teil der Druckkosten wurde freundlicherweise von der Firma *Solvias AG* übernommen.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Allgemeines	3
Asymmetrische Katalyse	3
Literatur	5

2 Synthese neuer P,N-Liganden

Allgemeines	9
Aufgabenstellung	11
Synthesestrategie	12
Synthese von substituierten, chiralen Diaminen	13
Synthese von Oxazolinalkohol 15	16
Synthese von Phosphorchloriditen	16
Synthese von P,N-Liganden	18
Literatur	21

3 Enantioselektive Hydrierungen von prochiralen Olefinen und Iminen

Synthese von Iridium-Komplexen	25
Optimierung der Katalyse-Bedingungen	27
Hydrierung mit variabler Katalysator-Menge bei konstantem Druck	27
Hydrierung mit variablem Druck und 1.0 bzw. 0.50 mol% Katalysator	29
Ergebnisse der Hydrierungen	30
(E)-1,2-Diphenylpropen 40	32
(E)-2-(4-Methoxyphenyl)phenylpropen 45	33
(E)- / (Z)-2-(4-Methoxyphenyl)but-2-en (E)- / (Z)- 47	34
2-(4-Methoxyphenyl)buten 48	36
6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin 46	37
N-(1-Phenylethyliden)anilin 44	38
(E)-2-Methyl-3-phenylprop-2-enol 49 / 3-Methyl-cyclohexenon 50	38
β-Methylzimtsäureethylester 42	39
(E)- / (Z)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäure-ethylester (E)- / (Z)- 54	40
(E)-3,4,4-Trimethyl-2-pentensäure-ethylester 51	42
(E)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäure-ethylester 53	43
(E)-2-Methyl-2-propensäure-benzylester 52	44
Itaconsäure-dimethylester 55 / (E)-2-Methyl-fumarsäure-dimethylester	
56 / (Z)-2-Methyl-maleinsäure-dimethylester 57	44
Zusammenfassung und Ausblick	45
Literatur	46

4 **Synthese neuer *P,P*-Liganden und Metall-Komplexe**

<i>Allgemeines</i>	49
Aufgabenstellung	50
<i>Synthesestrategie</i>	51
<i>Synthese von substituierten, chiralen Diaminen</i>	52
<i>Synthese von <i>P,P,P',P'</i>-Tetra(diethylamino)-1,2-diphosphinoethan 89</i>	54
<i>Synthese der <i>P,P</i>-Liganden</i>	55
<i>Herstellung von Metall-Komplexen</i>	58
<i>Ergebnisse der Katalysen</i>	60
Palladium-katalysierte allylische Alkylierung	60
Rhodium-kat. Hydrierung von <i>N</i> -Acetamidozimtsäuremethylester	62
<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	63
<i>Literatur</i>	64

5 **Untersuchungen zur stereoselektiven Lithiierung von Ferrocenen**

<i>Allgemeines</i>	69
<i>Ortho- und Meta-Metallierung von monosubstituierten Ferrocenen</i>	69
Aufgabenstellung	75
<i>Synthesestrategie</i>	76
<i>Synthese von chiralen Aminen bzw. Diaminen</i>	77
<i>Synthese von Chlorphosphinen</i>	80
<i>Synthese von monosubstituierten Ferrocenen</i>	81
<i>Erste Lithiierungsversuche</i>	85
<i>Substitutionsversuche am Ferrocen</i>	87
Lithiierungsversuche mit 2-Ferrocenyl-1,3-dimethyl[1,3,2]diazaphospholidin (170)	87
Lithiierungsversuche mit 2-Ferrocenyl-1,3-dimethyl[1,3,2]diazaphospholidin-Boran (170BH₃)	90
Lithiierungsversuche mit dem borangeschützten Bis-(<i>N</i> -diethylamino)-phosphin-Derivat 168BH₃	94
Lithiierungsversuche mit dem borangeschützten Bis(morpholino)-phosphin-Derivat 171BH₃	97
Lithiierungsversuche mit weiteren, von chiralen Diaminen abgeleiteten Ferrocenylphosphinen	100
Lithiierungsversuche mit dem von <i>N,N',N'</i> -Trimethylethylendiamin abgeleiteten Derivat 175	102
Lithiierungsversuche mit (3 <i>aR</i> ,7 <i>aR</i>)-Octahydro-1,3-bis(2-methoxyethyl)-2-ferrocenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,3,2]diazaphosphol-Boran (167BH₃)	105
Lithiierungsversuche mit Methoxymethylpyrrolidin-Derivat 177BH₃	115
Lithiierungsversuche mit weiteren, von chiralen Aminen bzw. Diaminen abgeleiteten Ferrocenylphosphinen mit zusätzlichen Koordinationsstellen	127
Lithiierungsversuche mit den von (-)-Ephedrin abgeleiteten, borangeschützten Derivaten 179BH₃ und 208BH₃	128
<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	130
<i>Literatur</i>	134

6 **NMR-spektroskopische Untersuchungen von lithiierten Ferrocenderivaten**

<i>Allgemeines</i>	141
Aggregate der Organolithium-Verbindungen	141
Aufgabenstellung	143
<i>Lithiierte Intermediate – Stabilitäten und Spektren</i>	143
NMR-Experimente mit (3 <i>aR</i> ,7 <i>aR</i>)-Octahydro-1,3-bis(2-methoxyethyl)-2-ferrocenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,3,2]diazaphosphol-Boran (167BH₃)	143
NMR-Experimente mit dem Methoxymethyl-pyrrolidin-Derivat 177BH₃	147
Modellvorstellungen zur stereoselektiven <i>ortho</i> -Lithiierung in 167BH₃ und 177BH₃	160
<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	164
<i>Literatur</i>	166

7 **Zusammenfassung und Abstract**

<i>Zusammenfassung</i>	171
<i>Abstract</i>	173

8 **Experimenteller Teil**

<i>Allgemeine Hinweise</i>	177
Analytische Methoden	179
Arbeitstechniken	
<i>P,N-Liganden und deren Iridium-Komplexe</i>	
Synthese des Oxazolinalkohols 15	180
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Diamine (AAV 1)	180
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Phosphorchloridite (AAV 2)	181
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der <i>P,N</i> -Liganden (AAV 3)	182
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Iridium-Komplexe (AAV 4)	183
<i>Iridium-katalysierte Hydrierungen</i>	
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrierung (AAV 5)	211
Substrate und deren Hydrierprodukte	211
<i>P,P-Liganden und deren Katalysen</i>	
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der sulfonylierten Diamine (AAV 7)	220
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der <i>P,P</i> -Liganden (AAV 8)	221
Synthese von (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-Bis(methylamino)-1,2-diphenylethan 79	228
Synthese der Metall-Komplexe	230
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur allylischen Alkylierung (AAV 9)	232
Edukte und Produkte der allylischen Alkylierungen	232
<i>Lithierungsversuche an Ferrocenderivaten</i>	
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Phosphorchloridite	

(AAV 10)	235
Synthesevorschriften für Ferrocenyllithium 166 (AAV 11)	236
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der monosubstituierter Ferrocene (AAV 12)	236
Allgemeine Lithierungs-Vorschriften (AAV 13 bis 17)	238
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Dichlorferrocenyl- phosphin 169 (AAV 18)	246
NMR-spektroskopische Untersuchungen	302
Kristallstrukturdaten	307
<i>Literatur</i>	310

Abkürzungsverzeichnis

$[\alpha]_D^{20}$	optischer Rotationswinkel bei 589 nm und 20.0 °C
AAM	Accurate Mass Measurement (= hochaufgelöste MS)
Abb.	Abbildung
abs.	absolut, wasserfrei
AIBN	Azobisisobutyronitril
Ar	Aromat
BAr _F	Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
ber.	berechnet
Bez.	Bezeichnung
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
BMS	Boran-Dimethylsulfid-Lösung
BSA	<i>N,O</i> -Bis(trimethylsilyl)acetamid
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
d	Tag(e)
δ	chemische Verschiebung [ppm]
dba	Dibenzylidenacetone
DC	Dünnschichtchromatographie
dcpe	Bis(dichlorophosphino)ethan
DCM	Dichlormethan, Methylenchlorid
DEE	Diethylether
dest.	destilliert
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMG	Engl. für directed metalation group
DPEDA	1,2-Diphenylethyldiamin
<i>de</i>	Diastereomerenüberschuss [%]
EA	Elementaranalyse
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss [%]
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronenionisation
EP	Elektronenpaar
eq.	Äquivalent(e)
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
Etg.	Eintrag
FAB	fast atom bombardement (= milde MS-Methode)
Fc	Ferrocen, Ferrocenyl
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
hfc	3-(Heptafluoropropyl-hydroxymethyl)-d-camphorat
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation (= ¹ H- ¹³ C-long-range-Korrelations-NMR)
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence (= zweidimensionales korreliertes ¹ H- ¹³ C-NMR)

HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
<i>i</i>	iso
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante [Hz]
kat.	katalytisch
konz.	konzentriert
LDA	Lithiumdiisopropylamid
<i>t</i> LICKOR	Gemisch aus <i>t</i> BuLi und Kalium- <i>tert</i> -butylat
Lsg.	Lösung
LM	Lösungsmittel
M	Molar(ität)
mc	Zentrum des Multipletts
Me	Methyl
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
MV	Membranpumpen-Vakuum (ca. 14 mbar)
<i>m/z</i>	Masse/Ladung
<i>v</i>	Wellenzahl [cm ⁻¹]
Naph	Naphthalin
NBA	<i>meta</i> -Nitrobenzylalkohol, FAB-Matrix
NBD	2,5-Norbornadien
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
n.d.	nicht detektiert
neat	Reaktion ohne Lösungsmittel
NMR	magnetische Kernresonanzspektroskopie
NOE(SY)	Nuclear Overhauser Effect (SpectroscopY)
<i>o</i> L	<i>ortho</i> -Lithiierung
Ph	Phenyl
PHOX	Phosphin-Oxazolin
PMDTA	1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin
PPFA	((Diphenylphosphino)ferrocenyl)ethylamin
<i>R_f</i>	Retentionsfaktor (DC)
ROE(SY)	Rotating frame Overhauser Enhancement (SpectroscopY)
RT	Raumtemperatur (20 °C)
RV	Rotationsverdampfer
<i>s</i>	<i>sec</i>
sat.	saturated, gesättigt
Sdp.	Siedepunkt [°C]
SL	<i>Schlösser-Lochmann</i> -Bedingungen
Smp.	Schmelzpunkt [°C]
<i>t</i>	<i>tert</i>
Tab.	Tabelle
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TOC(SY)	TOTal Correlation SpectroscopY

Tol	Tolyl
t_R	Retentionszeit [min] (GC, HPLC)
UV ₂₅₄	DC-Detektion mit Ultraviolett-Licht bei 254 nm
ü.N.	über Nacht
Vbg.	Verbindung(en)

Allgemeines

Um chirale Moleküle *enantiomerenrein* synthetisieren zu können, gibt es im Wesentlichen vier Vorgehensweisen:

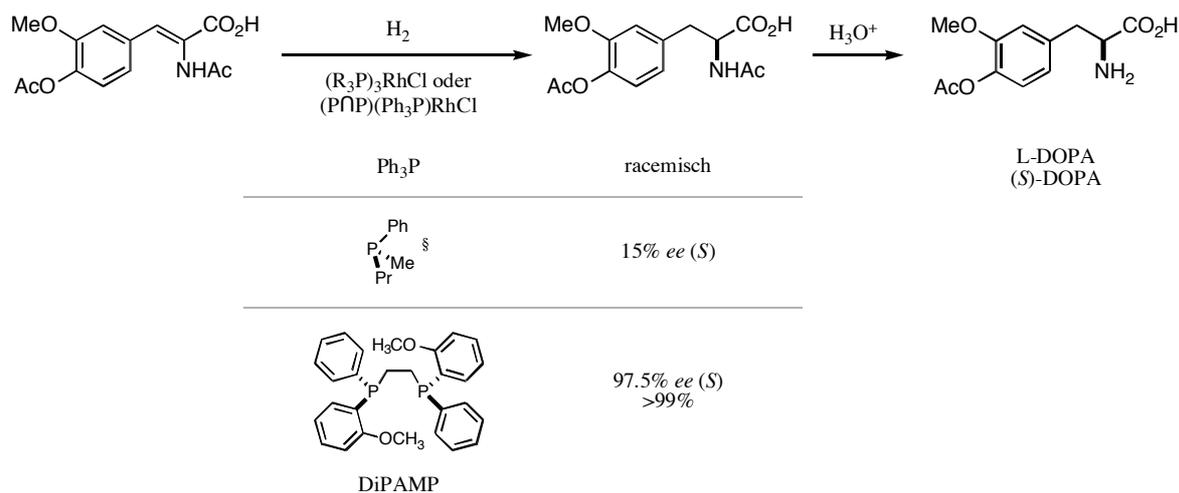
- 1) Durch *Racematspaltung* werden die Enantiomere mittels Kristallisations- und / oder chromatographischen Techniken getrennt.
- 2) Ausgehend von enantiomerenreinen Naturstoffen (wie Terpenen, Kohlenhydraten oder Aminosäuren) aus dem *chiral pool* können die Endprodukte erhalten werden.
- 3) Unter Verwendung von *Biokatalysatoren* (Enzymen, Zellkulturen oder ganzen Mikroorganismen) lassen sich bestimmte Transformationen effizient durchführen.
- 4) Die *asymmetrische Synthese* ermöglicht durch den Transfer der chiralen Information vom verwendeten, chiralen Auxiliar (Reagenz oder Katalysator) auf das entstehende Produkt die Herstellung des gewünschten Enantiomers.

Die wichtigsten Methoden stellen die beiden letztgenannten dar, wobei die speziellen „Arbeits“-Bedingungen der Biokatalysatoren deren Einsatzgebiete einschränken. Eines der häufig angewendeten Verfahren der asymmetrischen Synthese ist die unten näher beschriebene *asymmetrische Katalyse*.

Asymmetrische Katalyse^{1a, 1b}

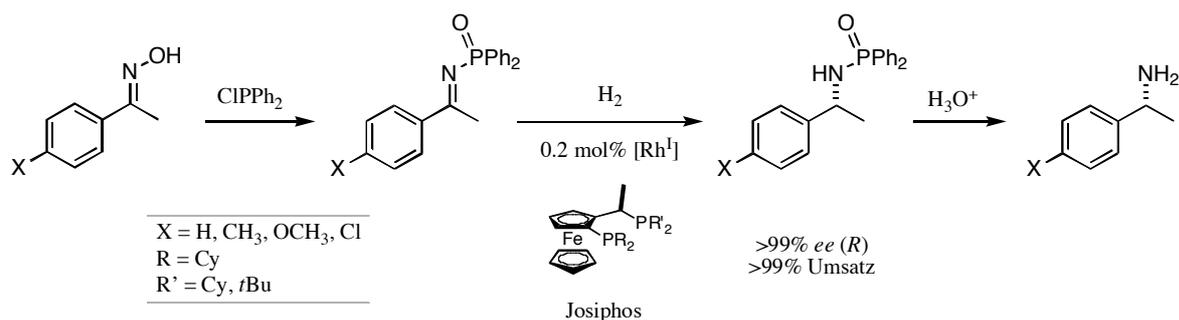
1966 publizierte *Wilkinson et al.*² die *homogene* Hydrierung von Alkenen mit $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ als Katalysator-Vorläufer. Der Mechanismus dieser katalytischen Reaktion wurde intensiv untersucht, und es konnte gezeigt werden, dass während des gesamten Katalysezyklus immer zwei Phosphin-Liganden am Rhodium koordiniert bleiben. Die ersten chiralen Varianten des Wilkinson-Katalysators wurden von *Horner*³ und *Knowles*⁴ entwickelt, indem sie das Triphenylphosphin durch chirale Phosphine austauschten (s. **Schema 1.1**). Sie erhielten damit in der Hydrierung des DOPA-Vorläufers bis zu 15% *ee*. In den darauf folgenden Jahren wurden viele *monodentate* Phosphin-Liganden synthetisiert und getestet.

Allgemeiner Teil



Schema 1.1. Entwicklung der katalytischen, asymmetrischen Synthese von L-DOPA. ⁸⁾ wurde nicht enantiomerenrein eingesetzt⁵.

Die Verknüpfung zweier Phosphine zu chiralen, chelatisierenden *P,P*-Liganden führte zur enormen Steigerung der Stereoselektivität in katalytischen Hydrierungen. Wie in **Schema 1.1** dargestellt, konnte mit Knowles DiPAMP⁶ das Parkinson-Medikament L-DOPA mit einem Enantiomerenverhältnis von 98.8:1.2 bei vollständigem Umsatz synthetisiert werden. Neben diesem Beispiel der asymmetrischen Katalyse fanden weitere industrielle Anwendung, so z.B. die Iridium- und Rhodium-katalysierten Hydrierungen zur Herstellung von (*S*)-Metolachlor bzw. (+)-Biotin oder zur Synthese von chiralen Benzylaminen⁷ (s. **Schema 1.2**).



Schema 1.2. Industrielle Anwendung von Josiphos-Liganden zur Herstellung von chiralen Aminen⁷.

Die Bedeutung der asymmetrischen Katalyse kommt auch durch die Verleihung des Nobelpreises 2001 an *W.S. Knowles*^{5, 8}, *R. Noyori*^{9a, 9b} sowie an *K.B. Sharpless*^{10a, 10b} zum Ausdruck.

Obwohl bis heute schon für viele metall-katalysierte Reaktionen effiziente Liganden existieren, dauert die Suche nach neuen, noch aktiveren und sterisch- sowie elektronisch-angepassteren Katalysatoren noch an.

Literatur

- (1) (a) Tsukazaki, M.; Tinkl, M.; Roglans, A.; Chapell, B. J.; Taylor, N. J.; Snieckus, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 685; (b) Knowles, W. S.; Noyori, R.; Sharpless, K. B., Information for the Public - The 2001 Nobel Prize in Chemistry. *Nobel e-Museum* unter www.nobel.se **2001**.
- (2) Osborn, J. A.; Jardine, F. S.; Young, J. F.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Abstracts* **1966**, 11711.
- (3) Horner, L.; Siegel, H.; Büthe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 942.
- (4) Knowles, W. S.; Sabacky, M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1445.
- (5) Knowles, W. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998.
- (6) Knowles, W. S.; Sabacky, M. J.; Vineyard, B. D.; Weinkauff, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2567.
- (7) Spindler, F.; Blaser, H.-U. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 68.
- (8) Knowles, W. S. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096.
- (9) (a) Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2009; (b) Noyori, R. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108.
- (10) (a) Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2025; (b) Sharpless, K. B. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126.

Synthese neuer P,N-Liganden

Allgemeines

Die ersten Iridium-katalysierten Hydrierungen wurden Ende der 70er Jahre durch *Crabtree und Mitarbeiter*^{1a, 1b, 1c} beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ zusammen mit Pyridin, Tricyclohexylphosphin und NH_4PF_6 in Dichlormethan einen sehr robusten Katalysator ergab, welcher tri- und tetrasubstituierte, unfunktionalisierte Alkene mit hohen Ausbeuten auch bei niedrigen Temperaturen hydrierte (s. **Abbildung 2.1**).

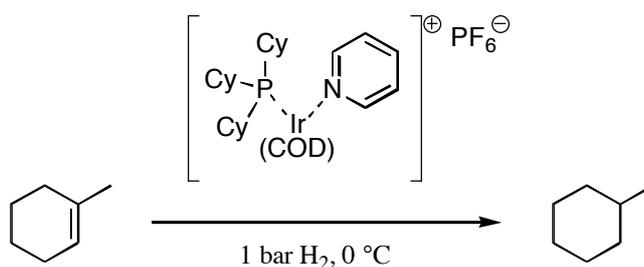


Abbildung 2.1. *Crabtree-Katalysator und dessen Anwendung.* Cy = Cyclohexyl, COD = 1,5-Cyclooctadien.

Durch die Weiterentwicklung des *Crabtree*-Katalysators gelangte man über die Verknüpfung der Phosphor- und der Stickstoff-Einheiten in der Gruppe *Pfaltz* zu Phosphinoxazolin (PHOX)-Liganden (s. **Abbildung 2.2**).

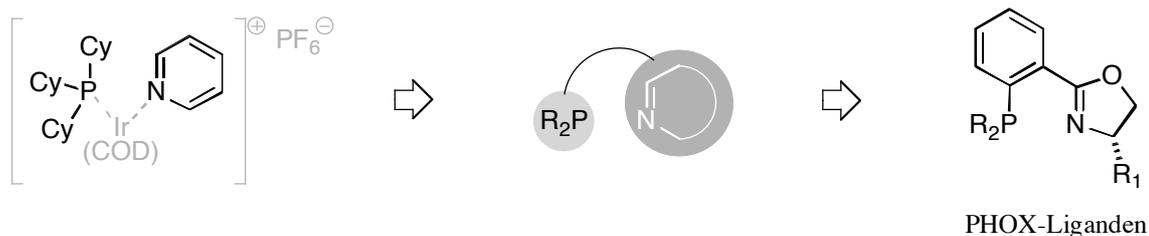


Abbildung 2.2. *Verknüpfung der Phosphor- und der Stickstoff-Einheiten zu PHOX-Liganden.*

Diese PHOX-Liganden zeigten in den Hydrierungen von Iminen^{2a, 2b, 2c} und von unfunktionalisierten C=C-Doppelbindungen^{3a, 3b} sehr gute Stereoselektivitäten. Weitere Fortschritte konnten durch den Austausch des PF_6^- -Anions gegen das schwach koordinierende BAR_F^- -Anion⁴ erzielt werden und die Variation der Strukturen um das Phosphor- sowie das Stickstoffatom führte zu neuen Ligandstrukturen (s. **Abbildung 2.3**).

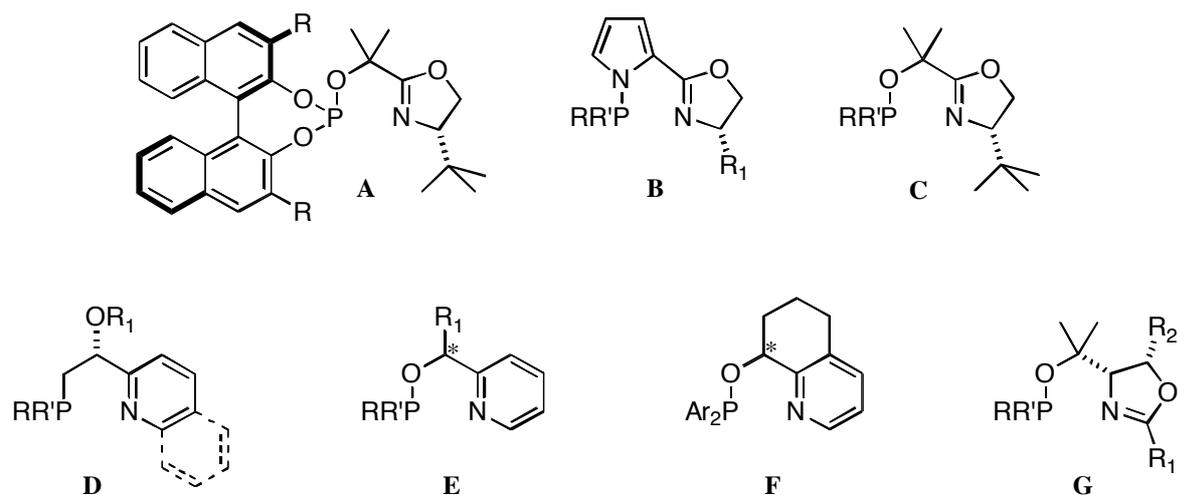


Abbildung 2.3. Variationen der PHOX-Struktur zu neuen *P,N*-Liganden.

Mit diesen neuen Ligandstrukturen **A** bis **G** konnten nicht nur in Iridium-katalysierten Hydrierungen von Alkenen^{5a, 6a, 6b, 6c, 6d, 6e, 5b} hohe Stereoselektivitäten sowie Umsätze erhalten werden. Das Anwendungsgebiet dieser Liganden konnte auch um Transfer-Hydrierungen von Ketonen⁷, Palladium-katalysierte allylische Alkylierungen^{5a, 5b} sowie um Kupfer-katalysierte Additionen von Dialkylzink an Enone⁸ erfolgreich erweitert werden.

Aufgabenstellung:

Das Ziel dieses und des folgenden **Kapitels 2** bzw. **3** war es, in Ligandtyp **C'** durch Austausch der Sulfoxidreste mit Aryl- oder Alkylgruppen sowie durch Verwendung von weiteren, chiralen Diaminen die strukturellen und elektronischen Eigenschaften dieser Liganden zu variieren (s. **Abbildung 2.4**).

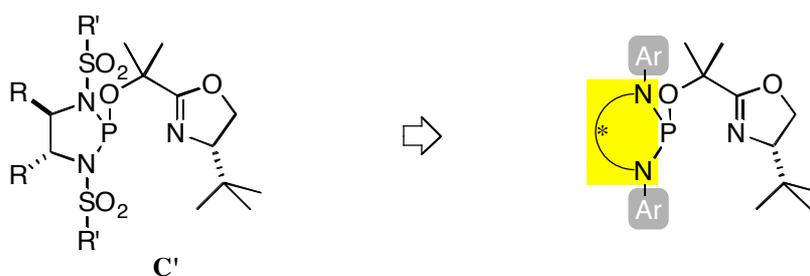


Abbildung 2.4. Modularer Aufbau der *P,N*-Liganden. Ar = Aryl-Modul, N∩N* = chirales Diamin-Modul.

Anhand von Hydrierungen unterschiedlicher Alkene sollten die Auswirkungen der neuen *P,N*-Liganden auf die Aktivität des Iridium-Katalysators bzw. die Substraterkennung und der daraus resultierenden Stereoselektivität der Katalyse gezeigt werden.

Synthesestrategie

Die Synthesestrategie zur Darstellung der neuen *P,N*-Liganden entspricht im Wesentlichen dem von *Hilgraf*^{9, 5a, 5b} beschriebenen Weg. Dabei werden chirale Diamine in einem ersten Schritt aryliert oder alkyliert und anschliessend mit Phosphortrichlorid zu den entsprechenden Phosphorchloriditen umgesetzt. Diese wiederum werden durch Reaktion mit einem Oxazolinalkohol in die Liganden umgewandelt (s. **Abbildung 2.5**).

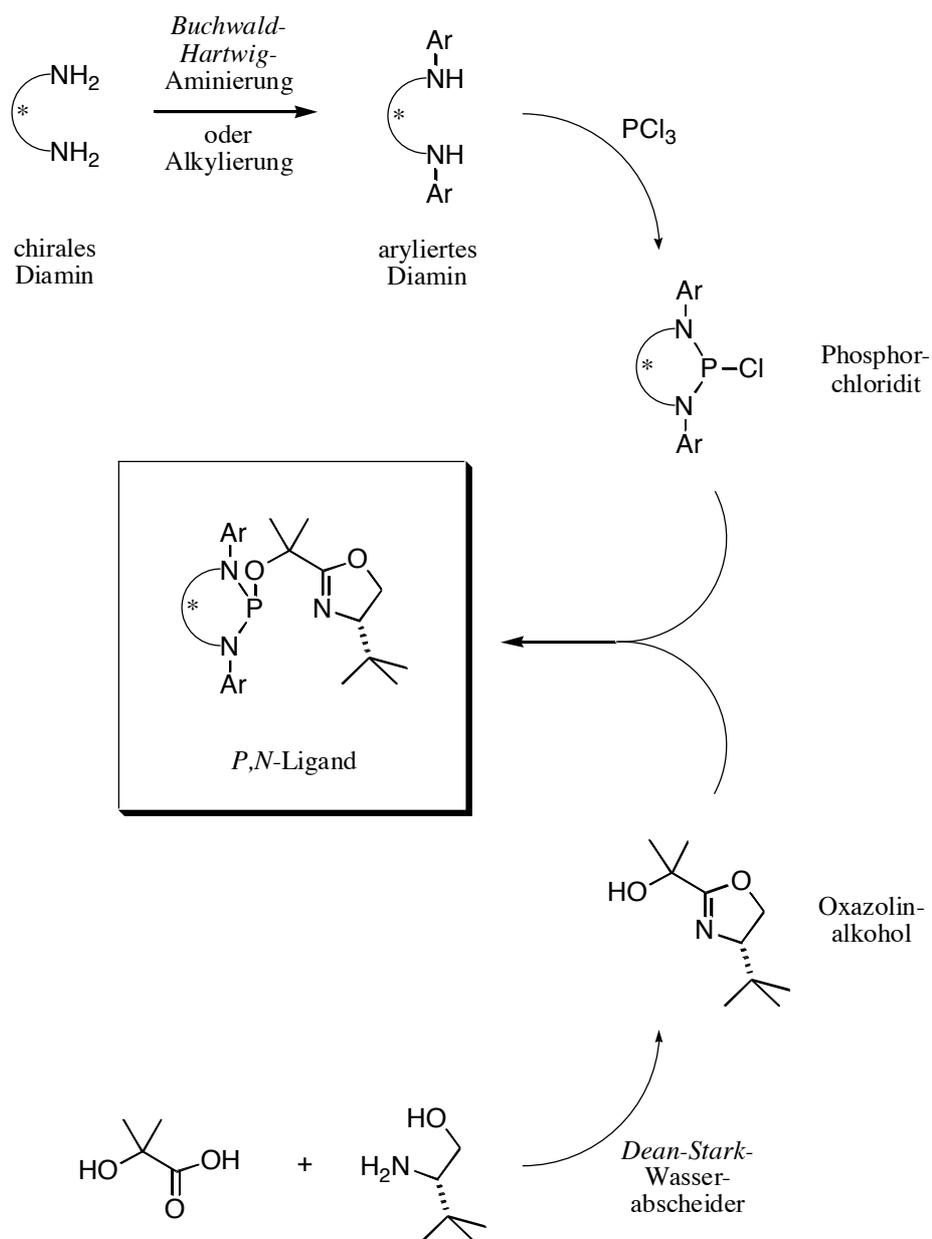
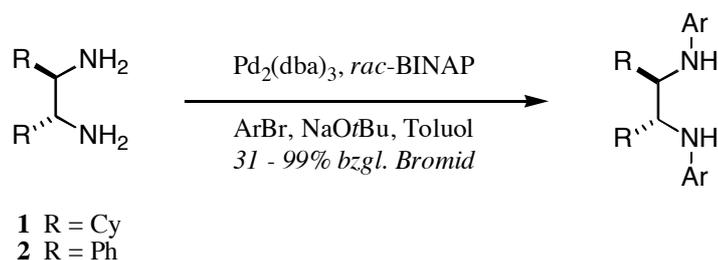


Abbildung 2.5. Synthesestrategie *P,N*-Liganden.

Synthese von substituierten, chiralen Diaminen

Diese *P,N*-Liganden sind wie in **Abbildung 2.4** dargestellt nach einem modularen Prinzip aufgebaut, wobei jedes dieser Module einen direkten oder indirekten Einfluss auf die Umgebung des später zugesetzten, katalysierenden Metalls ausüben kann. So haben z.B. die Reste R der Ethylenbrücke aufgrund ihrer Entfernung zu denen ans Metall koordinierenden Stellen nur indirekte, die Aryl- bzw. Alkyl-Seitenketten auf der anderen Seite direkte sowohl sterische als auch elektronische Auswirkungen auf die zu katalysierende Reaktion. Deshalb sollten durch Variation des chiralen Grundgerüsts wie auch durch Verwendung verschiedener Substituenten an den Stickstoffatomen deren Folgen auf den Ausgang der Hydrierungen untersucht werden.

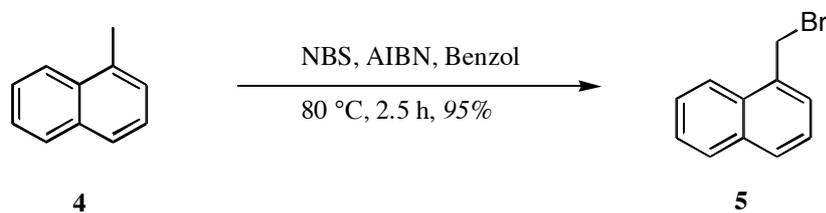
Dazu ging man vom (1*R*, 2*R*)-Cyclohexan-1,2-diamin **1** oder vom (1*R*, 2*R*)-Diphenylethyldiamin **2** aus, und setzte diese mittels *Buchwald-Hartwig* Aminierung^{10a, 10b} in die entsprechenden substituierten, chiralen Diamine um (s. **Schema 2.1**). Hierzu wurde Pd₂(dba)₃ mit *rac*-BINAP in Toluol für eine Stunde vorkomplexiert, das Arylbromid sowie NaOtBu zugegeben und das chirale Diamin beigemischt. Nach Erhitzen für mehrere Stunden auf 80 bis 110 °C und anschließender chromatographischer Reinigung sowie Umkristallisation wurden die gewünschten Produkte in Ausbeuten zwischen 31 und 99% (bzgl. Bromid) isoliert. Weitere Bromide, wie 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin und 1-Brom-3,4-methylenedioxy-benzol wurden eingesetzt, doch daraus keine substituierten Amine erhalten.



Schema 2.1. Synthese chiraler Diamine.

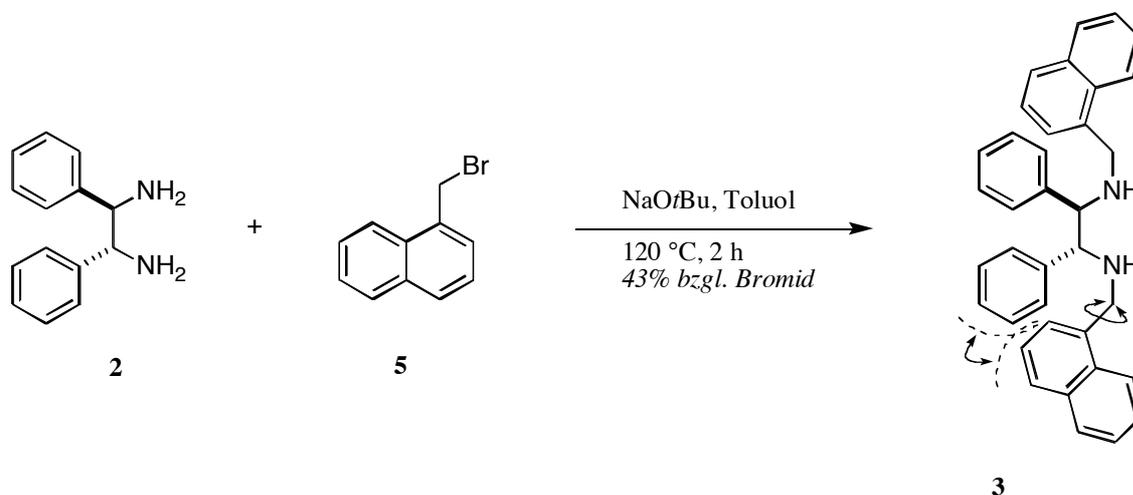
Ueber eine alternative Syntheseroute wurde das Arylmethyl-substituierte Diamin **3** hergestellt. Hierzu wurde zunächst 1-Methylnaphthalin **4** nach *Futamura et al.*¹¹ in einer

radikalischen Kettenreaktion mit NBS in Benzol zu 95% zum bromierten Produkt **5** umgesetzt (s. **Schema 2.2**).



Schema 2.2. Synthese von 1-(Bromomethyl)naphthalin **5**.

Anschliessend konnte durch zweifache Substitution mit Natrium-*tert*-butylat als Base nach zweistündigem Erhitzen das gewünschte Diamin **3** in 43%iger Ausbeute (bzgl. Bromid) erhalten werden. Die Seitenarme dieses Diamins bringen nicht nur Flexibilität (hervorgerufen durch die CH₂-Gruppe zwischen Naphthalin und Amin), sondern durch die Ausdehnung der Aryl-Reste auch sterische Hinderung in das Ligandengerüst ein (s. **Schema 2.3**).



Schema 2.3. Synthese von **3** und deren sterische Gegebenheiten.

Eine Uebersicht der über diese beiden Synthesewege erhaltenen Diamine ist in **Abbildung 2.6** dargestellt.

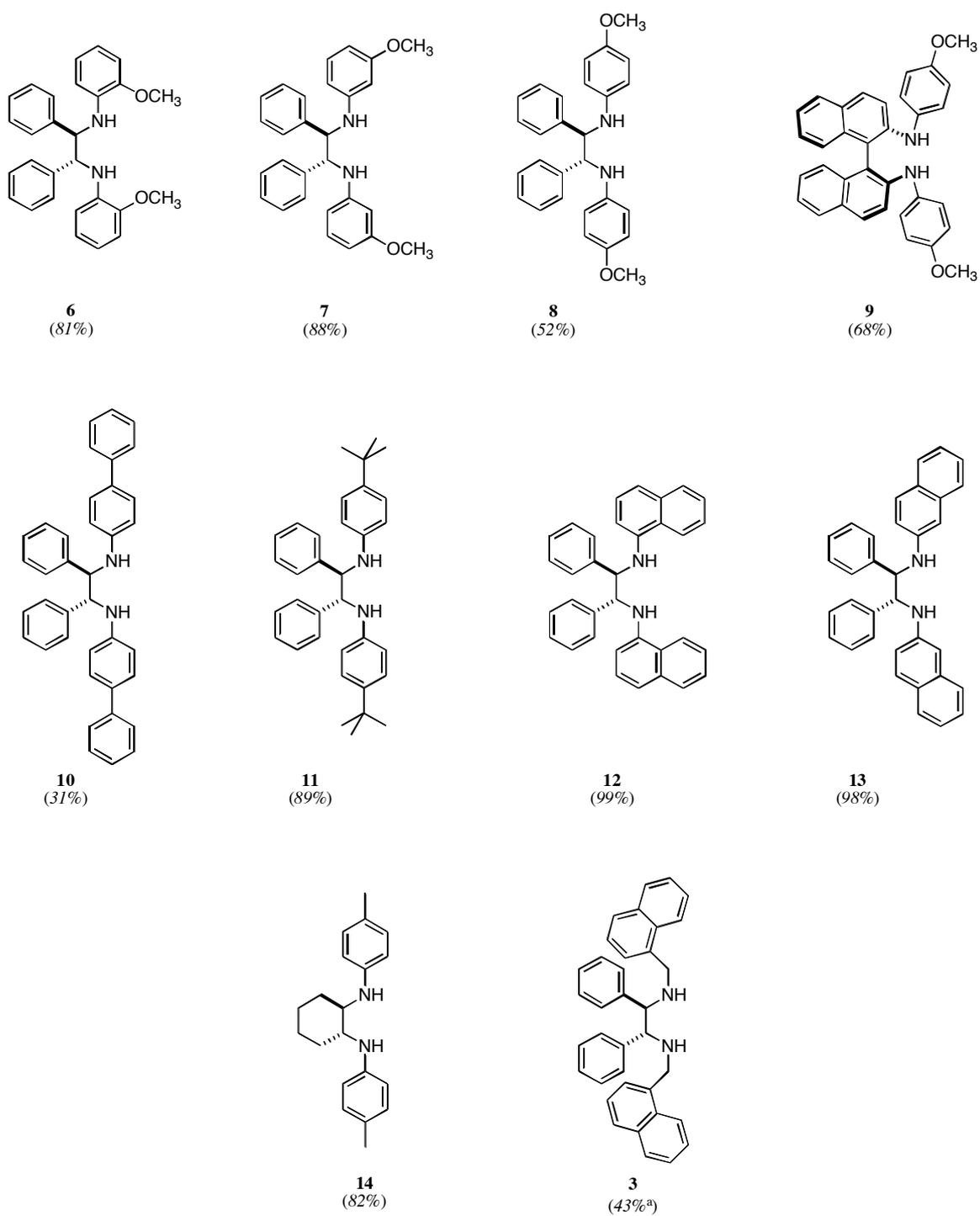
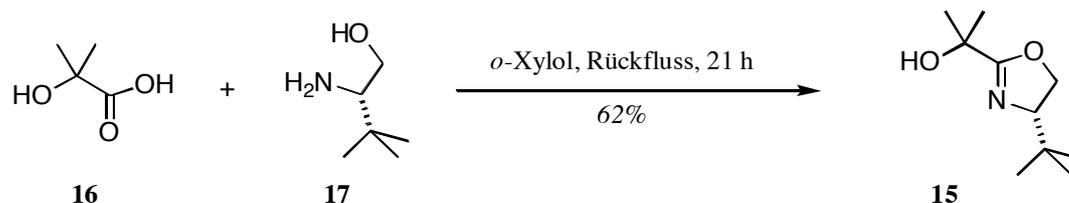


Abbildung 2.6. Uebersicht dargestellter chiraler Diamine. In Klammern sind die Ausbeuten notiert. ^{a)} via S_N2-Substitution erhalten.

Synthese von Oxazolinalkohol **15**

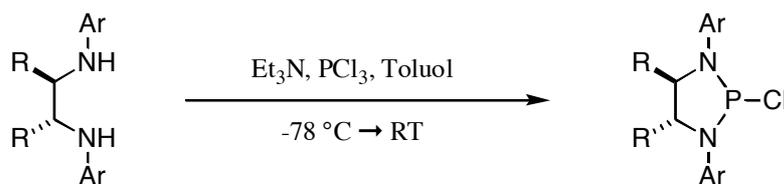
Der Oxazolinalkohol **15** wurde nach der Vorschrift von *Allen et al.*¹² aus α -Hydroxyisobuttersäure **16** und *tert*-Leucinol **17** unter Wasserabscheidung in Xylol über Nacht hergestellt und konnte nach chromatographischer Reinigung und Umkristallisation als farbloser Feststoff mit 62%iger Ausbeute erhalten werden (s. **Schema 2.4**).



Schema 2.4. Synthese von Oxazolinalkohol **15**.

Synthese von Phosphorchloriditen

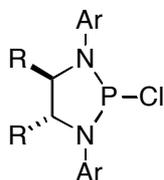
Die Umsetzung der substituierten, chiralen Diamine zu ihren Phosphorchloriditen erfolgte durch langsames Erwärmen der Reaktionslösungen, bestehend aus chiralem, disubstituiertem Diamin, Phosphortrichlorid sowie Triethylamin in Toluol (s. **Schema 2.5**). Da die erhaltenen Chloridite aufgrund ihres Substitutionsmusters am Phosphoratom sehr luft- und wasserempfindlich sind, wurden zu ihrem Nachweis nur NMR-spektroskopische Untersuchungen nach Filtration unter Argon durchgeführt und die (P-Cl)-Intermediate anschliessend ohne weitere Reinigung zu den Liganden umgesetzt (s. nächstes Unterkapitel).



Schema 2.5. Synthese der Phosphorchloridite.

Die chemischen Verschiebungen aus den ^{31}P -NMR-Spektren sind in folgender **Tabelle 2.1** aufgelistet.

Tabelle 2.1. ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Phosphorchloridite **18** bis **24**[§]



Bez.	R, R	Ar	^{31}P [ppm]
18	Ph, Ph	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	146.4
19	Ph, Ph	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	146.2
20	Ph, Ph	4-Ph-C ₆ H ₄	146.1
21	Ph, Ph	4- <i>t</i> Bu-C ₆ H ₄	148.1
22	Ph, Ph	2-Naphthyl	146.3
23	Ph, Ph	1-Naphthylmethyl	167.6
24	-(CH ₂) ₄ -	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	151.9 [§]

[§]) NMR-Messung in *d*₁-CDCl₃ und bei 162 MHz.

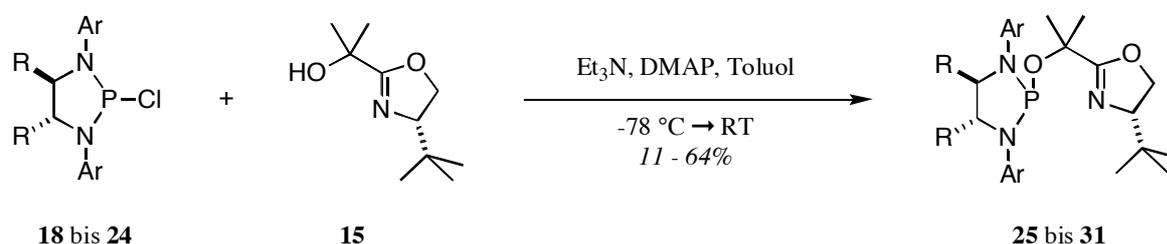
[§]) NMR-Messung in *d*₆-C₆D₆ und bei 162 MHz.

Hierbei zeigten die chemischen Verschiebungen die unterschiedlichen elektronischen Einflüsse der Substituenten auf. Während die Arylseitenketten der Stickstoffatome nur einen geringen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale hatten (**18** bis **22**), führte der Naphthylalkyl-Substituent in **23** zu einer deutlichen Tieffeld-Verschiebung.

Aus dem *ortho*-Methoxy-substituierten Diamin **6**, sowie **12** mit 1-Naphthalin als Substituenten konnten die Heterozyklen im Gegensatz zum BINOL-analogen Diamin **9** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, wenn auch z.T. mit Auftreten von Isomeren. Jedoch scheiterte die Isolierung der Liganden.

Synthese der *P,N*-Liganden

Die sehr empfindlichen Phosphorchloridite (**18 bis 24**) wurden direkt unter Zugabe von Triethylamin sowie DMAP mit dem Oxazolinalkohol **15** umgesetzt. Die dabei entstandenen *P,N*-Liganden wiesen eine hohe Stabilität gegenüber Feuchtigkeit sowie Sauerstoff auf und wurden nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel in Ausbeuten zwischen 11 und 64% als schwach hellgelbe oder farblose Feststoffe isoliert (s. **Schema 2.6**).



Schema 2.6. Synthese der Phosphoramidit-Oxazoline **25 bis 31**.

Aus den chiralen Diaminen **6**, **12** und **9** liessen sich, wie erwähnt, hingegen keine *P,N*-Liganden gewinnen. Gemäss NMR-Spektren wurde zwar die Ringbildung mit dem Phosphortrichlorid erreicht (wie bei **6** und **12**), die sterische Hinderung verunmöglichte jedoch die Verknüpfung mit dem Oxazolinalkohol **15**.

Folgende Liganden wurden auf die beschriebene Art und Weise hergestellt (s. **Abb. 2.7**):

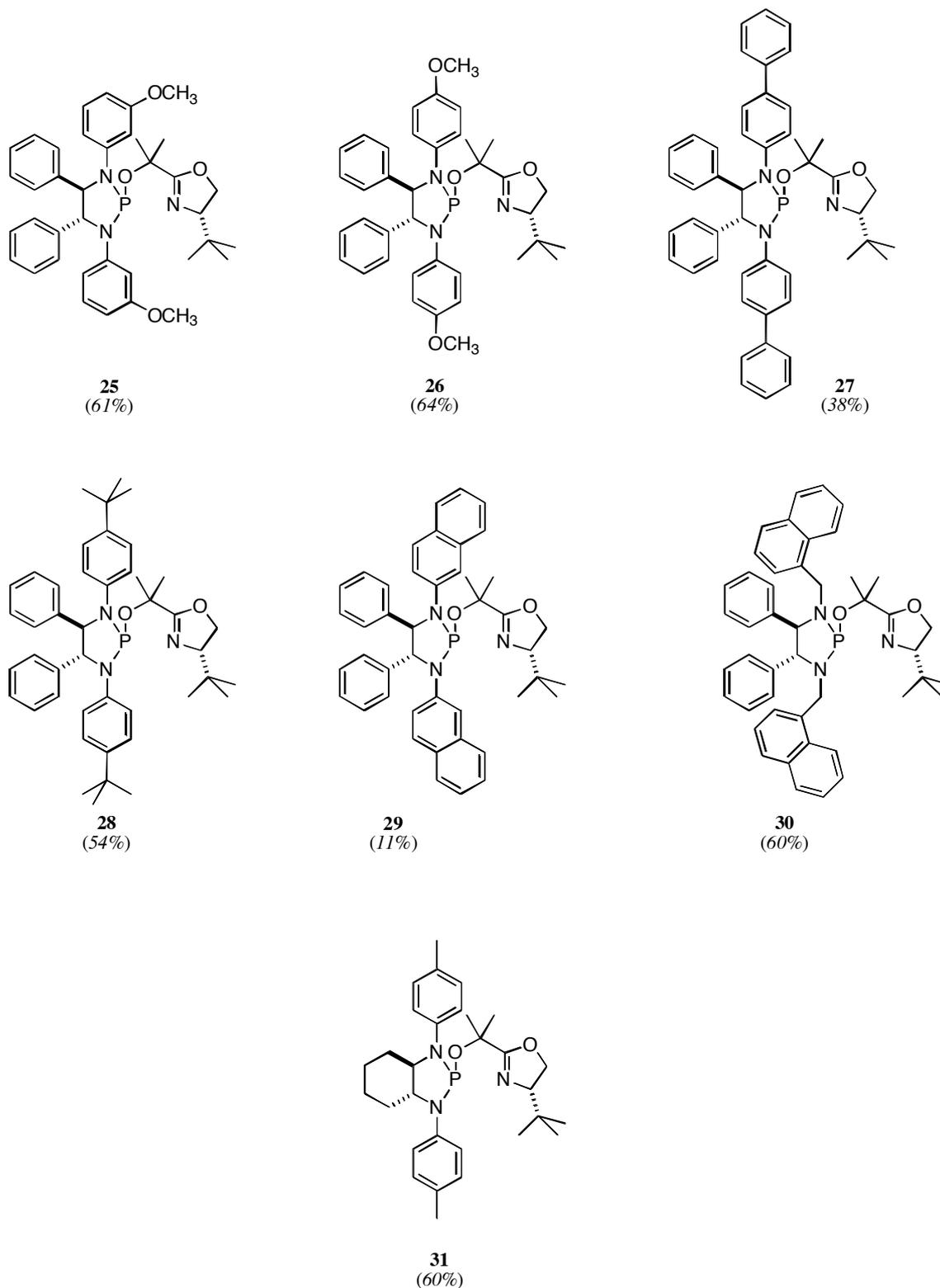
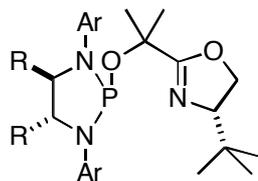


Abbildung 2.7. *Übersicht synthetisierter P,N-Liganden.* In Klammern sind die Ausbeuten notiert.

Wiederum wurden die unterschiedlichen Umgebungen des Phosphoratoms anhand der ^{31}P -NMR-Verschiebungen wiedergegeben (s. **Tabelle 2.2**).

Tabelle 2.2. ^{31}P -NMR-Signale der P,N-Liganden **25** bis **31**[§]

Bez.	R, R	Ar	^{31}P [ppm]
25	Ph, Ph	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	117.4 [§]
26	Ph, Ph	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	118.4
27	Ph, Ph	4-Ph-C ₆ H ₄	117.4
28	Ph, Ph	4- <i>t</i> Bu-C ₆ H ₄	117.8
29	Ph, Ph	2-Naphthyl	117.1
30	Ph, Ph	1-Naphthylmethyl	124.0
31	-(CH ₂) ₄ -	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	126.8

[§]) NMR-Messung in *d*₁-CDCl₃ und bei 162 MHz.

[§]) NMR-Messung in *d*₁-CDCl₃ und bei 242 MHz.

Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen der Liganden **25** bis **31** zeigten die elektronischen Einflüsse der Aryl- bzw. Alkylsubstituenten an den Stickstoffatomen auf die Phosphoratome. Im Vergleich zu den chemischen Verschiebungen der Phosphorchloridite **18** bis **24** (s. vorheriges Unterkapitel) lagen die ^{31}P -NMR-Signale der Liganden näher zusammen.

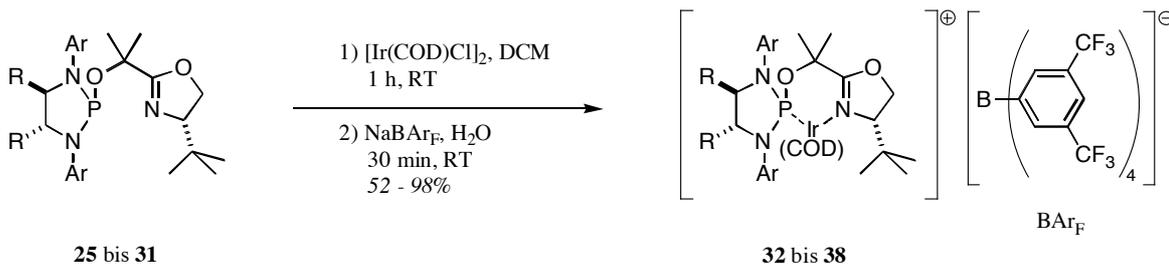
Literatur

- (1) (a) Crabtree, R. H.; Felkin, H.; Morris, G. E. *Chem. Commun.* **1976**, 716; (b) Crabtree, R. H.; Felkin, H.; Morris, G. E. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 205; (c) Crabtree, R. H. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331.
- (2) (a) Koch, G. *Dissertation* Universität Basel, **1996**; (b) Prétôt, R. *Dissertation* Universität Basel, **1997**; (c) Schnider, P.; Koch, G.; Prétôt, R.; Wang, G.; Bohnen, F. M.; Krüger, C.; Pfaltz, A. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 887.
- (3) (a) Kainz, S.; Brinkmann, A.; Leitner, W.; Pfaltz, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6421; (b) Blackmond, D. G.; Lightfoot, A.; Pfaltz, A.; Rosner, T.; Schnider, P.; Zimmermann, N. *Chirality* **2000**, *12*, 442.
- (4) Lightfoot, A. *Postdoc-Report*; Max-Planck-Institut für Kohlenforschung: Mülheim an der Ruhr, **1998**.
- (5) (a) Hilgraf, R. *Dissertation* Universität Basel, **2000**; (b) Hilgraf, R.; Pfaltz, A. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 61.
- (6) (a) Zimmermann, N. *Dissertation* Universität Basel, **2000**; (b) Blankenstein, J. *Dissertation* Universität Basel, **2001**; (c) Wüstenberg, B. *Dissertation* Universität Basel, **2003**; (d) Drury III, W. J.; Zimmermann, N.; Keenan, M.; Hayashi, M.; Kaiser, S.; Goddard, R.; Pfaltz, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 70; (e) Menges, F. *Dissertation* Universität Basel, **2004**.
- (7) Smidt, S. P. *Dissertation* Universität Basel, **2003**.
- (8) Escher, I. *Dissertation* Universität Basel, **2000**.
- (9) Hilgraf, R.; Pfaltz, A. *Synlett* **1999**, 1814.
- (10) (a) Wagaw, S.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7240; (b) Cabanal-Duvillard, I.; Mangeney, P. *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 3877.
- (11) Futamura, S.; Zong, Z.-M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 345.
- (12) Allen, J. V.; Williams, J. M. J. *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 277.

*Enantioselektive Hydrierungen
von prochiralen Olefinen und Iminen*

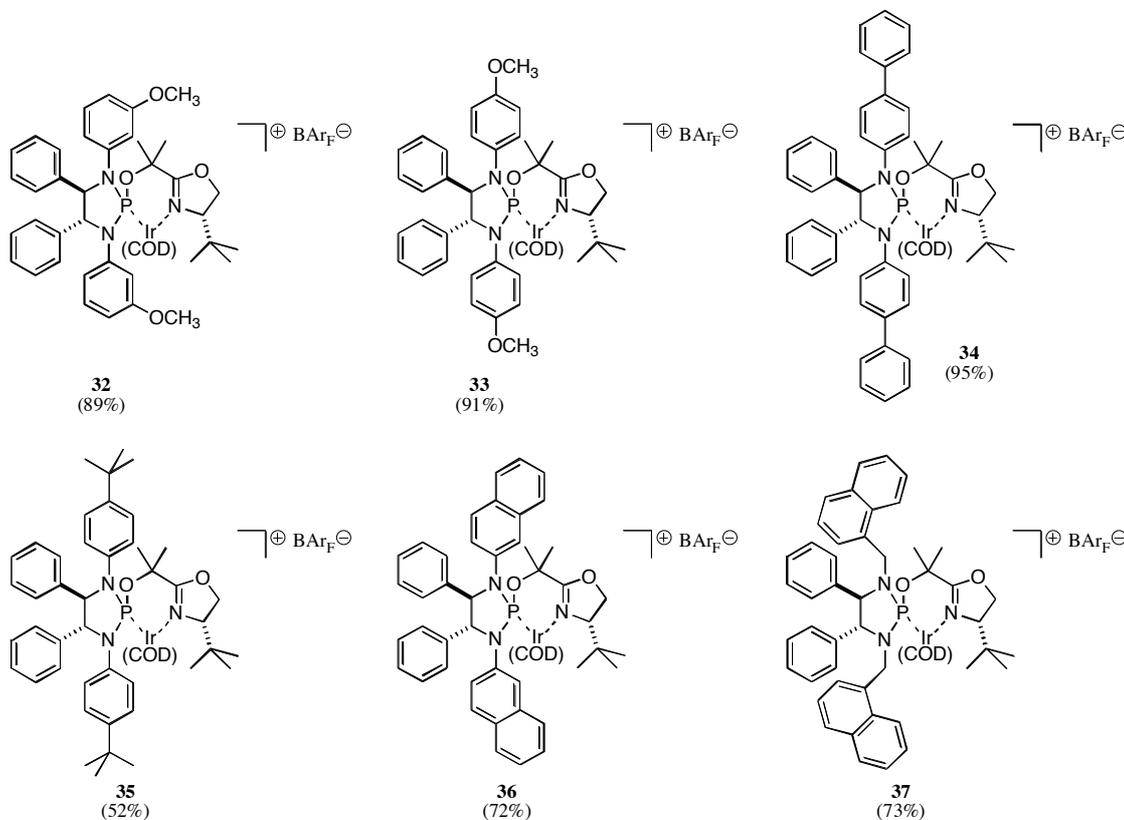
Synthese von Iridium-Komplexen

Die in **Kapitel 2** beschriebenen *P,N*-Liganden **25** bis **31** wurden mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur komplexiert und anschliessend das Chlorid-Anion gegen das BAr_F -Anion ausgetauscht (s. **Schema 3.1**)^{1, 2}. Nach Reinigung an Kieselgel wurden die orange-farbenen Komplexe **32** bis **38** mit Ausbeuten von 52 bis 98% isoliert.



Schema 3.1. Synthese der Iridium-Komplexe **32** bis **38**.

Analog dieser Synthese-Methode wurden die unten abgebildeten Komplexe hergestellt (s. **Abbildung 3.1**).



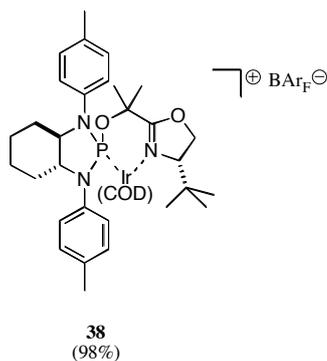


Abbildung 3.1. Uebersicht der hergestellten Iridium-Komplexe. In Klammern sind die Ausbeuten notiert.

Bei Betrachtung der chemischen Verschiebung der Phosphoratome (s. **Tabelle 3.1**), setzten sich die ^{31}P -NMR-Signale der Komplexe **37** und **38** in Analogie zu den entsprechenden Phosphorchloriditen und Liganden von den anderen Komplexen mit einer Differenz von 12 ppm bzw. 4 ppm ab. Alle anderen, auf DPEDA (1,2-Diphenylethylendiamin) basierenden, arylierten Komplexe besaßen ein ^{31}P -NMR-Signal um 88 ppm, unabhängig von den Substituenten an den Arylgruppen.

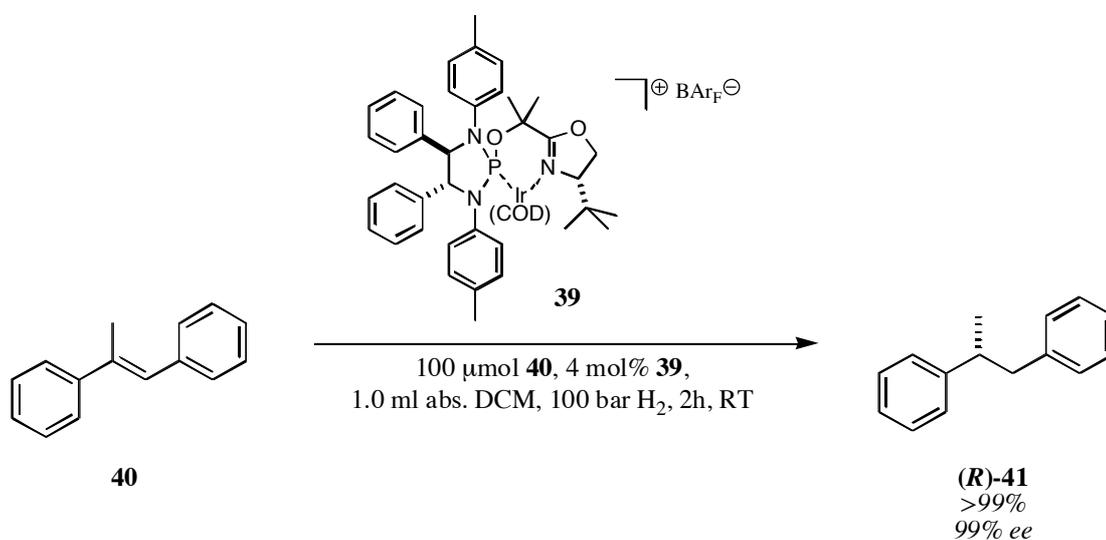
Tabelle 3.1. ^{31}P -NMR-Signale der Iridium-Komplexe **32** bis **38**[§]

Bez.	R, R	Ar	^{31}P [ppm]
32	Ph, Ph	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	87.7
33	Ph, Ph	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	88.4
34	Ph, Ph	4-Ph-C ₆ H ₄	87.7
35	Ph, Ph	4- <i>t</i> Bu-C ₆ H ₄	87.9
36	Ph, Ph	2-Naphthyl	88.1
37	Ph, Ph	1-Naphthylmethyl	99.7
38	-(CH ₂) ₄ -	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	92.3

[§]) NMR-Messung in *d*₇-CDCl₃ und bei 162 MHz.

Optimierung der Katalyse-Bedingungen

Bevor die Reaktivität und Stereoselektivität der hergestellten Katalysatoren anhand von Hydrierungen verschiedener Substrate getestet wurden, untersuchte man die Reaktionsbedingungen für diesen Katalysator-Typ genauer. Dazu wurde der zu den hier hergestellten Komplexen analoge Iridium-Komplex **39**^{1, 2} verwendet und bei unterschiedlichem Druck sowie mit variablen Mengen an Katalysator die Hydrierungen durchgeführt (s. **Schema 3.2**).



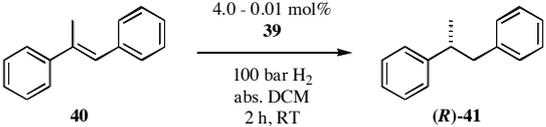
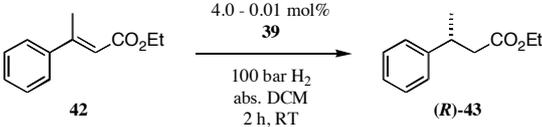
Schema 3.2. Iridium-katalysierte Hydrierung von **40** mit Iridium-Katalysator **39**.

Hydrierung mit variabler Katalysator-Menge bei konstantem Druck:

Als Erstes sollte die Menge an eingesetztem Katalysator unter Beibehaltung des Wasserstoffdrucks von 100 bar untersucht werden. Die Wahl der Substrate fiel dabei auf die beiden kommerziell erhältlichen Alkene, (*E*)-1,2-Diphenylpropen (Stilben) **40** und β -Zimtsäureethylester **42**. 100 μmol des Substrates wurden mit der entsprechenden Menge Katalysator **39** an Luft eingewogen und in 1.0 ml abs. Dichlormethan gelöst. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch in einem 60 ml Autoklaven für zwei Stunden unter den jeweiligen Wasserstoffdruck gesetzt. Zur Bestimmung des Umsatzes (mittels GC) und des Enantiomerenüberschusses (GC oder HPLC mit chiralen Säulen) wurden

daraus Proben entnommen. Die mit (*E*)-1,2-Diphenylpropen **40** bzw. mit β -Zimtsäureethylester **42** erhaltenen Resultate sind in **Tabelle 3.2** dargestellt.

Tabelle 3.2. Optimierung der Katalysen durch Variation der Katalysatoren-Menge^o

					
Kat.menge [mol%]	ee [%]	Umsatz [%]	Kat.menge [mol%]	ee [%]	Umsatz [%]
4.00	92	>99	4.00	87	>99
2.00	91	>99	1.00	95	>99
1.00	96	>99	0.50	95	>99
0.50	91	>99	0.25	95	>99
0.25	92	>99	0.10	92	48
0.10	84	53			
0.01	47	4			

^o) Reaktionsbedingungen: 100 μ mol (*E*)-1,2-Diphenylpropen **40** bzw. β -Zimtsäureethylester **42**, 4.0 bis 0.10 mol% Iridium-Komplex **39**¹, 1.0 ml abs. DCM, 100 bar H₂, 2 h, Raumtemperatur.

Die Verwendung von (*E*)-Stilben **40** zeigte, dass die Stereoselektivität bis zu einer Katalysatormenge von 0.25 mol% über einem Wert von 91% blieb, hingegen zusammen mit dem Umsatz schliesslich bei weniger als 0.10 mol% abfiel (s. **Tabelle 3.2**, links).

In Analogie dazu wurden unter Verwendung von β -Zimtsäureethylester **42** weitere Untersuchungen unternommen, welche die mit Stilben erhaltenen Trends bestätigten (s. **Tabelle 3.2**, rechts).

Folgende Schlussfolgerungen konnten daraus abgeleitet werden:

- > Der höchste Enantiomerenüberschuss wird mit 1.00 mol% **39** und bei 100 bar H₂-Druck beobachtet.
- > Die Reduktion der eingesetzten Katalysatormenge (bis 0.25 mol%) führt beim Ester **42** weder beim Enantiomerenüberschuss noch beim Umsatz zu drastischen Änderungen.

Hydrierung mit variablem Druck mit 1.0 bzw. 0.50 mol% Katalysator:

Zwecks weiterer Optimierung wurde der Wasserstoff-Druck bei gleich bleibender Menge an Iridium-Komplex **39** untersucht. Dazu wurde β -Zimtsäureethylester **42** verwendet. Zwei Messreihen wurden aufgezeichnet: die erste unter Verwendung von 1.00 mol%, die zweite mit 0.50 mol% **39**. Den H_2 -Druck variierte man zwischen 1 bar und 100 bar und konnte nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur folgendes beobachten (s. **Tabelle 3.3**).

Tabelle 3.3. Optimierung der Katalysen durch Variation des Wasserstoff-Drucks^Ω

H₂-Druck [bar]	ee [%]	Umsatz [%]	H₂-Druck [bar]	ee [%]	Umsatz [%]
100	93	>99	100	95	>99
50	95	>99	50	94	>99
30	92	>99	30	95	98
10	90	69	10	93	80
5	85	48	5	89	29
1	88	15	1	80	6

^Ω) Reaktionsbedingungen: 100 μ mol β -Zimtsäureethylester **42**, 1.00 oder 0.50 mol% Iridium-Komplex **39**¹, 1.0 ml abs. DCM, 1 bis 100 bar H_2 , 2 h, Raumtemperatur.

Aus diesen Ergebnissen kann folgendes Fazit gezogen werden:

- > Bei einem Wasserstoff-Druck zwischen 100 und 30 bar sind kaum Unterschiede in der Selektivität und der Aktivität des Katalysators **39** auszumachen. Eine weitere Druckreduktion führt dagegen bei einem grossen Umsatzrückgang zu geringeren Stereoselektivitäten.

Anhand dieser Messreihen wurden folgende Katalyse-Bedingungen für die weiteren Hydrierungen anderer Substrate festgelegt: 1.00 mol% Iridium-Katalysator, 50 bar

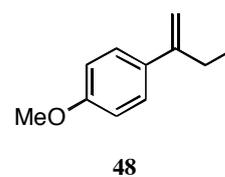
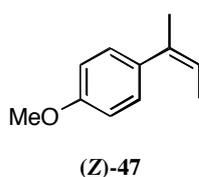
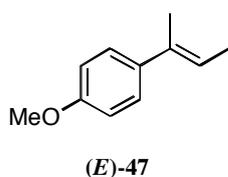
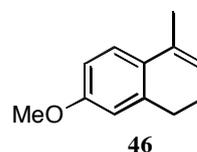
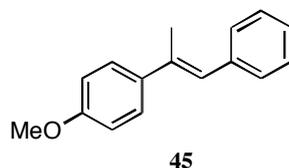
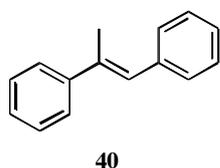
Wasserstoff-Druck, 100 μmol Substrat, 1.0 ml abs. Dichlormethan, 2h Reaktionsdauer bei Raumtemperatur.

Mit dieser Ansatzgrösse für Katalysen kann trotz geringer Menge an eingesetztem Katalysator eine akkurate Einwaage des Komplexes und des Substrates gewährleistet werden. Diese Bedingungen fanden in Anschluss daran direkte Anwendung bei den Hydrierungen von unfunktionalisierten Olefinen und Iminen, deren Ergebnisse im folgenden Unterkapitel aufgezeigt werden.

Ergebnisse der Hydrierungen

Die in **Abbildung 3.2** dargestellten Substrate wurden als Testverbindungen in den Katalysen eingesetzt, und werden nachfolgend in zwei Gruppen unterteilt: in (1) unfunktionalisierte Olefine und in (2) funktionalisierte Olefine sowie Imin **44**.

1) Unfunktionalisierte Olefine



2) Funktionalisierte Alkene und Imin

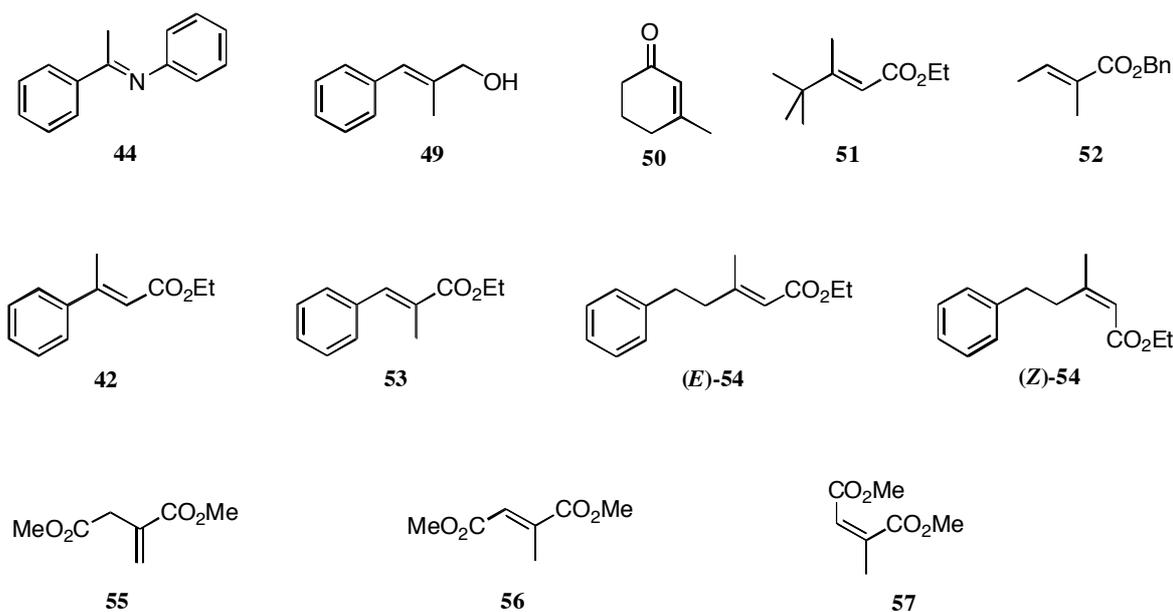


Abbildung 3.2. Übersicht der eingesetzten Substrate.

Die erhaltenen Selektivitäten und Aktivitäten wurden mit den PHOX-Komplexen **58** und **59**, sowie mit **60** verglichen (s. **Abbildung 3.3**). Für die α,β -ungesättigten Ester ((*E*)-**54**, (*Z*)-**54** und **51**) wurden die Resultate mit dem Cobalt-Semicorrin-Komplex **61** (NaBH_4 als Reduktionsmittel) zum Vergleich herangezogen.

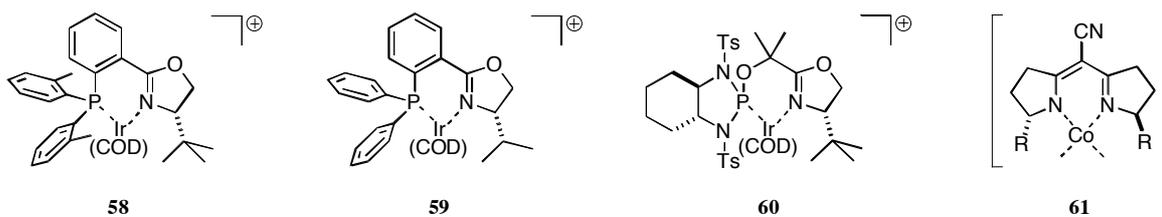


Abbildung 3.3. Referenz-Komplexe. Alle Iridium-Komplexe mit BAR_f als Gegenion; $\text{R} = \text{CH}_2\text{OSiMe}_2t\text{Bu}^3$.

(E)-1,2-Diphenylpropen 40:

Wie aus **Tabelle 3.4** hervorgeht, reagierten die eingesetzten Iridium-Komplexe mit über 98% *ee* unabhängig vom Diamingrundgerüst sehr selektiv in der Hydrierung von **40**. Einzig Komplex **32** und **37** ergaben niedrigere Enantiomerenüberschüsse von 95 bzw. 88%. Dies könnte auf die flexiblen Seitenketten zurückzuführen sein. Durch die Verwendung der neuen *P,N*-Liganden konnte die Selektivität gegenüber **58** und **60** leicht erhöht werden. Offenbar wirkt sich der Austausch der Tosylreste in **60** durch Arylgruppen mit Elektronendonator-Eigenschaften positiv auf die Aktivität der Iridium-Komplexe aus.

Tabelle 3.4. Hydrierung von (*E*)-1,2-Diphenylpropen **40**²⁾

Komplex	32	33	34	35	36	37	38
R, R	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	-(CH ₂) ₄ -
Ar	3-MeO-Ph	4-MeO-Ph	4-Ph-Ph	4- <i>t</i> Bu-Ph	2-Naph	1-Naph-CH ₂ -	4-CH ₃ -Ph
Umsatz [§]	89	>99	>99	>99	>99	>99	>99
<i>ee</i> [¶]	95 (<i>R</i>)	> 99 (<i>R</i>)	98 (<i>R</i>)	99 (<i>R</i>)	99 (<i>R</i>)	88 (<i>R</i>)	> 99 (<i>R</i>)

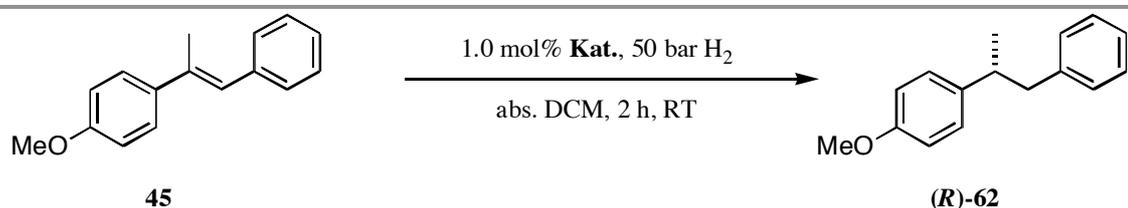
²⁾ Reaktionsbedingungen: 100 μ mol (*E*)-1,2-Diphenylpropen **40**, 1 mol% Iridium-Komplex, 1.0 ml abs. DCM, 50 bar H₂, 2 h, Raumtemperatur; Referenzwerte: **58** (>99% Umsatz und 97% *ee*)⁴, **60** (15 % Umsatz und 94% *ee*, 4 mol% Komplex, 100 bar H₂)¹.

[§] Bestimmung mittels GC (achiral I, H₂): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 13.8 min (**41**), t_R = 16.9 min (**40**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

[¶] HPLC (OJ, Heptan/*i*PrOH (99:1), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm): t_R = 13.3 min ((*R*)-**41**); t_R = 21.8 ((*S*)-**41**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

(E)-2-(4-Methoxyphenyl)phenylpropen **45**:

Die zweite Testsubstanz **45** lässt aufgrund der identischen, sterischen Gegebenheiten der C=C-Doppelbindung gleiche Trends in den Hydrierungen vermuten. Tatsächlich wurde unabhängig der veränderten Elektronik der Substrat-Doppelbindung mit 75% *ee* die Auswirkung der 1-Naphthylmethyl-Seitenketten von **37** auf die Stereoselektivität beobachtet. Des Weiteren konnte im Vergleich mit dem elektronenarmen Katalysator **60** eine wesentliche Steigerung der Stereoselektivität von 49% *ee* auf über 99% *ee* sowie eine höhere Aktivität des Komplexes (mit Ausnahme von **32** über 99% Umsatz) nachgewiesen werden (s. **Tabelle 3.5**).

Tabelle 3.5. Hydrierung von (E)-2-(4-Methoxyphenyl)phenylpropen **45**^Q


Komplex	32	33	34	35	36	37	38
R, R	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	-(CH ₂) ₄ -
Ar	3-MeO-Ph	4-MeO-Ph	4-Ph-Ph	4- <i>t</i> Bu-Ph	2-Naph	1-Naph-CH ₂ -	4-CH ₃ -Ph
Umsatz [§]	91	>99	>99	>99	>99	>99	>99
<i>ee</i> [¶]	97 (<i>R</i>)	> 99 (<i>R</i>)	98 (<i>R</i>)	98 (<i>R</i>)	98 (<i>R</i>)	75 (<i>R</i>)	> 99 (<i>R</i>)

^Q) Reaktionsbedingungen: 100 μmol 2-(4-Methoxyphenyl)phenylpropen **45**, 1.0 μmol Iridium-Komplex, 1.0 ml abs. DCM, 50 bar H₂, 2 h, Raumtemperatur; Referenzwerte: **60** (19% Umsatz und 49% *ee*, 4 mol% Komplex, 100 bar H₂) aus ¹.

[§]) Bestimmung mittels GC (achiral I, H₂): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, *t_R* = 16.1 min (**62**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

[¶]) HPLC (OJ, Heptan/*i*PrOH (95:5), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm): *t_R* = 17.2 min ((*R*)-**62**); *t_R* = 22.7 min ((*S*)-**62**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

(E)-2-(4-Methoxyphenyl)but-2-en (E)-47:

Mit dem *para*-Biphenyl- und dem *para-t*Butylphenyl-substituierten Komplex **34** bzw. **35** wurden bei der Hydrierung von **(E)-47** Enantiomerenüberschüsse von 93% *ee* respektive 94% *ee* beobachtet. Hingegen wirkten sich die *para*-Methoxy-Gruppen in **33** negativ auf die Stereoselektivität aus. Im direkten Vergleich mit dem PHOX-Komplex **58** (81% *ee*) sowie mit **60** (84% *ee*) wurden somit wesentlich bessere Selektivitäten erzielt (s. **Tabelle 3.6**).

Tabelle 3.6. Hydrierung von *(E)*-2-(4-Methoxyphenyl)but-2-en **(E)-47**^Ω

Komplex	32	33	34	35	36	37
R, R	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph
Ar	3-MeO-Ph	4-MeO-Ph	4-Ph-Ph	4- <i>t</i> Bu-Ph	2-Naph	1-Naph-CH ₂ -
Umsatz [§]	50	>99	>99	>99	78	>99
<i>ee</i> [¶]	84 (<i>R</i>)	75 (<i>R</i>)	93 (<i>R</i>)	94 (<i>R</i>)	78 (<i>R</i>)	68 (<i>R</i>)

^Ω) Reaktionsbedingungen: 100 μmol *(E)*-2-(4-Methoxyphenyl)but-2-en **(E)-47**, 1.0 μmol Iridium-Komplex, 1.0 ml abs. DCM, 50 bar H₂, 2 h, Raumtemperatur; Referenzwerte: **58** (>99% Umsatz und 81% *ee*)⁴, **60** (65% Umsatz und 84% *ee*, 4 mol% Komplex, 100 bar H₂) aus ¹.

[§]) Bestimmung mittels GC (achiral I, H₂): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, *t_R* = 7.5 min (**63**), *t_R* = 9.9 min (**(E)-47**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

[¶]) HPLC (OD-H, Heptan, 20 °C, 0.5 ml/min, 254 nm): *t_R* = 12.9 min (**(S)-63**); *t_R* = 14.3 min (**(R)-63**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

(Z)-2-(4-Methoxyphenyl)but-2-en (**Z**)-**47**:

Die beste Selektivität von 88% *ee* wurde mit Komplex **37** erhalten (s. **Tabelle 3.7**). Die Komplexe mit 4-Methoxyphenyl- und mit 2-Naphthyl-Seitenketten **33** bzw. **36** ergaben Enantiomerentüberschüsse von 78 bis 79% *ee*. Mit den übrigen Komplexderivaten **32**, **34** und **35** wurden nur mässige Selektivitäten erhalten. Die neuen *P,N*-Liganden bzw. deren Komplexe sind im Vergleich zu den Referenz-Katalysatoren **58** (63% *ee*) und **60** (55% Umsatz und 42% *ee*) selektiver und aktiver.

Tabelle 3.7. Hydrierung von (Z)-2-(4-Methoxyphenyl)but-2-en (**Z**)-**47**^Ω

COc1ccc(cc1)C(=C)C $\xrightarrow[\text{abs. DCM, 2 h, RT}]{1.0 \text{ mol\% Kat., 50 bar H}_2}$ COc1ccc(cc1)CC

(**Z**)-**47** (**S**)-**63**

Komplex	32	33	34	35	36	37
R, R	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph
Ar	3-MeO-Ph	4-MeO-Ph	4-Ph-Ph	4- <i>t</i> Bu-Ph	2-Naph	1-Naph-CH ₂ -
Umsatz [§]	87	94	>99	>99	95	>99
<i>ee</i> [¶]	52 (<i>S</i>)	79 (<i>S</i>)	73 (<i>S</i>)	53 (<i>S</i>)	78 (<i>S</i>)	88 (<i>S</i>)

^Ω) Reaktionsbedingungen: 100 μmol (Z)-2-(4-Methoxyphenyl)but-2-en (**Z**)-**47**, 1.0 μmol Iridium-Komplex, 1.0 ml abs. DCM, 50 bar H₂, 2 h, Raumtemperatur; Referenzwerte: **58** (>99% Umsatz und 63% *ee*) aus ⁴, **60** (55% Umsatz und 42% *ee* (*R*), 4 mol% Komplex, 100 bar H₂) aus ¹.

[§]) Bestimmung mittels GC (achiral I, H₂): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, *t_R* = 7.5 min (**63**), *t_R* = 9.9 min (**Z**)-**47**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

[¶]) HPLC (OD-H, Heptan, 20 °C, 0.5 ml/min, 254 nm): *t_R* = 12.9 min ((*S*)-**63**); *t_R* = 14.3 min ((*R*)-**63**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

2-(4-Methoxyphenyl)buten **48**:

Von diesem sehr reaktiven Substrat wurde, wie zuvor bei (*Z*)-**47** beobachtet, das (*S*)-konfigurierte Hydrierprodukt erhalten (s. **Tabelle 3.8**). Führt kleine Substituenten in *para*-Position (**33**, **38**) zu einer geringen Stereokontrolle von 14 bis 30 % *ee*, so ergaben grössere Substituenten, wie Phenyl in **34** oder 1-Naphthylmethyl in **37**, gute mit **58** vergleichbare Enantiomerenverhältnisse. Die aus *meta*-substituierten Liganden hergestellten Komplexe **32** und **36** führten zu einem Enantiomerenüberschuss von 48%. Die Wahl des chiralen Diamins scheint auf die Hydrierung dieses Substrates **48** einen wesentlichen Einfluss zu haben. So konnte mit dem auf Cyclohexandiamin basierenden **38** nur ein geringer Enantiomerenüberschuss von 14% *ee*, mit denen mittels DPEDA synthetisierten Liganden hingegen 30 bis 65% *ee* detektiert werden.

Tabelle 3.8. Hydrierung von 2-(4-Methoxyphenyl)buten **48**^{o)}

Komplex	32	33	34	35	36	37	38
R, R	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	-(CH ₂) ₄ -
Ar	3-MeO-Ph	4-MeO-Ph	4-Ph-Ph	4- <i>t</i> Bu-Ph	2-Naph	1-Naph-CH ₂ -	4-CH ₃ -Ph
Umsatz [§]	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
<i>ee</i> [¶]	49 (<i>S</i>)	30 (<i>S</i>)	64 (<i>S</i>)	55 (<i>S</i>)	48 (<i>S</i>)	70 (<i>S</i>)	14 (<i>S</i>)

^{o)} Reaktionsbedingungen: 100 μmol 2-(4-Methoxyphenyl)buten **48**, 1.0 μmol Iridium-Komplex, 1.0 ml abs. DCM, 50 bar H₂, 2 h, Raumtemperatur; Referenzwerte: **58** (>99% Umsatz und 60% *ee*) aus ⁴, **60** (>99% Umsatz und 46% *ee*, 4 mol% Komplex, 100 bar H₂) aus ¹.

^{§)} Bestimmung mittels GC (achiral I, H₂): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, *t_R* = 7.5 min (**63**), *t_R* = 9.9 min (**48**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

^{¶)} HPLC (OD-H, Heptan, 20 °C, 0.5 ml/min, 254 nm): *t_R* = 12.9 min ((*S*)-**63**); *t_R* = 14.3 min ((*R*)-**63**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin **46**:

Bei Verwendung von Substrat **46** wurde ein deutlicher Unterschied zwischen den Diamin-Gerüsten beobachtet (s. **Tabelle 3.9**). So induzierte der auf Cyclohexandiamin-basierende Komplex **38** einen Enantiomerenüberschuss von 72%, die mit DPEDA hergestellten Katalysatoren hingegen ergaben 82 bis 83% *ee*. Gegenüber Katalysator **39** (62% *ee*) wurden in den Hydrierungen von **46** mit schwachen Elektronendonator-Substituenten wesentlich bessere Stereoselektivitäten erhalten.

Tabelle 3.9. Hydrierung von 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin **46**^Ω

Komplex	32	33	36	37	38
R, R	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	-(CH ₂) ₄ -
Ar	3-MeO-Ph	4-MeO-Ph	2-Naph	1-Naph-CH ₂ -	4-CH ₃ -Ph
Umsatz [§]	>99	>99	>99	>99	>99
<i>ee</i> [¶]	82 (S)	82 (S)	83 (S)	82 (S)	72 (S)

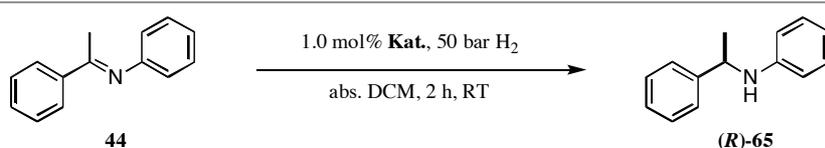
^Ω) Reaktionsbedingungen: 100 μmol 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin **46**, 1.0 μmol Iridium-Komplex, 1.0 ml abs. DCM, 50 bar H₂, 2 h, Raumtemperatur; Referenzwerte: **58** (>99% Umsatz und 72% *ee*) aus ⁴, **60** (>99% Umsatz und 18% *ee*) und **39** (>99% Umsatz und 62% *ee*, 4 mol% Komplex, 100 bar H₂) aus ¹.

[§]) Bestimmung mittels GC (achiral I, H₂): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 12.0 min (**64**), t_R = 13.3 min (**46**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

[¶]) HPLC (OD-H, Heptan/*i*PrOH (99.8:0.2), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm): t_R = 12.6 min ((**R**)-**64**); t_R = 14.8 min ((**S**)-**64**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

***N*-(1-Phenylethyliden)anilin **44**:**

Dieses Testsubstrat, welches nach Reduktion ein chirales Amin ergibt, scheint aufgrund der Ergebnisse für die hier dargestellte Liganden-Klasse nicht geeignet zu sein. Zwar sind die Iridium-Komplexe aktiv (86 bis 93% Umsatz), doch das erhaltene chirale Amin wies in allen Versuchen nur einen geringen Ueberschuss des einen Enantiomers von 21-30% *ee* auf. Es wurde deshalb von weiteren Versuchen abgesehen (s. **Tabelle 3.10**).

Tabelle 3.10. Hydrierung von *N*-(1-Phenylethyliden)anilin **44**^Q

Komplex	32	36
R, R	Ph, Ph	Ph, Ph
Ar	3-MeO-Ph	2-Naph
Umsatz [§]	86	93
<i>ee</i> [¶]	21 (<i>R</i>)	30 (<i>R</i>)

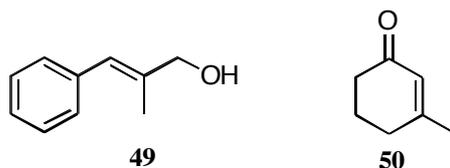
^Q) Reaktionsbedingungen: 100 μ mol *N*-(1-Phenylethyliden)anilin **44**, 1.0 μ mol Iridium-Komplex, 1.0 ml abs. DCM, 50 bar H₂, 2 h, Raumtemperatur; Referenzwerte: **59** (>99%Umsatz und % 86 *ee*) aus ⁵, **60** (>99% Umsatz und 63% *ee*, 4 mol% Komplex, 100 bar H₂) aus ¹.

[§]) Bestimmung mittels GC (achiral, Optima 5, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 35.3 min (**65**), t_R = 36.0 min (**44**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

[¶]) HPLC (OD-H, Heptan/*i*PrOH (99:1), 20 °C, 0.5 ml/min, 254 nm): t_R = 22.6 min ((*S*)-**65**); t_R = 29.0 min ((*R*)-**65**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

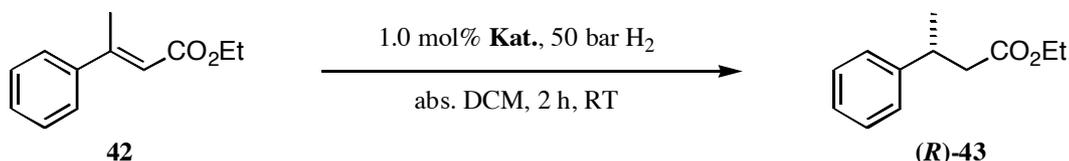
(*E*)-2-Methyl-3-phenylprop-2-enol **49 / 3-Methyl-cyclohexenon **50**:**

Der allylische Alkohol **49** sowie das α,β -ungesättigte Keton **50** wurden als Substrat eingesetzt, doch bei beiden nur ein Umsatz von maximal 4% nachgewiesen (s. **Abbildung 3.4**). Auf weitere Katalysen mit diesen Testverbindungen wurde daher verzichtet.


 Abbildung 3.4. Substrat **49** und **50**.

 β -Methylzimtsäureethylester **42:**

Im Gegensatz zum zyklischen α,β -ungesättigten Keton **50** wurden mit diesem offenkettigen Ester **42** unabhängig vom Diamingrundgerüst Enantiomerenüberschüsse von 96-98% erhalten. Zum Zeitpunkt unserer Publikation⁴ stellten dies die besten, bekannten Selektivitäten dar. **37** mit 90% *ee* wies, vermutlich aufgrund der Flexibilität der 1-Naphthylmethyl-Seitenketten einen geringeren Enantiomerenüberschuss auf. Im Vergleich zu **58** (84% *ee*) und **60** (91% *ee* bei 39% Umsatz) schienen hier nicht nur die sterischen Gegebenheiten sondern auch die elektronischen Eigenschaften der Liganden auf das Iridium den Ausgang der Katalyse günstig zu beeinflussen (s. **Tabelle 3.11**).

Tabelle 3.11. Hydrierung von β -Methylzimtsäureethylester **42**^{a)}


Komplex	32	33	34	35	36	37	38
R, R	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	-(CH ₂) ₄ -
Ar	3-MeO-Ph	4-MeO-Ph	4-Ph-Ph	4- <i>t</i> Bu-Ph	2-Naph	1-Naph-CH ₂ -	4-CH ₃ -Ph
Umsatz ^{s)}	94	>99	>99	>99	>99	97	>99
<i>ee</i> ^{d)}	97 (<i>R</i>)	97 (<i>R</i>)	98 (<i>R</i>)	96 (<i>R</i>)	97 (<i>R</i>)	90 (<i>R</i>)	96 (<i>R</i>)

^{a)} Reaktionsbedingungen: 100 μ mol β -Methylzimtsäureethylester **42**, 1 mol% Iridium-Komplex, 1.0 ml abs. DCM, 50 bar H₂, 2 h, Raumtemperatur; Referenzwerte: **58** (96% Umsatz und 84% *ee*) (aus ⁴, **60** (39% Umsatz und 91% *ee*, 4 mol% Komplex, 100 bar H₂).

^{b)} Bestimmung mittels GC (achiral I, H₂): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, *t*_R = 10.0 min (**43**), *t*_R = 12.6 min (**48**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

^{c)} HPLC (OB-H, Heptan/*i*PrOH (99.5:0.5), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm): *t*_R = 18.3 min ((**R**)-**43**); *t*_R = 21.7 min ((**S**)-**43**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

(E)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäure-ethylester (E)-54:

Aufgrund der guten Ergebnisse mit dem aryl-substituierten Ester **42** sollten die beiden isomeren Alkyl-Ester ((*E*)-**54** und (*Z*)-**54**) als weitere Testverbindungen herangezogen werden. Alle Liganden (ausgenommen **37** mit 67% *ee*) ergaben einen Enantiomerenüberschuss von 84 bis 88%, unabhängig von Diamin-Grundgerüst, Grösse und Stellung der Reste an den Aromaten (s. **Tabelle 3.12**).

In diesem Zusammenhang konnte die in früheren Arbeiten beschriebene Derivatisierung des Esters zur Bestimmung der Umsätze und der Enantioselektivitäten wesentlich vereinfacht werden³. Dazu wurden die filtrierte Reaktionslösungen direkt in GC- bzw. HPLC-Geräte auf achirale respektive chirale Säulen injiziert.

Die erzielten Enantioselektivitäten der Katalysatoren **32** bis **38** waren höher als bei PHOX-Komplex **58** (72% *ee*). Der Enantiomerenüberschuss von 88% lag jedoch etwas niedriger, als die mit einem *in situ* hergestellten Kobalt-Semicorrin(**69**)-Komplex und mit Natriumborhydrid erhaltenen Werte (>99% Umsatz und 94% *ee*³).

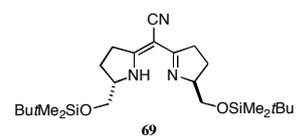
Tabelle 3.12. Hydrierung von (*E*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäure-ethylester (*E*)-**54**^Ω

Komplex	32	33	34	35	36	37	38
R, R	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	-(CH ₂) ₄ -
Ar	3-MeO-Ph	4-MeO-Ph	4-Ph-Ph	4- <i>t</i> Bu-Ph	2-Naph	1-Naph-CH ₂ -	4-CH ₃ -Ph
Umsatz [§]	>99	>99	>99	>99	>99	90	>99
<i>ee</i> [¶]	88 (S)	87 (S)	88 (S)	84 (S)	88 (S)	67 (S)	88 (S)

^Ω) Reaktionsbedingungen: 100 μmol (*E*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäure-ethylester (*E*)-**54**, 1 mol% Iridium-Komplex, 1.0 ml abs. DCM, 50 bar H₂, 2 h, Raumtemperatur; Referenzwerte: (1 mol% CoCl₂, 1.2 mol% Semicorrin-Ligand **69**, 2 eq. NaBH₄, EtOH/DMF (1.2:1), 48 h, RT), >99% Umsatz und 94% *ee* (*R*), aus ³ und **58** (>99% Umsatz und 72% *ee* (*S*)) aus ⁴.

[§]) Bestimmung mittels GC (achiral I, H₂): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, *t*_R = 14.8 min (**70**), *t*_R = 16.1 min ((*E*)-**54**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

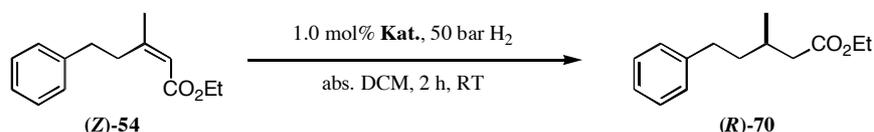
[¶]) HPLC (OB-H, Heptan/*i*PrOH (99.8:0.2), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm): *t*_R = 23.8 min ((*S*)-**70**); *t*_R = 26.6 min ((*R*)-**70**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.



(Z)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäure-ethylester (**Z**)-**54**:

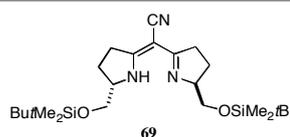
Das (**Z**)-Isomer von **54** wurde im Vergleich zu (**E**)-**54** mit grösseren Unterschieden in den Enantioselektivitäten hydriert. So ergaben der Iridium-Komplex **37** sowie der 3-Methoxyphenyl-substituierte Komplex **32** Stereoselektivitäten von 78 bzw. 76% *ee* (s. **Tabelle 3.13**). Mit den Katalysatoren **35** und **38** wurden unabhängig vom Diamin-Grundgerüst Enantiomerenüberschüsse von 83% bzw. 86% erhalten. Die höchste Enantioselektivität von 90% wurde mit dem 4-Methoxyphenyl-substituierten Komplex **33** erreicht.

Tabelle 3.13. Hydrierung von (**Z**)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäure-ethylester (**Z**)-**54**^Ω



Komplex	32	33	35	37	38
R, R	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	-(CH ₂) ₄ -
Ar	3-MeO-Ph	4-MeO-Ph	4- <i>t</i> Bu-Ph	1-Naph-CH ₂ -	4-CH ₃ -Ph
Umsatz [§]	>99	>99	>99	>99	>99
<i>ee</i> [¶]	76 (<i>R</i>)	90 (<i>R</i>)	83 (<i>R</i>)	78 (<i>R</i>)	86 (<i>R</i>)

^Ω) Reaktionsbedingungen: 100 μmol (**Z**)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäure-ethylester (**Z**)-**54**, 1 mol% Iridium-Komplex, 1.0 ml abs. DCM, 50 bar H₂, 2 h, Raumtemperatur; Referenzwerte: (1 mol% CoCl₂, 1.2 mol% Semicorrin-Ligand **69**, 2 eq. NaBH₄, EtOH/DMF (1.2:1), 48 h, RT), >99% Umsatz und 94% *ee* (*S*), aus ³ und **58** (>99% Umsatz und 78% *ee* (*R*)) aus ⁴.



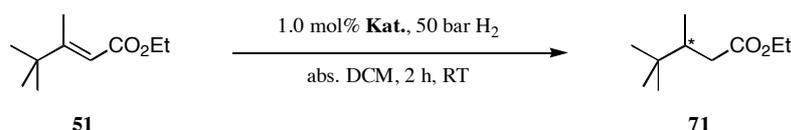
[§]) Bestimmung mittels GC (achiral I, H₂): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, *t_R* = 14.8 min (**70**), *t_R* = 16.1 min ((**Z**)-**54**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

[¶]) HPLC (OB-H, Heptan/*i*PrOH (99.8:0.2), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm): *t_R* = 23.8 min ((*S*)-**70**); *t_R* = 26.6 min ((*R*)-**70**); gemittelter Wert über zwei Katalysen.

(E)-3,4,4-Trimethyl-2-pentensäure-ethylester 51:

Der *t*Butyl- und Methyl-substituierte α,β -ungesättigte Ester **51** wurde – vermutlich aus sterischen Gründen – nach zwei Stunden bei 50 bar Wasserstoff nur zu einem geringen Teil umgesetzt (s. **Tabelle 3.14**). Deshalb wurde von weiteren Experimenten mit **51** abgesehen.

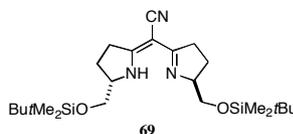
Tabelle 3.14. Hydrierung von (*E*)-3,4,4-Trimethyl-2-pentensäure-ethylester **51**^Ω



Komplex	32	33	34	36
R, R	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph
Ar	3-MeO-Ph	4-MeO-Ph	4-Ph-Ph	2-Naph
Umsatz [§]	27	31	8	10
<i>ee</i> [¶]	†	†	†	†

^Ω) Reaktionsbedingungen: 100 μ mol

(*E*)-3,4,4-Trimethyl-2-pentensäure-ethylester **51**, 1 mol% Iridium-Komplex, 1.0 ml abs. DCM, 50 bar H₂, 2 h, Raumtemperatur; Referenzwerte: (60%



Umsatz und 10% *ee*) (1 mol% CoCl₂, 1.2 mol% Semicorrin-Ligand **69**, 2 eq. NaBH₄, EtOH/DMF (1.2:1), 48 h, RT), ca. 60% Umsatz und 8-10% *ee* (-), aus ³ und **58** (100% Umsatz und 24% *ee* (*B*)).

[§]) Bestimmung mittels GC (achiral I, H₂): 60 °C/0 min, 2 °C/min, 100 °C/0 min, 25 °C/min, 250 °C/5 min, 60 kPa, *t*_R = 12.7 min (**71**); *t*_R = 16.0 min (**51**).

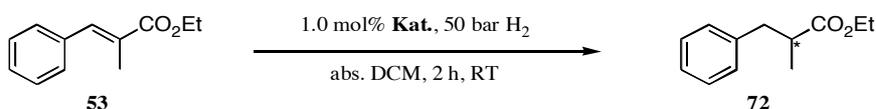
[¶]) GC (chiral, β -CD): 60 °C/25 min, 25 °C/min, 180 °C/5 min, 100 kPa, *t*_R = 17.9 min (Enantiomer A); *t*_R = 19.9 min (Enantiomer B).

[†]) nicht bestimmt.

(*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäure-ethylester **53**:

Mit α -Methylzimtsäureethylester **53** wurden Enantioselektivitäten zwischen 71 und 88% bestimmt (s. **Tabelle 3.15**). Dabei wurden unabhängig von den Substitutionsmustern der Aromaten mit **32**, **33** und mit **34** konstant gute Selektivitäten von 86 bis 88% *ee* erhalten. Einzig Komplex **36** fiel mit 71% *ee* etwas ab. Im Allgemeinen wurden Umsätze zwischen 48% (mit **36**) und 95% (mit **33**) nachgewiesen. Der als Referenz-Katalysator herbeigezogene Iridium-PHOX-Komplex **58** ergab bei vollständigem Umsatz nur 3% *ee*.

Tabelle 3.15. Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäure-ethylester **53**^Q



Komplex	32	33	34	36
R, R	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph
Ar	3-MeO-Ph	4-MeO-Ph	4-Ph-Ph	2-Naph
Umsatz ^S	71	95	66	48
<i>ee</i> ^J	88 (-)	88 (-)	86 (-)	71 (-)

^Q) Reaktionsbedingungen: 100 μ mol (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäure-ethylester **53**, 1 mol% Iridium-Komplex, 1.0 ml abs. DCM, 50 bar H₂, 2 h, Raumtemperatur; Referenzwerte: **58** (>99% Umsatz und 3% *ee* (*B*)).

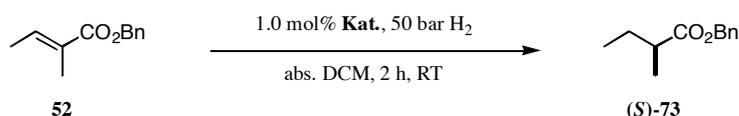
^S) Bestimmung mittels GC (achiral I, H₂): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 10.0 min (**72**); t_R = 12.9 min (**53**).

^J) GC (chiral, β -CD DiMe*t*BuSil (OV 1701): 85 °C/60 min, 25 °C/min, 180 °C/10 min, 100 kPa, t_R = 41.6 min (-), t_R = 44.0 min (+) oder HPLC (OB-H, Heptan/*i*PrOH (99.8:0.2), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm): t_R = 15.3 min (-); t_R = 16.8 (+).

(E)-2-Methyl-2-propensäure-benzylester 52:

Der (*E*)-Tiglinensäure-benzylester **52** wurde mit allen vier untersuchten Komplexen bei vollständigen Umsätzen mit 66% *ee* hydriert. Mit dem 2-Naphthyl-substituierten Liganden (Katalysator **36**) erhielt man mit 72% *ee* das beste Ergebnis. Im Vergleich dazu wurden mit dem Iridium-PHOX-Komplex **58** bei vollständigem Umsatz 46% *ee* erhalten (s. **Tabelle 3.16**).

Tabelle 3.16. Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-2-propensäure-benzylester **52**^Ω



Komplex	32	33	34	36
R, R	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph	Ph, Ph
Ar	3-MeO-Ph	4-MeO-Ph	4-Ph-Ph	2-Naph
Umsatz [§]	>99	>99	>99	>99
<i>ee</i> [¶]	66 (<i>S</i>)	65 (<i>S</i>)	65 (<i>S</i>)	72 (<i>S</i>)

^Ω) Reaktionsbedingungen: 100 μmol (*E*)-2-Methyl-2-propensäure-benzylester **52**, 1 mol% Iridium-Komplex, 1.0 ml abs. DCM, 50 bar H₂, 2 h, Raumtemperatur; Referenzwerte: **58** (>99% Umsatz und 46% *ee* (*R*)).

[§]) Bestimmung mittels GC (achiral I, H₂): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, *t_R* = 10.5 min (**73**); *t_R* = 12.8 min (**52**).

[¶]) GC (chiral, β-CD DiEt*t*BuSil (SE54)): 85 °C/110 min, 25 °C/min, 180 °C/10 min, 50 kPa, *t_R* = 95.9 min ((*S*)-**73**), *t_R* = 99.4 min ((*R*)-**73**).

Itaconsäure-dimethylester 55 / (*E*)-2-Methyl-fumarsäure-dimethylester 56 / (*Z*)-2-Methyl-maleinsäure-dimethylester 57:

Die drei isomeren α,β-ungesättigten Ester **55**, **56** und **57** ergaben wie der allylische Alkohol **49** und 3-Methyl-cyclohexenon **50** Umsätze von weniger als 5% (s. **Abbildung 3.5**). Von weiteren Versuchen wurden deshalb abgesehen.

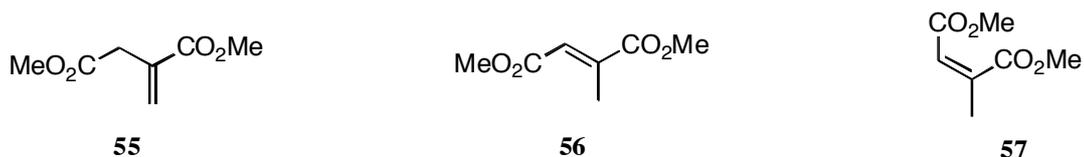


Abbildung 3.5. Die isomeren Diester **55** bis **57**.

Zusammenfassung und Ausblick

Mit den neuen Iridium-Komplexen **32** bis **38** wurden im Vergleich zum Bis-sulfonamid-Liganden (Komplex **60**) mit allen Substraten (mit Ausnahme von Imin **44**) höhere Aktivitäten und Stereoselektivitäten erhalten. Auch in der Gegenüberstellung zu den Iridium-PHOX-Komplexen **58** und **59** wurden höhere Enantiomerenüberschüsse nachgewiesen. Einige Hydrierergebnisse waren zum Zeitpunkt, als diese publiziert wurden⁴, unter den besten Ergebnissen überhaupt.

Mithilfe neuer chiraler GC- und HPLC-Säulen war es möglich, die Bestimmung des Umsatzes und des Enantiomerenüberschusses von (*E*)- und (*Z*)-**54** zu vereinfachen.

Bei der Hydrierung von α,β -ungesättigten Estern wurden hohe Enantioselektivitäten erhalten. Die neuen Hydriersubstrate (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäure-ethylester **53** sowie der (*E*)-2-Methyl-2-propensäure-benzylester **52** wurden im Vergleich zu **58** mit hohen Enantiomerenüberschüssen von 88 bzw. 72% reduziert.

Aufgrund der Stabilität und Modularität der Diazaphospholidin-Struktur ist eine grosse Vielfalt anders substituierter Liganden zugänglich. Einige Beispiele sind in **Abbildung 3.6** dargestellt. Die Komplexe dieser Liganden könnten den Anwendungsbereich dieser Liganden erweitern.

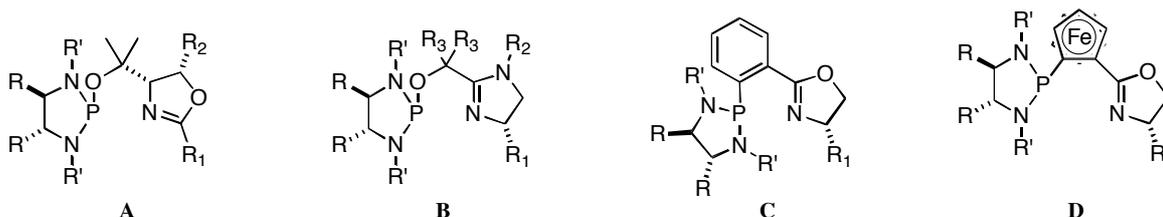


Abbildung 3.6. Mögliche Varianten neuer Diazaphospholidin-Oxazolin- bzw. -imidazolin-Liganden.

Literatur

- (1) Hilgraf, R. *Dissertation* Universität Basel, **2000**.
- (2) Hilgraf, R.; Pfaltz, A. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 61.
- (3) Leutenegger, U. *Dissertation* ETH Zürich, **1990**.
- (4) Pfaltz, A.; Blankenstein, J.; Hilgraf, R.; Hörmann, E.; McIntyre, S.; Menges, F.; Schönleber, M.; Smidt, S. P.; Wüstenberg, B.; Zimmermann, N. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 33.
- (5) Smidt, S. P. *Dissertation* Universität Basel, **2003**.

*Synthese neuer P,P-Liganden
und Metall-Komplexe*

Allgemeines

P,P-Liganden spielen in der asymmetrischen Katalyse eine wichtige Rolle. So werden sie häufig in Rhodium-katalysierten Hydrierungen von C=C-Doppelbindungen^{1a, 1b}, Ruthenium-^{2a, 2b} und Rhodium-katalysierten Reduktionen von C=O-Doppelbindungen^{3a, 3b}, oder Palladium-katalysierten allylischen Alkylierungen^{4a, 4b} eingesetzt. Auch in Rhodium-katalysierten Hydroformylierungen^{5a, 5b}, welche grosse industrielle Bedeutung besitzen. In **Abbildung 4.1** sind einige Beispiele von häufig verwendeten *P,P*-Liganden dargestellt.

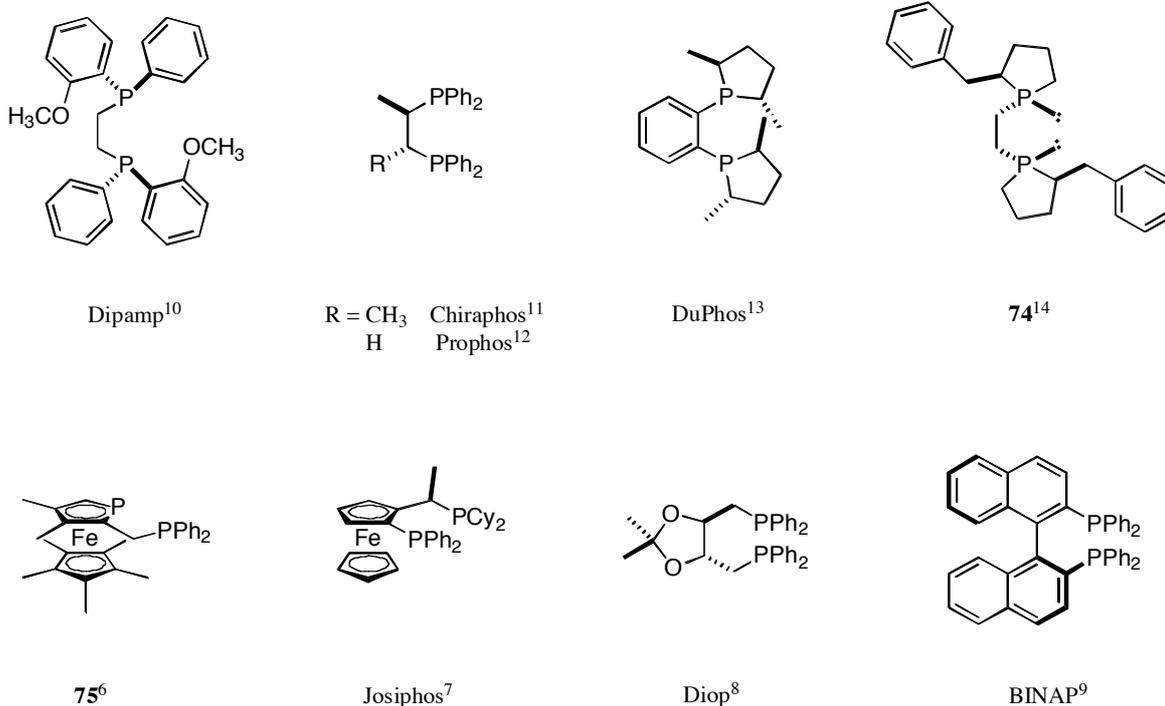


Abbildung 4.1. Beispiele von *P,P*-Liganden. Literaturreferenzen der oberen Zeile s. Text; untere Zeile: **75**⁶, Josiphos⁷, Diop⁸ und BINAP⁹.

Dipamp¹⁰, Chiraphos¹¹, Prophos¹² und DuPhos¹³ stellen dabei nur eine kleine Auswahl an in Katalysen erfolgreich eingesetzten *P,P*-Liganden dar (s. **Abbildung 4.1**). Ausserdem zeigt der kürzlich von der Firma *Pfizer* publizierte Ligand **74**¹⁴, dass die Entwicklung auf diesem Gebiet noch lange nicht abgeschlossen ist.

Durch Variation der Verknüpfung zwischen den Phosphoratomen sowie durch Austausch der Aryl- oder Alkyl-Substituenten am Phosphor kann eine sehr grosse Vielfalt an *P,P*-Liganden aufgebaut werden (s. **Abbildung 4.1**). Aufgrund der Stabilität der P-C-

Bindungen sowie der daraus resultierenden breiten Anwendbarkeit der Liganden wurden in der Vergangenheit vorwiegend Alkyl- oder Aryl-substituierte Phosphine hergestellt.

Aufgabenstellung:

Die erfolgreich in den beschriebenen P,N -Liganden angewendete [1,3,2]-Diazaphospholidin-Struktur sollte im Rahmen dieser Arbeit in andere Ligandgerüste eingebaut werden. Dazu wurde die Struktur von einem Diphosphin ausgewählt, in welcher die Phosphoratome über eine Ethylenbrücke miteinander verknüpft sind (s. **Abbildung 4.2**).

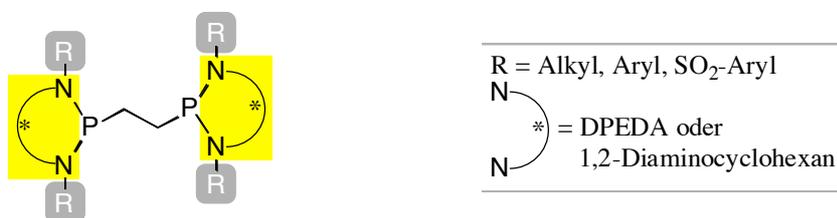


Abbildung 4.2. Modularer Aufbau der neuen P,P -Liganden.

Diese Liganden sollten in Rhodium-katalysierten Hydrierungen und in Palladium-katalysierten, allylischen Alkylierungen getestet werden.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente wurden von Herrn P. Sommer während seiner Diplomarbeit¹⁵ durchgeführt.

Synthesestrategie

Bis(dichlorophosphino)ethan (dcpe) und analoge Verbindungen werden mit verschiedenen, substituierten chiralen Diaminen zu neuartigen C_2 -symmetrischen *P,P*-Liganden umgesetzt (s. **Abbildung 4.3**).

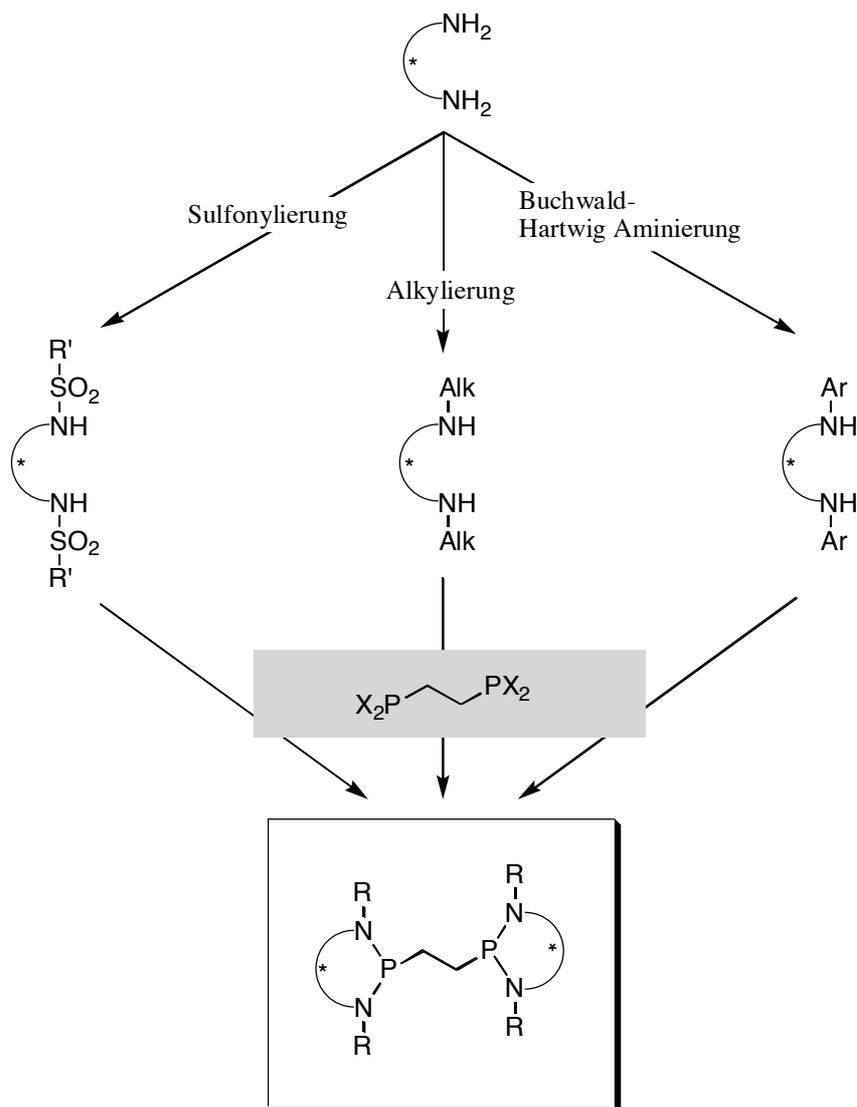
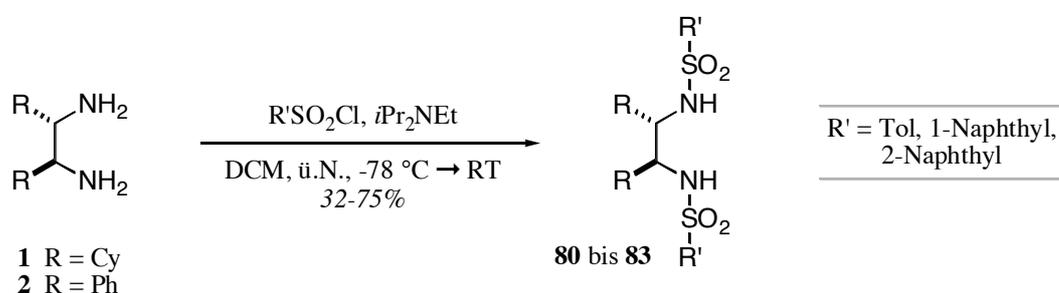


Abbildung 4.3. Synthesestrategie *P,P*-Liganden.

Synthese von substituierten, chiralen Diaminen

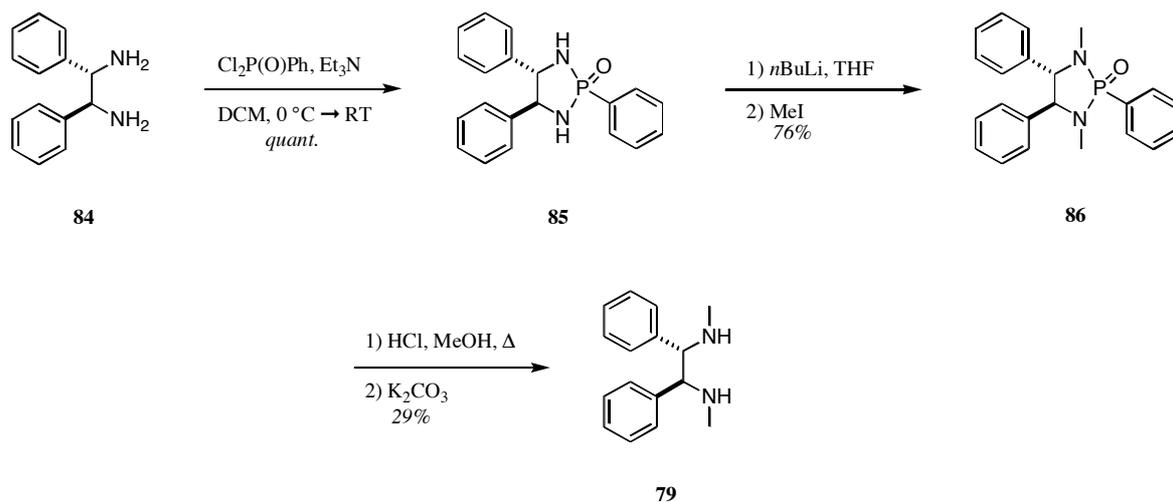
Es sollten elektronisch und sterisch unterschiedliche Diaminen hergestellt werden. So wurden unter anderem elektronenreiche Amine (**76** bis **79**) über die *Buchwald-Hartwig* Aminierung (s. dazu auch **Kapitel 2**) synthetisiert.

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit bestand darin, die Diamine mit Hünig-Base und diversen Sulfochloriden zu den entsprechenden Sulfonamiden **80** bis **83** umzusetzen. Dabei wurden die Sulfonamide in Ausbeuten zwischen 32 und 75% als farblose Feststoffe erhalten (s. **Schema 4.1**).



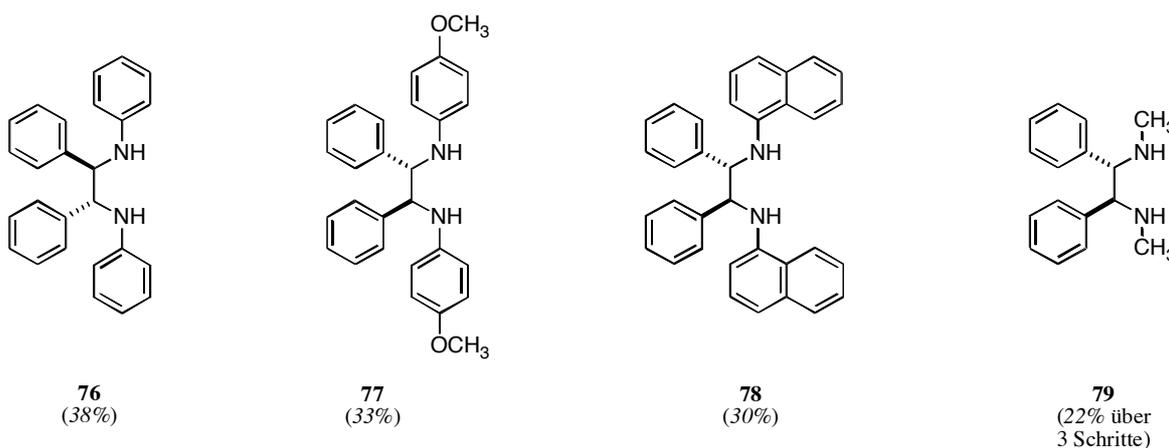
Schema 4.1. Synthese elektronenarmer, chiraler Diamine.

Das an den Stickstoffatomen elektronenreichere dimethyl-substituierte DPEDA **79** wurde über mehrere Reaktionsschritte erhalten (s. **Schema 4.2**). Dazu setzte man nach *Wills et al.*¹⁶ das (1*S*,2*S*)-DPEDA **84** mit Dichlorphenylphosphinoxid quantitativ zur zyklischen Verbindung **85** um. Die einfach geschützten Amin-Gruppen wurden im Anschluss daran mit *n*BuLi deprotoniert und mit Methyljodid zu **86** umgesetzt. Durch saure Methanolyse und anschliessend basische Aufarbeitung konnte die Aminschutzgruppe abgespalten und das dimethylierte Diamin **79** mit 22% Ausbeute (ausgehend von **84**) erhalten werden.



Schema 4.2. Synthese von (1*S*,2*S*)-Bis(methylamino)-1,2-diphenylethan **79**.

Alle synthetisierten, chiralen Diamine und Bis-sulfonamide sind in der folgenden Uebersicht dargestellt (s. **Abbildung 4.4**).



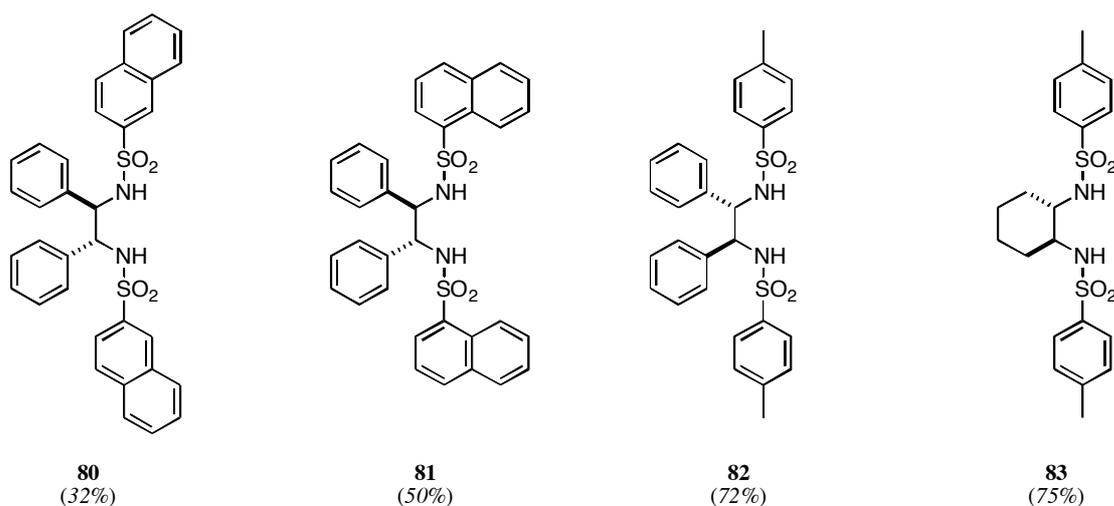
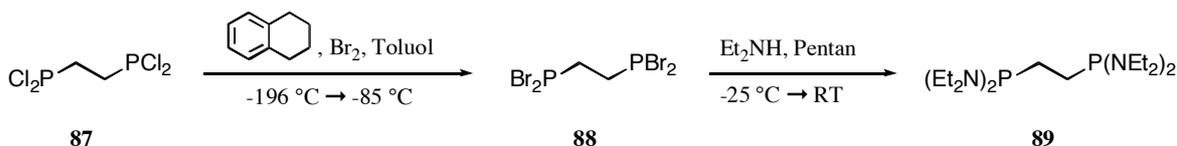


Abbildung 4.4. Uebersicht synthetisierter, chiraler Diamine. In Klammern sind die Ausbeuten notiert.

Synthese von *P,P,P',P'*-Tetra(diethylamino)-1,2-diphosphinoethan **89**

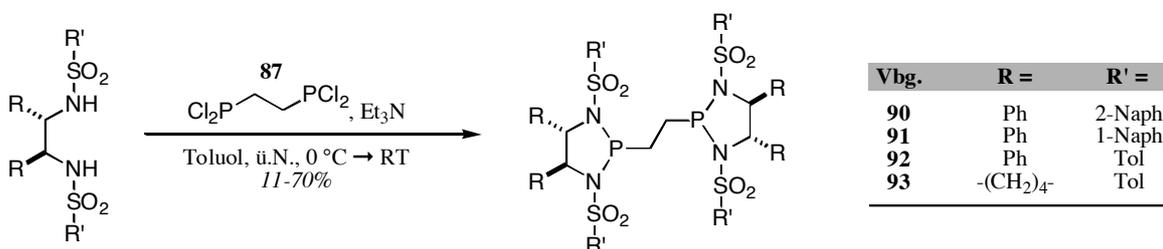
Je nachdem, in welcher Form das Diamin mit dcpe **87** zur Reaktion gebracht wurde, fiel das dabei gebildete Chlorid unterschiedlich an. So erhielt man mit Et_3N als Base Triethylammoniumchlorid oder Lithiumchlorid, wenn das Diamin mit $n\text{BuLi}$ deprotoniert wurde. Da die Abtrennung der dabei entstehenden Salze schwierig war, wurde das Phosphin **87** in die diethylamino-substituierte Verbindung **89** umgewandelt. Dies hätte den Vorteil, dass bei der Reaktion von **89** mit einem chiralen Diamin zum entsprechenden *P,P*-Liganden leicht abtrennbares Diethylamin gebildet würde¹⁷. Zur Umwandlung von **87** in **89** wurde Diethylamin erst direkt mit dcpe (**87**) in Dichlormethan bzw. Pentan zur Reaktion gebracht, das Produkt **89** konnte jedoch über diesen Weg nur unselektiv in geringer Menge erhalten werden. Die Umwandlung des tetrachlor-substituierten **87** in das gegenüber Aminen reaktivere, tetrabromierte Analogon **88**¹⁸ und anschließende Reaktion mit Diethylamin in Pentan führten selektiv zu **89**^{19a, 19b} (s. Schema 4.3).



Schema 4.3. Synthese von *P,P,P',P'*-Tetra(diethylamino)-1,2-diphosphinoethan **89**.

Synthese der *P,P*-Liganden

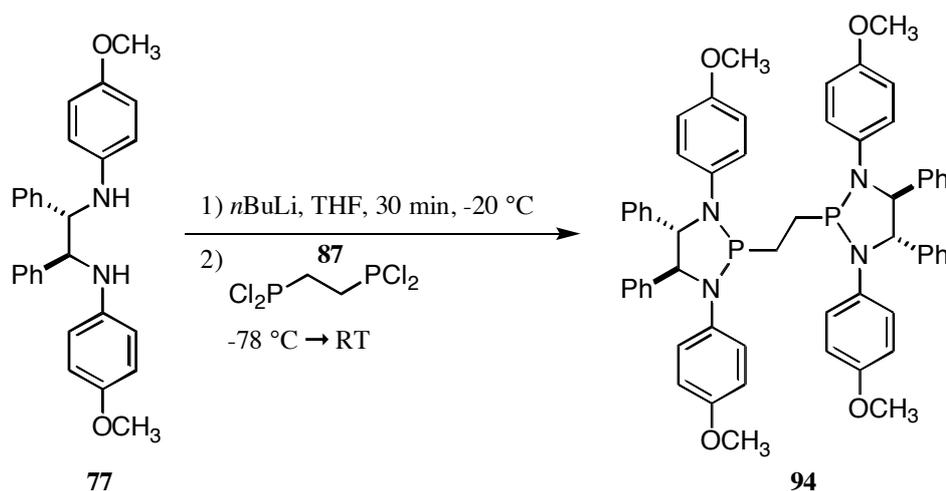
In Analogie zur Darstellung der Phosphorchloridite (s. **Kapitel 2**) und zu den bekannten Synthesen von *Knochel*²⁰ sowie *Spilling et al.*²¹, liess man die substituierten, chiralen Sulfonamide (**80** bis **83**) mit *dcpe* (**87**) und Triethylamin in Toluol über Nacht erwärmen. Der dabei entstandene Feststoff wurde unter Argon abgetrennt. Nach Einengen im Hochvakuum löste man den Rückstand in Dichlormethan. Durch säulen-chromatographische Reinigung an DOWEX[®] MWA-1 (immobilisiertes Dimethylamin) wurde das Triethylammoniumchlorid entfernt. Nach Umkristallisation erhielt man die erwünschten, elektronenarmen C_2 -symmetrischen Liganden **90** bis **93** in Ausbeuten zwischen 11 und 70% (s. **Schema 4.4**). Versuche, anstelle von Triethylamin immobilisiertes Trimethylamin (wie in Amberlyst[®] A-21) zu verwenden, führten zu keiner Reaktion. Der Ligand aus Diamin **76** konnte über diesen Syntheseweg nicht erhalten werden.



Schema 4.4. Synthese der elektronenarmen *P,P*-Liganden **90** bis **93**.

Mit den elektronenreicheren, aryl- oder alkylierten Diaminen (**76** bis **79**) wurden über denselben Syntheseweg die entsprechenden Liganden hergestellt. Dabei erhielt man

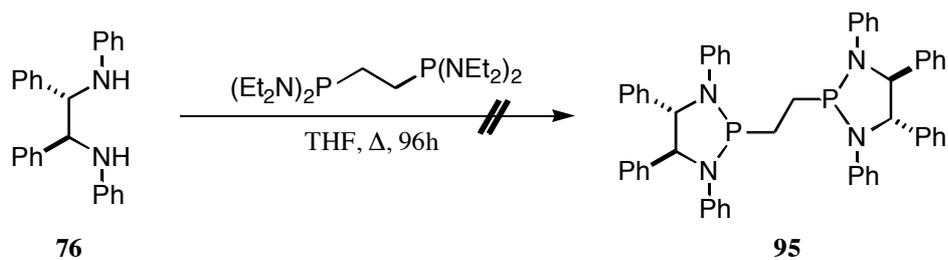
entweder nur geringe Umsätze (auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit) oder Mischungen von verschiedenen Phosphorspezies (im Falle von **79**), wobei die Verbindungen auch in Boran-geschützter Form nicht isoliert werden konnten. Um die Umsätze zu erhöhen, wurde *n*BuLi anstelle von Triethylamin als Base verwendet und die Reaktionen in THF durchgeführt (s. **Schema 4.5**).



Schema 4.5. Synthese von Ligand **94**.

Dabei konnte der 4-Methoxyphenyl-substituierte Ligand **94** selektiv hergestellt werden (ein ³¹P-NMR-Signal bei 119.8 ppm). Die Reinigung dieser Verbindung blieb jedoch ein ungelöstes Problem, da die säulenchromatographische Reinigung der BH₃- oder Schwefel-geschützten Verbindung stets zum Abbau der Verbindung führte.

Eine andere synthetische Möglichkeit bestand darin *P,P,P',P'*-Tetra(diethylamino)-1,2-diphosphinoethan **89** während 24 Stunden in Tetrahydrofuran mit **76** zusammen zu erhitzen (s. **Schema 4.6**). Unter Entweichung von Et₂NH sollte so nach *Jugé et al.*¹⁷ der Ligand **95** entstehen. Auch nach viertägiger Reaktionszeit wurde kein Umsatz festgestellt und deshalb von weiteren, analogen Experimenten abgesehen.



Schema 4.6. Synthese von **95** (nach Jugé et al.¹⁷).

Es wurden folgende neue *P,P*-Liganden im Rahmen dieser Arbeit hergestellt (s. **Abbildung 4.5**):

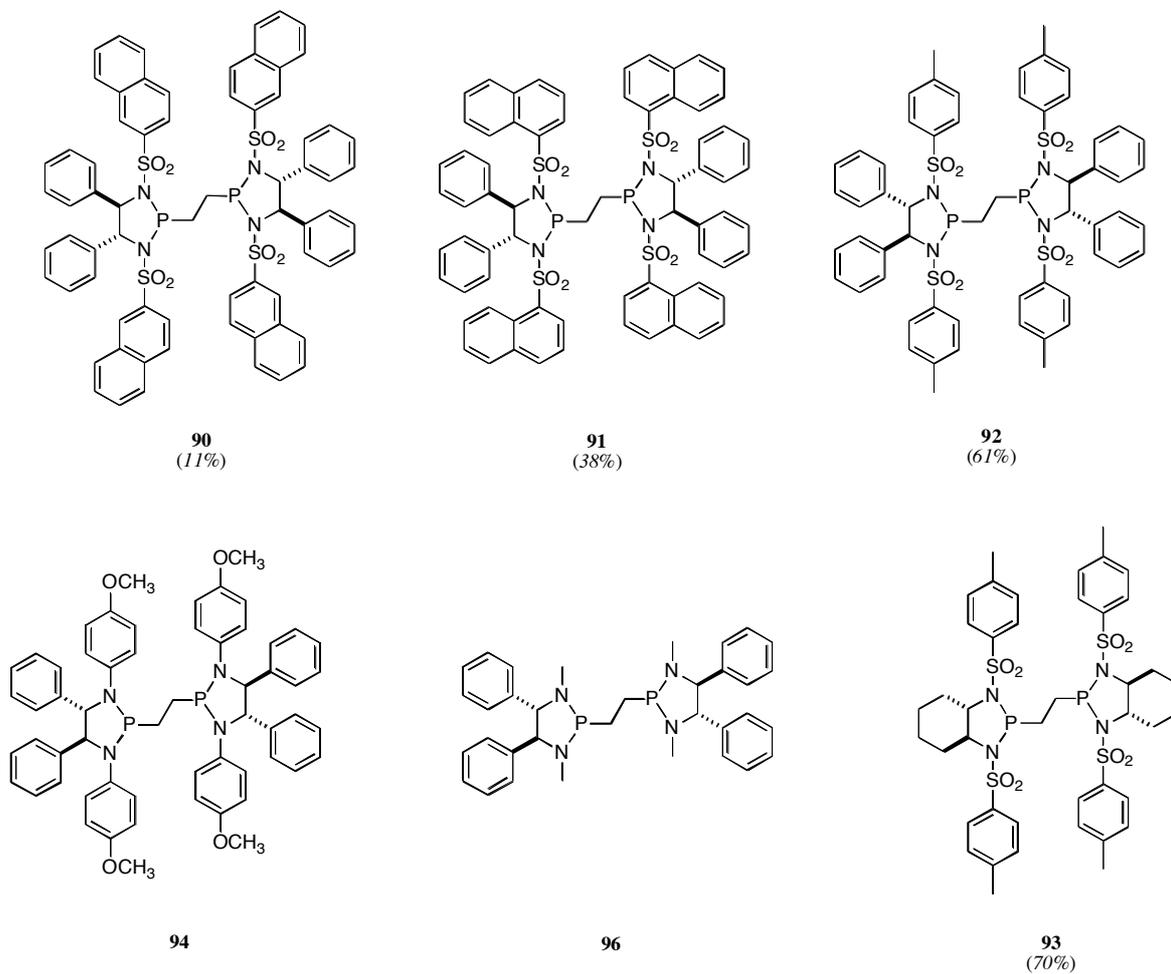
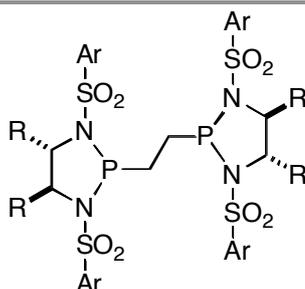


Abbildung 4.5. Übersicht synthetisierter *P,P*-Liganden. In Klammern sind die Ausbeuten der isolierten Liganden notiert.

In **Tabelle 4.1** sind die ³¹P-NMR-Signale der Liganden **90** bis **93** aufgelistet.

Tabelle 4.1. ^{31}P -NMR-Signale der *P,P*-Liganden **90** bis **93**[§]

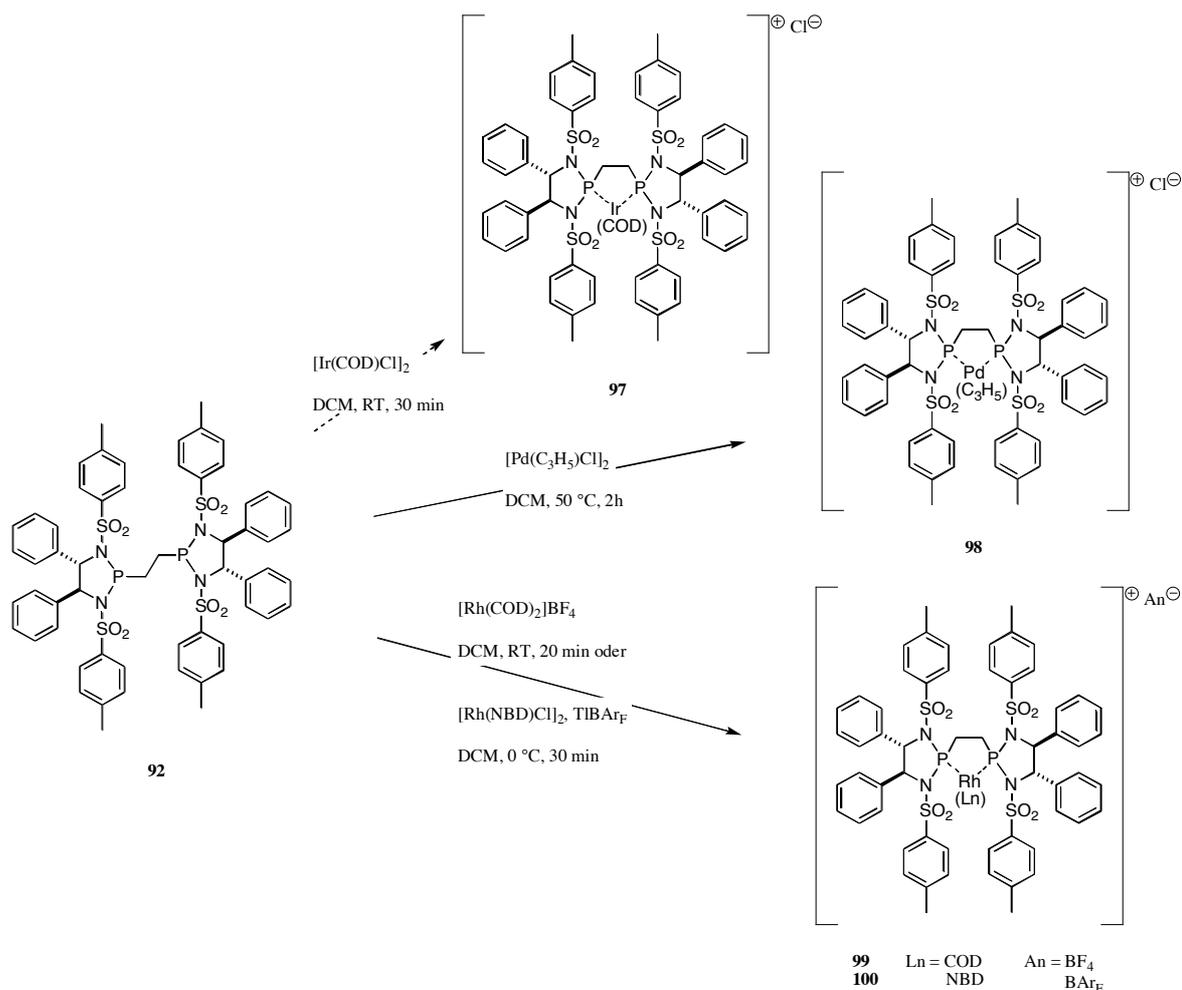
Bez.	R, R	Ar	^{31}P [ppm]
92	Ph, Ph	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	119.7
91	Ph, Ph	1-Naphthyl-	117.9
90	Ph, Ph	2-Naphthyl-	119.2
93	-(CH ₂) ₄ -	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	108.6

[§]) NMR-Messung in *d*₁-CDCl₃ und bei 162 MHz.

Wie schon früher beobachtet (s. **Kapitel 2**), setzte sich die Signallage des auf Cyclohexandiamin-aufgebauten C₂-symmetrischen Liganden **93** mit einem ^{31}P -NMR-Signal bei 108.6 ppm um 10 ppm von den anderen ab. Die Liganden **90** bis **92** zeigten bei Variation des Arylsubstituenten nur geringe Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Phosphoratome.

Herstellung von Metall-Komplexen

Die neuen Liganden sollten in verschiedenen, chemischen Umsetzungen auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht werden. Dazu versuchte man mit verschiedenen Metallen die *P,P*-Liganden zu einem chiralen Katalysator umzusetzen. Ligand **92** wurde mit [Ir(COD)Cl]₂, mit [Pd(C₃H₅)Cl]₂, mit [Rh(COD)₂]BF₄, sowie mit [Rh(NBD)]BAr_F in Dichlormethan oder Methanol umgesetzt (s. **Schema 4.7**).



Schema 4.7. Synthesen verschiedener Metall-Komplexe mit Ligand **92**. L_n = Ligand; An = Anion; COD = 1,5-Cyclooctadien; NBD = 2,5-Norbornadien; BAr_F = Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat.

Unter Verwendung von Rhodium- und Palladium-Vorläufern wurden im ³¹P-NMR-Spektrum neben freiem Ligand **92** das Signal des jeweiligen Komplexes **99**, **100** bzw. **98** beobachtet. Ausgehend von $[Ir(COD)Cl]_2$ wurden mehrere ³¹P-NMR-Spezies detektiert. Deshalb sollten die Liganden in der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung wie auch in der Rhodium-katalysierten Hydrierung von Standard-Substraten getestet werden.

Ergebnisse der Katalysen

Palladium-katalysierte allylische Alkylierung:

In der durch Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung wurden die in **Abbildung 4.6** dargestellten Standard-Substrate (**101** bis **106**) verwendet. Diese lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: A) Substrate, deren Allyl-System nach Abspaltung des Acetats unsymmetrisch-substituiert vorliegt (**101** bis **103**); B) Substrate mit symmetrisch-substituiertem Allyl-Fragment (**104** bis **106**).

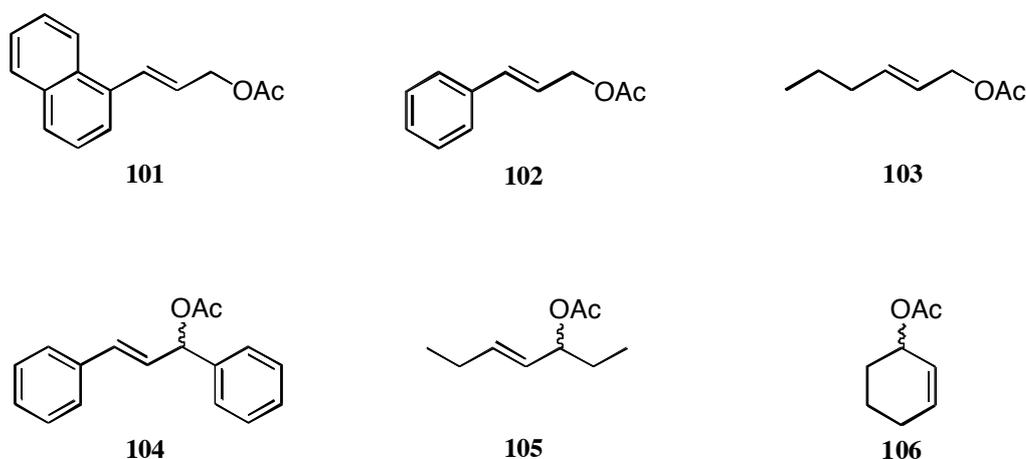


Abbildung 4.6. Uebersicht über eingesetzte Substrate **101** bis **106**. Substrate mit unsymmetrischen (oben) und symmetrischen Allyl-Vorläufern (unten).

Für die Tests wurde **92** mit dem Palladium-Allyl-Precursor $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ in Dichlormethan für zwei Stunden bei 50 °C komplexiert. Anschliessend wurden nacheinander das jeweilige Substrat, der Malonsäuredimethylester ($\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$), und das als Base funktionierende Zweikomponentensystem – bestehend aus *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) sowie einer kleinen Menge an trockenem Kaliumacetat – zugesetzt. Das Reaktionsgemisch liess man für 20 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Im Anschluss daran filtrierte man den Palladium-Komplex über Kieselgel ab und bestimmte mittels GC den Umsatz sowie nach chromatographischer Reinigung die Stereoselektivität (GC oder HPLC mit chiralen Säulen). Die dabei erhaltenen Umsätze bzw. Enantiomerenüberschüsse sind in den folgenden **Tabellen 4.2** und **4.3** dargestellt.

Tabelle 4.2: Allylische Alkylierung mit unsymmetrischen Allyl-Vorläufern **101** bis **103**

Substrat	Umsatz [%]	ee [%]	linear : verzweigt
 101	100 [§]	36 (<i>S</i>) [§]	83 : 17 [§]
 102	100 [‡]	3 (<i>R</i>) [#]	82 : 18 [‡]
 103	100 ^Ω	23 (<i>R</i>) [∫]	88 : 12 ^Ω

[§]) GC (achiral I, H₂): 50 °C/0 min, 10 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 32.2 min (verzweigtes Produkt), t_R = 42.9 min (lineares Produkt).

[∫]) HPLC (OJ, Heptan/*iso*Propanol (99:1), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm): t_R = 33.6 min (*S*); t_R = 46.2 min (*R*).

[‡]) GC (achiral I, H₂): 50 °C/0 min, 10 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 19.5 min (verzweigtes Produkt), t_R = 22.5 min (lineares Produkt).

[#]) HPLC (OJ, Heptan/*iso*Propanol (99:1), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm): t_R = 34.2 min (*S*); t_R = 41.0 min (*R*).

^Ω) GC (achiral I, H₂): 60 °C/3 min, 10 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 17.4 min (verzweigtes Produkt), t_R = 18.8 min (lineares Produkt).

[∫]) GC (chiral, γ-CD): 70 °C/0 min, 0.5 °C/min, 100 °C/0 min, 10 °C/min, 180 °C/10 min, 90 kPa, t_R = 40.1 min (*S*); t_R = 40.8 min (*R*).

Bei Verwendung der drei unsymmetrischen Substrate (**101** bis **103**) konnten zwar quantitative Umsätze erzielt werden, die Regioselektivitäten (von maximal 18% verzweigtem Produkt) sowie die Stereoselektivitäten (von maximal 36% *ee*) wiesen hingegen nur moderate Werte auf. Ligand **92** wurde auch in Katalysen mit den symmetrisch-substituierten Allyl-Vorläufern **104** bis **106** angewendet (s. **Tabelle 4.3**).

Tabelle 4.3: Allylische Alkylierung mit symmetrischen Allyl-Vorläufern **104** bis **106**.

Substrat	Umsatz [%]	ee [%]
 104	100 [§]	93 (S) [§]
 105	41 [‡]	51(B) [#]
 106	100 ^Ω	8 (R) [§]

[§]) GC (achiral I, H₂): 60 °C/3 min, 10 °C/min, 250 °C/15 min, 60 kPa, t_R = 29.7 min (Produkt).

[§]) HPLC (AD, Heptan/*iso*Propanol (90:10), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm):

t_R = 22.5 min (R), t_R = 31.5 min (S).

[‡]) GC (achiral I, H₂): 50 °C/3 min, 10 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 18.6 min (Produkt).

[#]) GC (chiral, Hydrodex-β-3P): 85 °C/120 min, 10 °C/min, 180 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 79.6 min (Enantiomer A), t_R = 81.3 min (Enantiomer B).

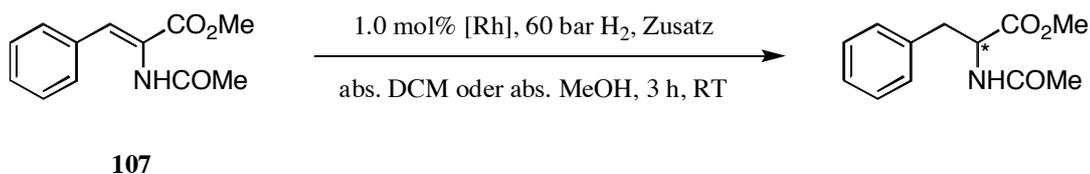
^Ω) GC (achiral I, H₂): 60 °C/3 min, 10 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 16.0 min (Produkt).

[§]) GC (chiral, γ-CD): 65 °C/0 min, 0.5 °C/min, 140 °C/0 min, 10 °C/min, 180 °C/10 min, 90 kPa, t_R = 95.2 min (R), t_R = 96.2 min (S).

Hierbei wurde (*E*)-1,3-Diphenylprop-2-enylacetat **104** mit einer Stereoselektivität von 93% zum (*S*)-konfigurierten Produkt umgesetzt. Mit den beiden anderen Substraten (**105** und **106**) wies man Umsätze von 41 und 100% sowie Enantiomerenüberschüsse von 8 und 51% nach. Von weiteren Katalysen wurde aufgrund der moderaten Selektivitäten abgesehen.

Rhodium-katalysierte Hydrierung von *N*-Acetamidozimtsäuremethylester **107**:

Der neu hergestellte C₂-symmetrische Ligand **92** sollte auch in der Rhodium-katalysierten Hydrierung von *N*-Acetamidozimtsäuremethylester **107** getestet werden. Dazu wurde der Katalysator entweder *in situ* eingesetzt oder vorausgehend isoliert. Alle Katalysen wurden mit **92** bei 60 bar Wasserstoff-Druck für drei Stunden bei Raumtemperatur in abs. Dichlormethan oder Methanol durchgeführt (s. **Schema 4.8**).



Schema 4.8. Rhodium-katalysierte Hydrierung von **107**.

Bei Anwendung der *in situ*-Methode konnte auch nach Zugabe von AgBF_4 , welches störende Verunreinigungen aus der Katalyselösung ausfällt²², maximal 7% Umsatz nachgewiesen werden. Wurde der Katalysator vor der Reaktion isoliert und direkt nach chromatographischen Reinigung in der Katalyse eingesetzt, stieg der Umsatz von 1% auf 18%, allerdings ohne Stereokontrolle.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Darstellung dieser neuen C_2 -symmetrischen *P,P*-Liganden war mit Schwierigkeiten verbunden. Zwar wurden die *N*-sulfonylamino-substituierten Verbindungen **90** bis **93** isoliert, jedoch verblieb stets eine Restmenge an Triethylammoniumchlorid nach Filtration, Soxhlet-Extraktion, Umkristallisation oder Reinigung mit DOWEX-MWA-1[®] in den Feststoffen zurück. Auch die Substanzen mit Aryl- oder Alkyl-Einheiten an den Stickstoffatomen (**94** und **96**) wurden NMR-spektroskopisch nachgewiesen, hingegen als Reinsubstanzen nicht erhalten. Die entsprechenden Boran- oder Schwefel-geschützten Verbindungen konnten ebenfalls nicht isoliert werden.

Mit dem *N*-sulfonylamino-substituierten Liganden **92** erhielt man gemäss ^{31}P -NMR einheitliche Komplexe mit Palladium (**98**) und Rhodium (**99** und **100**) als metallischem Zentrum. Die Stereo- und Regioselektivitäten der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierungen (von symmetrisch- oder unsymmetrisch-substituierten Allyl-Vorläufer-Substraten) ergaben mit (*E*)-1,3-Diphenylprop-2-enylacetat 93% *ee*. Hingegen wurden in der Rhodium-katalysierten Hydrierung von *N*-Acetamidozimtsäuremethylester bis jetzt keine brauchbaren Ergebnisse erhalten.

Möglicherweise könnten die Liganden durch Einführung einer rigideren Brücke zwischen den Phosphoratomen verbessert werden. So könnten beispielsweise die auf Ferrocen- (**108**), Benzol- (**109**) oder Biaryl-basierenden Strukturen (**110**) mit dem [1,3,2]-Diazaphospholidin-Motiv kombiniert werden. Es wäre auch denkbar, dass dabei die beiden Reste R miteinander verbunden sind (s. **Abbildung 4.7**).

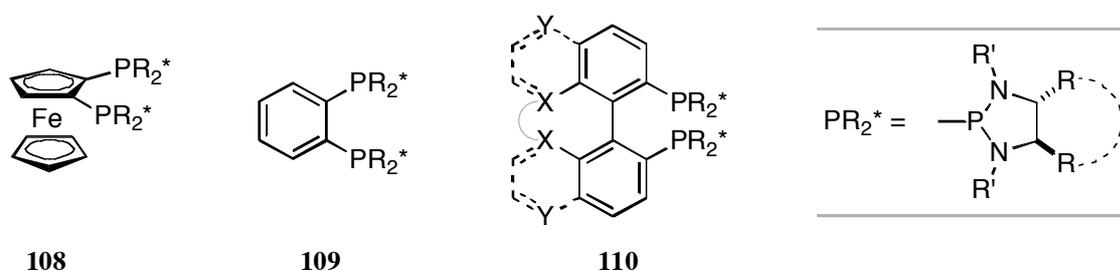


Abbildung 4.7. Mögliche andere P,P-Liganden vom Typ **108**, **109** oder **110**. X, Y = C, N, O.

Ausserdem könnten diese Liganden in anderen Reaktionen, wie in Ruthenium-katalysierten Hydrierungen oder in Iridium-katalysierten Hydrierungen von Quinolin²³ eingesetzt werden.

Literatur

- (1) (a) Nogradi, M., *Stereoselective Synthesis*; VCH: Weinheim, **1987**; p 53; (b) Maienza, F.; Spindler, F.; Thommen, M.; Pugin, B.; Mezzetti, A. *Chimia* **2001**, 55, (9), 694.
- (2) (a) Kitamura, M.; Tokunaga, M.; Ohkuma, T.; Noyori, R. *Tetrahedron Letters* **1991**, 32/3, 4163; (b) Mashima, K.; Kusano, K.-H.; Sato, N.; Matsumura, Y.-I.; Nozaki, K.; Kumobayashi, H.; Sayo, N.; Hori, Y.; Ishizaki, T.; Akutagawa, S.; Takaya, H. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3064.
- (3) (a) Blaser, H.-U.; Jalett, H.-P.; Spindler, F. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1996**, 107, 85; (b) Jiang, Q.; Jiang, Y.; Xiao, D.; Cao, P.; Zhang, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1100.
- (4) (a) Trost, B. M.; Krueger, A. C.; Bunt, R. C.; Zambrano, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6520; (b) Ramdeehul, S.; Dierkes, P.; Aguado, R.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Osborn, J. A. *Angew. Chem.* **1998**, 110, (22), 3302.

- (5) (a) Billig, E.; Abatjoglou, A. G.; Bryant, D. R. U.S. Patent 4.769.498, **1988**; (b) van der Veen, L. A.; Boele, M. D. K.; Bregman, F. R.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Goubitz, K.; Fraanje, J.; Schenk, H.; Bo, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11616.
- (6) Fu, G. C.; Quiao, S. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4168.
- (7) Togni, A.; Breutel, C.; Schnyder, A.; Spindler, F.; Landert, H.; Tijani, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062.
- (8) Kagan, H. B.; Dang, T.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429.
- (9) Noyori, R.; Tanaka, H. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345.
- (10) Knowles, W. S.; Sabacky, M. J.; Vineyard, B. D.; Weinkauff, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2567.
- (11) Fryzuk, M. D.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6262.
- (12) Fryzuk, M. D.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5491.
- (13) Burk, M. J.; Feaster, J. E.; Harlow, R. L. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, (7), 569.
- (14) Hoge, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10219.
- (15) Sommer, P. *Diplomarbeit* Universität Basel, Basel, **2002**.
- (16) Tye, H.; Eldred, C.; Wills, M. *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 155.
- (17) Jugé, S.; Legras, Y. *Ger. Offen.* De 3518850, **1985**.
- (18) Duncan, D. R. *Inorg. Synth.* **1939**, *1*, 149.
- (19) (a) Diemert, K.; Kuchen, W.; Kutter, J. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1947; (b) Diemert, K.; Kuchen, W.; Kutter, J. *Phosphorus, Sulfur* **1983**, *15*, 155.
- (20) Longeau, A.; Durand, S.; Spiegel, A.; Knochel, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, (7), 987.
- (21) Vasconcelos, I. C. F.; Anderson, G. K.; Rath, N. P.; Spilling, C. D. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 927.
- (22) Sturm, T. *Dissertation* Universität Basel, **2000**.
- (23) Wang, W.-B.; Lu, S.-M.; Yang, P.-Y.; Han, X.-W.; Zhou, Y.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10536.

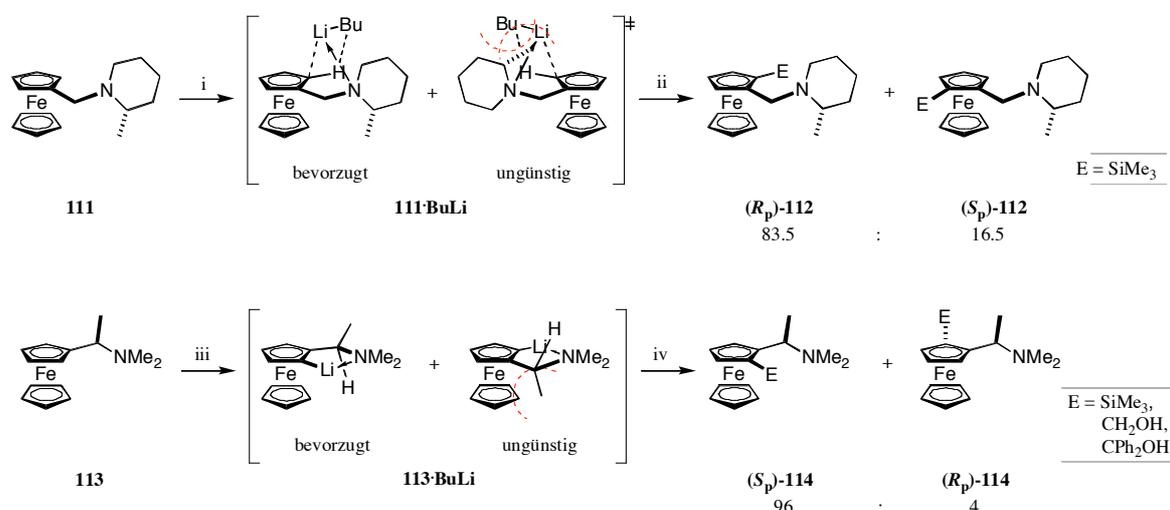
*Untersuchungen zur stereoselektiven
Lithierung von Ferrocenen*

Allgemeines

Ortho- und *Meta*-Metallierung von monosubstituierten Ferrocenen:

Seit der Entdeckung von Ferrocen im Jahre 1951^{1a, 1b} werden seine Derivate aufgrund guter Zugänglichkeit, hoher Stabilität, einfacher Derivatisierung, und geringer Toxizität in vielen Gebieten der synthetischen Chemie sowie der Materialwissenschaften eingesetzt². 1,2- bzw. 1,3-disubstituierte Ferrocen-Verbindungen sind chiral und besitzen eine Chiralitätsebene. Deshalb wurden Anstrengungen unternommen, diese in enantiomerenreiner Form (oder angereichert) für Anwendungen wie z.B. in der asymmetrischen Katalyse herzustellen.

Monosubstituierte Ferrocene können entweder über eine *enantioselektive* oder über eine *diastereoselektive Funktionalisierung* in disubstituierte Ferrocene umgewandelt werden^{3a, 3b, 4, 3c}. In den ersten stereoselektiven *ortho*-Lithiierungen von monosubstituierten Ferrocenen wurde von tertiären Aminen ausgegangen, welche über eine Methylenebrücke mit dem Ferrocen verbunden waren (s. **Schema 5.1**).



Schema 5.1. Die ersten, stereoselektiven *ortho*-Lithiierungen der monosubstituierten Ferrocene **111** und **113**. Oben: nach Nozaki *et al.*⁵; unten: nach Ugi *et al.*⁶. (i) *n*BuLi, DEE-Hexan, RT, 40h; (ii) TMSCl; (iii) *n*BuLi, DEE, RT, 1h; (iv) E⁺.

Nozaki *et al.*⁵ beschrieben die Lithiierung des Piperidin-Derivats **111**, welches durch *n*BuLi aufgrund sterischer Hinderung zwischen der Methylseitenkette und dem Butyllithium mit 67% *de* bevorzugt in der *pro-S*-Position angegriffen wird (s. **Schema 5.1**, oben). Das Ugi-Amin **113** ((*N,N*-Dimethylamino)-methylferrocen) wird ebenfalls durch

sterische Steuerung der Methylgruppe am stereogenen Zentrum gelenkt (s. **Schema 5.2**, unten). Nach Umsetzung der lithiierten Intermediate mit verschiedenen Elektrophilen konnten *Ugi und Mitarbeiter*⁶ eine Diastereoselektivität von 92% nachweisen⁷. Diese bemerkenswerten Ergebnisse ermöglichen die selektive Funktionalisierung von Ferrocen, welche zuvor über *elektrophile Substitution* nur unselektiv möglich war^{8, 9}. Mithilfe weiterer dirigierender Metallierungsgruppen (DMG), wie dem Acetal **115**¹⁰, Ether **116**¹¹ und Oxazolinen **117**^{12a, 12b}, Amiden **118**¹³, Bromid **119**¹⁴ und SAMP-Hydrason **120**¹⁵, sowie Sulfoxid **121**¹⁶ können *ortho*-Lithiierungen auch mit anderen Ferrocenderivaten selektiv durchgeführt werden (s. **Abbildung 5.1**).

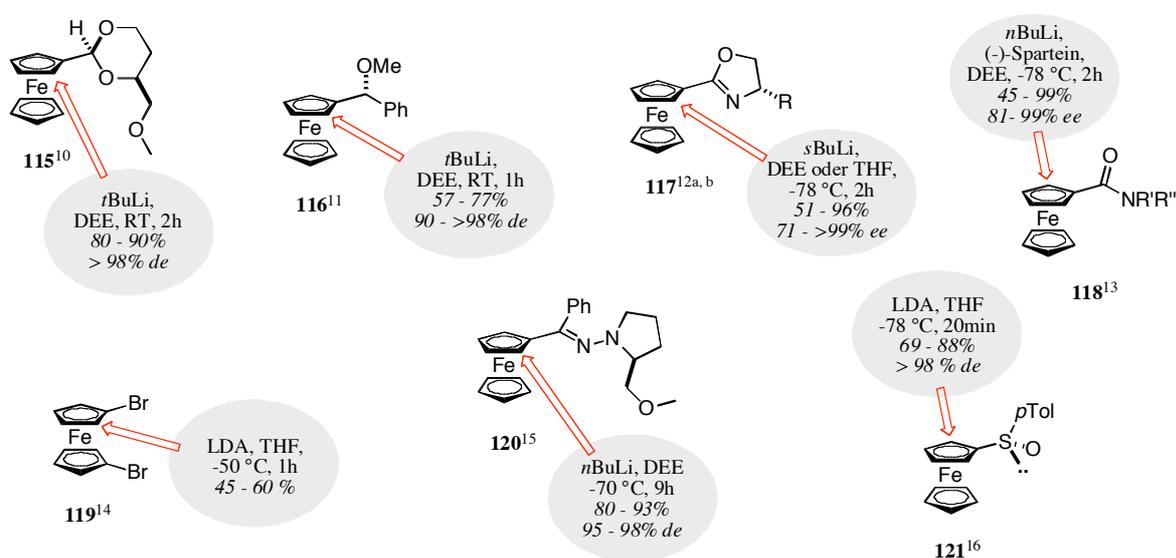
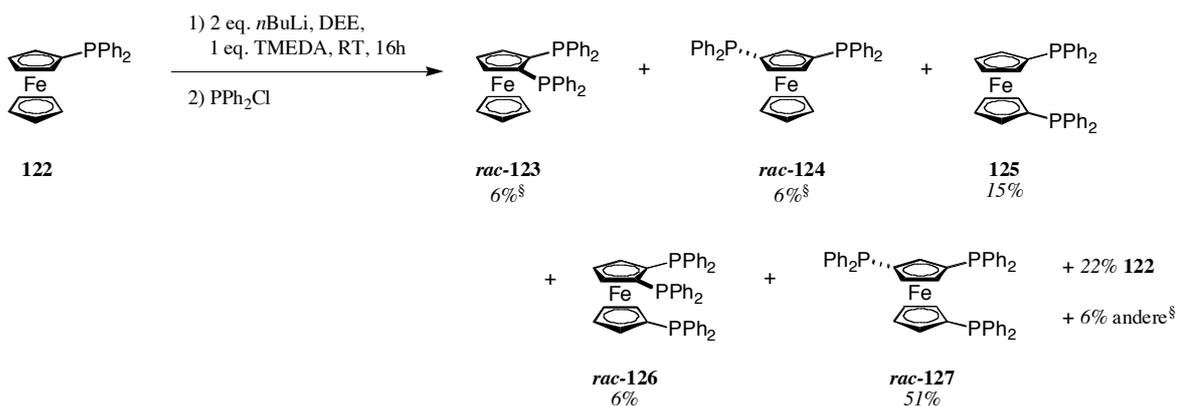


Abbildung 5.1. Stereoselektive *ortho*-Lithiierungen der monosubstituierten Ferrocene **115** bis **121**. R = Alkyl, Aryl; R', R'' = Alkyl.

Weitere enantio- und diastereoselektive *ortho*-Metallierungen sind Variationen der in **Abbildung 5.1** dargestellten Beispiele: wie tertiäre Amine (offenkettige Amine^{17, 18}, Pyrrolidine^{19, 20}, Azepine²¹, Ephedrin²² und Pyridine^{23a, 23b}) oder wie andere Schwefelgruppen (Sulfone¹⁸, Sulfonate²⁴, Sulfoximine²⁵ sowie Sulfide²⁶).

Ausgangspunkt für dieses Kapitel waren die von *Butler et al.* publizierten Ergebnisse^{27, 28}. Ferrocenyldiphenylphosphin **122** wurde dabei mit 2 Äquivalenten *n*BuLi sowie 1 eq. TMEDA lithiiert und anschliessend mit Diphenylchlorphosphin oder TMSCl umgesetzt²⁹. Anhand Integration der NMR-Signale wurde die in **Schema 5.2** dargestellte Zusammensetzung des Produktgemisches bestimmt.



Schema 5.2. Lithiierung von Ferrocenyldiphenylphosphin **122** nach Butler und Mitarbeitern^{27, 28}. [§]) Total 6% erhalten zusammen mit anderen, unbekanntem tri- und tetrasubstituierten Ferrocenprodukten; die Bestimmung der Konfigurationen am Ferrocen erfolgte nach Umsetzen mit TMSCl.

Dabei wurden neben *ortho*- bzw. *meta*-substituierten Intermediaten auch andere homo- und heteroannular, mono- sowie mehrfach-lithiierte nachgewiesen. Diese Produktverteilungen zeigen deutlich, dass der Diphenylphosphin-Substituent nur einen begrenzten, *ortho*-dirigierenden Einfluss auf die Metallierung ausübt^{27, 28}. Es fand hauptsächlich eine Lithiierung in der *meta*-Position statt, was ebenfalls für Triphenylphosphin mit 6% Ausbeute durch Gilman *et al.*³⁰ beschrieben wurde. Daher kann in Übereinstimmung mit anderen Publikationen^{31a, 31b, 31c} eine Reaktion über eine *P*-koordinierte Lithiumverbindung ausgeschlossen werden.

Um eine Deprotonierung in der β -Stelle³² zu induzieren, wurden die Phosphine oxidiert und somit aufgrund des elektronenziehenden Effektes die C-H-Bindungen der benachbarten Wasserstoffatome aktiviert. Die Metallierungen finden nun über die Koordination der Metalle zum Sauerstoff der Phosphinoxide **128**³³ und **129**³⁴ selektiv in der *ortho*-Position statt (s. **Abbildung 5.2**).

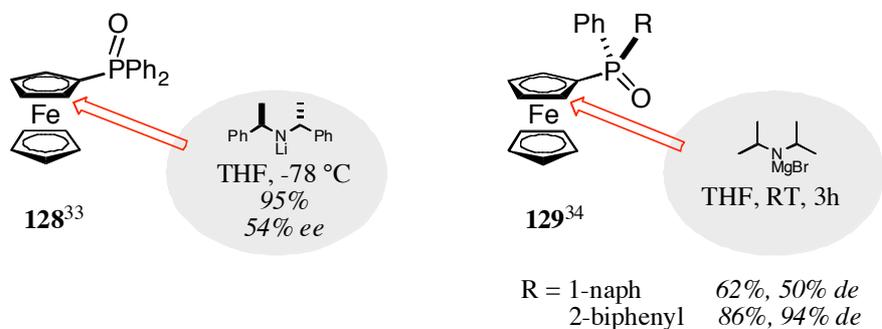
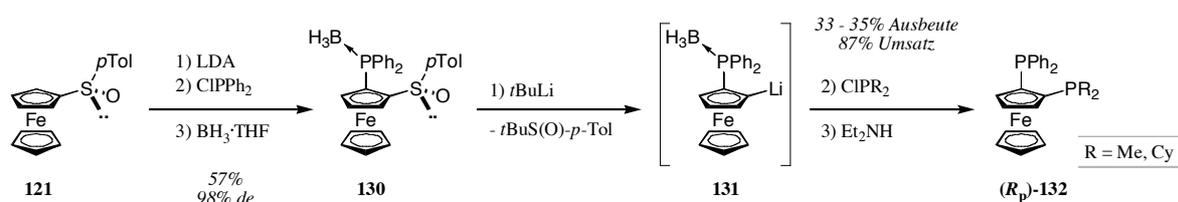


Abbildung 5.2. Bekannte, stereoselektive *ortho*-Lithiierungen der Ferrocenylphosphinoxide **128** und **129**.

Diese Metallierungen von Phosphinoxiden konnten wegen deren Reaktivität nur mit schwach nukleophilen Basen (wie den oben dargestellten Lithium- oder Magnesiumamiden) mit moderaten (54% *ee*) bis sehr hohen Selektivitäten (94% *de*) durchgeführt werden. Hingegen machen die aufwändigen Synthesen von enantiomerenreinen *P*-chiralen Verbindungen vom Typ **129** sowie die limitierten Umwandlungsmöglichkeiten der Phosphinoxid-Gruppe die Herstellung von 1,2-substituierten Ferrocenen über diesen Syntheseweg unattraktiv. Andere auf Phosphor basierende, stereoselektiv *ortho*-dirigierende Seitenketten waren zu Beginn dieser Arbeit nicht bekannt^{35, 8, 36}.

Eine andere Möglichkeit, 1,2-substituierte Ferrocenylphosphine herzustellen, ist die nach Kagan *et al.*^{37, 38} beschriebene Synthese der 1,2-Bis(phosphane) (R_p)-**132** (s. **Schema 5.3**).

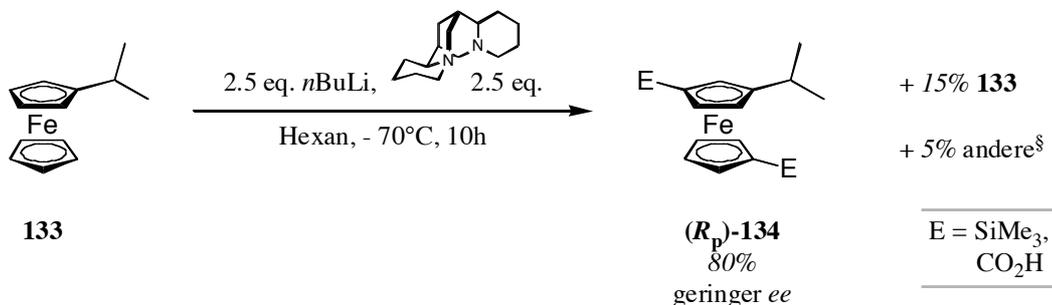


Schema 5.3. Synthese von auf Ferrocen-basierenden 1,2-Bis(phosphanen) (R_p)-**132** nach Kagan *et al.*^{37, 38}.

Die *ortho*-Lithiierung am chiralen Ferrocenylsulfoxid **121** wurde durch Koordination zwischen dem Lithium- und dem Sauerstoffatom in der *pro-S*-Position induziert. Durch Reaktion mit Diphenylchlorphosphin und Boran wurde die geschützte Verbindung **130** erhalten. Anschliessende Abspaltung des chiralen Auxiliars durch *t*BuLi und Umsetzen mit unterschiedlichen Dialkylchlorphosphinen ergab nach Entschützen mit Diethylamin die Endverbindungen vom Typ **132**. Ausgehend vom Sulfoxid **121** wurden auf diesem Weg (R_p)-**132** (R = Me oder Cy) in ca. 20% Ausbeute erhalten.

Neben den stereoselektiven *ortho*-Substitutionen gibt es nur wenige bekannte Reaktionen in einer der *meta*-Positionen des Ferrocens. Bereits 1964 untersuchten Benkeser und Bach³⁹ die Mono- und Dimetallierung von Alkyferrocenen mit *n*Amylnatrium oder -kalium sowie *n*BuLi. Nach der Reaktion der lithiierten Intermediate mit Trockeneis und anschliessender Veresterung mit Diazomethan beobachteten sie für die Monometallierung eine Bevorzugung der 1'- gegenüber der 3-Position (vorgefundenes Verhältnis 2.6:1). Auch bei Verwendung von einem Äquivalent Organometall-Verbindung wurde die Dimetallierung

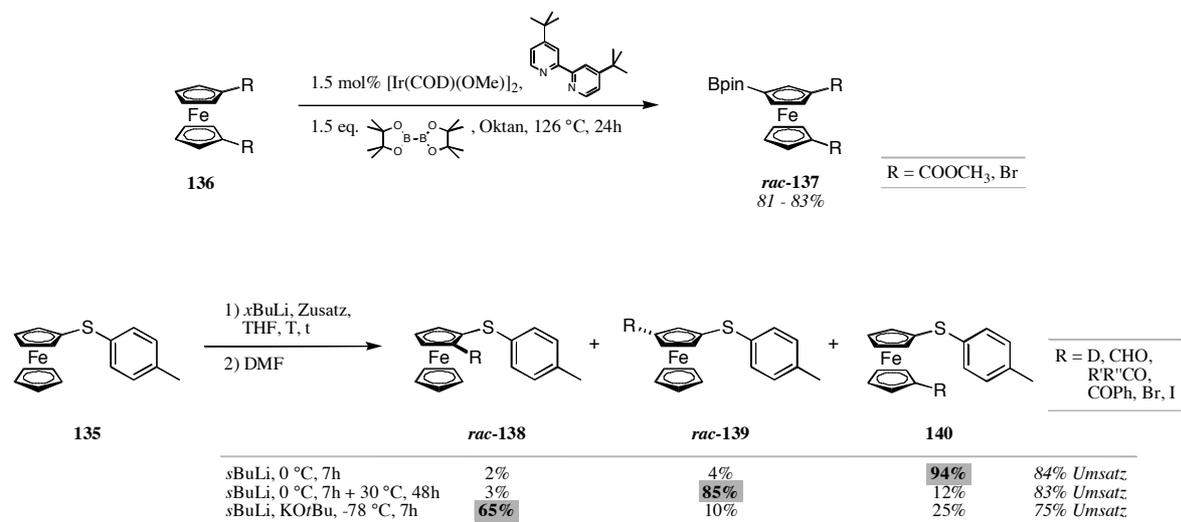
bevorzugt erhalten (Verhältnis von 2.6 bis 3.0:1). Die erste, stereoselektive *meta*-Substitution wurde Jahre später von *Nozaki et al.*⁴⁰ ausgehend von *i*Propylferrocen **133** mit *n*BuLi und (-)-Sparteïn publiziert (s. **Schema 5.4**).



Schema 5.4. Erste, enantioselective *meta*-Lithiierung an monosubstituiertem Ferrocen **133** (nach *Nozaki et al.*⁴⁰). [§] Mono- und disubstituierte Produkte.

Nach anschliessender Reaktion mit TMSCl oder Trockeneis wurde in 80% Ausbeute das 1',3-substituierte (*R_p*)-**134** erhalten. Mit (-)-Sparteïn, als chiraalem, chelatisierendem Alkaloid, wurde dabei nur ein geringer Enantiomerenüberschuss erzielt. Ausserdem wiesen *Nozaki et al.* noch weitere mono- bzw. disubstituierte Verbindungen in den Produktgemischen nach.

In anderen Publikationen wurde über die Metallierung der *meta*-Position in den mono- bzw. disubstituierten Ferrocenen **135** respektive **136** berichtet. Dabei erfolgte im Falle von **136** die Aktivierung der C-H-Bindung durch einen Iridium-pyridin Komplex⁴¹ (s. **Schema 5.5**).



Schema 5.5. Weitere *ortho*- und *meta*-Substitutionen an Ferrocen **136** und **135**. Oben: nach Plenio *et al.*⁴¹; unten: nach Brown *et al.*²⁶, wobei die Quantifizierung nach Reaktion mit D₂O mittels ²H-NMR erfolgte.

Die 1,1'-Verbindung **136** wurde dabei mit 81 bis 83% Ausbeute regioselektiv zum 1,1',3-Produkt **rac-137** umgesetzt. Die gleiche Reaktion auf die monosubstituierte Ferrocen-Verbindung angewandt ergab hingegen neben *meta*-Substitution zu einem grösseren Anteil die heteroannular, disubstituierte Verbindung. Andere, vor kurzem veröffentlichte Funktionalisierungen in 3-Position sind die in **Schema 5.5** (unten) dargestellten Lithierungen vom Ferrocenyl-*p*-tolyl-sulfid **135**. Dabei wurden je nach Temperatur und zugesetztem Kalium-*tert*-butylat eine Substitution in der 1'-, 3- oder 2-Position in hohen Ausbeuten induziert²⁶.

Mit allen diesen Methoden können 1,2- bzw. 1,3-substituierte Ferrocen-Liganden stereo- und regioselektiv synthetisiert werden. Diese mono- bzw. polydentaten Liganden konnten in der Vergangenheit erfolgreich in Hydrierungen von C=N-⁴², C=O-^{38, 42} sowie C=C-Doppelbindungen³⁸, in Hydrosilylierungen von Alkenen⁴³, und in C-C-^{44a, 44b, 44c, 44d, 44e} sowie C-N-Kupplungsreaktionen^{45a, 45b, 45c, 45d} angewendet werden.

Die oben beschriebenen Substitutionen am Ferrocen haben folgende Nachteile:

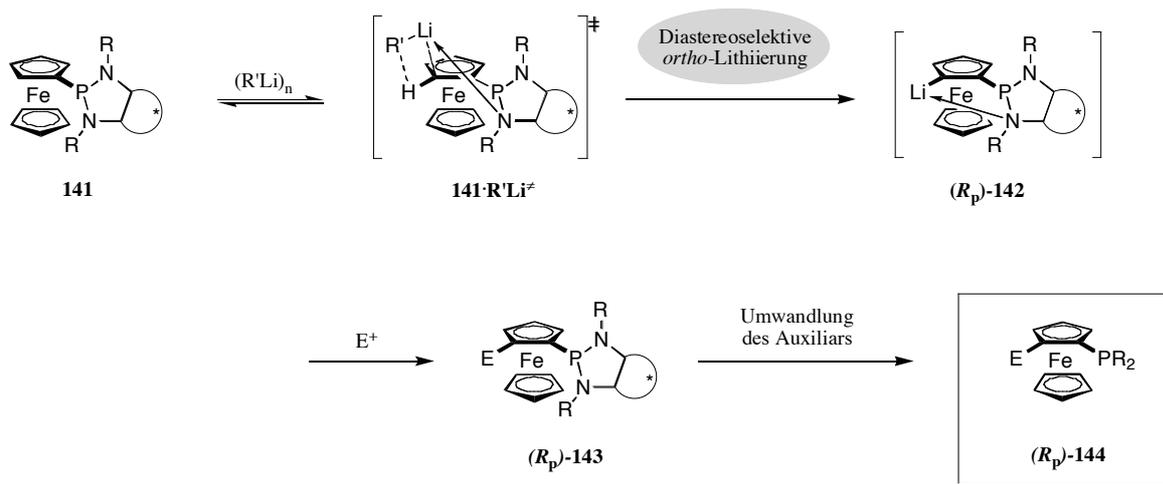
- > Häufig ist über Metallierungsreaktionen nur eines der Enantiomere am Ferrocen erhältlich.
- > Der Syntheseweg zum Ferrocenylphosphinoxid **129** ist lang und somit teuer.
- > Die Metallierungen der monosubstituierten Ferrocene **122** oder **133** sind nicht regio- bzw. stereoselektiv.
- > Bei den Umwandlungen des Auxiliars benötigt man spezielle Reagenzien (SAMP-Hydrazon **120**) oder diese sind ineffizient (wie im Falle von SAMP-Hydrazon **120**, Sulfoxid **121** oder Phosphinoxid **129**).
- > Die Synthese von 1,2-substituierten Verbindungen ist in grösserem Massstab (bis mehrere Kilogramm) nicht effizient durchführbar⁴⁶ (Sulfoxide **121**).

Aufgabenstellung:

Ferrocenyl-Liganden wurden in der Vergangenheit in vielen verschiedenen Katalysen erfolgreich eingesetzt. Insbesondere Ferrocenylphosphine gehören zu den vielseitigsten Phosphin-Liganden in der homogenen Katalyse²⁸. Allerdings existieren nur wenige, effiziente Synthesen, über welche 1,2- oder 1,3-substituierte Ferrocene stereoselektiv erhalten werden können.

Ziel dieses Teils der vorliegenden Arbeit war es daher, eine leistungsfähige, stereoselektive Syntheseroute für 1,2-disubstituierte Ferrocenylphosphine zu entwickeln. Das dazu verwendete Auxiliar sollte in beiden enantiomeren Formen zugänglich und nach der Funktionalisierung einfach vom Ferrocen abspaltbar sein (evtl. unter Rückgewinnung).

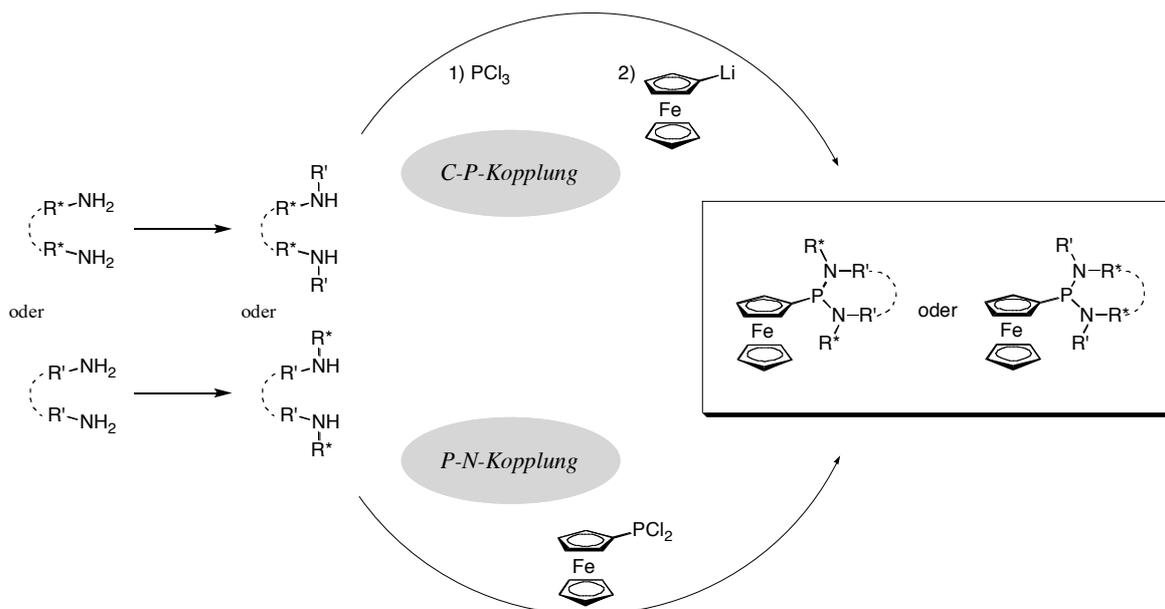
Dazu sollte von chiralen [1,3,2]-Diazaphospholidin-Ferrocenen **141** ausgegangen werden. Es war die Idee, durch Koordination von zugesetztem R'Li an das chirale Auxiliar den Angriff in eine der beiden *ortho*-Positionen zu steuern (s. **Schema 5.6**). Durch Reaktion mit verschiedenen Elektrophilen und nach Umwandlung des P-Substituenten könnte das 1,2-disubstituierte Ferrocenylphosphin (**R_p**)-**144** erhalten werden.



Schema 5.6. Konzept zur stereoselektiven *ortho*-Lithierung von monosubstituiertem Ferrocen **141**. Der Angriff am *pro-R*-Proton ist zufällig gewählt; E = Elektrophil, welches untergeordnete Priorität besitzt.

Synthesestrategie

Chirale, primäre Amine oder Diamine werden durch Substitution an den Stickstoffatomen mit verschiedenen Resten R' in sekundäre umgewandelt. Diese chiralen Amine (bzw. Diamine) werden im Anschluss daran über eine *C-P-Kopplung* erst mit Phosphortrichlorid, und anschliessend mit Ferrocenyllithium zu monosubstituierten Ferrocenylphosphinen umgesetzt (s. **Schema 5.7**, oben). Eine andere Möglichkeit besteht darin, achirale Amine oder Diamine durch Reaktion mit chiralen Molekülresten R* in chirale Amine bzw. Diamine umzuwandeln und über eine *P,N-Kopplung* mit Dichlorferrocenylphosphin die entsprechenden Ferrocenderivate herzustellen (s. **Schema 5.7**, unten).



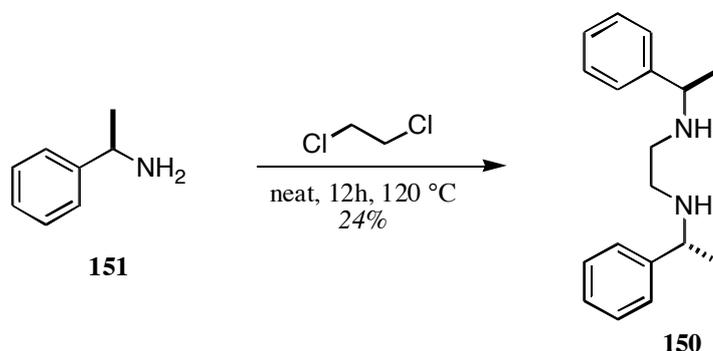
Schema 5.7. Synthesestrategie Ferrocenylphosphine.

Synthese von chiralen Aminen bzw. Diaminen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Amine bzw. Diamine lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: die eine besteht aus einfachen alkyl- und aryl-substituierten Aminen oder Diaminen. Die zweite Gruppe beinhaltet Amine bzw. Diamine, die über zusätzliche Koordinationsstellen verfügen (s. **Abbildungen 5.3** und **5.4**).

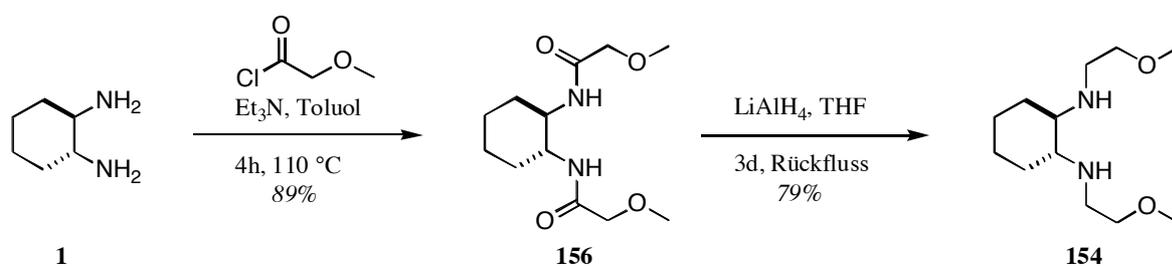
Ein Grossteil der einfachen Amine wie *N,N'*-Dimethylethylendiamin **145**, Morpholin **146**, Diaminomethylcyclohexan **147** und Diethylamin **148**, welches als Bis(diethylamino)chlorphosphin eingesetzt wurde, waren kommerziell erhältlich. **149** mit zwei 2-Naphthalinresten wurde analog dem in **Kapitel 2** hergestellten (1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(2-naphthyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin **13** hergestellt und nach chromatographischer Reinigung in 73% Ausbeute erhalten. Diese Gruppe der einfachen Amine komplettierte die Synthese von *N,N'*-Bis((*R*)-1-phenylethyl)ethan-1,2-diamin **150**, wobei sich die Chiralitätszentren nun nicht mehr im Grundgerüst der Ethylenbrücke befinden, sondern in den über die Stickstoffatome verbundenen Seitenketten vorkommen (s. **Schema 5.8**). Die Synthese wurde analog *Horner* und *Dickerhoff*⁴⁷ durchgeführt. Man erhielt durch S_N2 -Reaktionen

von (*R*)-1-Phenylethylamin mit 1,2-Dichlorethan nach 12 Stunden Erhitzen auf 120 °C **150** in 24%iger Ausbeute als hellgelbes Oel.



Schema 5.8. Synthese von **150**.

Die Amine der zweiten Gruppe waren nur teilweise kommerziell erhältlich (*N,N',N'*-Trimethylethyldiamin **152**, (-)-Ephedrin **153**). Weitere chirale Diamine bzw. Amine wie das (*1R,2R*)-*N,N'*-Bis(methoxyethyl)cyclohexan-1,2-diamin **154** und das (*R*)-*N*-(2-Methoxyethyl)-1-phenylethanamin **155** wurden nach Alexakis *et al.*⁴⁸ nach Amidbildung und anschließender Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in 70%iger respektive in 60%iger Ausbeute (über beide Synthesestufen) isoliert (s. **Schema 5.9**).



Schema 5.9. Synthese von (*1R,2R*)-*N,N'*-Bis(methoxyethyl)cyclohexan-1,2-diamin **154**.

Das (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin **157**, aufbauend auf der Aminosäure (*S*)-Prolin, wurde freundlicherweise von der Firma *Solvias AG* (Basel, Schweiz) als Ferrocenylphosphin zur Verfügung gestellt. Als letztes der substituierten, chiralen Diamine wurde das tosylierte **158** nach der in **Kapitel 4** beschriebenen Methode in einer Ausbeute von 81% als farbloser Feststoff erhalten.

Die folgenden **Abbildungen 5.3** und **5.4** zeigen eine Uebersicht über die Amine bzw. Diamine, welche in den Untersuchungen zur Lithierung von Ferrocen zur Anwendung kamen.

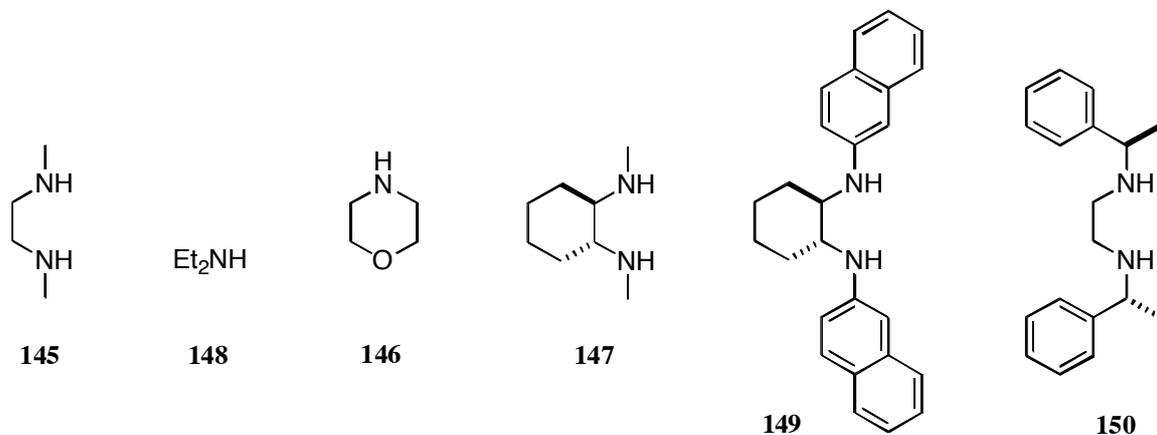


Abbildung 5.3. Verwendete einfache Amine und Diamine 145 bis 150.

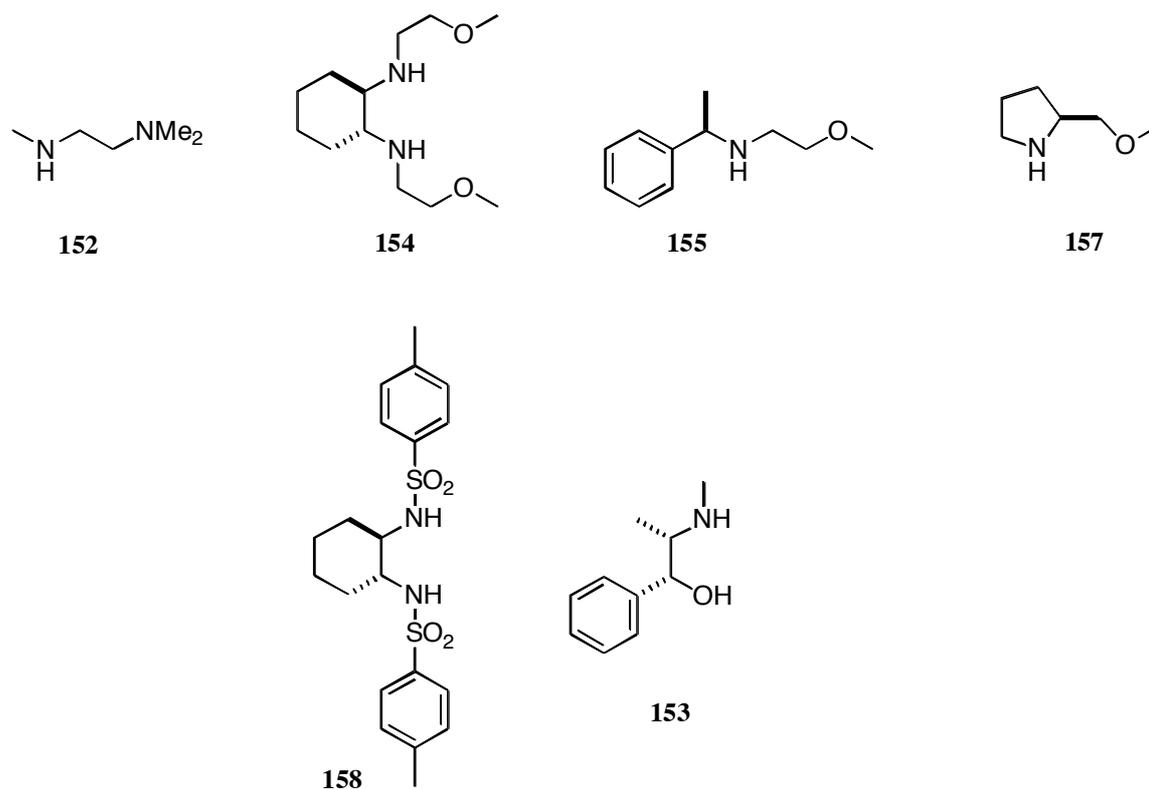
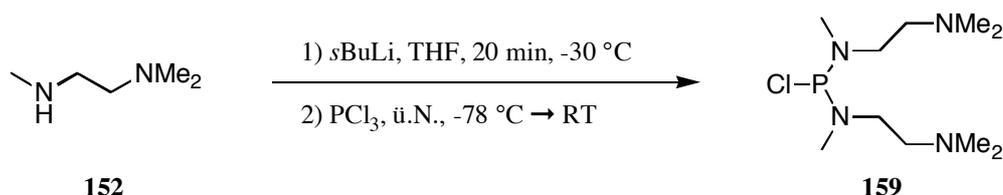


Abbildung 5.4. Verwendete Amine oder Diamine mit zusätzlichen Koordinationsstellen und der Aminoalkohol 153.

Synthese von Chlorphosphinen

Durch Deprotonierung der Amine bzw. der Diamine mit *n*BuLi oder *s*BuLi in THF bei -30 °C und anschließender Zugabe von PCl₃ wurden bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur die Chlorphosphine erhalten (s. **Schema 5.10**).



Schema 5.10. Synthese von Chlorphosphin **159**.

Von allen analysierten Phosphor-Verbindungen sind die ³¹P-NMR-Verschiebungen in **Tabelle 5.1** aufgelistet.

Tabelle 5.1. ³¹P-NMR-Verschiebungen der Chlorphosphine **160** bis **165**

Vbg.	R, R	R'	³¹ P [ppm] [§]
160 bis 163			
160	H, H	Me	161.7
161	-(CH ₂) ₄ -	Me	174.6
162	-(CH ₂) ₄ -	MeO-(CH ₂) ₂	173.7
163	-(CH ₂) ₄ -	2-Naph	152.7 [§]
164	MeO-(CH ₂) ₂	(<i>R</i>)-1-Phenyl-(CH ₂) ₂	145.2 [§]
165			166.9

[§]) NMR-Messung in *d*₆-C₆D₆ und bei 162 MHz.

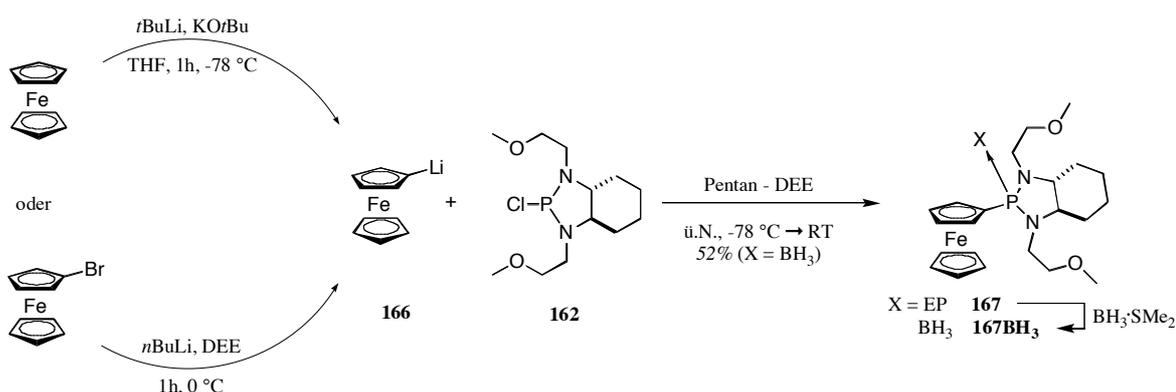
[§]) NMR-Messung in *d*₁-CDCl₃ und bei 162 MHz.

[§]) NMR-Messung in *d*₈-Toluol und bei 162 MHz.

Die kondensierten Ringsysteme von **161** und **162** mit Alkylsubstituenten erschienen bei tiefem Feld (um 174 ppm), wohingegen die Arylseitenketten eine Verschiebung um 21 ppm auf 153 ppm bewirkten. Die tiefste chemische Verschiebung wurde bei der offenkettigen Struktur von **164** gemessen. Die ^{31}P -NMR-Verschiebung von Chloroxazaphospholidin **165** lag mit 167 ppm im Bereich zwischen chiralen und achiralen alkylierten Diazaphospholidinen.

Synthese von monosubstituierten Ferrocenen

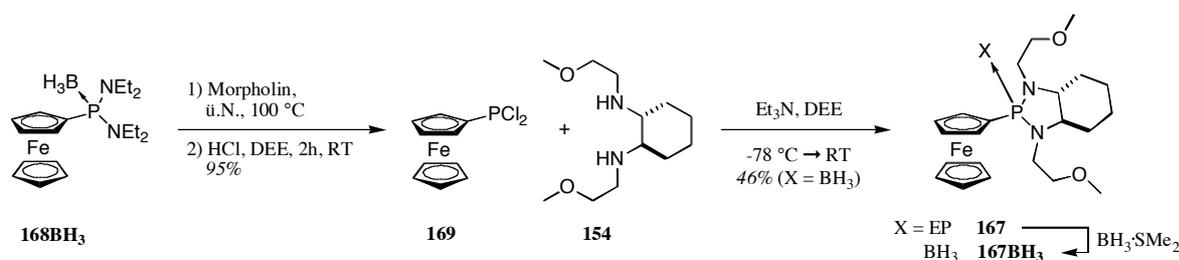
Zur Herstellung der monosubstituierten Ferrocenylphosphine wurden, wie in der Synthesestrategie erwähnt, zwei Wege beschrritten. Der Erste führte, ausgehend von Ferrocen oder Bromferrocen, über Deprotonierung mit *t*BuLi und KO*t*Bu bzw. Halogen-Lithium-Austausch zu Ferrocenyllithium. Dieses wurde mit den im vorausgehenden Unterkapitel beschriebenen Chlorphosphinen (**160** bis **165**) über Nacht mittels *C-P-Kopplung* zu den substituierten Ferrocenen umgesetzt (s. **Schema 5.11**). In den meisten Fällen überführte man die Phosphorverbindungen in ihre Boran-Addukte. Diese wurden nach chromatographischer Reinigung in Ausbeuten zwischen 17 und 95% isoliert.



Schema 5.11. Synthese von Ferrocenylphosphinen (mittels *C-P-Kopplung*).

Bei der *P-N-Kopplung* hingegen wurde von Verbindung **168BH₃** ausgegangen, welche schon über eine Ferrocen-Phosphor-Bindung verfügte. Durch Entschützen mit Morpholin und anschließender saurer Abspaltung der Diethylamine gelangte man in 95%iger

Ausbeute zu Dichlorferrocenylphosphin **169**, das mit Triethylamin und dem chiralen Diamin **154** durch langsames Erwärmen auf Raumtemperatur zu **167** abreagierte (s. **Schema 5.12**). Da das Phosphoratom in diesen monodentaten Verbindungen leicht durch Luft oxidiert wird, wurden die meisten Phosphine mit einer Lösung von Boran in Dimethylsulfid in ihre geschützten Addukte überführt und nach chromatographischer Reinigung oder Umkristallisation zu 37 bis 76% erhalten.



Schema 5.12. Synthese von Ferrocenylphosphinen (mittels P-N-Kopplung).

Alle in den Untersuchungen zur *ortho*-Lithiierung verwendeten, monosubstituierten Ferrocenylphosphine wurden zur Uebersicht in den **Abbildungen 5.5** und **5.6** dargestellt. Die charakteristischen Phosphor-Verschiebungen der NMR-Spektren sind in untenstehender **Tabelle 5.2** zusammengefasst.

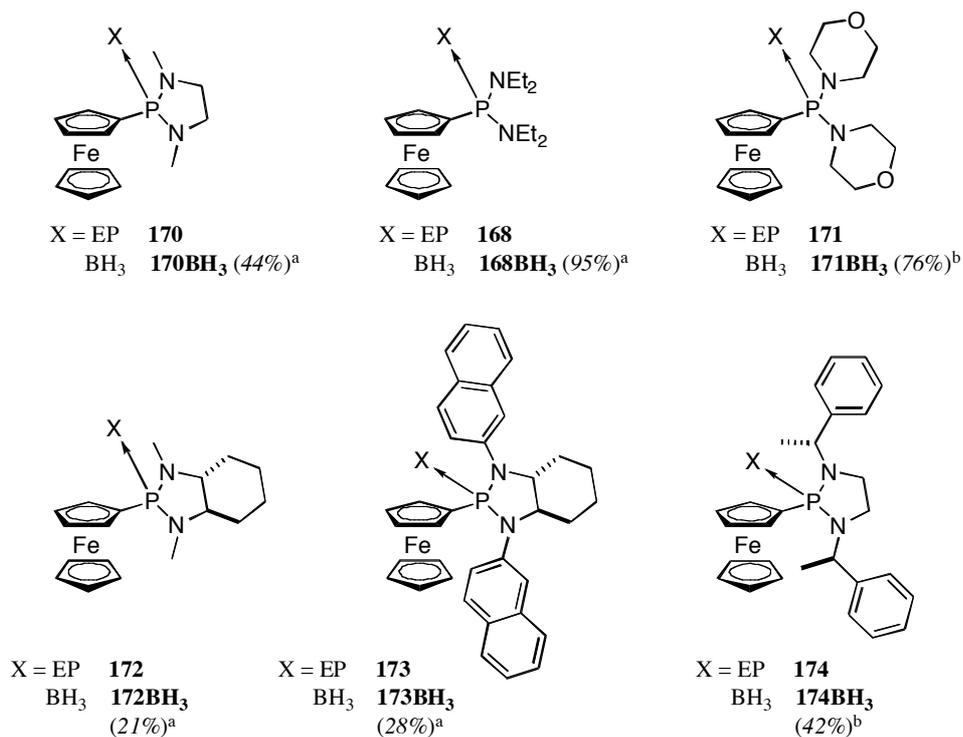


Abbildung 5.5. Uebersicht isolierter, monosubstituierter Ferrocenylphosphine aus einfachen Aminen / Diaminen. In Klammern sind die Ausbeuten notiert; ^{a)} über C-P-Kopplung erhalten; ^{b)} über P-N-Kopplung hergestellt.

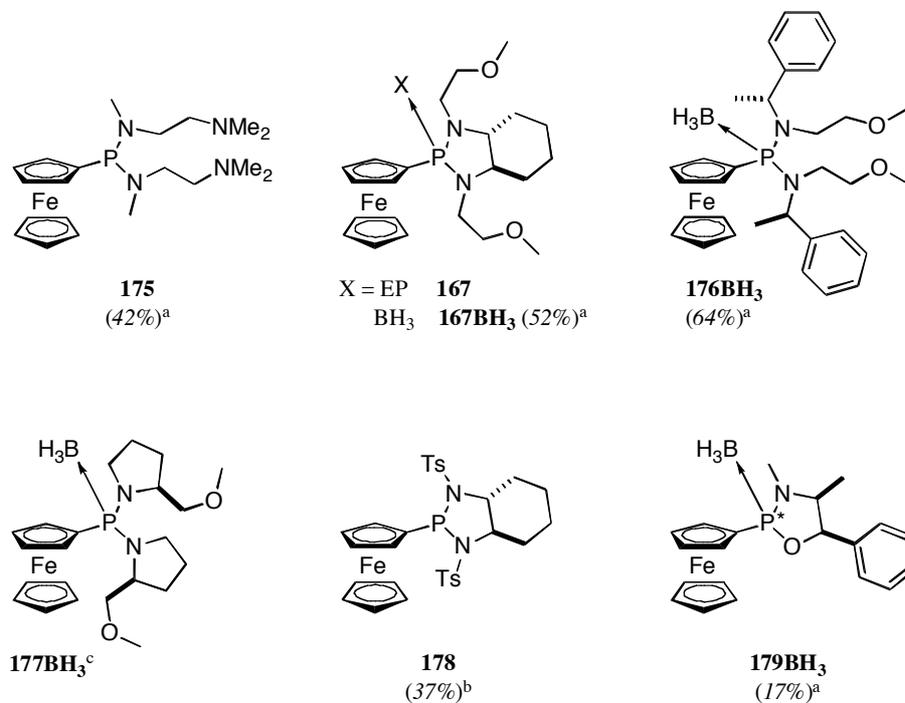
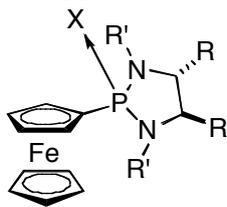
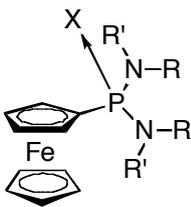


Abbildung 5.6. Uebersicht isolierter, monosubstituierter Ferrocenylphosphine mit zusätzlichen Koordinationsstellen. In Klammern sind die Ausbeuten notiert; ^{a)} über C-P-Kopplung erhalten; ^{b)} über P-N-Kopplung hergestellt; ^{c)} freundlicherweise von Firma Solvias AG zur Verfügung gestellt.

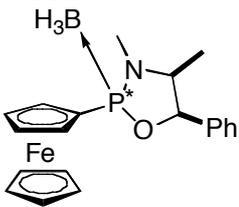
Tabelle 5.2. ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Ferrocenylphosphine



**170, 172, 173,
174, 167, 178**



**168, 171, 175,
176, 177**



179BH₃

Vbg.	R, R	R'	^{31}P [ppm] [§]		Kopplung $^1J_{\text{PB}}$ [Hz]
			X = EP	X = BH ₃	
170	H, H	Me	101.4	104.8	q, 76
172	-(CH ₂) ₄ -	Me	108.4	109.3	q, 70
173	-(CH ₂) ₄ -	2-Naph	108.7	108.0	q, 67
167	-(CH ₂) ₄ -	MeO-(CH ₂) ₂	104.1	104.7	mc
178	-(CH ₂) ₄ -	4-Me-C ₄ H ₆ -SO ₂	94.2 [§]	-	-
174	H, H	(R)-1-Phenyl-CHCH ₃	85.8	100.3	mc
168	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	88.5	90.2	q, 83
171	Morpholin	Morpholin	88.5	90.2	q, 77
175	Me	Me ₂ N-(CH ₂) ₂	93.9	94.6	q, 94
176BH₃	MeO-(CH ₂) ₂	(R)-1-Phenyl-CHCH ₃	-	95.3	mc
177BH₃	(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin		-	77.4	mc
179BH₃				139.7	q, 77

[§]) NMR-Messung in $d_6\text{-C}_6\text{D}_6$ und bei 162 MHz.

[§]) NMR-Messung in $d_6\text{-C}_6\text{D}_6$ - $d_2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1) und bei 162 MHz.

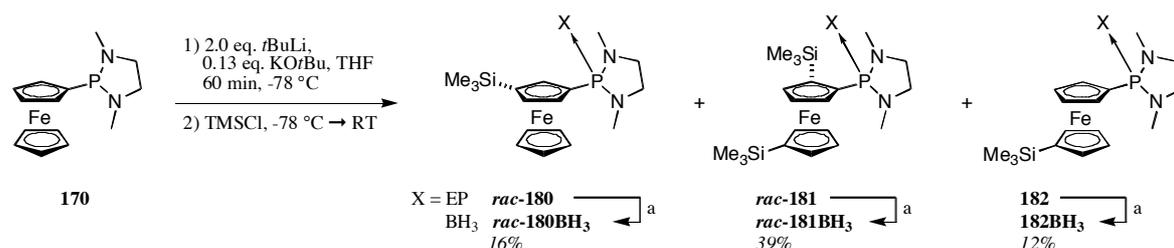
Wiederum sehr deutlich waren die sterischen und elektronischen Einflüsse der Substituenten auf die ^{31}P -Signale. So wurde das Signal der Phosphoratome von **172** und **173** aufgrund des anellierten Cyclohexanringes im ungeschützten Zustand um 7 ppm tieffeld-verschoben, auf der anderen Seite in **178** mit den Tosylseitenketten nach 94 ppm bewegt. Betrachtet man die offenkettigen Phosphine **168**, **171** und **175**, so fallen Phosphor-Signale um 90 ppm auf, die sich durch das Schützen des Phosphins mit Boran nur unwesentlich verschoben. Die Konnektivität in den Aminresten schlug sich wiederum in

grossen Differenzen in den chemischen Verschiebungen (zwischen 13 und 18 ppm) nieder. Allgemein lässt sich festhalten, dass die Signale nach Einführung der BH₃-Gruppe näher zusammen lagen.

Erste Lithiierungsversuche

Monosubstituierte Ferrocenylphosphine können an fünf verschiedenen Stellen am Ferrocen deprotoniert werden. Die daraus hervorgehenden, möglichen Produkte wurden durch Umsetzung der Phosphine (in ungeschütztem oder Boran-geschütztem Zustand) über zwei verschiedene Wege synthetisiert. Ueber den Ersten wurden unter Verwendung einer *Superbase* nach Schlosser⁴⁹ und Lochmann^{50a, 50b, 50c} Produktgemische erhalten. Der zweite Syntheseweg führte über die gezielte Herstellung zu den entsprechenden silylierten Produkten.

Unter dem Begriff *Superbase* versteht man ein Gemisch aus einer Organolithium-Verbindung und Kalium-*tert*-butylat (0.13 bis 1.0 eq.). Mit diesem Reagenz wurden die verschiedenen Ferrocenverbindungen in Tetrahydrofuran unter Trockeneisbad-Kühlung während 60 Minuten deprotoniert und nach Zugabe von Trimethylsilylchlorid über Nacht in die silylierten Produkte umgewandelt (s. **Schema 5.13**).



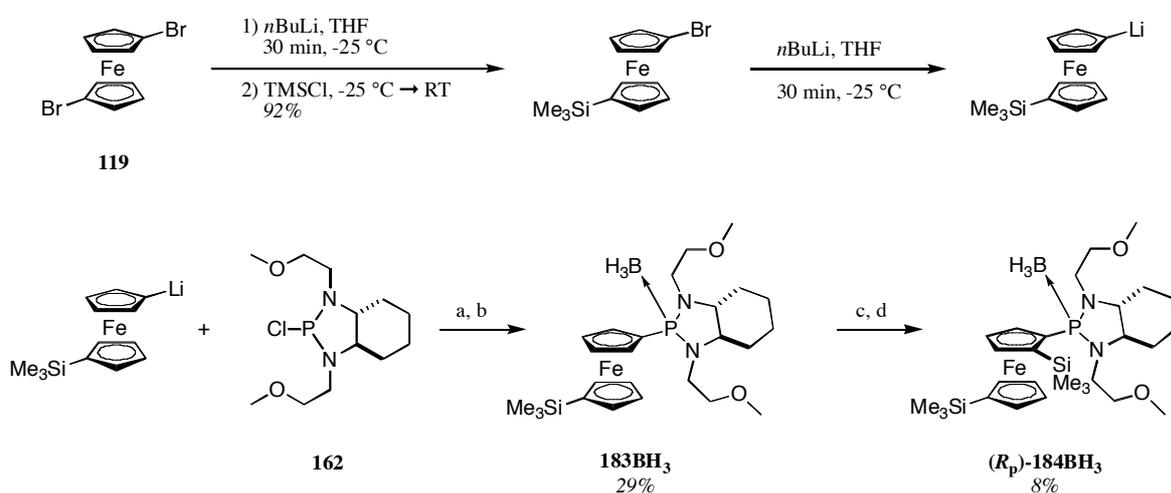
Schema 5.13. Synthese von di- und trisubstituierten Produkten mit *t*BuLi und KO*t*Bu. (a) BH₃:SMe₂, 2h, Raumtemperatur.

Das entstandene komplexe Gemisch wurde unter Zuhilfenahme von semipräparativen Methoden (wie DC und HPLC) in die einzelnen Komponenten getrennt. Anschliessend erfolgte mittels zweidimensionaler NMR-Untersuchungen sowie z.T. durch

Röntgenstrukturanalysen die Strukturbestimmung (s. dazu Erläuterungen im nächsten Unterkapitel).

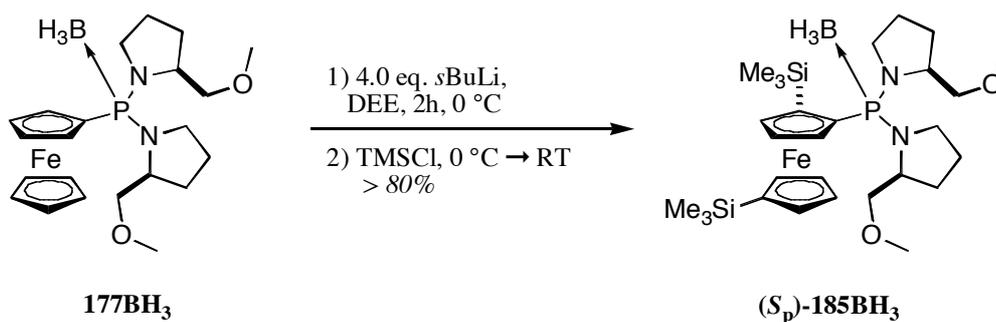
Sofern von einer ungeschützten Phosphor-Verbindung ausgegangen wurde, nahm man die ^1H - sowie die ^{31}P -NMR-Spektren vor und nach dem Schützen mit Boran auf. Dies ermöglichte eine schnelle und verlässliche Aussage über den Erfolg der unten beschriebenen Lithiierungsversuche.

Beispiele zur gezielten Synthese sind in **Schema 5.14** und **5.15** dargestellt. Ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen **119** wurden dabei nacheinander die Bromide über Halogen-Metall-Austauschreaktionen und Umsetzen mit TMSCl bzw. mit dem chiralen Chlorphosphin **162** in die erwünschte Verbindung **183BH₃** überführt. Diese konnte im Anschluss daran über Lithiierung / Silylierung in das trisubstituierte (*R_p*)-**184BH₃** umgewandelt werden.



Schema 5.14. Gezielte Synthese von 1,1'-disubstituiertem **183BH₃** und 1,1',2-trisubstituiertem (*R_p*)-**184BH₃**. (a) THF, ü.N., -78 °C → RT; (b) $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$, 2h, RT; (c) 4.0 eq. *s*BuLi, DEE, 130 min, -30 °C; (d) TMSCl , -30 °C → RT.

Das disilylierte Produkt (*S_p*)-**185BH₃** wurde unter Verwendung von 4.0 Äquivalenten *s*BuLi-Lösung in über 80%iger Ausbeute direkt erzeugt (s. **Schema 5.15**).

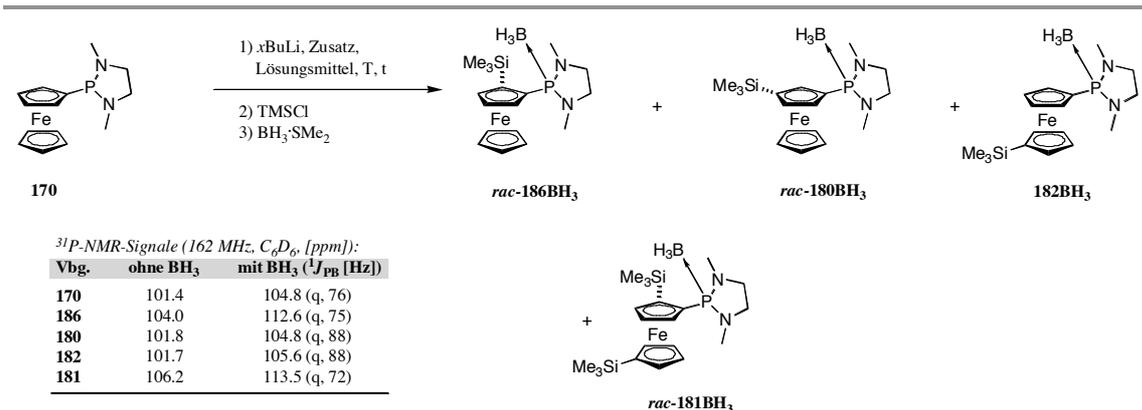


Schema 5.15. Synthese von 1,1',2-trisubstituiertem (S_p)-185BH₃.

Substitutionsversuche am Ferrocen

Aus Kostengründen wurde mit achiralen Ferrocen-Verbindungen begonnen und zu einem späteren Zeitpunkt die chiralen Phosphine auf asymmetrische Lithiierung des Ferrocens getestet.

Lithiierungsversuche mit 2-Ferrocenyl-1,3-dimethyl[1,3,2]diazaphospholidin (**170**): Verbindung **170**, welche in Anti-Tumor-Aktivitätsstudien von *Nifant'ev et al.*^{51a, 51b} als Gold(I)-Halogenid-Komplex schon Anwendung fand, wurde unter verschiedensten Bedingungen umgesetzt. Dabei wurde sowohl die Reaktionstemperatur, die Reaktionsdauer als auch das jeweilige Lösungsmittel variiert. Ebenso wurden verschiedene Zusätze wie *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin, (-)-Sparteïn und Lithiumchlorid, sowie diverse Basen wie *n*-, *s*- oder *t*BuLi getestet. Die Reaktionen wurden anschliessend durch Zutropfen von Trimethylsilylchlorid gestoppt und die Produkte durch Zugabe von Boran in Dimethylsulfid in ihre BH₃-Addukte überführt. Die dabei erhaltenen Produktzusammensetzungen wurden anhand verschiedener NMR-Methoden (inklusive NOE-Messungen) analysiert und sind in **Tabelle 5.3** aufgelistet.

Tabelle 5.3: Lithierungen von **170** und anschließender Reaktion mit TMSCl^{Ω} 

Etg.	LM	$x\text{BuLi}$ (eq.)	T [°C]	t [min]	<i>rac</i> - 186BH₃	<i>rac</i> - 180BH₃	182BH₃	<i>rac</i> - 181BH₃	170BH₃
1	P	<i>s</i> (0.96)	0	180	Ringöffnung / α -Deprotonierung				63%
2*	DEE	<i>n</i> (0.96)	0	180	Ringöffnung / α -Deprotonierung				-
3	DEE	<i>s</i> (0.96)	0	180	Ringöffnung / α -Deprotonierung				67%
4	DEE	<i>t</i> (0.96)	- 25	180	64%	-	-	6%	30%
5*	DEE	<i>t</i> (0.98)	- 25	180	58%	-	-	5%	30% [#]
6	DEE	<i>t</i> (1.5)	- 25	180	55%	-	-	9%	21% [#]
7	DEE	<i>t</i> (2.0)	- 25	180	53%	-	-	9%	9% [#]
8⁺	DEE	<i>t</i> (2.5)	- 25	255	34% (5% [‡])	-	-	12% (4% [‡])	5% [#]
9*	THF	<i>t</i> (2.0 [§])	- 78	60	-	16%	12%	39%	33%

^Ω) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren.

^{*}) Eintrag 2: 0.96 eq. TMEDA eingesetzt; Eintrag 5: 0.5 eq. LiCl eingesetzt; Eintrag 9: 0.13 eq. KO^tBu eingesetzt.

[#]) Restliche Prozente waren neue, unbekannte Verbindungen.

⁺) Ansatz wurde mit 3 mmol **170** durchgeführt.

[‡]) Isoliertes Produkt, nebst Mischfraktionen.

[§]) Mit zusätzlichem KO^tBu wird häufig mehr als ein Äquivalent RLi eingesetzt, weil ein Teil davon vom Lösungsmittel konsumiert wird⁵².

Verwendung von *s*BuLi oder einem Gemisch aus *n*BuLi und TMEDA (s. Einträge 1 bis 3) lieferten Produktgemische, die im NMR-Spektrum neben unverändertem Edukt **170** neue ³¹P-Signale (in *d*₆-C₆D₆ bei 58 und bei 46 ppm) zeigten. Die chemischen Verschiebungen in den ¹H-NMR-Spektren sowie die Signale der Phosphoratome liessen darauf schliessen,

dass der Diazaphospholidin-Ring durch nukleophilen Angriff der Lithiumorganyle geöffnet und der Alkylrest teilweise in α -Position³² angegriffen wurde.

Andere Elektrophile, wie MeI oder CD₃OD, führten zu einem schwer löslichen Feststoff oder zum Abbau des Phosphins und waren daher als Elektrophile ungeeignet.

Auch die Verwendung von *s*BuLi mit (-)-Sparteïn als chelatisierendem, optisch aktivem Alkaloid führte nicht zur erhofften enantioselektiven Deprotonierung am Ferrocengerüst. Die erwünschten Produkte erhielt man bei der Verwendung vom sterisch anspruchsvollen, weniger nukleophilen *t*BuLi. Nach der Reaktion in Diethylether für 3 Stunden bei - 25 °C wurden nach Silylierung 64% vom *ortho*-substituierten Produkt **rac-186BH₃**, sowie 6% der in 2- und in 1'-Position disilylierten Verbindung **rac-181BH₃**, vorgefunden, neben 30% Edukt **170** (Eintrag 4). Demnach fand zu 70% die Lithiierung in der β -Stellung zum Phosphorrest statt. Die Zugabe von weiteren Äquivalenten Base sowie die Verlängerung der Reaktionsdauer führten zu einer Abnahme der Substitution am *ortho*-Kohlenstoffatom (Einträge 6 bis 8). Stattdessen wurde eine Zunahme an neuen, unbekanntem Verbindungen detektiert. Nichtsdestotrotz gelang es, aus einem grösseren Ansatz die *ortho*-silylierte Verbindung **rac-186BH₃** nach chromatographischer Reinigung zu isolieren. Aus dem Vergleich mit Eintrag 9 (*t*BuLi und KO*t*Bu) geht hervor, dass unter Verwendung von *t*BuLi weder das in 3-Position substituierte Produkt **rac-180BH₃** entstand, noch die Symmetrie des unteren Cp-Ringes durch Silylierung (wie in **182BH₃**) aufgehoben wurde. Es fiel ausserdem auf, dass unter Zusatz von KO*t*Bu, neben unveränderter Ausgangsverbindung, nahezu 40% der 1,1',2-trisubstituierten Moleküle **rac-181BH₃** beobachtet wurde, jedoch keine *meta*-substituierten. Daraus liess sich ableiten, dass die Di-der Monolithiierung um Faktor 1.4 leicht bevorzugt wird (s. **Tabelle 5.11**).

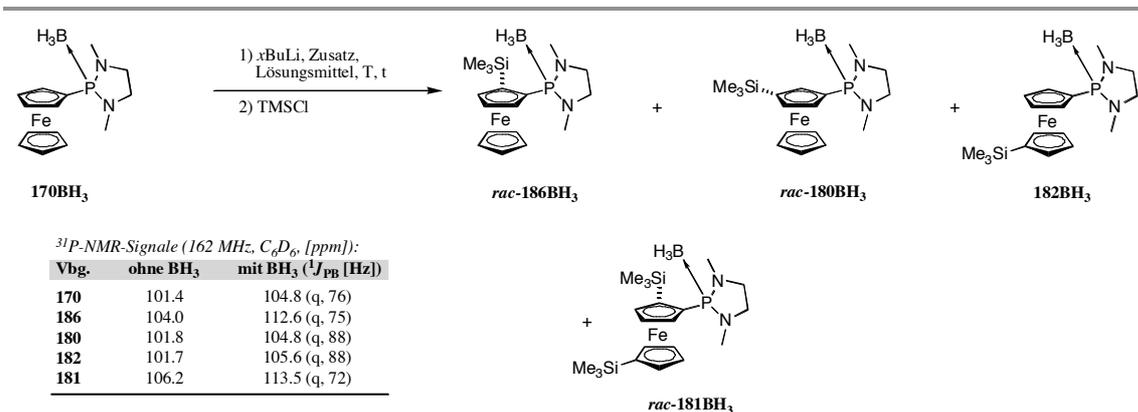
Ein anderer Effekt sollte unter Zugabe von wasserfreiem Lithiumchlorid untersucht werden. So ist in verschiedenen Publikationen beschrieben^{53a, 53b, 54}, dass u.a. Lithiumchlorid die Selektivitäten und die Aktivitäten von Metallierungsreagenzien durch Aenderung der Aggregation und der Koordination beeinträchtigen kann. Dazu wurde ein Versuch durchgeführt (s. Eintrag 5); es konnte nur eine geringfügige Beeinflussung der Deprotonierung (7% neue, unbekanntem Verbindungen und Reduktion der Menge an *ortho*-substituiertem Produkt **rac-186BH₃**) festgestellt werden.

Auf die Bestimmung der Strukturen wird weiter unten eingegangen.

Lithiierungsversuche mit 2-Ferrocenyl-1,3-dimethyl[1,3,2]diazaphospholidin-Boran (**170BH₃**):

Als nächstes sollte das Boran-geschützte Derivat von **170** den zuvor beschriebenen Lithiierungsbedingungen ausgesetzt werden (s. **Tabelle 5.4**).

Tabelle 5.4: Lithierungen von **170BH₃** und anschließender Silylierung mit **TMSCl**^f



Etg.	LM	$x\text{BuLi}$ (eq.)	T [°C]	t [min]	rac-186BH₃	rac-180BH₃	182BH₃	rac-181BH₃	170BH₃
1	DEE	<i>t</i> (0.96)	- 25	180	2%	3%	<1%	12%	82%
2*	THF	<i>t</i> (2.0)	- 78	60	<i>f</i>	69%	26%	<i>f</i>	-

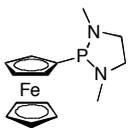
^Ω) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren.

^{*}) 0.13 eq. KO^tBu eingesetzt.

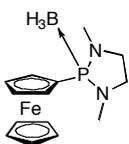
^f) **rac-186BH₃** und **rac-181BH₃** ergaben zusammen 5% (Verhältnis ca. 3:1).

Der Einsatz von *s*BuLi mit (-)-Spartein ergab keine Reaktion, hingegen die Verwendung von *t*BuLi in Diethylether führte zum Nachweis von unterschiedlich substituierten, silylierten Verbindungen, wenn auch nur mit insgesamt 18% Umsatz (Eintrag 1). Erfolgreicher verlief die Reaktion unter Verwendung des *Schlosser-Lochmann-Verfahrens*. So wurden 69% des *meta*-lithiierten **rac-180BH₃** sowie 26% des in beiden Cp-Ringen substituierten Produktes **rac-182BH₃** durch NMR-Untersuchungen nachgewiesen. Die anderen Ferrocenylsilane, wie **rac-186BH₃** und **rac-181BH₃**, machten zusammen 5% des Produktgemisches aus, d.h. es fand eine klare Bevorzugung der Mono- gegenüber der Dilithiierung statt (Eintrag 2).

Schlussfolgerungen aus den Lithiierungsversuchen mit **170** und mit **170BH₃**:



- > Die Verwendung von *n*- sowie *s*BuLi führt mit ungeschütztem **170** zur Oeffnung des [1,3,2]-Diazaphospholidin-Ringes.
- > *t*BuLi in DEE ergibt nach Silylierung bevorzugt *ortho*-substituiertes Produkt, dies ohne Oeffnung des Heterozyklus und neben wenig 1,1',2-Produkt.
- > Die Bildung des 1,1'- sowie des 1,1',2-substituierten Produktes wird – mit Ausnahme von Eintrag 9 (*t*BuLi und KO*t*Bu) – nicht beobachtet.
- > Zusätzliches LiCl hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Metallierung und damit auf die mögliche Koordination des Lithium(s) bzw. -organyls.
- > Längere Reaktionszeiten bzw. mehr Lithiumorganyl ergeben vermehrt unerwünschte Nebenreaktionen.
- > Mit *t*BuLi und KO*t*Bu kann die Lithiierung sowohl in der *ortho*- und der *meta*-Position als auch im unteren, unsubstituierten Cp-Ring induziert werden.



- > Unter Verwendung von *t*BuLi mit **170BH₃** wird eine geringe Reaktivität sowie Selektivität beobachtet.
- > *t*BuLi / KO*t*Bu in THF ergibt nach Silylierung hauptsächlich die *meta*-substituierte Verbindung. Zusätzlich wird die in 1'-Position silylierte Endverbindung beobachtet.

NMR-Strukturaufklärung der Derivate von **170BH₃**:

Die Strukturen der Substitutionsprodukte wurden nach chromatographischer Trennung in *d*₆-Benzol anhand COSY- und Long-range COSY-, APT- bzw. DEPT sowie HMQC- oder HMBC-NMR-Messungen bestimmt und deren Struktur in Lösung mittels *Nuclear Overhauser Effekt* (NOE)-Differenzspektroskopie aufgeklärt. Der Aufbau der *ortho*- und *meta*-substituierten Ferrocene (*rac*-**186BH₃** bzw. *rac*-**180BH₃**) sowie der in 1,1',2-trisubstituierten Moleküle (*rac*-**181BH₃**) wurde auf diese Weise bestimmt (s. **Abbildungen 5.7** und **5.8**).

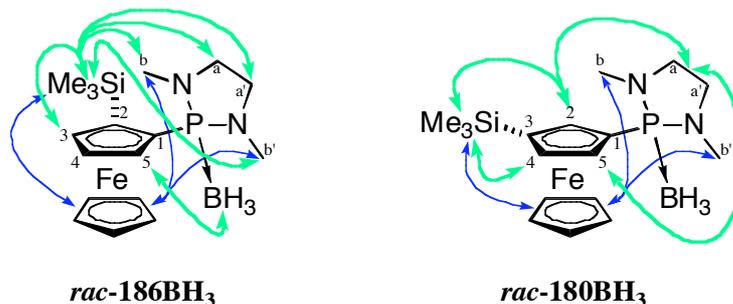


Abbildung 5.7. NOE-Wechselwirkungen in den disubstituierten Produkten *rac*-186BH₃ und *rac*-180BH₃. Dicke Pfeile = homoannulare bzw. dünne Pfeile = heteroannulare Interaktionen.

In *rac*-186BH₃ wurden z.B. die räumlichen Nachbarschaften der Trimethylsilylgruppe zum Proton in Position 3 sowie zu verschiedenen Stellen im Diaminrest (zu a/a' und zu b/b') anhand von Kreuzsignalen beobachtet. Eine weitere Interaktion wurde zwischen der Borangruppe und dem Cp-Proton 5 gefunden, die auf ein Wegweisen der BH₃-Gruppe von der sterisch anspruchsvollen Silylseitenkette hindeutete. Zusätzliche heteroannulare NOE zwischen beiden CH₃-N (b und b') und dem unteren, unsubstituierten Cp-Ring zeigten eine Rotation des Diazaphospholidin-Ringes um die C-P-Bindung an.

Die spektroskopischen Daten von Verbindung *rac*-180BH₃ zeigten die Substituenten in *meta*-Stellung zueinander. Weitere, zu *rac*-186BH₃ analoge Interaktionen wurden detektiert, welche auf eine Rotation des Molekülrestes am Phosphor schliessen liessen (zwischen a/a' und 5 bzw. 2, sowie zwischen b/b' und dem unsubstituierten Cp-Ring).

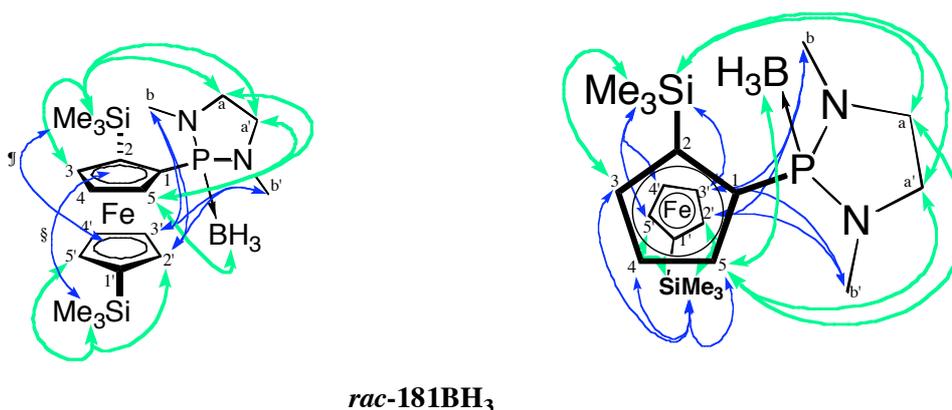


Abbildung 5.8. NOE-Wechselwirkungen in *rac*-181BH₃. Links: Seitenansicht; rechts: Aufsicht. Dicke Pfeile = homoannulare bzw. dünne Pfeile = heteroannulare Interaktionen. ^{§)} TMS(1') besitzt Wechselwirkungen zu Positionen 3, 4 und 5. ^{§)} TMS(2) besitzt Wechselwirkungen zu Positionen 3', 4' und 5'.

In Verbindung **rac-181BH₃** wurden viele NO-Effekte gefunden. Daraus ergaben sich einerseits Hinweise auf eine Vorzugskonformation der beiden Cyclopentadienylringe, in welcher die beiden TMS-Gruppen nahezu antiperiplanar ausgerichtet vorlagen. Auf der anderen Seite konnte somit wiederum die Rotation des Restes am Phosphor durch die Interaktionen zwischen der Position 5, der Diaminseitenkette und dem Boran nachgewiesen werden.

Röntgenstrukturanalyse von **170BH₃**:

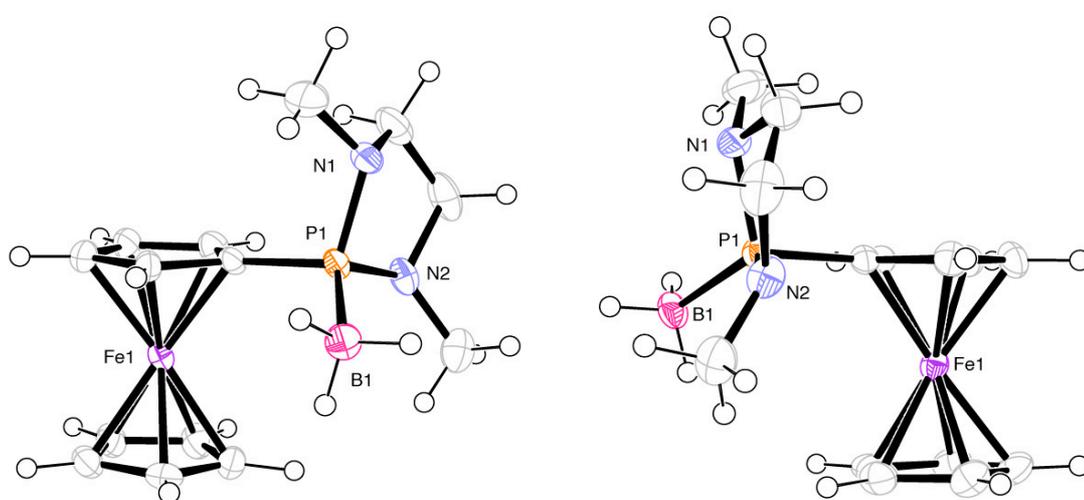
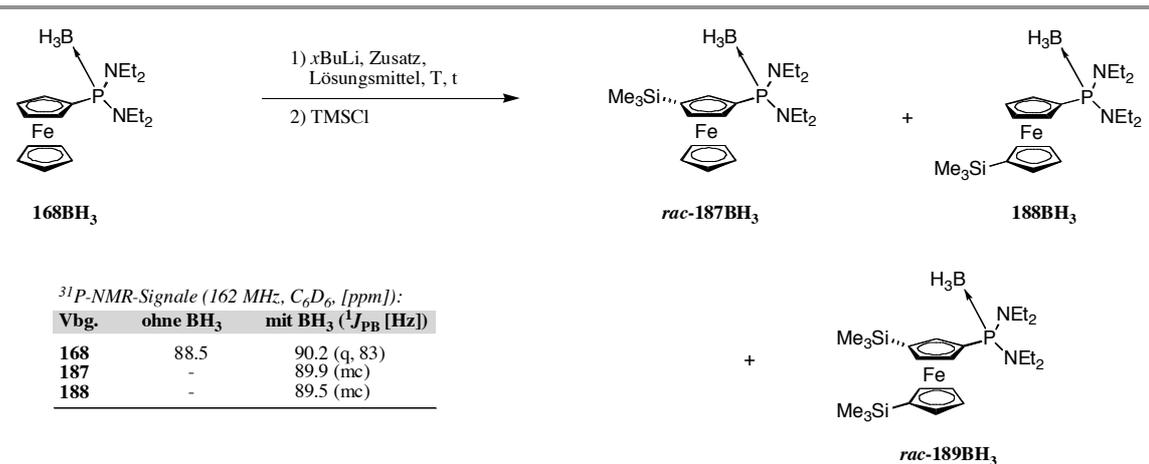


Abbildung 5.9. Seitenansichten der Kristallstruktur von **170BH₃** (ORTEP-Darstellung). Die andere, in den Kristallen vorgefundene Konformation mit N1 in der Cp-Ebene wurde aufgrund der Kongruenz beider nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

In Übereinstimmung mit den in Lösung bestimmten Strukturen befindet sich das Boran des Ferrocenylphosphins **170BH₃** auf einer Seite unterhalb des substituierten Cp-Ringes (hier auf der Seite des *pro-R*-Wasserstoffs, s. **Abbildung 5.9**). Diese Konformation ermöglicht die grösst mögliche Distanz zwischen der Ethylendiamin-Brücke und dem räumlich stark ausgedehnten Ferrocen. Bei Betrachtung der Seitenansicht von **170BH₃** (s. **Abbildung 5.9**, rechts) ist zu erkennen, dass der α -Brückenkohlenstoff zu N1 (C_{N1}) sich ausserhalb der Ebene aufgespannt durch N1-P1-N2-C_{N2} befindet. Bemerkenswert ist im Weiteren, dass der Stickstoff N2 nahezu in der Ebene des oberen Cyclopentadienylringes liegt. Aufgrund der Ausdehnung des Diamins und der geringen Grösse des BH₃-Restes kann von einer ähnlichen Struktur im ungeschützten Phosphin ausgegangen werden.

Lithiiierungsversuche mit dem borangeschützten Bis-(*N*-diethylamino)phosphin-Derivat **168BH₃**:

Verbindung **168BH₃** besitzt im Gegensatz zu **170** zwei nicht miteinander verbundene Diethylaminoseitenketten. Wiederum wurde das ungeschützte **168** sowie die Borangeschützte Verbindung **168BH₃** unter Lithiiierungsbedingungen getestet. Dazu wurde erst die ungeschützte Verbindung **168** mit *n*-, *s*- sowie mit *t*BuLi versetzt und nach anschliessender Reaktion mit Trimethylsilylchlorid analysiert. In allen drei Fällen wurde hauptsächlich unverändertes Startmaterial wiedergefunden. Wurde das Alkaloid (-)-Sparteïn als Gemisch mit *n*- oder *s*BuLi zugegeben, so traten neue, bislang unbekannte ³¹P-NMR-Signale bei 116.3 und 115.1 ppm (in *d*₆-Benzol) auf. Es konnten jedoch keine Anhaltspunkte auf den Austausch der Amine durch Alkylreste gefunden werden, wie man aus den Versuchen mit **170** erwarten konnte. Von weiteren Experimenten mit der ungeschützten Spezies **170** wurde aufgrund der geringen Produktmengen abgesehen. Die Metallierungen mit Borangeschütztem **168BH₃** sind in **Tabelle 5.5** aufgeführt.

Tabelle 5.5: Lithiierungen von **168BH₃** anschliessender Silylierung mit TMSCl²


Etg.	LM	<i>s</i> BuLi (eq.)	T [°C]	t [min]	<i>rac</i> - 187BH₃	188BH₃	<i>rac</i> - 189BH₃	168BH₃
1	DEE	<i>s</i> (0.96)	0	120	§	-	-	§
2	DEE	<i>t</i> (0.96)	- 25	180	< 20% neue, unbekannte Verbindungen [§]			
3	THF	<i>s</i> (0.96)	- 25	120	24%	-	4%	72%
4*	THF	<i>t</i> (1.0)	- 78	60	53%	17%	15%	15%
5*	THF	<i>t</i> (1.5)	- 78	60	42% (19% ^{*)}	9%	49% (28% ^{*)}	-

²⁾ Quantifizierung anhand der Intensitäten in ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren.

^{*)} Einträge 4 und 5: 1.0 eq. KO^tBu eingesetzt.

^{§)} Hauptsächlich wurden Edukt (> 50%), wenig *rac*-**187BH₃** sowie neue, unbekannte Verbindungen erhalten. Vermutlich handelte es sich dabei mit einem ³¹P-Signal bei 92.5 ppm (mc, in *d*₆-Benzol) um das 1,2-substituierte Produkt, sowie um Verbindungen, welche beim Angriff auf eine der CH₂-Gruppen (α zu den Stickstoffatomen) entstanden sind.

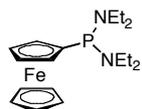
^{§)} Bei diesen Verbindungen handelte es sich in Analogie zu [§] wahrscheinlich um die genannten Produkte.

^{*)} Isoliertes Produkt.

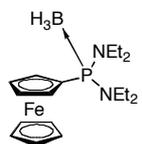
Im Vergleich zum Boran-freien **168** wurden nach den Lithiierungs- / Silylierungsreaktionen der geschützten Ausgangsverbindung **168BH₃** bei moderater Selektivität grössere Mengen an Produkten erhalten. Die höchsten Umsätze beobachtete man in Tetrahydrofuran. Bei Verwendung von 0.96 Äquivalenten *s*BuLi nach 2 Stunden bei - 25 °C wurden 24% des *meta*-silylierten *rac*-**187BH₃**, sowie 4% des 1,1',3-trisubstituierten Produktes *rac*-**189BH₃** erhalten (Eintrag 3) – ein bemerkenswertes Ergebnis, zumal keine Hinweise auf die Metallierung in β-Position des Ferrocens hindeuteten. Die *Schlosser-Lochmann-Methode* lieferte ein Gemisch von *rac*-**187BH₃**,

188BH₃ und *rac*-**189BH₃**. Durch Variation der eingesetzten Menge an Lithiumorganyl wurde versucht, die Entstehung der di- und trisubstituierten Nebenprodukte (**188BH₃** bzw. **189BH₃**) zu reduzieren (Einträge 4 und 5). Es zeigte sich jedoch, dass das Auftreten vom 1,1',3-Produkt *rac*-**189BH₃** nie ganz unterbunden werden konnte und mit dem Nachweis von 1'-silyliertem Produkt **188BH₃** einherging.

Schlussfolgerungen aus den Lithierungsversuchen mit **168** und mit **168BH₃**:



> Die Anwendung von *n*-, *s*- und *t*BuLi auf **168** (*n*- und *s*BuLi auch mit (-)-Spartein) ergibt nur geringen Umsatz.



> In THF mit *s*BuLi oder *t*BuLi / KO*t*Bu wird die Lithierung von **168BH₃** in die *meta*- und in die heteroannulare Position dirigiert.

NMR-Strukturaufklärung von *rac*-**187BH₃**:

Die Strukturbestimmung fand mithilfe von 2D-NMR-Untersuchungen (inklusive NOE-Differenzspektroskopie) statt. Die erhaltenen homo- (dicke Pfeile) bzw. heteroannularen (dünne Pfeile) Wechselwirkungen sind in **Abbildung 5.10** dargestellt.

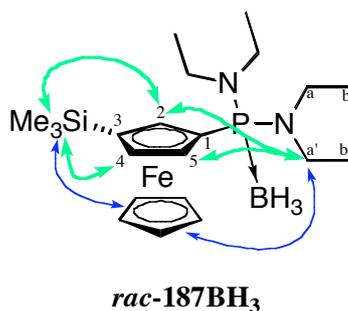


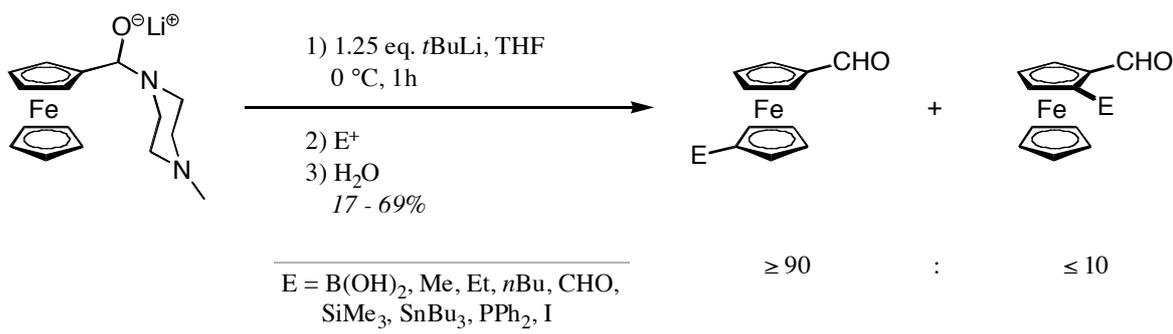
Abbildung 5.10. NOE-Wechselwirkungen in *rac*-**187BH₃**. Dicke Pfeile = homoannulare bzw. dünne Pfeile = heteroannulare Interaktionen. Die hier eingezeichneten Interaktionen zu a' gelten auch für die anderen Ethylamin-Einheiten.

Die **Abbildung 5.10** zeigt die Lücke in Position 2 zwischen dem Phosphor-Seitenarm und der Trimethylsilyl-Gruppe, welche auf das 1,3-Substitutionsmuster hinwies. Als weiteres

zeigten sich NMR-Kreuzsignale zwischen dem Me₃Si-Rest bei 0.20 ppm und dem in Position 4 befindlichen Cp-Ringproton um 4.12 ppm. Auch die nachbarschaftlichen Beziehungen der Wasserstoffatome 2 und 5 sowie des unteren Cyclopentadienylringes zu den Amin-Seitenarmen tauchten als Signale auf, im Einklang mit einer ungehinderten Rotation um die C-P-Bindung.

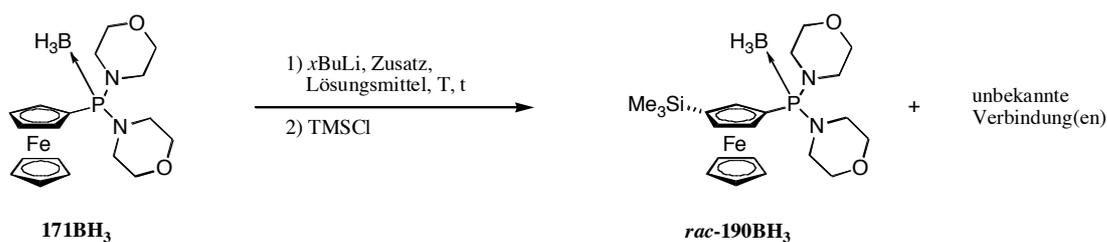
Lithiierungsversuche mit dem borangeschützten Bis(morpholino)phosphin-Derivat **171BH₃**:

Substitution der beiden Diethylamin-Einheiten in **170** durch Morpholin führte zu Verbindung **171BH₃**. In Anlehnung an die durch *Balavoine et al.*^{55, 56a, 56b} mit *in situ* generierten Aminalen erhaltenen Resultate, wurde versucht anhand der zusätzlichen Koordinationsmöglichkeiten am Sauerstoff die Lithiierung im unsubstituierten, unteren Cp-Ring zu induzieren (s. **Schema 5.16**).



Schema 5.16. Lithiierung von Aminalen nach *Balavoine et al.*⁵⁵.

Auch hier wurden zur Lösung von Boran-freier Verbindung **171** in Diethylether *n*- oder *s*BuLi (beide mit (-)-Sparteïn) bzw. *t*BuLi zugetropft. Nach der Silylierung mit TMSCl wies man maximal 18% neue, unbekannte Produkte nach. Auf der anderen Seite brachten die NMR-Untersuchungen nach den Lithiierungs- / Silylierungsreaktionen der Borangeschützten Moleküle **171BH₃** überraschende Ergebnisse (s. **Tabelle 5.6**).

Tabelle 5.6: Lithierungen von **171BH₃** und anschliessender Reaktion mit **TMSCl**^Ω

³¹P-NMR-Signale (162 MHz, C₆D₆, [ppm]):

Vbg.	ohne BH ₃	mit BH ₃ (¹ J _{PB} [Hz])
171	88.5	90.2 (q, 77)
190	-	90.0 (mc)

Etg.	LM [§]	xBuLi (eq.)	T [°C]	t [min]	rac-190BH ₃	171BH ₃
1	THF	t (1.0)	- 25	120	< 10% neue, unbekannte Verbindungen	
2*	THF	t (1.0)	- 78	60	70% (44%^{*)}	21% [#]

^Ω) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren.

[§]) **171BH₃** war in Diethylether unlöslich.

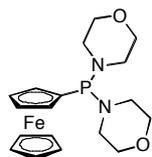
^{*}) 1.0 eq. KO^tBu eingesetzt.

^{*)} Isoliertes Produkt.

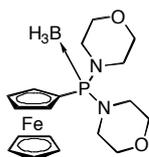
[#]) Restliche Prozente waren neue, unbekannte Verbindungen.

In Diethylether als Lösungsmittel konnte aufgrund der Schwerlöslichkeit von **171BH₃** kein Umsatz verzeichnet werden. Tetrahydrofuran erwies sich dagegen als besser geeignet. Nach nur zwei Stunden bei - 25 °C wurden mit *t*BuLi weniger als 10 Prozent neue, unbekannte Verbindungen erhalten. Bemerkenswert war hingegen die Produktzusammensetzung nach der Deprotonierung mit *t*BuLi / KO^tBu und anschliessender Silylierung: 70% *meta*-substituierte Verbindung **rac-190BH₃** sowie 21% Edukt. Es wurden 9% weitere Produkte gefunden, welche den mono- bzw. disilylierten Produkten entsprechen könnten.

Schlussfolgerungen aus den Lithierungsversuchen mit **171** und mit **171BH₃**:



> Die Verwendung von *n*- oder *s*BuLi mit (-)-Spartein sowie von *t*BuLi und in Diethylether ergibt, ausgehend von ungeschütztem **171**, mit geringer Ausbeute und Selektivität neue, unbekannte Produkte.



> Mit **171BH₃** und *t*BuLi / KO*t*Bu in THF wird neben Edukt hauptsächlich das *meta*-silylierte Produkt nachgewiesen.

NMR-Strukturaufklärung von **rac-190BH₃**:

In Analogie zu den in **187BH₃** vorgefundenen NOE-Wechselwirkungen konnte in **189BH₃** die Position der eingeführten Seitenkette bestimmt werden (s. **Abbildung 5.11**).

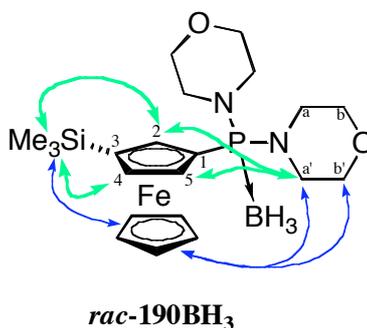


Abbildung 5.11. NOE-Wechselwirkungen in **rac-190BH₃**. Dicke Pfeile = homoannulare bzw. dünne Pfeile = heteroannulare Interaktionen. Die hier eingezeichneten Interaktionen zu a' und b' gelten auch für a und b sowie für die andere Morpholin-Einheit.

Die direkte Nachbarschaft der Protonen in 4- und in 5-Position wurde neben der NOE-Untersuchung auch in den COSY-Spektren als Kreuzsignal bestätigt. Weitere Hinweise auf die 1,3-Ferrocenstruktur ergaben sich anhand von Proton 2 (4.38-4.35 ppm), welches in den COSY-Spektren isoliert erschien, und durch das Auftreten des Singulett bei 4.26 ppm (5H, unveränderter Cp-Ring). Ausserdem konnte die Rotation um die C-P-Bindung mittels NOE zwischen a/a' bzw. b/b' und den *ortho*-Wasserstoffatomen (2 und 5) sowie zum unsubstituierten Cp-Ring festgehalten werden.

Lithiierungsversuche mit weiteren, von chiralen Diaminen abgeleiteten Ferrocenylphosphinen:

Nachdem mit achiralen Ferrocenylphosphinen gezeigt werden konnte, dass die Lithiierung in *ortho*- bzw. *meta*-Position induziert werden kann, sollten Versuche mit chiralen Edukten folgen. Die Ferrocenprotonen sind in diesen Verbindungen nicht mehr enantiotop – wie in den achiralen Substanzen – sondern diastereotop. Deshalb sollten sie auch unterschiedlich schnell mit den jeweiligen Lithiumorganyleen reagieren. Zur Veranschaulichung wurde eine Modellverbindung mit zwei grossen Seitenarmen an den Stickstoffen gewählt (s. **Abbildung 5.12**).

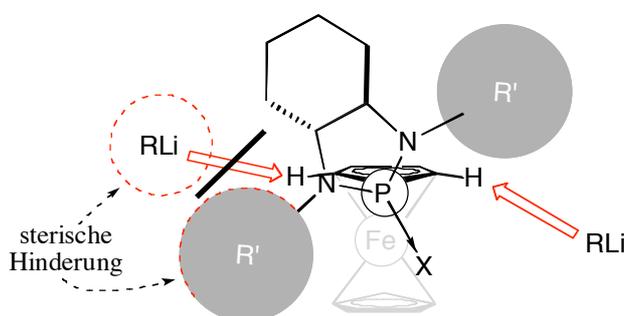


Abbildung 5.12. Skizze zur asymmetrischen *ortho*-Lithiierung. X kann sowohl ein Elektronenpaar oder BH_3 sein.

So kann man sich vorstellen, dass der Cyclohexanring aufgrund seiner Chiralitätszentren nicht nur zur Ausrichtung der grossen Seitenketten R' führt, sondern auch die Rotation um die C-P-Bindung einschränkt. Daraus würde eine sterische Abschirmung eines der beiden *ortho*-Protonen (hier das *pro-R*) resultieren, welche nach Umsetzen mit TMSCl das in *pro-S*-silylierte Produkt bevorzugt hervorbringen müsste.

In ersten Experimenten wurde von denen im Vergleich zu **170** ähnlichen Verbindungen **172** und **173** ausgegangen (s. **Abbildung 5.13**).

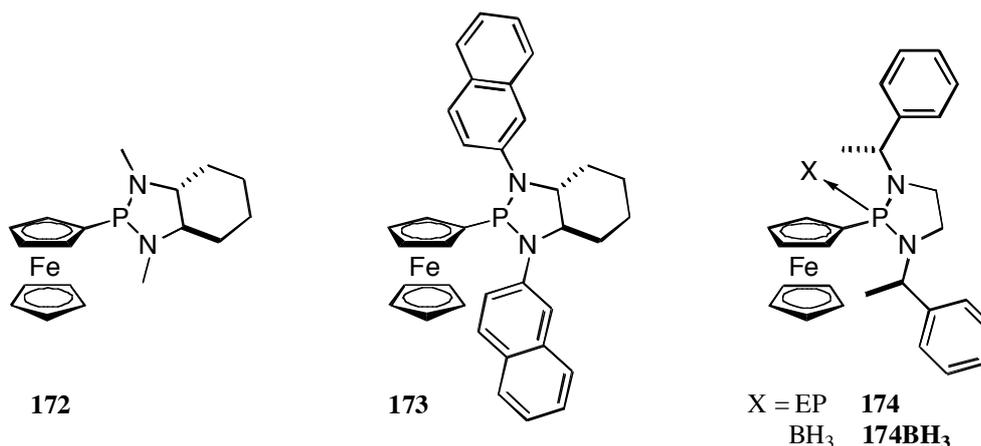


Abbildung 5.13. Weitere getestete Ferrocenylphosphine **172**, **173** und **174**.

Die Lithiierungs- / Silylierungs-Reaktion von **172** unter Verwendung von *t*BuLi in DEE ergab nach Deprotonierung über Nacht bei - 25 °C weniger als 10% neue Produkte. Auch mit zusätzlichem Kalium-*tert*-butylat in THF wurden die Umsätze nicht wesentlich erhöht. Es wurden lediglich geringe Mengen eines Produktgemisches mit sieben TMS-Signalen im Bereich von 0.26 bis 0.14 ppm festgestellt. Aufgrund der schwierigen Trennung der Produkte wurden weitere Versuche eingestellt.

Auch die Experimente mit den Verbindungen **173** und **174**, sowie dessen Boran-Addukt **174BH₃** führten zu keinem Umsatz. Unverändertes Edukt konnte quantitativ zurück gewonnen werden.

Schlussfolgerungen aus den Lithiierungsversuchen mit **172**, **173** und mit **174** sowie **174BH₃**:

- > Grosse Diamin-Seitenketten bewirken eine drastische Verlangsamung bzw. eine Verhinderung der Metallierung am Ferrocen.
- > Mit einfachen, chiralen Aminen bzw. Diaminen am Phosphoratom konnten keine Lithiierungen am Ferrocen festgestellt werden.

Lithiierungsversuche mit dem von *N,N',N'*-Trimethylethylendiamin abgeleiteten Derivat **175**:

Die in der Literatur bekannten, substituierten Ferrocenmoleküle, welche erfolgreich *ortho*-lithiiert werden können, lassen sich nach der funktionellen Gruppe ihrer Auxiliare unterteilen. Dabei zeigt sich, dass viele dieser Auxiliare mehr als ein Heteroatom enthalten. Einige wichtige Beispiele sind in **Abbildung 5.14** dargestellt, darunter die durch *Ganter*¹⁹ und *Weissensteiner et al.*²² synthetisierten Amine **191** bzw. **192**, das Hydrazon **120** aus der Arbeitsgruppe von *Enders*⁵⁷ sowie das *Kagan*'sche Acetal **115**¹⁰.

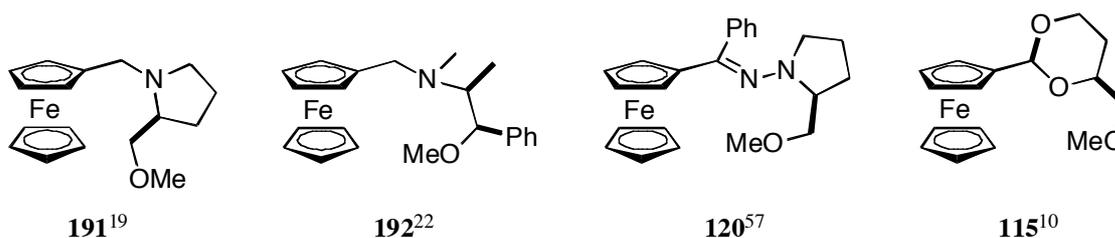
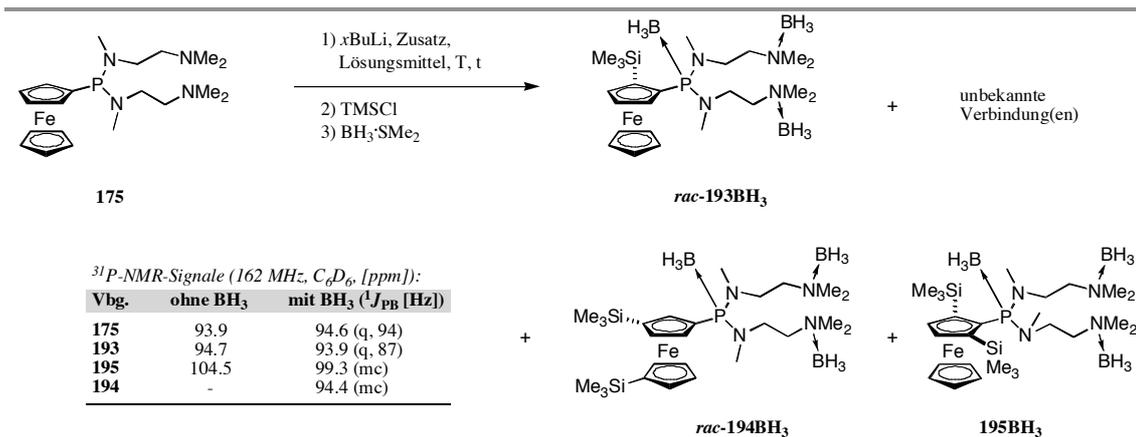


Abbildung 5.14. Bekannte Verbindungen mit zusätzlichen Koordinationsstellen.

Neben einer Koordinationsstelle nahe am Ferrocen, weisen diese Moleküle an anderer Stelle eine Methoxyseitenkette auf. Durch die Koordination des Lithiumorganyls wird die Ferrocen-Deprotonierung begünstigt und gleichzeitig stereoselektiv gesteuert. Anschliessend wird das lithiierte Intermediat mittels *N,O*- bzw. *O,O*-Chelatisierung (bei Acetal **115**) stabilisiert.

Basierend auf diesen erfolgreichen, asymmetrischen Ferrocen-Lithiierungen sollten Metallierungen an Ferrocenylphosphinen mit zusätzlichen Koordinationsstellen versucht werden. Dabei wurde wiederum erst ein achirales Amin eingesetzt und später die Untersuchungen mit chiralen Diamin-Varianten durchgeführt.

Verbindung **175**, ein von *N,N',N'*-Trimethylethylendiamin abgeleitetes Ferrocenylphosphin, wurde unter verschiedenen Bedingungen mit *n*-, *s*- und mit *t*BuLi versetzt (s. **Tabelle 5.7**).

Tabelle 5.7: Lithiierungsversuche von **175** und anschliessender Derivatisierung mit TMSCl^{Ω}


Etg.	LM	$x\text{BuLi}$ (eq.)	T [°C]	t [min]	<i>rac</i> - 193BH₃	195BH₃	<i>rac</i> - 194BH₃	unbek. Vbg.	175BH₃
1	DEE	<i>n</i> (1.0)	- 25	120	44%	-	-	-	56%
2	DEE	<i>s</i> (1.0)	- 25	120	83%	-	-	-	17%
3[§]	DEE	<i>s</i> (1.2)	- 25	120	ca. 77% [#] (33% [⊖])	ca. 20%[#] (15% [⊖])	-	ca. 3% [#]	-
4	DEE	<i>t</i> (1.1)	- 25	120	ca. 80% [#]	ca. 10% [#]	-	ca. 10% [#]	-
5^f	THF	<i>t</i> (2.0)	- 78	60	-	-	ca. 50%[#] (13% [⊖])	ca. 50% [#]	-

^Ω) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren vorgenommen.

[§]) 1.6 mmol Ansatz; Mischfraktion erhalten, die aus weiteren 27% *rac*-**193BH₃** und 3% **195BH₃** bestand.

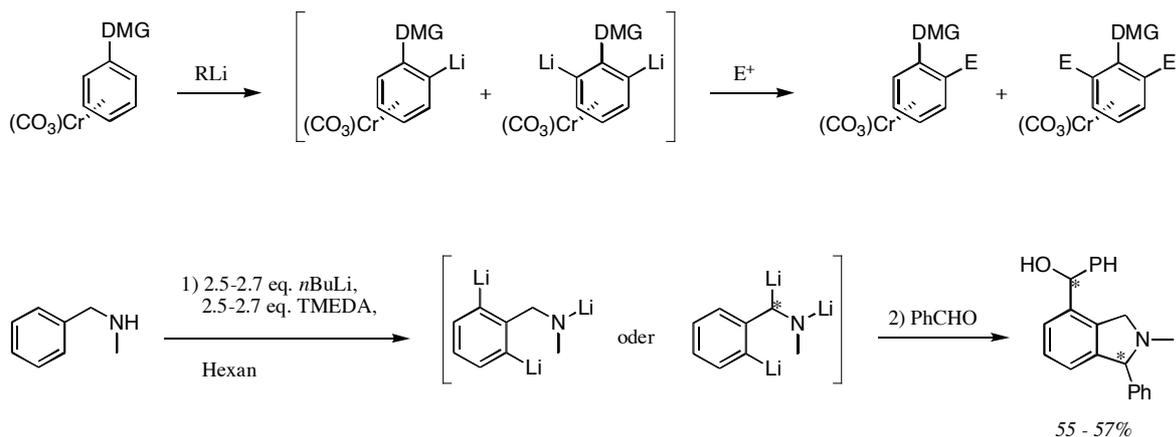
[#]) Exakte Bestimmung wurde durch Ueberlagerung mehrerer Signale erschwert.

[⊖]) Isoliertes Produkt.

^f) 2.0 eq. $\text{KO}t\text{Bu}$ zugesetzt.

Es zeigte sich, dass das Zutropfen von *s*BuLi mit 83% β -Produkt *rac*-**193BH₃**, vergleichsweise den besten Umsatz und die beste Selektivität bzgl. der *ortho*-Metallierung ergab. Mit dem unverzweigten Lithiumorganyl *n*BuLi wurde mehr als die Hälfte des Eduktes **175** wiedergefunden. Mit *t*BuLi wurden unbekannte Nebenprodukte erhalten (Einträge 1, 2 und 4). Aus einem grösseren Ansatz (mit 1.6 mmol **175** und 1.2 eq. *s*BuLi) konnte die *ortho*-disilylierte Verbindung *rac*-**195BH₃** isoliert werden (Eintrag 3), deren Struktur durch die ^1H -NMR-Signale im Ferrocenbereich, einem Multipllett bei 4.44 bis

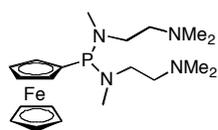
4.38 ppm (2H) und nur einem Singulett bei 4.34 ppm (5H) belegt wurde. Eine interessante Beobachtung, zumal die einfache Deprotonierung die Elektronendichte am substituierten Cp-Ring schon erhöht, und sich so auf die zweite ungünstig auswirken sollte. Vergleichbare Ergebnisse zur Dilithiierung von (mono-)substituierten Ferrocenen waren bisher nicht bekannt. Allerdings sind Beispiele für monosubstituierte Arentricarbonyl-Chromium(0)-Komplexe^{58, 59, 54, 60} und für Benzol^{61, 62a, 62b} beschrieben (s. **Schema 5.17**).



Schema 5.17. Bekannte Dilithierungen von monosubstituierten Arentricarbonyl-Chromium(0)-Komplexen und von Benzol. Oben: DMG = directed metalation group⁶³ wie OMOM^{60, 4}, OCH_3 ⁵⁴ oder SPh⁵⁹; unten: nach Hauser *et al.*⁶¹; R = Alkyl, E = Elektrophil.

Des Weiteren wurden erneut unter Verwendung von $t\text{BuLi}$ / $\text{KO}t\text{Bu}$ in Tetrahydrofuran die in 3- und in 1'-Position permutierte Verbindung **rac-194BH₃**, neben vielen weiteren Produkten, erhalten; nach chromatographischer Reinigung konnte diese mit 13%iger Ausbeute erhalten und unter anderem mittels NOE-Untersuchungen die NMR-Signale den Positionen zugeordnet werden (Eintrag 5). Sie wurde in den anderen Reaktionsgemischen nicht beobachtet (s. **Tabelle 5.7**).

Schlussfolgerungen aus den Lithierungsversuchen mit **175**:



> Bei Verwendung von $s\text{BuLi}$ wird neben Edukt nur das *ortho*-substituierte Produkt beobachtet.

> Ein Ueberschuss an s - bzw. $t\text{BuLi}$ führt nach Silylierung zur zweifach *ortho*-substituierten Verbindung.

> $t\text{BuLi}$ / $\text{KO}t\text{Bu}$ ergeben in THF nach Reaktion mit TMSCl die 1',3-disilylierte Verbindung neben vielen unbekanntem Nebenprodukten.

> Der Vergleich zwischen **175** und **170** zeigt die Beschleunigung der *ortho*-Lithiierung aufgrund der zusätzlichen Koordinationsstellen auf.

NMR-Strukturaufklärung von **rac-194BH₃**:

Das Substitutionsmuster der Verbindung **rac-194BH₃** wurde wie erwähnt mittels NOE-Messungen bestätigt. Dabei ergaben die NOE-Daten wiederum eine Vorzugskonformation, in welcher die TMS-Gruppe des unteren, monosubstituierten Cp-Ringes auf der konvexen Seite zwischen der TMS- und den Phosphor-Seitenketten des oberen Ringes zu liegen kommt (s. **Abbildung 5.15**).

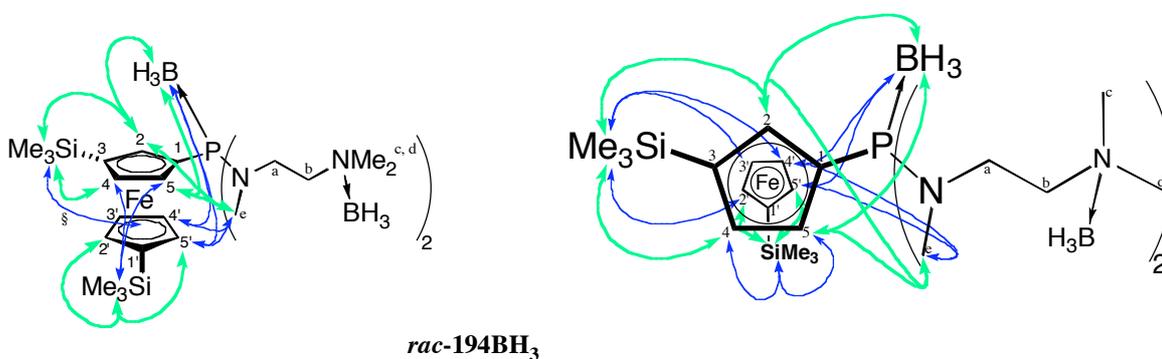


Abbildung 5.15. NOE-Wechselwirkungen in **rac-194BH₃**. Links: Seitenansicht; rechts: Aufsicht. Dicke Pfeile = homoannulare bzw. dünne Pfeile = heteroannulare Wechselwirkungen. Die eingezeichneten Interaktionen zu CH₃-N (e) gelten auch für die CH₂-N-Gruppen (a und b (ohne 5')).

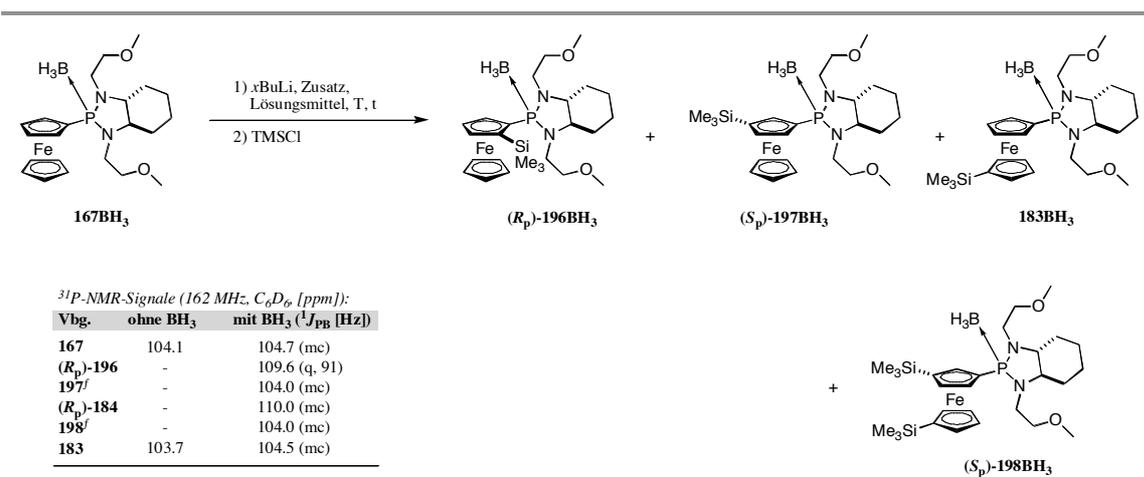
Alle in **Abbildung 5.15** eingezeichneten NOE-Wechselwirkungen bestätigen die verbliebene Beweglichkeit des unteren, monosubstituierten Cyclopentadienylringes (TMS(oben) mit 2', 3' und 4') sowie eine Rotation des Phosphor-Restes um die C-P-Bindung (BH₃ und e mit 4' bzw. 5').

Lithiierungsversuche mit (3*aR*,7*aR*)-Octahydro-1,3-bis(2-methoxyethyl)-2-ferrocenyl-1*H*-benzo[*d*][1,3,2]diazaphosphol-Boran (**167BH₃**):

Die ersten Experimente mit zusätzlichen Aminogruppen führten – verglichen mit **170** – zur schnelleren und selektiveren *ortho*-Metallierung des Ferrocens. In einem weiteren Schritt sollten nun chirale Ferrocenylphosphine untersucht werden und der Fokus nicht nur auf die Substitution in 2- und in 5-Position gerichtet werden, sondern auch auf die bevorzugte Deprotonierung einer der *ortho*-Protonen.

Die Zugabe von Lithium-Basen zur ungeschützten, chiralen Ausgangsverbindung **167** führte zur Ringöffnung, wobei das Ausmass der Ringöffnung der Lithiumorganyl-Nukleophilie entsprach. Zusätzlich traten in den ^1H -NMR-Spektren der Versuche mit *s*- und *t*BuLi im Bereich der Ferrocenylsilane kleine Signale auf, welche auf die Substitution am Ferrocen schliessen liessen. Die Resultate mit **167BH₃** sind in **Tabelle 5.8** zusammengestellt (Strukturbestimmung der Produkte s. unten).

Tabelle 5.8: Lithierungen von **167BH₃** und anschliessender Reaktion mit TMSCl^Ω



Etg.	LM	xBuLi (eq.)	T [°C]	t [min]	(R _p)-196BH ₃	197BH ₃	183BH ₃	198BH ₃	167BH ₃
1	DEE	n (1.0)	0	180	24%	-	-	-	76%
2*	DEE	n (1.1)	-25/0	45/75	18%	5%	4%	-	73%
3[#]	DEE	n (4.0)	0	120	81%	-	-	-	19%
4	DEE	n (4.0)	0	180	93%	-	-	-	7%
5	DEE	s (1.0)	0	120	>99% ⁺	-	-	-	-
6	DEE	s (4.0)	- 30	90	>99% (81% [≠])	-	-	-	-
7	THF	s (1.0)	- 30	120	-	26% [§]	4%	7% [§]	63%
8*	THF	t (2.0)	- 78	100	-	¶	¶	-	-

NMR-Versuch mit lithiiertem **167BH₃**:

9^f	DEE	s (1.1)	- 30	120	57%	-	-	-	43%
----------------------	-----	---------	------	-----	-----	---	---	---	-----

^Ω) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren.

^{f)} Gilt für beide Diastereomere.

^{*)} Eintrag 2: 1.1 eq. TMEDA eingesetzt; Eintrag 8: 0.13 eq. KO^tBu eingesetzt.

^{#)} Nach einer Stunde 1.0 ml abs. Pentan zugegeben.

⁺⁾ Diastereoselektivität (> 99%) wurde nach Abspaltung des chiralen Auxiliars über den Enantiomerenüberschuss bestimmt (s. unten).

^{o)} Lösung rührte nicht richtig; restliche 14% waren eine neue, unbekannte Verbindung mit ³¹P-NMR-Signal bei 124.9 ppm.

^{z)} Isoliertes Produkt.

^{§)} Das Verhältnis von (*R*_p)- zu (*S*_p)-**198BH₃** und auch dasjenige von (*R*_p)- zu (*S*_p)-**197BH₃** war ca. 3:4.

^{¶)} (*R*_p)- und (*S*_p)-**197BH₃** und **183BH₃** traten im Verhältnis von ca. 3:1:1 auf; der Rest bestand aus (*R*_p)- und (*S*_p)-**198BH₃** (im Verhältnis von ca. 4:3); wegen Signalüberlagerungen konnte das Verhältnis mono- zu disilylierten Produkten nicht bestimmt werden.

^{‡)} Bei - 30 °C im HV eingeengt, dreimal mit je 3 ml vorgekühltem abs. Pentan gereinigt und im HV getrocknet. Anschliessend bei - 30 °C mit 0.7 ml in abs. *d*₈-Toluol gelöst, während ca. 4 h zwischen - 98 und - 32 °C NMR-Messungen durchgeführt. Danach mit 1.6 eq. TMSCl zugegeben und ü.N. auf RT erwärmt.

Nach Zugabe von einem Äquivalent *n*BuLi zu einer Lösung von **167BH₃** in Diethylether und nach drei Stunden Reaktionszeit bei 0 °C traten nach Silylierung mit TMSCl Signale einer neuen Verbindung im ¹H-NMR-Spektrum auf. Es handelte sich dabei um die *ortho*-silylierte Verbindung (*R*_p)-**196BH₃**, welche durch das Signal der TMS-Gruppe bei 0.37 ppm, den beiden Singulets der Methoxyseitenketten bei 3.01 und 3.16 ppm sowie durch das Signal des intakten, unteren Cp-Ringes bei 4.18 ppm gekennzeichnet war (Bestimmung der Struktur und der Diastereoselektivität von (*R*_p)-**196BH₃** siehe unten). Diese Verbindung (*R*_p)-**196BH₃** entstand jedoch nur zu 24%. Erst bei Verwendung eines dreifachen Ueberschusses an *n*BuLi konnte unter sonst gleich bleibenden Reaktionsbedingungen ein Umsatz von 93% erzielt werden (Einträge 1 und 3). Während der Deprotonierung beobachtete man ein Ausfallen der lithiierten Intermediate aus dem Reaktionsgemisch. Durch Zugabe von Pentan und der daraus resultierenden, verminderten Löslichkeit der polaren, lithiierten Spezies erhoffte man sich eine Beschleunigung der Deprotonierung. Es wurde jedoch der gegenteilige Effekt beobachtet (Eintrag 4). Eine andere Möglichkeit, die Deprotonierung zu beschleunigen, bestand darin, ein deaggregierendes Additiv wie TMEDA dem Gemisch zuzusetzen. Dies führte nach Deprotonierung / Silylierung neben 18% erwünschtem Produkt (*R*_p)-**196BH₃**, zu 5% 1,3-((*S*_p)- und (*R*_p)-**197BH₃**) sowie 4% 1,1'-Ferrocenylphosphin (**183BH₃**, Eintrag 2). Anhand der Verhältnisse lässt sich die Konkurrenzsituation zwischen den Seitenarmen von **167BH₃** und TMEDA bzgl. der Metall-Chelatisierung erkennen. So wurden durch den fehlenden, sogenannten *Complex-Induced Proximity Effect*⁶³, hervorgerufen durch die Methoxy-Sauerstoffatome, nicht eines der *ortho*-Protonen angegriffen, sondern die am wenigsten sterisch gehinderten Protonen am C3 und am C1' durch *n*BuLi-TMEDA deprotoniert (s. **Abbildung 5.16**).

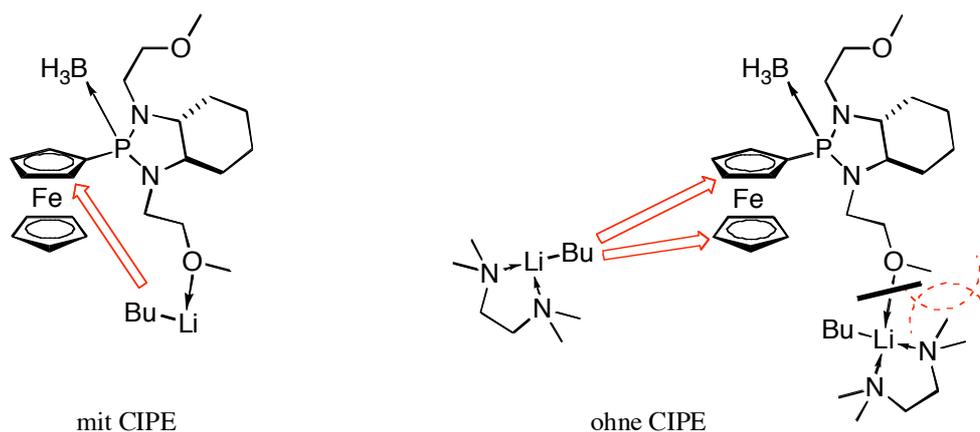
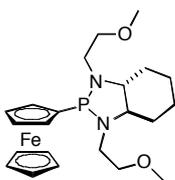


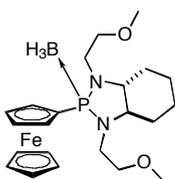
Abbildung 5.16. Konsequenz des Complex-Induced Proximity Effects (CIPE⁶³) in **167BH₃**.

Wurde anstelle von *n*BuLi das reaktivere *s*BuLi verwendet, konnte ausschliesslich die β -silylierte Verbindung (**R_p**)-**196BH₃** detektiert werden. Dies gelang auch unter Verwendung von einem Äquivalent Alkylolithium (Einträge 5 und 6). Wie aus anderen, hier nicht tabellierten Experimenten zu sehen war, führten hingegen lange Reaktionszeiten von mehr als 2.5 Stunden, die Aenderung der Lösungsmiteileigenschaften (hin zu apolareren Mischungen), sowie zu konzentrierte Lösungen (> 0.10M) zu Nebenreaktionen (Auftreten einer neuen, unbekanntes Verbindung mit ³¹P-NMR bei 124.9 ppm). Weitere Versuche mit *t*BuLi in DEE, mit *n*BuLi in einem (1:1)-Gemisch aus *tert*-Butylmethylether (TBME) und Pentan oder mit *s*BuLi in reinem TBME ergaben keine Reaktion mit **167BH₃**. Keine Hinweise auf die *ortho*-Substitution wurden in den Untersuchungen in Tetrahydrofuran mit *s*- und *t*BuLi (letzteres mit KO*t*Bu) gefunden. Allerdings entstanden einige andere Substitutionsprodukte, welche zuvor im Versuch mit TMEDA ein erstes Mal aufgetaucht waren (Einträge 7 und 8). Allgemein wurden keine Signale der 1',2-disilylierten Verbindung (**R_p**)-**184BH₃** gefunden. In Eintrag 9 ist die Produktzusammensetzung nach den NMR-Messungen des lithiierten Intermediates (in *d*₈-Toluol) und nach anschliessender Silylierung zu sehen (s. dazu auch **Kapitel 6**).

Schlussfolgerungen aus den Lithiierungsversuchen mit **167** und **167BH₃**:



> Mit abnehmender Nucleophilie der Lithiumbasen nimmt die Menge an *ortho*-permutiertem Produkt bei Reaktion mit **167** zu, diejenige der ringoffenen Endverbindung hingegen ab.



> Die *Diastereoselektive Funktionalisierung* von **167BH₃** mit *s*BuLi in DEE führt quantitativ zum *ortho*-substituierten Produkt.

> Mit *t*BuLi findet keine Deprotonierung statt.

> Mehrfach-Lithiierung wird in Diethylether (auch bei Zugabe eines Ueberschusses an Lithiumorganyl) nicht festgestellt.

> Mit *s*BuLi in THF wird nach Reaktion mit TMSCl bei moderatem Umsatz hauptsächlich die *meta*- sowie die 1,1'-silylierte Verbindung erhalten.

> Die Verwendung von *t*BuLi / KO*t*Bu in THF ergibt keine in *ortho*-Position silylierte Endverbindung. Dafür wird der Angriff in der *meta*- und in der 1'-Position beobachtet.

NMR-Strukturaufklärung von (*S_p*)- und (*R_p*)-**197BH₃** sowie von **183BH₃**:

Die Strukturen der erhaltenen 1,3-substituierten Verbindungen (*S_p*)- und (*R_p*)-**197BH₃** wurden anhand von NOE-Differenzspektroskopie untersucht. Die vorgefundenen Wechselwirkungen sind in **Abbildung 5.17** dargestellt.

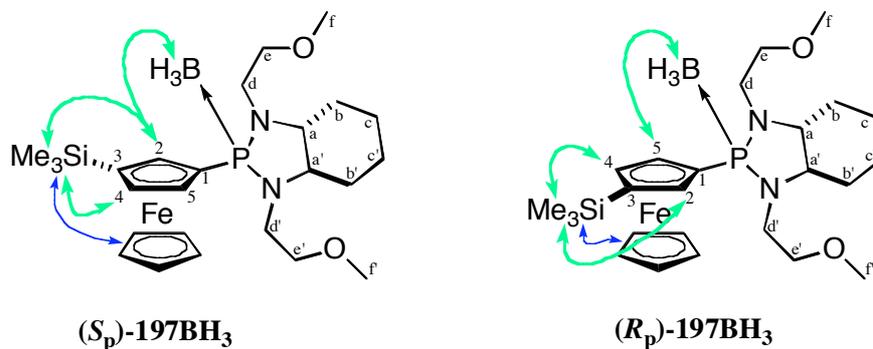


Abbildung 5.17. NOE-Wechselwirkungen in (*S_p*)- und (*R_p*)-**197BH₃**. Dicke Pfeile = homoannulare bzw. dünne Pfeile = heteroannulare Interaktionen.

In beiden Diastereomeren (S_p)- und (R_p)-**197BH₃**, wurden die Interaktionen zwischen den Protonen 2 und 4 mit dem Trimethylsilylrest, sowie zwischen dem Boran und den Cp-Ringprotonen durch Kreuzsignale in den NOE-Spektren nachgewiesen. Weitere räumliche Wechselwirkungen, ausgehend vom chiralen Diamin, konnten nicht zugeordnet werden. Hingegen wurden aus den NOE-Untersuchungen der Verbindung **183BH₃**, weitere Informationen zur Lösungsstruktur gewonnen (s. **Abbildung 5.18**).

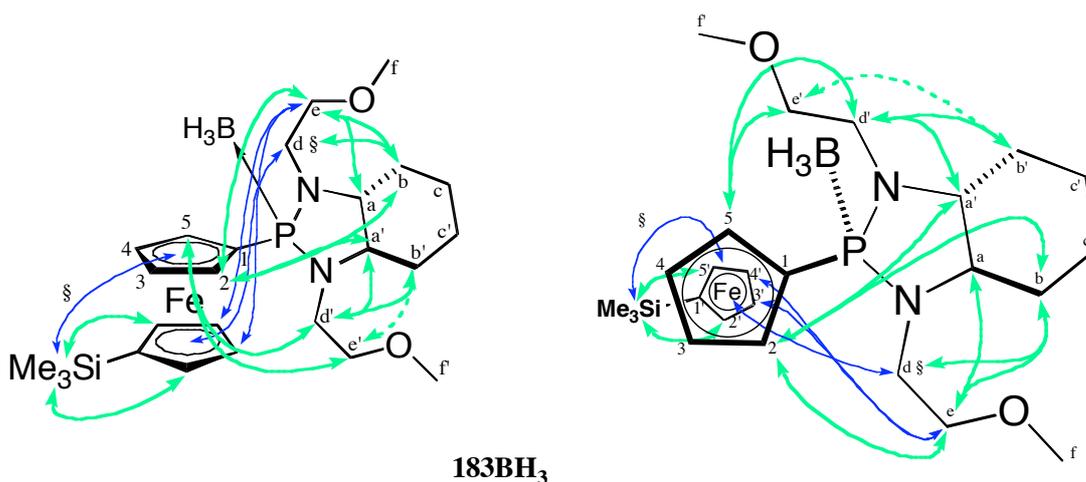


Abbildung 5.18. NOE-Wechselwirkungen in **183BH₃**. Links: Seitenansicht; rechts: Aufsicht mit im Vgl. zu links um 180 ° gedrehter Diamin-Seitenkette. Dicke Pfeile = homoannulare bzw. dünne Pfeile = heteroannulare Interaktionen. Die gestrichelt eingezeichnete Wechselwirkung ist schwach sichtbar. [§] Sowohl TMS als auch CH₂(d) zeigen jeweils zu allen 4 Protonen des oberen Cp-Ringes eine Interaktion.

Dabei wurden NOE-Wechselwirkungen zwischen den Stickstoff-Seitenketten detektiert. Sie belegten die bevorzugte Lage des Phosphins relativ zum Ferrocen. So waren die beiden Seitenarme (d bis f bzw. d' bis f') räumlich zum oberen, substituierten Cyclopentadienyl-Ring benachbart (zu Proton 2 bzw. 5). Zusätzlich wurden zwischen dem Seitenarm (d bis f) und den vier, verbliebenen Cp-Protonen des unteren Ringes heteroannulare NOE-Wechselwirkungen beobachtet; d.h. die TMS-Gruppe konnte sich durch Rotation um die Ferrocenachse zwischen den Protonen 2 und 5 frei bewegen (s. **Abbildung 5.18**, rechts). Dies wurde anhand der Interaktionen der TMS-Gruppe mit dem oberen, Phosphorsubstituierten Cp-Ring bestätigt. Aufschlussreich waren auch die NOE-Kreuzsignale zwischen den axial-ständigen Wasserstoffen (a' und b) und dem *ortho*-Proton 2. Die aus der NOE-Analyse abgeleitete Struktur gleicht der Festkörperstruktur des Eduktes **167BH₃**.

Röntgenstrukturanalyse von **167BH₃**:

In **Abbildung 5.19** ist die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Kristallstruktur von **167BH₃** dargestellt.

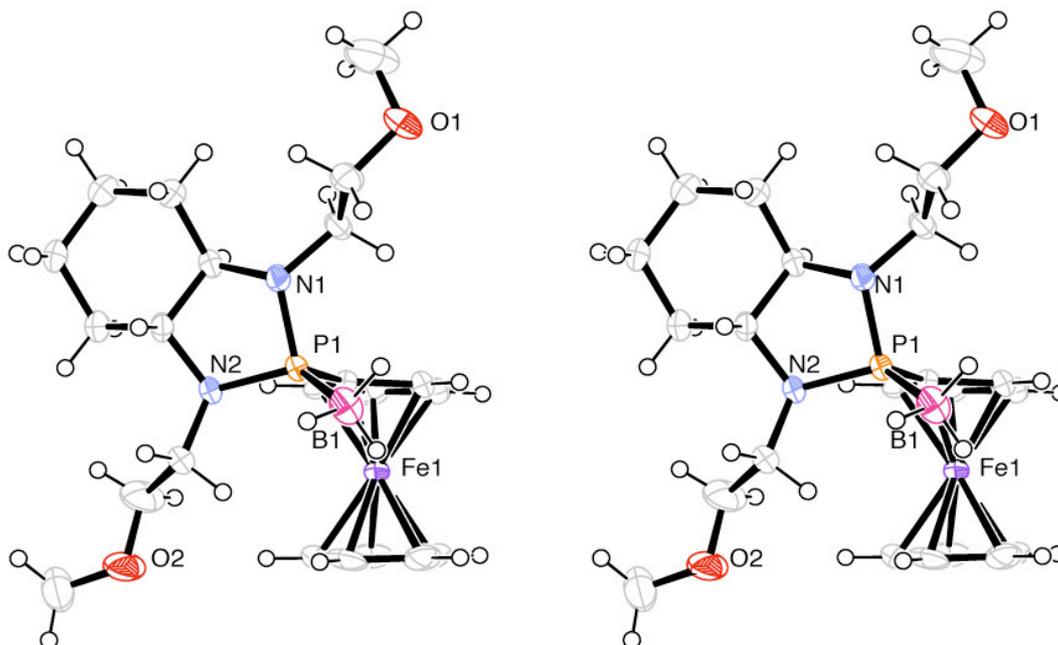


Abbildung 5.19. Stereobilder der Kristallstruktur von **167BH₃** (ORTEP-Darstellung). Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Analog zu **170BH₃** liegt eines der beiden Stickstoffatome (N2) in der Ebene des oberen Cp-Ringes. Der chirale Molekülteil ist schräg vom Ferrocenkörper weggedreht. Mit dieser diagonalen Stellung und der Konformation des Phosphanringes geht eine Verminderung der Wechselwirkungen zwischen den Methoxymethyl-Seitenketten sowie dem axialständigen Proton am Kohlenstoff vicinal zu N2 und den *ortho*-Wasserstoffatomen des Ferrocens einher. Dieser Brückenkopf-Kohlenstoff befindet sich auch ausserhalb der Ebene C_{N1}-N1-P-N2. Auffallend ist ausserdem, dass das *pro-R*-Proton, welches während der *ortho*-Lithiierung abstrahiert wird, sich in dieser Seitenansicht direkt hinter N2 befindet, im Gegensatz zum frei zugänglichen *pro-S*-Wasserstoff. Daraus ergeben sich unterschiedliche Distanzen zwischen den Sauerstoffatomen (O1, O2) und den *ortho*-Protonen (s. dazu die Aufsicht von **167BH₃** in **Abbildung 5.20**). Weitere Strukturdaten wie Winkel und Bindungslängen sind im Vergleich zu **177BH₃** und zu **199BH₃** in **Tabelle 5.10** aufgelistet.

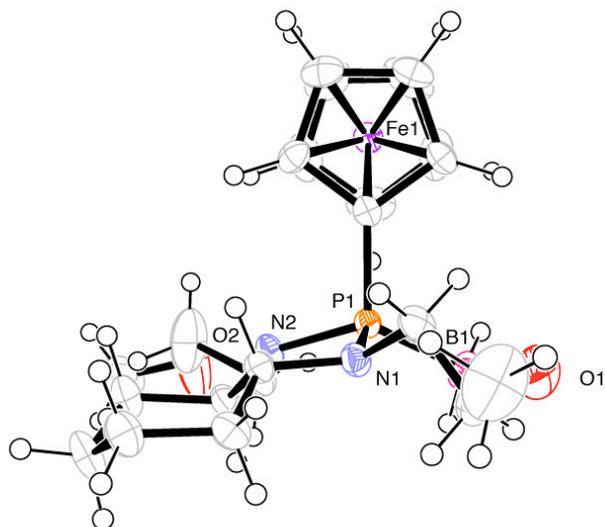
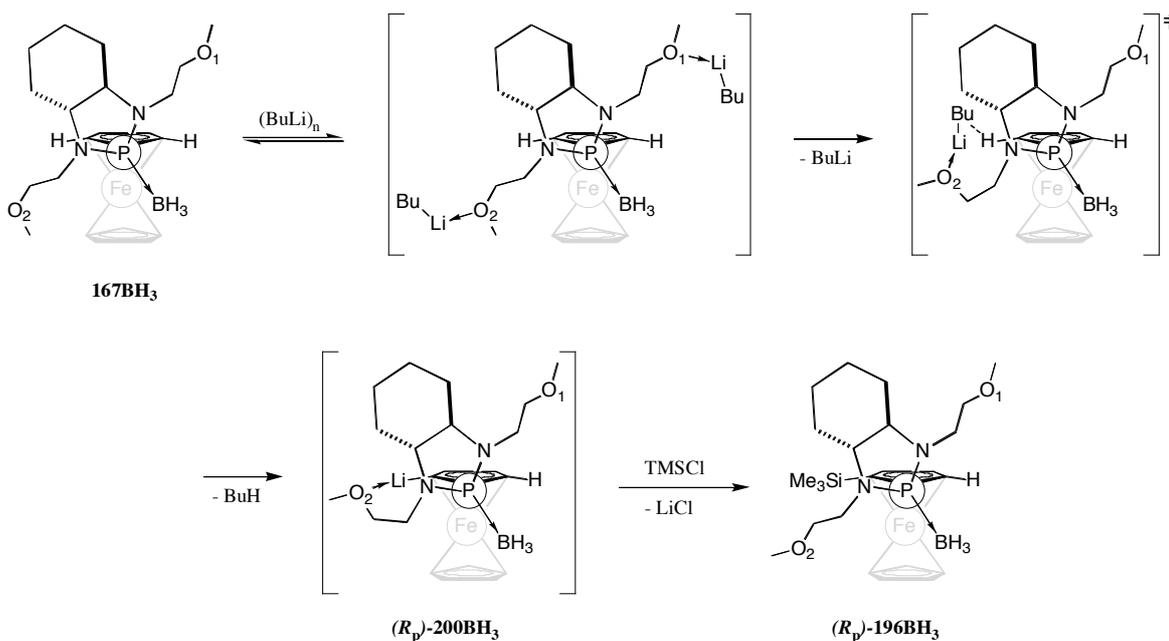


Abbildung 5.20. Aufsicht von **167BH₃** über den substituierten Cp-Ring (ORTEP-Darstellung). Blick parallel zur Ferrocenachse direkt auf den oberen, substituierten Cp-Ring. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

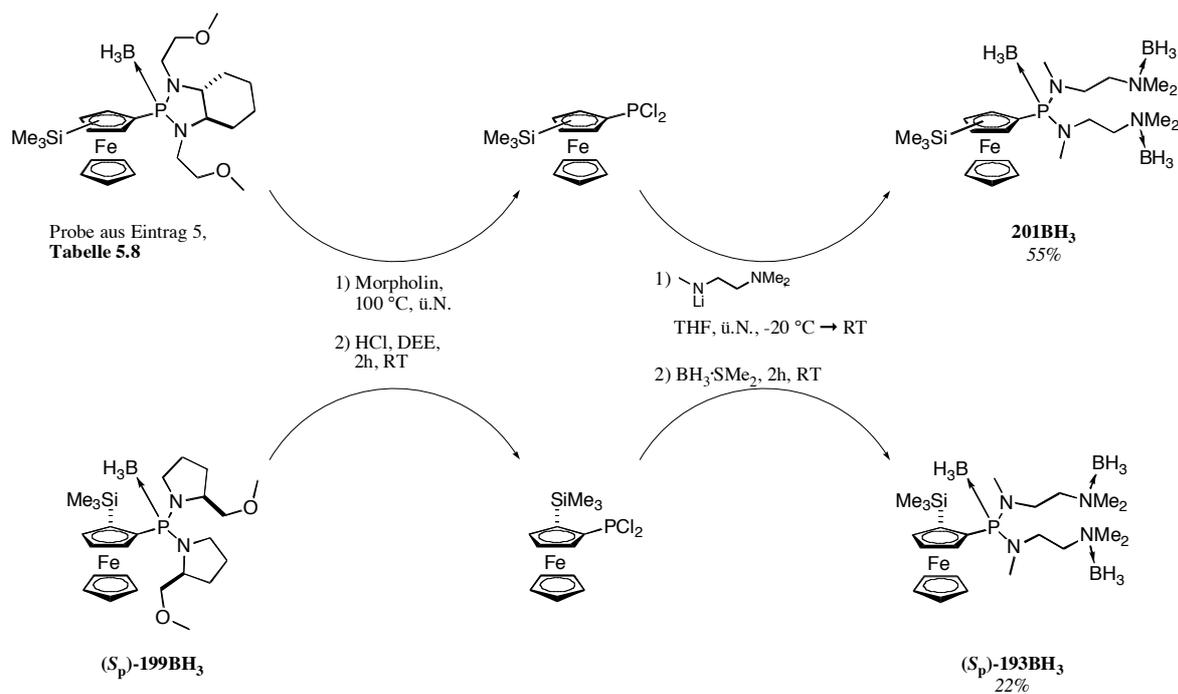
Geht man nun davon aus, dass diese bevorzugte Konformation auch in Lösung vorliegt (wie später anhand **177BH₃** gezeigt wurde), so könnte man sich vorstellen, dass das zugetropfte Lithiumorganyl zwar mit beiden Sauerstoffatomen koordiniert, jedoch nur dasjenige an O2 die zur Metallierung optimale Distanz zum Ferrocen einnehmen kann (s. **Schema 5.18**). Das andere Butyllithium-Molekül reagiert in Anlehnung an die Beobachtungen von *Meyers*^{64a, 64b} und *Schnider*⁶⁵ nicht. Somit ist die Mehrfach-Lithiierung von **167BH₃** weniger günstig.



Schema 5.18. Möglicher Mechanismus der Lithiierung von **167BH₃**. Entstanden in Anlehnung an Snieckus *et al.*⁶³, wobei die Lösungsmittelmoleküle vereinfachend weggelassen wurden.

Bestimmung der relativen Stereochemie und des Enantiomerenüberschusses:

Zur Bestimmung der Diastereoselektivität der *ortho*-Lithiierung wurde das nicht weiter aufgereinigte Reaktionsgemisch aus Eintrag 5 (**Tabelle 5.8**) zunächst mit Morpholin entschützt. Dann wurde mit Salzsäure das chirale Auxiliar abgespalten. Anschliessend setzte man das Dichlorferrocenylphosphin mit zwei Äquivalenten des Lithiumsalzes von *N,N,N'*-Trimethylethylendiamin, gefolgt von Boran zu **201BH₃** um (s. **Schema 5.19**). Bei der Entstehung der Enantiomere wurde davon ausgegangen, dass die Geschwindigkeiten der Entschützung die P-N-Bindungsspaltung beider *ortho*-substituierter Diastereomere ähnlich schnell und quantitativ verlaufen. Somit konnte also keine Beeinflussung des Diastereomerenverhältnisses (bzw. nach Abspaltung: des Enantiomerenüberschusses) stattfinden. Um die Enantiomere zuordnen zu können, wurde die Verbindung (*S_p*)-**193BH₃** in analoger Weise synthetisiert. Die Konfiguration am Ferrocen war bereits durch Röntgenstrukturanalysen bekannt⁶⁶.



Schema 5.19. Synthesen zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses.

Ausgehend von einer racemischen Probe von *rac*-**193BH₃** wurden die optimalen HPLC-Bedingungen ausgearbeitet (OD-H, *n*-Heptan:Ethanol (99:1), 20 °C, 0.5 ml/min, t_R (**(R_p)-193**) = 47.7 min, t_R (**(S_p)-193**) = 56.8 min). Beide Enantiomere konnten so Basislinien separiert detektiert werden. Nach Injektion der Probe **201BH₃** wurde nur ein Signal aufgezeichnet, so dass von einer Diastereoselektivität von mehr als 99% ausgegangen werden kann (s. **Abbildung 5.21**).

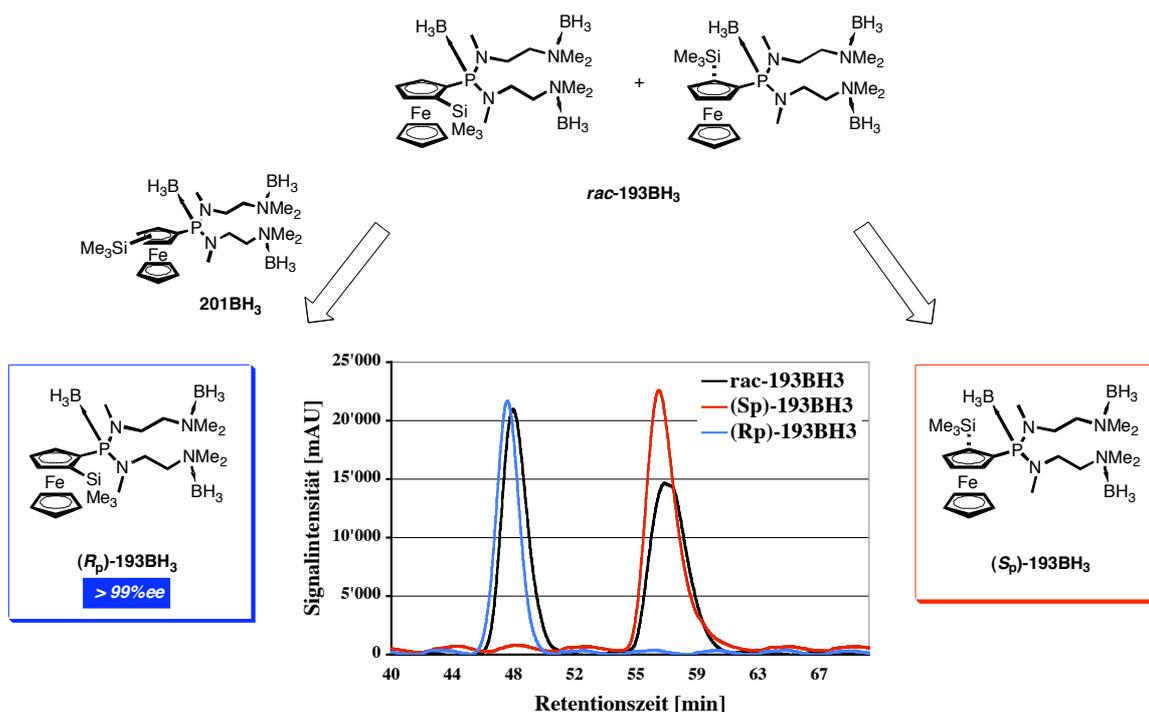
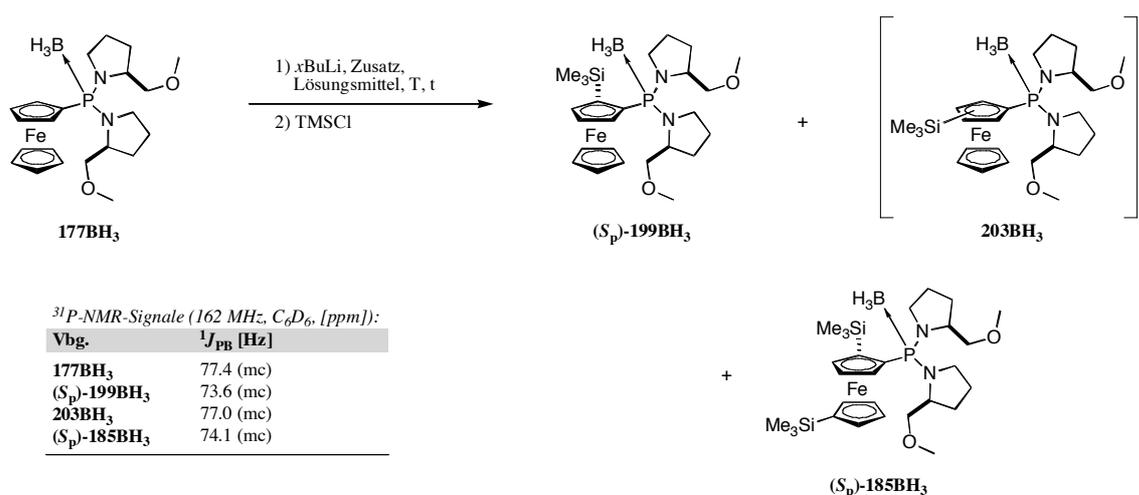


Abbildung 5.21. Bestimmung der Enantiomere per HPLC. Bedingungen: OD-H, *n*-Heptan:Ethanol (99:1), 20 °C, 0.5 ml/min, t_R ((R_p) -193) = 47.7 min, t_R ((S_p) -193) = 56.8 min.

Lithierungsversuche mit Methoxymethylpyrrolidin-Derivat **177BH₃**:

Die von der Firma *Solvias AG* (Basel, Schweiz) zur Verfügung gestellte Verbindung **177BH₃**, wurde zu NMR-Untersuchungen des lithiierten Intermediates (S_p)-**202BH₃** (s. **Kapitel 6**), sowie zu Kristallisationsversuchen verwendet. Zunächst wurden verschiedene Lithierungsbedingungen getestet und deren Konsequenzen nach Reaktion mit Trimethylsilylchlorid veranschaulicht. Weitere Produkte wurden dabei neben dem β -silylierten nachgewiesen (s. **Tabelle 5.9**). Auf die Strukturaufklärung von **177BH₃** sowie von *ortho*-Produkt (S_p)-**199BH₃** wird anschliessend eingegangen.

Tabelle 5.9: Lithierungen von **177BH₃**^f und anschließender Reaktion mit TMSCl^g

Etg.	LM	xBuLi (eq.)	T [°C]	t [min]	Meth.	(S _p)-199BH ₃	203BH ₃	(S _p)-185BH ₃	177BH ₃
1	TBME/P ^f	s (1.3)	- 40	120	a	18%	19%	-	63%
2	TBME/H ^f	s (1.1)	- 40	120	a	65%	-	-	35%
3	DEE	s (1.2)	- 30	120	a	93%	-	7%	-
4	DEE	s (1.3)	0	120	a	66% (47% ^g)	12%	8%	14%
5	DEE	s (4.0)	0	120	a ⁺	-	-	> 80%^g	-
6	THF	s (1.3)	- 30	120	a		•		x
7	THF	t (2.0) [*]	- 78	60	a		§		x

Kristallisations- und NMR-Versuche mit lithiertem **177BH₃**:

8	DEE	s (1.3)	- 30	120	A	78%	2%	4%	16%
9	DEE	s (1.1)	- 30	120	B	-	26%	-	74%
10	DEE	s (1.1)	- 30	120	C	24%	9%	-	67%
11	DEE	s (1.1)	- 30	135	D	40%	13%	-	47%

^f) Mit 14.3% **204** verunreinigt (³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 87.4 (mc)); konnte weder durch Umkristallisation noch durch chromatographische Reinigung an Kieselgel entfernt werden; wurde bei der Quantifizierung nicht berücksichtigt.

^g) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren.

^h) Beides (1:1)-Gemische.

ⁱ) Isoliertes Produkt.

^j) Mit 4.6 eq. TMSCl umgesetzt.

- ^{o)} Die restlichen Verbindungen waren neue, unbekannte Produkte.
- ^{l)} Im Vergleich zu Eintrag 7 waren die Hauptverbindungen gleich, jedoch die Quantitäten verschieden; viele unbekannte Produkte entstanden, welche nicht **203BH₃** entsprachen; chromatographische Reinigung führte zu keiner Trennung; aufgrund der Komplexität des Gemisches war keine genaue Aussage bzgl. der entstandenen Verbindungen möglich.
- ^{x)} Edukt und *ortho*-substituiertes Produkt wurden nachgewiesen, doch nicht genauer quantifiziert.
- ^{*)} Neue ³¹P-Signale bei 77 ppm; zusätzlich mit 1.0 eq. KO^tBu versetzt und anschliessend mit 4.6 eq. TMSCl silyliert.
- ^{§)} Neue ³¹P-Signale bei 77 ppm; im ¹H-NMR-Spektrum waren sieben neue TMS-Signale zwischen 0.31 und 0.21 ppm ersichtlich und auch drei neue Signale zwischen 0.55 und 0.45 ppm; daneben waren Cp-Signale von drei noch intakten Cp-Ringen zu sehen (bei 4.34 / 4.33 und 4.30 ppm); alle weiteren Ferrocen-Signale traten zwischen 5.10 und 4.00 ppm auf; chromatographische Reinigung führte zu keiner Trennung; aufgrund der Komplexität des Gemisches war keine genaue Aussage bzgl. der entstandenen Verbindungen möglich, hingegen entsprachen diese Produkte nicht **203BH₃**, und es schien kaum **199BH₃**, oder **185BH₃**, entstanden zu sein.
- [↳] Ohne Verunreinigung mit **204**.

Methoden:

- a) Bei der jeweiligen Temperatur mit 1.6 eq. TMSCl versetzt und ü.N. auf RT erwärmt.
- A) Bei - 30 °C im HV eingeeengt, dreimal mit je 3 ml vorgekühltem abs. Pentan gereinigt und im HV getrocknet. Anschliessend bei 0 °C in 1.0 ml gekühltem abs. DEE gelöst, nach 5 min gleich verfahren wie bei a; führte zur erfolgreichen Entfernung von **204**.
- B) Gleich wie A, bei 0 °C in abs. *d*₈-Toluol gelöst, während 6 h zwischen - 98 und + 12 °C sowie ü.N. bei + 12 °C NMR-Spektren aufgenommen, danach TMSCl zugegeben.
- C) Analog zu A, bei - 30 °C in abs. *d*₁₀-DEE suspendiert, während 9 h zwischen - 32 und + 4 °C NMR-Messungen durchgeführt, in Anschluss daran TMSCl zugetropft.
- D) Analog zu A, aus abs. Pentan während 21 d bei - 18 °C umzukristallisieren versucht, anschliessend mit TMSCl umgesetzt.

Ein erster Versuch in einem (1:1)-Lösungsmittelgemisch aus *tert*-Butylmethylether und Pentan ergab nach zwei Stunden bei - 40 °C 18% *ortho*-substituiertes Produkt (**S_p**)-**199BH₃**. Ausserdem wurden 19% der stereochemisch unbekanntes Verbindung **203BH₃** sowie Edukt detektiert (Eintrag 1). Dabei wies **203BH₃** als charakteristische ¹H-NMR-Signale die Singulett der TMS-Gruppe (bei 0.20 ppm), der beiden Methoxyseitenketten (bei 3.17 und 3.26 ppm) sowie des unteren, unsubstituierten Cp-Ringes (bei 4.42 ppm) auf. Das zugehörige ³¹P-NMR-Signal wurde bei 77.0 ppm (in *d*₆-Benzol) aufgezeichnet. Im Gemisch mit Hexan ergaben sich neben Edukt 65% (**S_p**)-**199BH₃**, dagegen wurden keine Hinweise auf **203BH₃** gefunden (Eintrag 2). Vermutlich aufgrund der geringen Ansatzgrösse (90 µmol) und einer Molarität von 90 µM konnten im Gegensatz zu den bei der Firma *Solvias AG* verwendeten analogen Bedingungen (Ansatzgrösse: ≥0.23 mmol, Konzentration: ≥0.12 mmol/ml) keine hohen Umsätze erzielt werden. Der Wechsel zu Diethylether als Lösungsmittel brachte mit 1.2 Äquivalenten *s*BuLi nach zwei Stunden bei einer Temperatur von - 30 °C mit 93% β-silyliertem Produkt (**S_p**)-**199BH₃** sowie 7% trisubstituiertem Phosphin (**S_p**)-**185BH₃** das beste Ergebnis hervor, bezogen auf die Menge an entstandenem *ortho*-Produkt (Eintrag 3). Experimente bei höherer Temperatur sowie zur Reduktion vom trisubstituierten

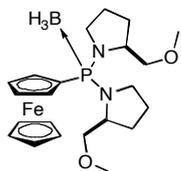
(S_p)-**185BH₃** führten zum erneuten Nachweis von **203BH₃** und vom 1,1',2-substituierten Produkt (S_p)-**185BH₃** (Eintrag 4). Einzig bei Durchführung der Deprotonierungs- / Silylierungs-Reaktionen in den oben erwähnten Lösungsmittelgemischen (Einträge 1 und 2) erschienen die TMS-Signale der disilylierten Verbindung (S_p)-**185BH₃** in den Protonenspektren der Rohprodukte nicht. Mit THF als Lösungsmittel entstand aus **177BH₃** neben wenig *ortho*-Produkt eine geringe Menge an mehrfach-silylierten Verbindungen (mit ³¹P-NMR-Signalen bei 77 ppm, Einträge 6 und 7). Deren chromatographische Trennung gestaltete sich als schwierig, hingegen konnte die Entstehung von **203BH₃** (Stereochemie unbekannt) ausgeschlossen werden. Zur Charakterisierung wurde die häufig nachgewiesene Verbindung (S_p)-**185BH₃** direkt aus **177BH₃** durch Zutropfen von 4.0 Äquivalenten *s*BuLi synthetisiert (Eintrag 5).

Nachdem die Bedingungen zur effizienten Herstellung der lithiierten Verbindung (S_p)-**202BH₃** gefunden worden waren, sollte diese mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden und in Kristallisationsversuchen eingesetzt werden. Im ersten Experiment wurde analog zu Eintrag 3 mit *s*BuLi bei - 30 °C während zwei Stunden deprotoniert und anschliessend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Den Rückstand suspendierte man dreimal mit je drei Millilitern Pentan, liess ihn sedimentieren und entnahm das überstehende Lösungsmittel mittels Spritze aus dem Reaktionsgefäss. Nach Trocknen im Hochvakuum wurde der orange-graue Feststoff bei - 30 °C mit vorgekühltem Diethylether aufgeschlämmt und mit Trimethylsilylsilan über Nacht gerührt. Als Folge dieser Vorgehensweise wurden Verunreinigungen wie **204** sowie nicht reagiertes *s*BuLi erfolgreich abgetrennt und nach Silylierung 78% der *ortho*-Verbindung (S_p)-**199BH₃** nachgewiesen (Eintrag 8). Das Entfernen des Lösungsmittels und die Reinigung, sowie das Wiederauflösen der lithiierten Verbindung führten demzufolge nicht zu einer grossen Verminderung der Ausbeute des silylierten Produktes (S_p)-**199BH₃**. Als nächstes wurde die *ortho*-metallierte Spezies nach der erwähnten Reinigung in den NMR-Lösungsmitteln (*d*₈-Toluol und *d*₁₀-Diethylether) bei tiefer Temperatur aufgenommen (s. **Kapitel 6**). Anschliessend gab man bei 0 °C TMSCl zu den NMR-Proben. Nach den Messungen in *d*₈-Toluol, welche über Nacht andauerten, wurde mit 26% die grösste, je erhaltene Menge an **203BH₃** detektiert. Die andere, in *d*₁₀-Diethylether gemessene NMR-Probe ergab nach Silylierung 24% *ortho*-Produkt (S_p)-**199BH₃**, 9% **203BH₃** (Stereochemie unbekannt) sowie 67% Edukt (Eintrag 10).

Die Umkristallisation des orange-grauen, lithiierten Ferrocens wurde aus reinem Pentan, aus Pentan-überschichtetem Toluol oder Diethylether versucht, wobei sich nach mehreren

Tagen ein grauer z.T. auch schwarzer Niederschlag am Boden der Young®-Gefäße absetzte. Hingegen wurden vom Edukt **177BH₃**, sowie vom β -silylierten Produkt (**S_p**)-**199BH₃** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten (s. unten).

Schlussfolgerungen aus den Lithiierungsversuchen mit **177BH₃**:



- > Mit **177BH₃** und *s*BuLi in DEE wird nach Silylierung neben wenig 1,1',2-trisubstituiertem hauptsächlich das *ortho*-substituierte Produkt detektiert.
- > Eine Dilithiierung kann durch Verwendung von Lösungsmittelgemischen mit Alkanen (Pentan, Hexan) vermieden werden. In DEE hingegen tritt Mehrfach-Lithiierung stets als Nebenreaktion auf.
- > Die Verwendung von THF als Lösungsmittel führt zu unselektiven Reaktionen (auch mit KO^tBu als Additiv).
- > Der Lösungsmittelaustausch nach der Deprotonierung führt zu keiner Erosion der Ausbeute und der Selektivität der Reaktionen.
- > Sowohl in DEE als auch in Toluol ist das lithiierte Intermediat (**S_p**)-**202BH₃** auch bei tieferen Temperaturen (in DEE bis - 30 °C, in Toluol bis - 98 °C) löslich.

NMR-Strukturaufklärung von **177BH₃**:

Die Strukturen des Eduktes **177BH₃**, sowie der in *ortho*-Position silylierten Verbindung (*S_p*)-**199BH₃** wurden mittels NOE-Differenzspektroskopie genauer untersucht und die einzelnen Positionen in den Molekülen genauer zugeordnet (s. **Abbildungen 5.22** und **5.25**).

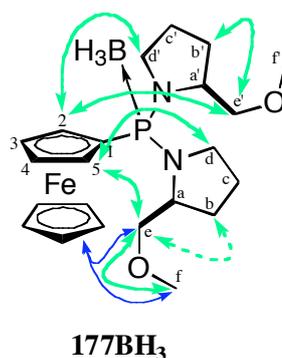


Abbildung 5.22. NOE-Wechselwirkungen in **177BH₃**. Dicke Pfeile = homoannulare bzw. dünne Pfeile = heteroannulare Interaktionen; gestrichelt = schwache Wechselwirkung; die Positionen a bis f entsprechen dem Ring 1, a' bis f' dem Ring 2.

Wechselwirkungen wurden innerhalb der Prolineinheiten (zwischen b/b' und e/e') festgestellt, dagegen konnten keine NO-Effekte zwischen den Prolinringen 1 und 2 wegen Signalüberlagerungen zugeordnet werden. Die Distanzen beider Positionen e und e' zum restlichen Molekülteil waren kurz und somit in den NOE-Untersuchungen aufschlussreich. So wies das CH₂ (e) neben einer Interaktion zum *pro-R*-Proton (5) heteroannulare Wechselwirkungen zum unsubstituierten Cyclopentadienylring auf. Der andere Prolinring (a' bis f') ergab in den zweidimensionalen NMR-Spektren Kreuzsignale zum anderen *ortho*-Proton (2). Aus all diesen NO-Effekten war somit ersichtlich, dass beide Prolinringe in Lösung sowohl um die C-P- als auch um die P-N-Bindung eingeschränkt drehen konnten.

Röntgenstrukturanalyse von **177BH₃**:

Durch langsames Aufkonzentrieren einer Lösung von **177BH₃** in Diethylether wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten, deren Stereobilder in **Abbildung 5.23** dargestellt sind.

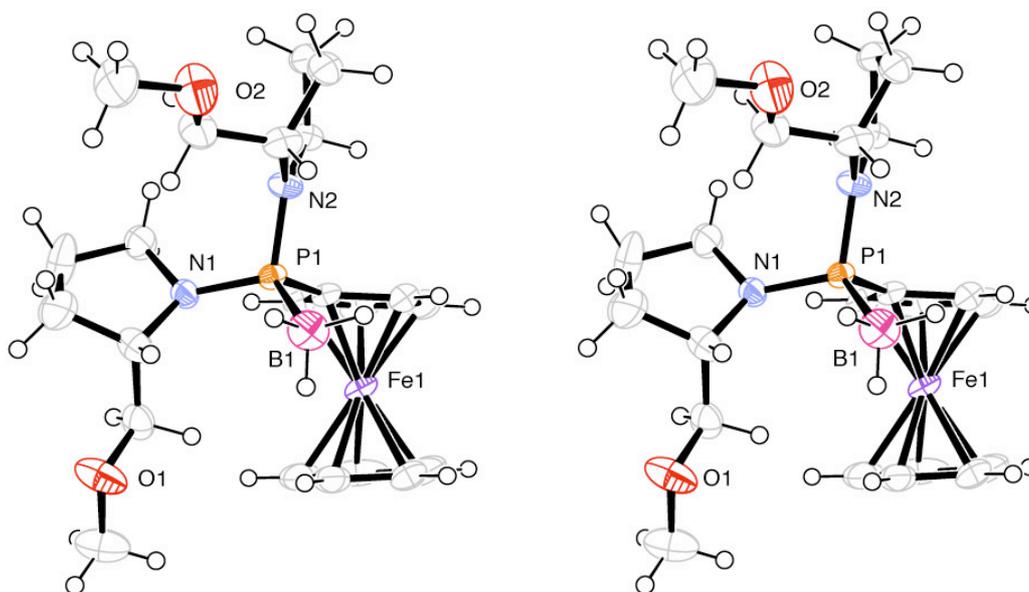


Abbildung 5.23. Stereobilder der Kristallstruktur von **177BH₃** (ORTEP-Darstellung). Der Prolinring 1 entspricht in vorheriger Formel den Positionen a bis f, Ring 2 a' bis f'. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Die aus den NOE-Untersuchungen abgeleitete Geometrie von **177BH₃** findet sich auch in den Kristallen (s. **Abbildung 5.23**). Es ist ebenso ersichtlich, dass die Boran-Schutzgruppe unterhalb der Cp-Ebene des substituierten Ringes auf der Seite des Eisenatoms liegt und die beiden CH₂ (b und b', vicinal zum Stereozentrum der Prolinringe) in der sogenannten *Briefumschlag-Konformation* der Prolinringe aus der durch CHN(a)-N-CH₂(d)-CH₂(c) aufgespannten Ebene herausstehen. Bemerkenswert ist, dass diese beiden CH₂-Einheiten relativ zum Methoxymethylrest auf der anderen Seite der genannten Ebene zu liegen kommen. Daraus resultiert die vorwiegend axiale Ausrichtung der Methoxymethyl-Seitenketten in den Heterozyklen, die einerseits die Reduktion der Interaktionen zwischen e' und dem Prolinring 1 und andererseits zwischen Position e und dem unteren Cp-Ring zur Folge hat. Nahezu parallel zur Achse des Ferrocens steht die durch CHN(a')-N₂-CH₂(d')-CH₂(c') aufgespannte Ebene, die entsprechende Ebene des anderen Pyrrolidinringes hingegen schräg vom Ferrocen wegweisend. Daraus ergibt sich die Wechselwirkung zwischen der Position d der N1-tragenden Ebene und dem in 5-Stellung befindlichen Cp-

Proton, welche schlussendlich eine sterische Hinderung im Bereich des *pro-R*-Wasserstoffatoms mit sich bringt (s. **Abbildung 5.24**).

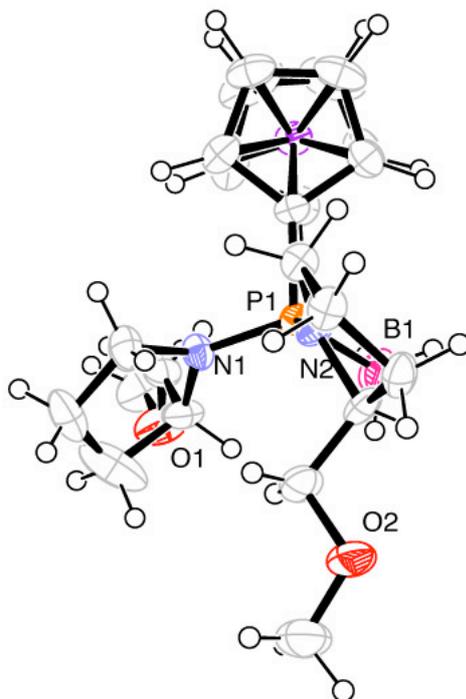


Abbildung 5.24. Aufsicht von **177BH₃** über den substituierten Cp-Ring (ORTEP-Darstellung). Blick parallel zur Ferrocenachse direkt auf den oberen Cp-Ring; Ring 1 = a bis f, Ring 2 = a' bis f'. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

In diesen Darstellungen ist ausserdem die Nähe des Methoxyrests von Zyklus 1 (a bis f) zum unteren Cyclopentadienyling zu sehen, welche zu dessen erleichterter Metallierung und damit zur Erosion der Selektivität führen kann (s. unten).

NMR-Strukturaufklärung von (*S_p*)-**199BH₃**:

Ferner wurde das Produkt der *ortho*-Lithiierungs- / Silylierungsreaktion einer NOE-Analyse unterzogen (s. **Abbildung 5.25**).

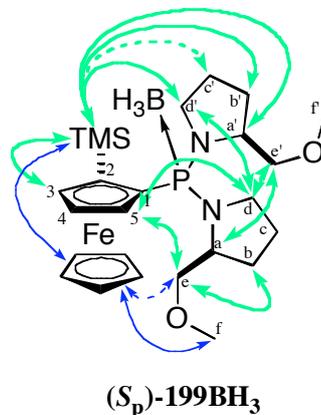


Abbildung 5.25. NOE-Wechselwirkungen in (*S_p*)-**199BH₃**. Dicke Pfeile = homoannulare bzw. dünne Pfeile = heteroannulare Interaktionen; Ring 1 = a bis f, Ring 2 = a' bis f'; gestrichelt entspricht schwacher Wechselwirkung.

Die hier vorgefundenen, räumlichen Nachbarschaften entsprachen weitestgehend denjenigen in der Ausgangsverbindung **177BH₃**. Darüber hinaus wurden die zu erwartenden Wechselwirkungen der Silylgruppe mit dem Ferrocenproton 3 und dem Prolinring (a' bis f') vorgefunden. Daraus ergaben sich Hinweise zur Rotation des Prolinringes 2 um die P-N-Bindung. Im Gegensatz zum Edukt **177BH₃** konnten andere Interaktionen zwischen den Prolinringen (zwischen d und d', sowie e' und d bzw. a) den Positionen zugeordnet werden. Im Weiteren wurde eine Drehung des Ringes 1 (a bis f) relativ zum Ferrocen durch das Auftreten von NOE-Wechselwirkungen zwischen e und 5, wie auch zwischen e bzw. f und dem unteren, unsubstituierten Cp-Ring festgestellt.

Röntgenstrukturanalyse von (*S_p*)-**199BH₃**:

Wiederum wurde die aus den NOE-Untersuchungen abgeleitete Lösungsstruktur von (*S_p*)-**199BH₃** auch als Festkörperstruktur nachgewiesen (s. **Abbildung 5.26**).

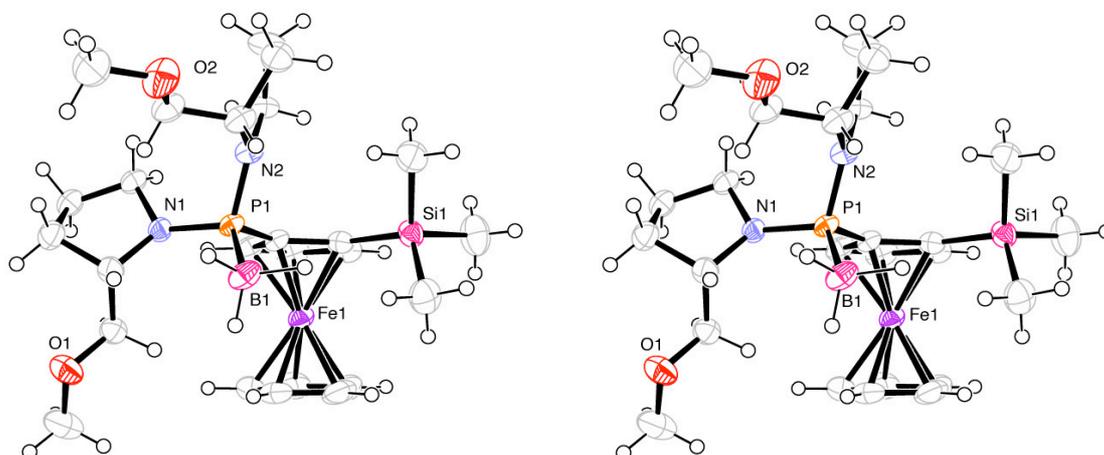
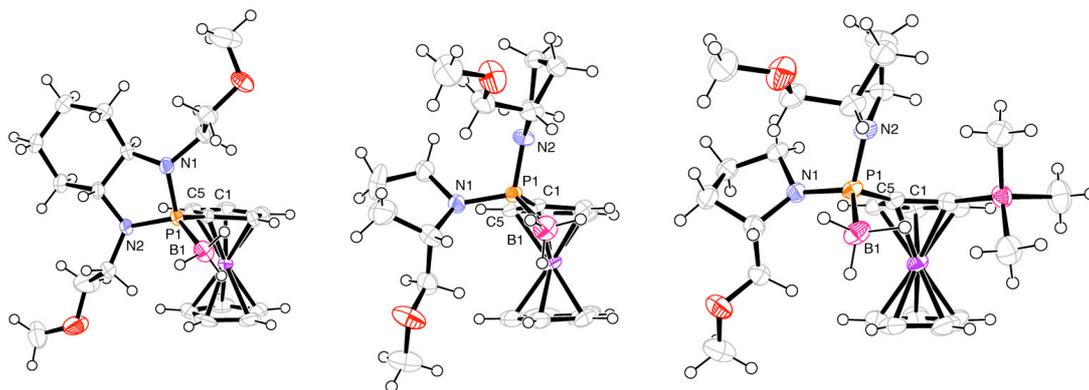


Abbildung 5.26. Stereobilder der Kristallstruktur von (*S_p*)-**199BH₃** (ORTEP-Darstellung). Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

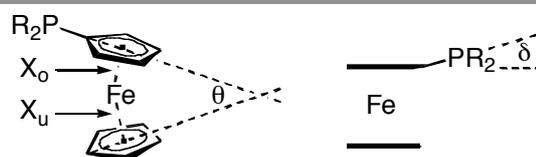
Die Struktur von (*S_p*)-**199BH₃** ist im Vergleich zum Edukt **177BH₃** weitestgehend gleich, denn eine Neuausrichtung der Prolinringe blieb aus. Hingegen liegt die Bindung zwischen dem Phosphoratom und dem Kohlenstoffatom des Cp-Ringes (C1) nicht mehr auf der Verlängerung des Cp-Ringmittelpunktes durch C1, sondern ist vom sperrigen TMS-Seitenarm abgewinkelt (s. dazu die in **Tabelle 5.10** gegenübergestellten Strukturdaten von **167BH₃**, **177BH₃** sowie (*S_p*)-**199BH₃**).

Tabelle 5.10: Strukturdaten von **167BH₃**, **177BH₃** und (*S_p*)-**199BH₃**


Verbindung	167BH₃	177BH₃	199BH₃[§]	
<i>Dihedral-Winkel</i> θ [°] [§]	- 3.83	- 5.28	- 7.17	- 1.80
Fe-Zentroid X _o / X _u [pm] [§]	165 / 166	165 / 164	165 / 165	165 / 166
<i>Abweichung</i> δ_p [°] [§]	- 3.11	- 5.91	- 7.05	- 6.53
C1-P [pm]	178.4(2)	178.5(3)	181.3(3)	180.9(3)
P-B [pm]	190.1(3)	191.0(4)	190.9(3)	191.9(3)
P-N1 [pm]	169.5(2)	164.8(3)	167.0(2)	166.5(2)
P-N2 [pm]	168.6(2)	165.2(2)	166.1(2)	166.7(2)
C1-P-B [°]	113.42(14)	113.11(17)	118.42(13)	121.21(13)
C1-P-N1 [°]	108.94(11)	106.96(14)	103.85(11)	103.31(11)
C1-P-N2 [°]	105.14(11)	100.59(13)	102.13(11)	100.91(11)
B-P-N1 [°]	111.45(14)	114.02(16)	112.19(13)	109.12(12)
B-P-N2 [°]	121.73(13)	111.40(16)	109.80(13)	110.58(13)
N1-P-N2 [°]	94.18(10)	109.87(13)	109.77(11)	111.27(11)
C5-C1-P-N1 [°]	+ 80.9	- 17.1	+ 4.8	- 9.1
C5-C1-P-N2 [°]	- 19.0	+ 97.6	- 109.4	- 124.3

[§]) 2 Moleküle pro Einheitszelle.

[§]) *Dihedral-Winkel* θ : „-“ = der Substituent PR₂ führt zum Abwinkeln der beiden Cp-Ringe, wobei PR₂ von Fc wegweist. *Abweichung* δ : „-“ = der Substituent PR₂ liegt auf der Ferrocen-abgewandten Seite der Cp-Ringebene; o = oben, u = unten.



Vergleicht man die von Cyclohexandiamin abgeleitete Verbindung **167BH₃** mit dem analogen Prolinderivat **177BH₃**, fallen neben Gemeinsamkeiten (wie die Bindungslängen von C1-P und von P-B) auch grosse Unterschiede auf. So sind die P-N-Bindungen (zu N1 und N2) in **177BH₃** zwischen 3.4 und 4.7 pm kürzer als in **167BH₃**. Die Winkel zwischen der C1-P- sowie den P-N-Bindungen sind für die Stickstoffatome, welche sich nahezu in der Cp-Ringebene befinden, nahezu gleich (**167BH₃**: 105.1 °, **177BH₃**: 107 °). Die anderen Winkel (C1-P-N1 in **167BH₃** bzw. C1-P-N2 in **177BH₃**) weisen mit 108.9 respektive 100.6 ° eine Differenz von 8.3 ° auf. Ein weiterer grosser Unterschied von 10.7 ° ergibt sich zwischen B-P-N2 (**167BH₃**) und B-P-N1 in **177BH₃**. Die anderen B-P-N-Winkel hingegen, sind beide mit 111.4 ° gleich gross. Im Weiteren bemerkenswert ist die Reduktion des N1-P-N2-Winkels auf 94.2 ° durch die Verknüpfung beider Stickstoffe über die Ethylenbrücke in **167BH₃**. In **177BH₃** dagegen ist dieser Winkel mit 109.9 ° wesentlich weiter offen. Auch die Stellungen der Stickstoffatome unterscheiden sich deutlich vom Edukt: N2 von **167BH₃** liegt mit - 19.0 ° unterhalb dem oberen Cp-Ring (im Vergleich dazu - 17.1 ° in **177BH₃**), N1 mit + 80.9 ° steht nahezu rechtwinklig auf der Cp-Ringebene (+ 97.6 ° für N2 in **177BH₃**).

Der Vergleich zwischen dem Edukt **177BH₃** und dem silyliertem Produkt (*S_p*)-**199BH₃** zeigt den sterischen Anspruch der TMS-Gruppe. Die Bindungen C1-P sowie P-N1 / N2 sind um bis zu 2.8 pm länger. Ausserdem ist der Winkel C1-P-B im silylierten Produkt um mehr als 5.3 ° offener. Daraus resultiert eine Distanzvergrösserung zwischen dem Boran und dem TMS-Substituenten. Näher zusammengerückt sind das Boran und die Stickstoffatome. N1 hat sich dem oberen Cp-Ring angenähert, C1-P-N2 hingegen schliesst einen grösseren Winkel nach der Substitution ein. Auch die Stellung der Phosphinseitenkette relativ zum substituierten Cp-Ring hat sich durch das Einführen des Silans verändert. Betrug die Abweichung δ_p im Edukt noch - 5.9 °, so wurden - 6.5 bzw. - 7.1 ° in (*S_p*)-**199BH₃** erhalten.

Lithiierungsversuche mit weiteren, von chiralen Aminen bzw. Diaminen abgeleiteten Ferrocenylphosphinen mit zusätzlichen Koordinationsstellen:

Als weitere Verbindung wurde **176BH₃** den basischen Bedingungen mit Lithiumorganyle ausgesetzt (s. **Abbildung 5.27**). Dabei kamen sowohl *n*-, *s*- und *t*BuLi wie auch Diethylether und THF als Lösungsmittel zum Einsatz. Doch auch bei Verwendung von 1.0 Äquivalenten Kalium-*tert*-butylat als Zusatz wurden nur geringe Mengen unbekannter Verbindungen erhalten.

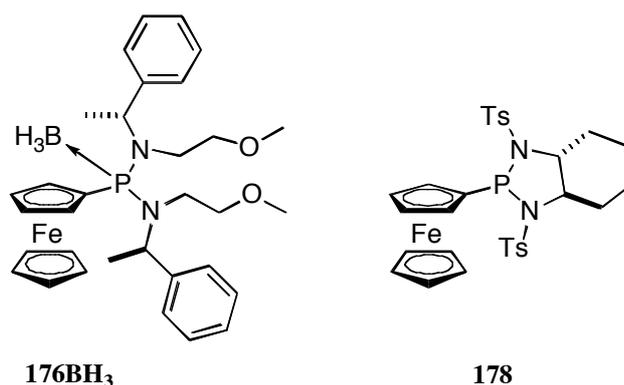


Abbildung 5.27. Weitere getestete Ferrocenylphosphine mit zusätzlichen Koordinationsstellen.

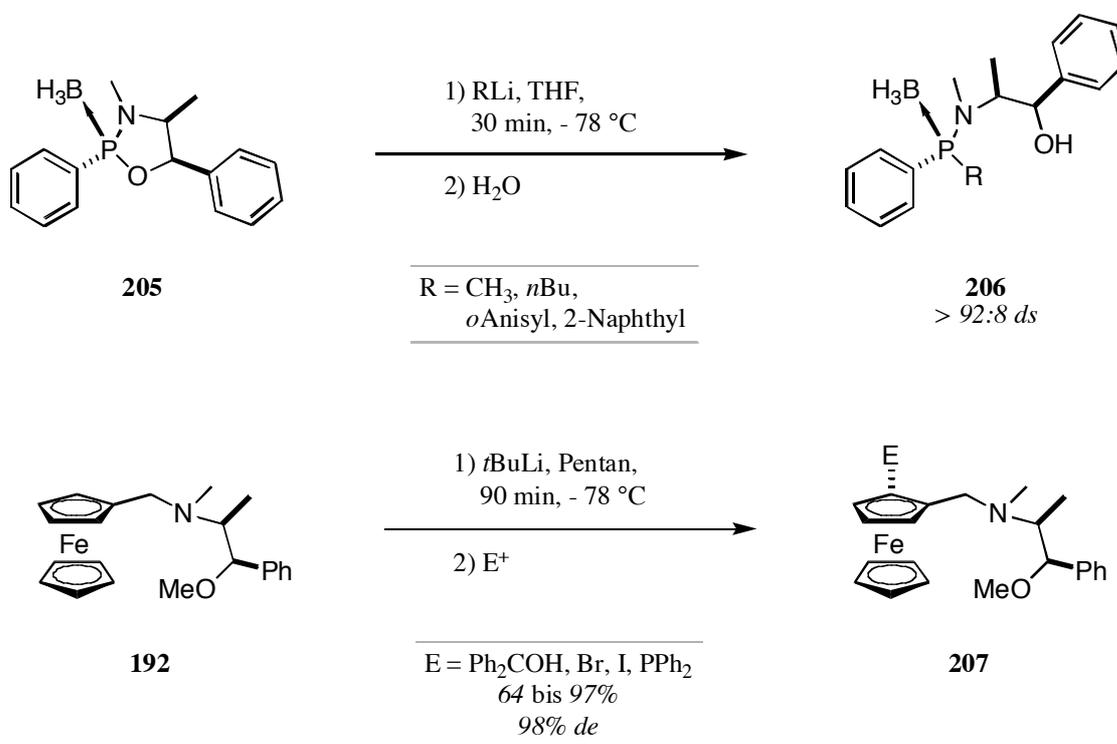
Im Jahr 1993 berichtete *Kagan et al.*¹⁶ erstmals über die erfolgreiche selektive *ortho*-Lithiierung von chiralen *tert*-Butylferrocenylsulfoxiden. Inspiriert durch diese Publikationen wurde daher **178** synthetisiert und anschliessend getestet. Es zeigte sich, dass diese Verbindung in DEE sowie in Tetrahydrofuran unlöslich ist und deshalb keine Metallierung stattfand. **178** erst in Dichlormethan zu lösen, TMEDA zuzugeben und anschliessend das Dichlormethan im Vakuum abzudestillieren, ergab eine gelbe, klare Lösung, hingegen wurde nur geringer Umsatz in der Deprotonierungs- / Silylierungs-Reaktion beobachtet.

Schlussfolgerungen aus den Lithiierungsversuchen mit **176BH₃** und **178**:

- > Grosse Diamin-Seitenketten mit zusätzlichen Koordinationsstellen führen nur zu geringem Umsatz nach Deprotonierung sowie Silylierung.
- > Das *N,N'*-ditosylierte Derivat **178** ist mit Ausnahme von TMEDA in für Deprotonierungen üblichen Lösungsmitteln unlöslich.

Lithiierungsversuche mit den von (-)-Ephedrin abgeleiteten, borangeschützten Derivaten **179BH₃** und **208BH₃**:

Neben den bisher getesteten Aminen respektive Diaminen sollte eine andere, chirale Hilfssubstanz getestet werden. Die Wahl fiel auf (-)-Ephedrin, einen Aminoalkohol, der zur asymmetrischen Synthese von tertiären Mono- bzw. Diphosphenen in den Labors von Juge⁶⁷ eingesetzt worden war. Der Schlüsselschritt dieser Synthese ist die Oeffnung des Fünfer-Ringes des Boran-geschützten Oxazaphospholidins **205** mit Lithiumorganylen (s. **Schema 5.20**, oben). Im Weiteren ist die asymmetrische Lithiierung von Ferrocenylmethylamin **192** (mit (-)-Ephedrin als Amin-Seitenkette) beschrieben, in welcher nach Umsetzung mit diversen Elektrophilen Diastereoselektivitäten von 98% nachgewiesen wurden²² (s. **Schema 5.20**, unten).



Schema 5.20. Bekannte Reaktionen mit (-)-Ephedrin als chiraalem Auxiliar. Oben: stereokontrollierte Ringöffnung nach Juge *et al.*⁶⁷; unten: stereoselektive *ortho*-Lithiierung von Ferrocen nach Weissensteiner *et al.*²².

Inspiriert durch diese Anwendungen wurde das Ferrocen-substituierte Oxazaphospholidin **179BH₃**, sowie die daraus abgeleitete Verbindung **208BH₃**, synthetisiert (s. **Abbildung 5.28**).

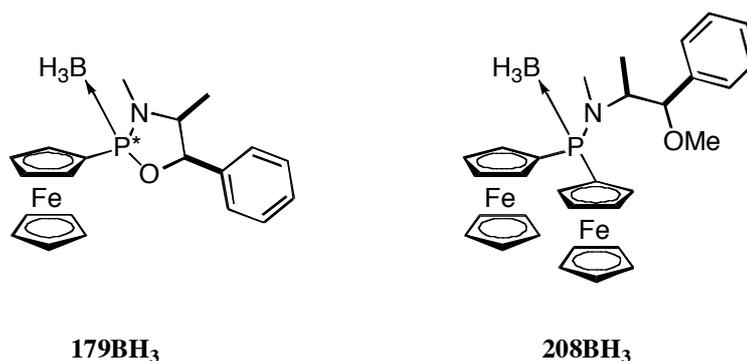


Abbildung 5.28. Die auf (-)-Ephedrin basierenden Verbindungen **179BH₃** und **208BH₃**.

179BH₃ wurde mit *t*BuLi umgesetzt, wobei nach wässriger Aufarbeitung mehr als 70% einer neuen, unbekanntenen Verbindung mit einem ³¹P-Signal bei 106.5 ppm beobachtet wurde. In den NMR-Spektren dieser neuen Verbindung fand man hingegen keine Hinweise auf Ringöffnung. Beim Umsetzen von **179BH₃** mit Ferrocenyllithium und anschliessender Methylierung der freien Alkoholgruppe wurde zu 51% die erwünschte Verbindung **208BH₃** erhalten. Versuche zur Metallierung / Silylierung mit **208BH₃** führten in geringer Menge zur unselektiven Bildung neuer Produkte, weshalb von weiteren Versuchen abgesehen wurde.

Schlussfolgerungen aus den Lithiierungsversuchen mit **179BH₃** und **208BH₃**:

- > Der Oxazaphospholidin-Ring wird in **179BH₃** mit *t*BuLi nicht geöffnet. Hingegen mit Ferrocenyllithium und anschliessender *O*-Methylierung kann die Verbindung **208BH₃** gewonnen werden.
- > Zu grosse Substituenten am Phosphoratom (wie in **208BH₃**) führen in der Deprotonierungs- / Silylierungsreaktion nur zu geringem Umsatz.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die direkt mit dem Phosphor verknüpften Heteroatome für die Stabilität der Intermediate bei der Metallierung der Ferrocenylphosphine entscheidend waren. So führten zwei Stickstoffatome bei Benutzung der höher verzweigten Butyllithiumbasen zu erfolgreichen Lithierungen, ohne dass dabei die P-N-Bindungen gebrochen wurden. Im Gegensatz dazu fand bei Verwendung eines Aminoalkohols das Öffnen des Oxazaphospholidin-Ringes durch P-O-Bindungsbruch statt.

Die Verknüpfung der beiden Aminseitenketten verhinderte sowohl die zweifache *ortho*-Lithierung als auch die Metallierung am unteren, unsubstituierten Cp-Ring. Ebenfalls wurden die Einflüsse des geschützten oder ungeschützten Phosphoratoms und der Grösse der Substituenten R' auf die Lithierungen in β - bzw. γ -Position am Ferrocen aufgezeigt. Generell können die Untersuchungen zur Lithierung von Ferrocenylphosphinen folgendermassen zusammengefasst werden (s. **Abbildung 5.29**):

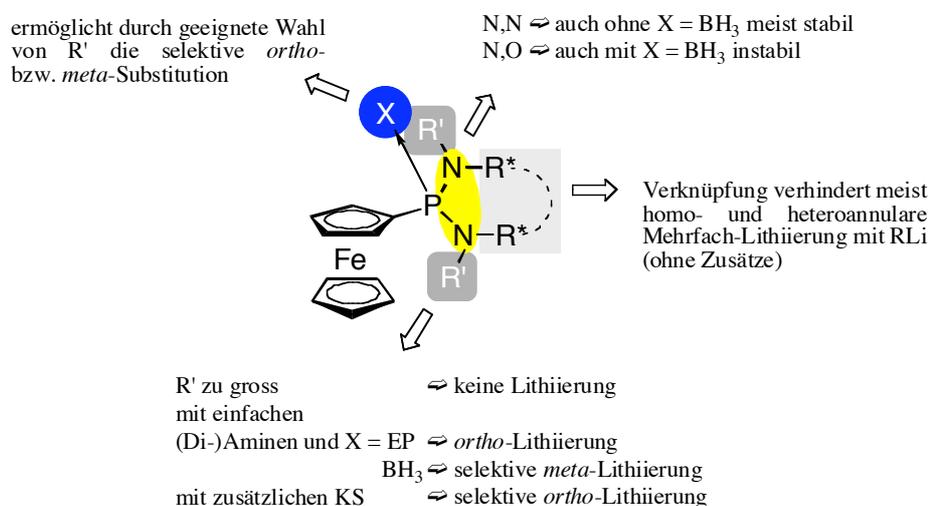
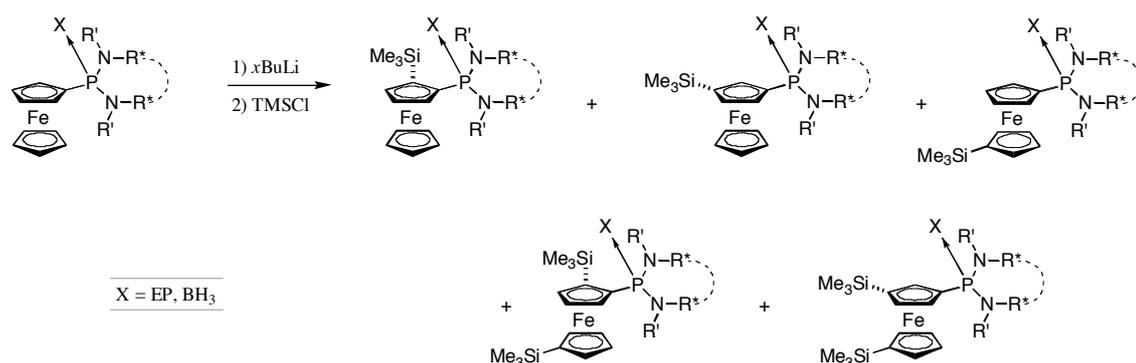


Abbildung 5.29. Allgemeine Zusammenfassung. EP = Elektronenpaar; KS = Koordinationsstellen (z.B. Stickstoff oder Sauerstoff).

Von allen hier durchgeführten Lithierungen an Verbindungen wurden die Selektivitäten bzgl. der *ortho*- zu *meta*-Lithierung, der homo- / heteroannularen sowie der mono- / di-Lithierung bestimmt. Diese sind in **Tabelle 5.11** aufgelistet und werden mit bekannten Lithierungen von Alkylderrocenen bzw. von Diphenylferrocenylphosphin verglichen.

Tabelle 5.11: Selektivitätsfaktoren der Ferrocen-Lithiierungen^Ω


Vbd.	X =	Zusatz / Bemerkung	Lithiierungen		
			<i>ortho-</i> / <i>meta-</i>	<i>homo-</i> / <i>heteroannular</i> [§]	<i>mono-</i> / <i>di-</i>
Fc-R ⁺³⁹	-	-	> 1 : 8.1 - 98	1 : 2.4 - 3.0	(1 : 2.2 – 2.7)
Fc-PPh₂ ^{27, 28}	EP	-	1 : 8.5	(< 1 : 2.5)	1 : 2.7
170	EP	-	1 : 0	1 : 0	(10.7 : 1)
	EP	KOtBu	2.4 : 1	(1.3 : 1)	1 : 1.4
	BH ₃	KOtBu	1 : 14	(2.8 : 1)	79 : 1
168BH₃	BH ₃	KOtBu	0 : 1	3.1 : 1	(4.7 : 1)
	BH ₃	KOtBu [#]	0 : 1	(4.7 : 1)	(1.1 : 1)
171BH₃	BH ₃	KOtBu	0 : 1[~]	1 : 0[~]	(> 14 : 1 [~])
175	EP	-	1 : 0	1 : 0	(1 : 0)
	EP	- [≠]	> 32 : 1 [~]	(> 26 : 1 [~])	(> 3.3 : 1 [~])
	EP	KOtBu	< 0 : 1	n.b. [°]	> 1 : 1
167BH₃	BH ₃	-	1 : 0	1 : 0	(1 : 0)
	BH ₃	<i>f</i>	1 : 0	(1 : 0)	1 : 0
	BH ₃	•	0 : 1	6.5 : 1	(4.3 : 1)
177BH₃	BH ₃	-	1 : 0	1 : 0	(13 : 1)
	BH ₃	<i>f</i>	> 4 : 1 [~]	- [~]	< 1 : 4 [~]

^Ω) Lithiierungen wurden normalerweise in DEE durchgeführt; Ausnahmen waren diejenigen mit Zusatz an KOtBu (THF als Lösungsmittel) oder speziell vermerkte Reaktionen; EP = Elektronenpaar.

- §) Genaue Werte werden erhalten, wenn ≤ 1.0 eq. RLi verwendet werden; bei den Werten in Klammern trifft dies nicht zu; in die Rechnung einbezogen wurden nur die disubstituierten Produkte, da die Dilithiierung (mit der Ausnahme von **175**) immer im beiden Ringen auftrat; im Weiteren gilt es zu beachten, dass ein homoannularer Angriff maximal in 4 Positionen und ein heteroannularer in total 5 erfolgen kann; dies wurde hier hingegen nicht in die Rechnung einbezogen.
- §) Genaue Werte werden erhalten, wenn ≥ 2.0 eq. RLi verwendet werden; bei den Werten in Klammern trifft dies nicht zu; im Weiteren gilt es zu beachten, dass der erste Angriff in 9 verschiedenen Positionen, der zweite hingegen je nach Cp-Ring in 4 oder 5 erfolgen kann; dies wurde hier hingegen nicht in die Rechnung einbezogen.
- †) Werte gelten für R = Me und *t*Bu, metalliert mit 1.0 eq. *n*Amylnatrium in *n*Dekan und einer durchschnittlichen Ausbeute von 90%; *ortho*-mono- sowie *ortho*-dimetallierte Intermediate wurden mit R = Et nachgewiesen, doch die Menge an β -metalliertem ist unbekannt³².
- ‡) Ausfallen von mono- und auch von dimetalliertem Intermediat beobachtet.
- #) 1.5 eq. RLi zugegeben.
- *) 1.2 eq. RLi eingesetzt.
- °) Nicht bestimmbar.
- ‡) 4.0 eq. RLi zugetropft.
-) In THF durchgeführt.
- ~) Es wurden andere Verbindungen gefunden.

Mit Ferrocenylphosphin **170**, welches auf einem einfachen Diamin basiert, wurde im ungeschützten Zustand (ohne Zusatz an KO*t*Bu) ein sehr hohes *ortho*-/*meta*-Lithiierungsverhältnis gefunden. Hingegen wurden heteroannular disilylierte Produkte beobachtet. Auf der anderen Seite wurde in Lithiierungen von Boran-Addukten mit *t*BuLi / KO*t*Bu eine selektive Deprotonierung der γ -Position nachgewiesen (s. **171**). Die Gründe liegen wahrscheinlich in der erschwerten oder gar fehlenden Koordination zu den Stickstoffatomen und der mit Zusatz an KO*t*Bu erhaltenen kinetischen Reaktionskontrolle. Durch Variation der chiralen Substituenten am Phosphor erhielt man das hochselektive Derivat **167BH₃**, welches mit mehr als 99% *de* bei vollständigem Umsatz das beste Resultat dieser Arbeit darstellt. In **Abbildung 5.30** sind die selektivsten β - bzw. γ -Metallierungen graphisch zusammengefasst.

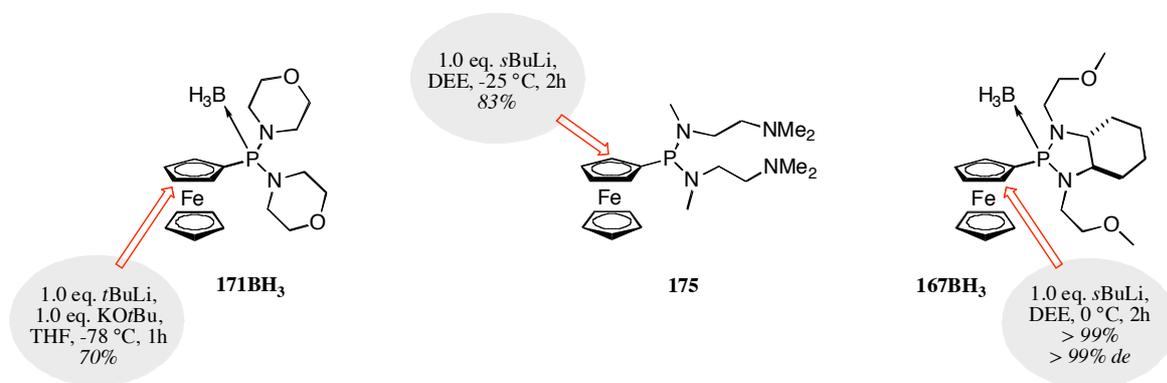


Abbildung 5.30. Die selektivsten *meta*- bzw. *ortho*-Lithiierungen.

Die Lithiierungen von **177BH₃** waren im Vergleich zu **167BH₃** nicht so selektiv. Immerhin lag nach den Deprotonierungs- / Silylierungsreaktionen ein Verhältnis von *ortho*- / *meta*-Produkten von 1:0 sowie eine sehr hohe Diastereoselektivität (>97% *de*) vor. Hinweise zur Bevorzugung des *pro-S*-Protons in **177BH₃** bzw. des *pro-R*-Protons in **167BH₃** konnten aus den Kristallstrukturen der Edukte gewonnen werden (s. auch Diskussion in **Kapitel 6**). Die Arbeit zeigt, dass eine Phosphor-Gruppe mit zwei Stickstoffseitenketten sowohl in ungeschütztem als auch in Boran-geschütztem Zustand erfolgreich in der *dirigierten ortho-Metallierung* (DoM)^{36, 63} von Ferrocen eingesetzt werden kann. Daraus ergeben sich eine Vielzahl von synthetischen Möglichkeiten: so könnten z.B. nach der *ortho*-Substitution durch Transformation des Phosphorrestes monodentate Liganden aufgebaut werden oder durch Kopplung mit anderen Bausteinen beispielsweise BIFEP⁶⁸- oder BINAP-ähnliche Verbindungen erhalten werden (s. **Abbildung 5.31**).

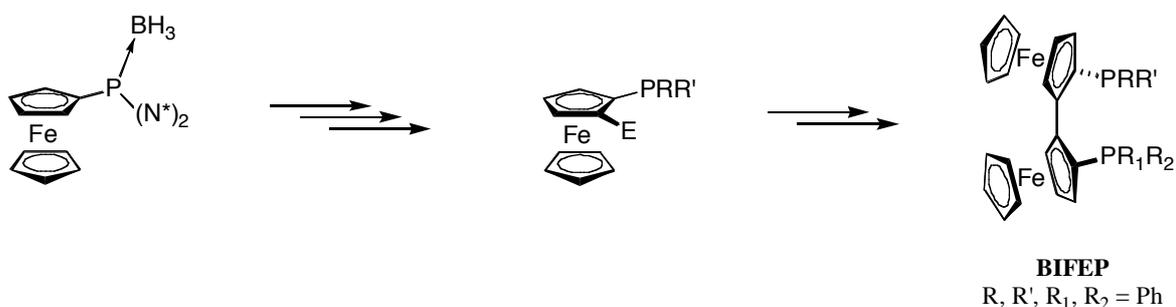


Abbildung 5.31. Mögliche Transformationen zu mono- oder bidentaten Liganden.

Eine andere Möglichkeit wäre, das lithiierte Intermediat mit anderen heteroatom-haltigen Elektrophilen (wie RR'PCl, Aldehyde oder Ketone) umzusetzen. Es würden dabei neue bidentate Liganden entstehen, welche z.B. in Rhodium- oder Ruthenium-katalysierten Hydrierungen von prochiralen Alkenen, Ketoestern oder von Vorläufern von Naturstoffen eingesetzt werden könnten.

Literatur

- (1) (a) Kealy, T. J.; Pauson, P. J. *Nature* **1951**, *168*, 1039; (b) Miller, S. A.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F. *J. Chem. Soc., Abstracts* **1952**, 632.
- (2) Togni, A.; Hayashi, T., *Ferrocenes*; VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, **1995**.
- (3) (a) Kagan, H. B.; Riant, O., Preparation of chiral ferrocenes by asymmetric synthesis of by kinetic resolution. In *Advances in Asymmetric Synthesis*; Hassner, A., Ed.; **1997**; Vol. 2, p 189 - 235; (b) Richards, C. J.; Locke, A. J. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2377; (c) Fukuzawa, S. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* **2003**, *61*, (3), 211.
- (4) Clayden, J., Organolithiums in Enantioselective Synthesis. In *Topics in Organometallic Chemistry*; Hodgson, D. M., Ed.; Berlin, Heidelberg, **2003**; Vol. 5, p 251 - 286.
- (5) Aratani, T.; Gonda, T.; Nozaki, H. *Tetrahedron Letters* **1969**, *10*, 2265.
- (6) Marquarding, D.; Klusacek, H.; Gokel, G. W.; Hoffmann, P.; Ugi, I. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389.
- (7) Absolute Konfiguration der planaren Chiralität wurde nach Schlögl, K. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 219 bestimmt.
- (8) Gschwend, H. W.; Rodriguez, H. R., Heteroatom-facilitated Lithiations. In *Organic Reactions*; Ed.; **1979**; Vol. 26, p 5 - 360.
- (9) Hisatome, M.; Tachikawa, O.; Sasho, M.; Yamakawa, K. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *217*, C17.
- (10) Riant, O.; Odile, S.; Kagan, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5835.
- (11) Lotz, M.; Ireland, T.; Tappe, K.; Knochel, P. *Chirality* **2000**, *12*, 389.
- (12) (a) Nishibayashi, Y.; Uemura, M. *Synlett* **1995**, 79; (b) Sammakia, T.; Latham, H. A. *Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 6002.
- (13) Tsukazaki, M.; Tinkl, M.; Roglans, A.; Chapell, B. J.; Taylor, N. J.; Snieckus, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 685.
- (14) Butler, I. R.; Müssig, S.; Plath, M. *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 424.
- (15) Enders, D.; Lochtman, R.; Raabe, G. *Synlett* **1996**, 126.
- (16) Rebiere, F.; Riant, O.; Ricard, L.; Kagan, H. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 568.

- (17) Sokolov, V. I.; Troitskaya, L. L. *chimia* **1978**, *32*, 122.
- (18) Nishibayashi, Y.; Arikawa, Y.; Ohe, K.; Uemura, S. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1172.
- (19) Ganter, C.; Wagner, T. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1157.
- (20) Farrell, A.; Goddard, R.; Guiry, P. J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4209.
- (21) Widhalm, M.; Mereiter, K.; Bourghida, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2983.
- (22) Kitzler, R.; Xiao, L.; Weissensteiner, W. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 3459.
- (23) (a) Akira, K.; Taeko, I.; Maemura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, (7), 1878;
(b) Butler, I. R. *Organometallics* **1992**, *11*, (1), 74.
- (24) Metallinos, C.; Snieckus, V. *Organic Letters* **2002**, *4*, (11), 1935.
- (25) Bolm, C.; Kesselgruber, M.; Muñoz, K.; Raabe, G. *Organometallics* **2000**, *19*, 1648.
- (26) Pichon, C.; Odell, B.; Brown, J. M. *Chem. Commun.* **2004**, 598.
- (27) Butler, I. R.; Cullen, W. R. *Organometallics* **1986**, *5*, 2537.
- (28) Butler, I. R.; Hobson, L. J.; Macan, S. M. E.; Williams, D. J. *Polyhedron* **1993**, *12*, (15), 1901.
- (29) Die Verwendung von TMSCl als Elektrophil ermöglichte im Vergleich zu PPh₂Cl eine genauere Quantifizierung.
- (30) Gilman, H.; Brown, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 824.
- (31) (a) Lampin, J.-P.; Mathey, F. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, 239; (b) Brown, J. M.; Woodward, S. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6803; (c) Schmid, R.; Foricher, J.; Cereghetti, M.; Schönholzer, P. *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 370.
- (32) In α -Lithiierungen deprotoniert RLi den sp²-Kohlenstoff alpha zum heteroatomtragenden Substituenten, in β -Lithiierungen den in beta-Position; aus Gschwend und Rodriguez, s. Ref. 8.
- (33) Simpkins, N. S. *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 6135.
- (34) Nettekoven, U.; Widhalm, M.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Mereiter, K.; Lutz, M.; Spek, A. L. *Organometallics* **2000**, *19*, 2299.
- (35) Gilman, H.; Morton, J. W., In *Organic Reactions*; Ed.; **1954**; Vol. 8, p 258.
- (36) Snieckus, V. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879.

- (37) Riant, O.; Argouarch, G.; Guillaneux, D.; Samuel, O.; Kagan, H. B. *Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 3511.
- (38) Argouarch, G.; Samuel, O.; Riant, O.; Daran, J.-C.; Kagan, H. B. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2893.
- (39) Benkeser, R. A.; Bach, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 890.
- (40) Tadatosi, A.; Gonda, T.; Nozaki, T. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5453.
- (41) Datta, A.; Köllhofer, A.; Plenio, H. *Chem. Commun.* **2004**, 1508.
- (42) Tappe, K.; Knochel, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 91.
- (43) Lodberg Pedersen, H.; Johannsen, M. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 7982.
- (44) (a) Hayashi, T.; Kumada, M. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 395; (b) Priego, J.; Mancheño, O. G.; Cabrera, S.; Carretero, J. C. *Chem. Commun.* **2001**, 2026; (c) Dai, L. X.; Tu, T.; You, S. L.; Deng, W. P.; Hou, X. L. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, (9), 659; (d) Pickett, T. E.; Roca, F. X.; Richards, C. J. *Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 2592; (e) Sutcliffe, O. B.; Bryce, M. R. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, (14), 2297.
- (45) (a) Togni, A.; Bieler, N.; Burckhardt, U.; Köllner, C.; Pioda, G.; Schneider, R.; Schnyder, A. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, (8), 1531; (b) Deng, W. P.; You, S. L.; Hou, X. L.; Dai, L. X.; Yu, Y. H.; Xia, W.; Sun, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6508; (c) Lotz, M.; Kramer, G.; Knochel, P. *Chem. Commun.* **2002**, 2546; (d) You, S. L.; Hou, X. L.; Dai, L. X.; Yu, Y. H.; Xia, W. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 4684.
- (46) Pugin, B. *Solvias AG*, Basel (Schweiz), persönliche Mitteilung.
- (47) Horner, L.; Dickerhof, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1240.
- (48) Alexakis, A.; Chauvin, A.-S.; Stouvenel, R.; Vrancken, E.; Mutti, S.; Mangeney, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1171.
- (49) Schlosser, M. *Mod. Synth. Methods* **1992**, *6*, 227.
- (50) (a) Lochmann, L.; Pospisil, J.; Lim, D. *Tetrahedron Letters* **1966**, *7*, 257; (b) Lochmann, L.; Lim, D. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 153; (c) Lochmann, L.; Trekoval, J. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 329.
- (51) (a) Nifant'ev, I. E.; Boricenko, A. A. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1992**, *68*, 99; (b) Viotte, M.; Gautheron, B.; Kubicki, M. M.; Nifant'ev, I. E.; Fricker, S. P. *Metal-Based Drugs* **1995**, *2*, (6), 311.
- (52) Sanders, R.; Mueller-Westerhoff, U. T. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 219.

- (53) (a) Collum, D. B. *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, (5), 227; (b) Majewski, M.; Lazny, R.; Nowak, P. *Tetrahedron Letters* **1995**, 36, (31), 5465.
- (54) Ewin, R. A.; MacLeod, A. M.; Price, D. A.; Simpkins, N. S.; Watt, A. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 401.
- (55) Iftime, G.; Moreau-Bossuet, C.; Manoury, E.; Balavoine, G. G. A. *Chem. Commun.* **1996**, 527.
- (56) (a) Balavoine, G. G. A.; Daran, J.-C.; Manoury, E.; Moreau-Bossuet, C. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 567, 191; (b) Iftime, G.; Daran, J.-C.; Manoury, E.; Balavoine, G. G. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, (12), 1698.
- (57) Enders, D.; Peters, R.; Lochtmann, R.; Runsink, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2839.
- (58) Card, R. J.; Trahanovsky, W. S. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 2560.
- (59) Davies, S. G.; Loveridge, T.; Clough, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 817.
- (60) Tan, Y.-L.; Widdowson, D. A.; Wilhelm, R. *Synlett* **2001**, 10, 1632.
- (61) Ludt, R. E.; Hauser, C. R. *J. Org. Chem.* **1971**, 36, (12), 1607.
- (62) (a) Armstrong, D. R.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; Rowlings, R. B. *Angew. Chem.* **1999**, 111, 231; (b) Armstrong, D. R.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; Rowlings, R. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 131.
- (63) Whisler, M. C.; MacNeil, S.; Snieckus, V.; Beak, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2206.
- (64) (a) Meyers, A. I.; Hanagan, M. A.; Trefonas, L. M.; Baker, R. J. *Tetrahedron* **1983**, 39, 1991; (b) Beak, P.; Meyers, A. I. *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 536 und Referenzen.
- (65) Schnider, P. *Dissertation* Universität Basel, **1996**.
- (66) Lotz, M. *Project Report No. 1; Solvias AG: Basel (Schweiz)*, **2003**; p. 1 - 10.
- (67) Jugé, S.; Stephan, M.; Laffitte, J. A.; Genet, J. P. *Tetrahedron Letters* **1990**, 31, (44), 6357.
- (68) Sawamura, M.; Yamauchi, A.; Takegawa, T.; Ito, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 874.

*NMR-spektroskopische Untersuchungen
von lithiierten Ferrocenderivaten*

Allgemeines

Aggregate der Organolithium-Verbindungen:

Wie in **Kapitel 5** beschrieben, wurden in dieser Arbeit zur Metallierung der Ferrocenverbindungen Lithiumorganyle (RLi) verwendet. Diese Lithiumorganyle treten meist als reaktionsträge Aggregate auf. So weisen z.B. *n*- und *t*BuLi in Kohlenwasserstoffen hexamere bzw. tetramere Strukturen auf^{1, 2}. Damit die Deprotonierungen mit RLi stattfinden, müssen diese Oligomere erst in kleinere, wesentlich reaktivere Aggregate gespalten werden. Beeinflusst wird die Aggregation durch Faktoren wie die Wahl des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur sowie durch das Vorhandensein von koordinierenden Verbindungen (wie *N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethylphosphoramid (HMPA), *N,N'*-Dimethylpropylidenharnstoff (DMPU), 1,2-Dimethoxyethan, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO)) oder Salzen (wie LiX (X = Cl, Br, I), KO*t*Bu)^{3a, 3b, 3c, 3c, 1}. So liegt *t*BuLi in THF (unter -100 °C) oder in TMEDA als hoch reaktives Monomer vor¹. Im Laufe einer Deprotonierungsreaktion können sich die Aggregate durch Konzentrationsänderungen in andere Aggregate umwandeln. Dies kann zu unvollständigen Umsätzen führen, weil die Hetero-Aggregate aus lithiiertem Intermediat, Edukt und Lithiumorganyl sehr stabile Verbände bilden können⁴. Synthesen mit Organolithium-Verbindungen lassen sich deshalb umso genauer planen, je mehr über die jeweiligen Aggregate und auch über deren Reaktionsverhalten bekannt ist.

Entsprechende Untersuchungen mit Ferrocenderivaten, wie kryoskopische Messungen, NMR-Untersuchungen oder Kristallstrukturen, sind nur wenige publiziert. So erhielten *Cullen et al.*⁵ nach dem Mischen von Ferrocen, *n*BuLi und TMEDA in Diethylether rote Kristalle der Verbindung **209** (s. **Abbildung 6.1**, links oben). Dabei wurde ein (3:2)-Verhältnis zwischen 1,1'-dilithiiertem Ferrocen und TMEDA sowie unterschiedliche Koordinationszahlen der Lithiumatome nachgewiesen. Zuvor konnten mittels Röntgenstrukturanalyse sowie durch ¹H- und ⁷Li-NMR-Untersuchungen Informationen zur (1:1)-Struktur des PMDTA (1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin)-Analogons **210**⁶ gewonnen werden (s. **Abbildung 6.1**, rechts oben). Weitere NMR-Experimente zur Zusammensetzung des Reaktionsgemisches von (*R*)-*N,N*-Dimethylaminoethylferrocen, *n*BuLi und TMEDA in Diethylether zeigten eine komplexe Dynamik zwischen den Aggregaten aber auch innerhalb den Verbänden der lithiierten Ferrocen-Verbindungen⁷. Die Kristallstruktur des aus diesem Reaktionsgemisch gewonnenen Feststoffes **211** sowie

das Dimer **212** von *ortho*-lithiiertem *N*-[2-*N,N'*-(Dimethylaminoethyl)-*N*-methylaminoethyl]-ferrocen sind in **Abbildung 6.1** (unten) dargestellt.

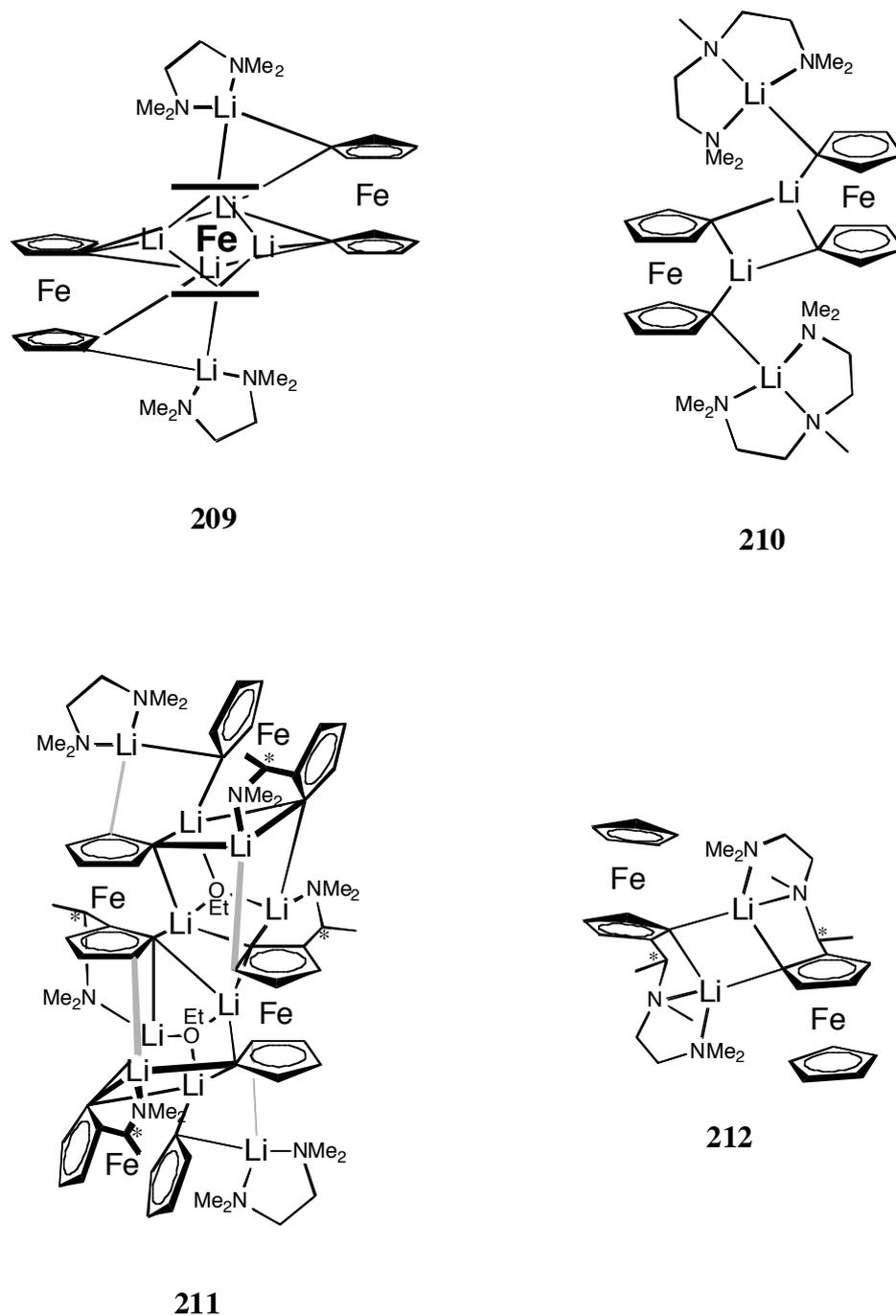


Abbildung 6.1. Bekannte Kristallstrukturen von lithiierten (un)substituierten Ferrocenen. Oben links: nach Cullen *et al.*⁵, **210** nach Stucky und Mitarbeitern⁶; unten links: nach Cullen *et al.*⁷ und **212** nach Jacob und Mitarbeitern⁸. Graue Bindungen entsprechen Li-C(π)-Wechselwirkungen.

Aufgabenstellung:

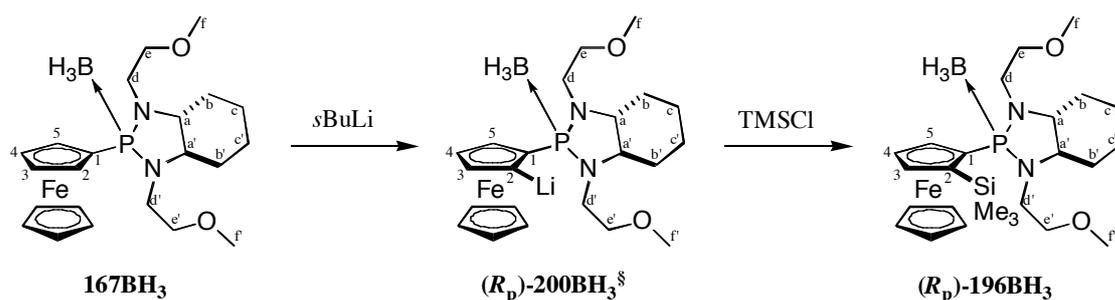
Mit den stereoselektiv hergestellten, lithiierten Intermediaten (R_p)-**200BH₃** und (S_p)-**202BH₃** sollten neben Kristallisationsversuchen auch NMR-Untersuchungen durchgeführt werden. Daraus sollten sich dann weitere Erkenntnisse über auftretende Aggregate, deren Reaktivitäten und Stabilitäten sowie deren Strukturen ermitteln lassen.

Lithiierte Intermediate – Stabilitäten und Spektren

NMR-Experimente mit (3a*R*,7a*R*)-Octahydro-1,3-bis(2-methoxyethyl)-2-ferrocenyl-1*H*-benzo[*d*][1,3,2]diazaphosphol-Boran (**167BH₃**):

167BH₃ (46 mg, 0.10 mmol) wurde mit 1.1 Äquivalenten *s*BuLi-Lösung während zwei Stunden bei - 30 °C in Diethylether *ortho*-lithiiert und anschliessend im Hochvakuum eingengt. Der erhaltene orange-farbene Rückstand wurde dreimal mit je 3 ml Pentan gewaschen, im HV getrocknet und bei - 30 °C in 0.7 ml vorgekühltem abs. *d*₈-Toluol gelöst. Diese Lösung überführte man in ein Young[®]-NMR-Rohr und nahm zwischen - 98 ° und - 32 °C NMR-Spektren auf. Dabei wurden neben den Standardmessungen, wie ¹H, ¹³C und ³¹P, auch ⁷Li sowie zweidimensional korrelierte Spektren aufgezeichnet.

Im Temperaturbereich von - 98 ° bis - 32 °C konnte während den Messungen (Dauer ca. 4 Stunden) kein Abbau von (R_p)-**200BH₃** beobachtet werden. Hingegen fiel (R_p)-**200BH₃** bei - 98 °C nach 30 Minuten als Feststoff aus und ging bei Erwärmung wieder vollständig in Lösung. Die qualitativ besten Spektren wurden bei - 32 °C erhalten (s. **Abbildungen 6.3** und **6.4**).

Tabelle 6.1: Chemische Verschiebungen von 167BH_3 , $(R_p)\text{-}200\text{BH}_3$ und $(R_p)\text{-}196\text{BH}_3$ ^Ω

Pos.	$167\text{BH}_3^{\text{J}}$			$(R_p)\text{-}200\text{BH}_3^{\text{J}}$			$(R_p)\text{-}196\text{BH}_3^{\Delta}$		
	$\delta_{\text{H}}^{\circ}$	$\delta_{\text{C}}^{\circ}$	M°	$\delta_{\text{H}}^{\circ}$	$\delta_{\text{C}}^{\circ}$	M°	$\delta_{\text{H}}^{\circ}$	$\delta_{\text{C}}^{\circ}$	M°
1	-	†	†	-	†	†	-	79.8	d (41)
2	4.54 /	73.1 /	d (18) /	-	†	†	-	72.1	s
3	4.11 /	72.3 /	d (8) /	3.89	83.4	br s	5.22 [@] /	81.8 /	d (24) /
4	4.10 /	70.0 /	d (2) /	4.65	74.3	br d [†]	4.35 [@] /	80.7 /	d (8) /
5	4.03	70.6	d (5)	5.21	78.6	d (31)	4.20 [@]	74.2	d (10)
Cp	4.21	70.1	s	4.19	68.9	s	4.18	70.4	s
a	2.61	66.1	s	2.49 /	68.8 /	br s /	3.97 [#] /	65.1 /	d (2) /
a'	2.27	63.5	d (2)	2.16	63.1	br s	3.71 [#] /	63.1	s
b	2.01,	29.9	d (4)	1.51,	29.3 /	br d [†] /	2.20 ^z /	29.3 /	d (7) /
	0.90			1.41 /			1.93 ^z /		
b'	1.67,	29.0	d (7)	1.67,	30.6	br d (7)	1.52 ^z /	28.3	d (5)
	0.97			0.86					
c	1.44,	24.5	s	1.35,	23.0 ^f	s	1.20 ^z /	24.8 /	s /
	0.86			0.70 ^f					
c'	1.51,	24.4	s				1.02 ^z	24.7	s
	1.00								
d	3.70,	45.2	d (11)	4.01,	48.2 /	d (8) /	3.52 [#] /	45.2 /	d (9) /
	3.30			2.45 /			3.08 [#] /		
d'	3.10,	42.2	d (5)	2.80,	43.1	br s		42.2	d (6)
	2.61			2.37					
e	3.69,	73.4	d (2)	3.21,	71.8 /	br d (9) /	2.84 [#]	72.7 /	d (3) /
	3.47			2.69 /		br s			
e'	3.42,	72.6	d (5)	3.62,	73.0			72.0	s
	3.23			3.33					
f	3.14	58.8	s	3.13 /	59.0 /	s /	3.16 [@] /	58.7 /	s /
f'	3.05	58.5	s	3.08	58.5	s	3.01 [@]	58.6	s
BH₃	2.15-	-	-	2.00-	-	-	2.10-	-	-
	1.20			1.10			1.10		
SiMe₃	-	-	-	-	-	-	0.37	2.3	s

^Ω) Signale, welche mit ,/' getrennt sind, konnten nicht genau zugeordnet werden. Die Multiplizitäten der ¹H-NMR-Signale waren meist Multipletts. Deshalb wurden sie hier weggelassen. Weitere Informationen s. experimenteller Teil.

[§]) Koordination des Lithiumions siehe unten.

[†]) Nicht bestimmbar.

^J) NMR-Messungen in *d*₈-Toluol bei - 32 °C und bei 500 MHz (¹H) respektive 126 MHz (¹³C) durchgeführt.

^Δ) NMR-Messungen in *d*₆-Benzol bei RT bei 400 MHz (¹H) respektive 100 MHz (¹³C) durchgeführt.

[°]) Chemische Verschiebungen δ in ppm.

^Ω) Multiplizität (M) und Kopplungskonstante *J* in Hz.

- f) Zwei CH₂-Signale waren nicht bestimmbar.
 @) Die ¹H-¹³C-Korrelation wurde nicht bestimmt.
 *) Die genauen Positionen und dazugehörigen Kohlenstoffe wurde nicht bestimmt; Intensitäten in Eintragsreihenfolge: 1H / 1H / 2H / 1H / 3H.
 #) Analog #; Intensitäten in Eintragsreihenfolge: 1H / 1H / 2H / 4H / 2H.

Bei Betrachtung der chemischen Verschiebungen der Protonen und der Kohlenstoffatome von (*R_p*)-**200BH₃** zeigte sich, dass die grössten Differenzen relativ zum Edukt neben dem substituierten Cyclopentadienylring hauptsächlich in einem der Ethylseitenarme (Positionen d und e) und auf einer Seite des Cyclohexanringes (a und b) vorkamen. Die Signale der Methoxygruppen verschoben sich nur geringfügig, wobei eine CH₃O-Gruppe (f) in den NOE-Messungen eine räumliche Wechselwirkung zum Cp-Ringproton 3 bei 3.89 ppm zeigte (s. **Abbildung 6.2**).

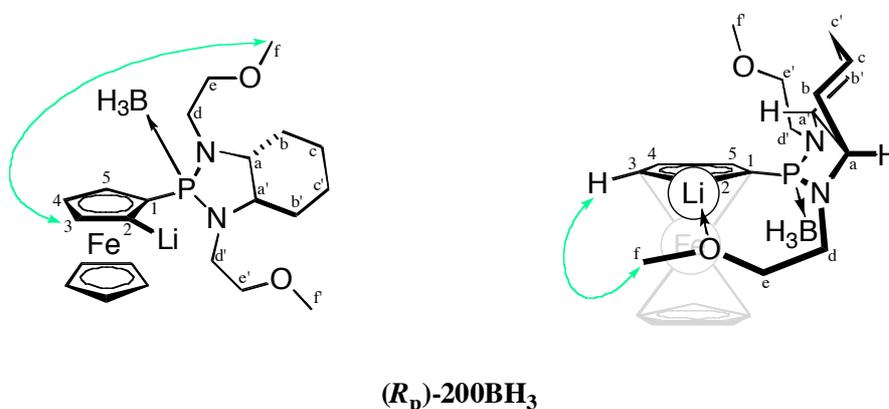


Abbildung 6.2. NOE-Wechselwirkungen in (*R_p*)-**200BH₃** in *d*₈-Toluol bei - 32 °C. Links: sonstige Darstellung; rechts: Seitenansicht über die Li-C-Bindung. Mögliche *N,O*-Chelatisierung des Lithiumatoms siehe Bemerkungen im Text.

Diese Beobachtungen deuten auf eine *O*- oder *N,O*-Koordinat ion des Lithiumatoms. Die von Meyers *et al.*⁹ beschriebene Tieffeldverschiebung der Methoxygruppen (von 0.3 bis 0.4 ppm im ¹H-Spektrum) – als Folge der Chelatisierung des Lithiumatoms – trat hingegen nicht auf.

Die ¹H-, ³¹P- sowie ⁷Li-Spektren von (*R_p*)-**200BH₃** sind in **Abbildung 6.3** und **6.4** abgebildet.

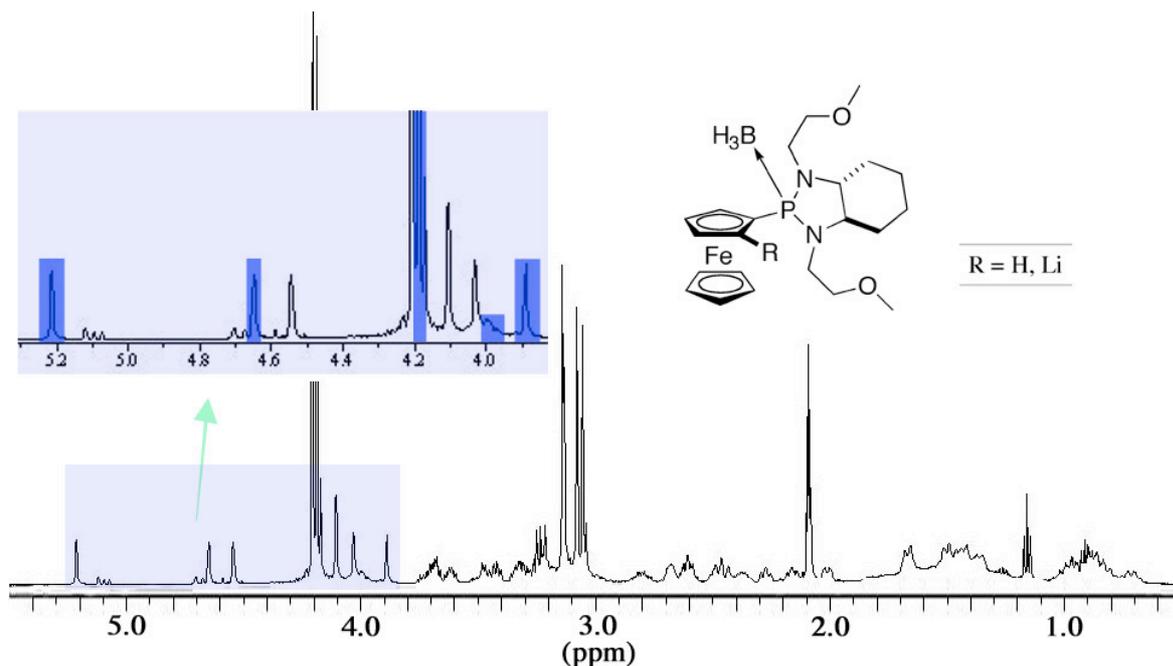


Abbildung 6.3. ^1H -Spektrum von $(R_p)\text{-200BH}_3$ bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ in $d_8\text{-Toluol}$. Dunkelgrau hinterlegt ist das lithiierte Intermediat; in der Vergrößerung nicht farbig hinterlegte, starke Signale entsprechen dem Edukt.

Dabei zeigte sich in allen drei Fällen ein eindeutiges Bild: die einzelnen Protonensignale waren bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ gut von einander getrennt und konnten für den substituierten Cp-Ring den jeweiligen Positionen zugeordnet werden. Die in **Abbildung 6.3** dargestellte Vergrößerung zeigt die mit Dunkelgrau hinterlegten Signale der lithiierten Spezies $(R_p)\text{-200BH}_3$, die anderen entsprechen der noch vorhandenen Ausgangsverbindung 167BH_3 . Die zahlreichen schwachen Signale sind wahrscheinlich Spuren eines in geringer Menge vorkommenden Aggregates. Das ^{31}P - und das ^7Li -Spektrum bestätigen diese Interpretation (s. **Abbildung 6.4**).

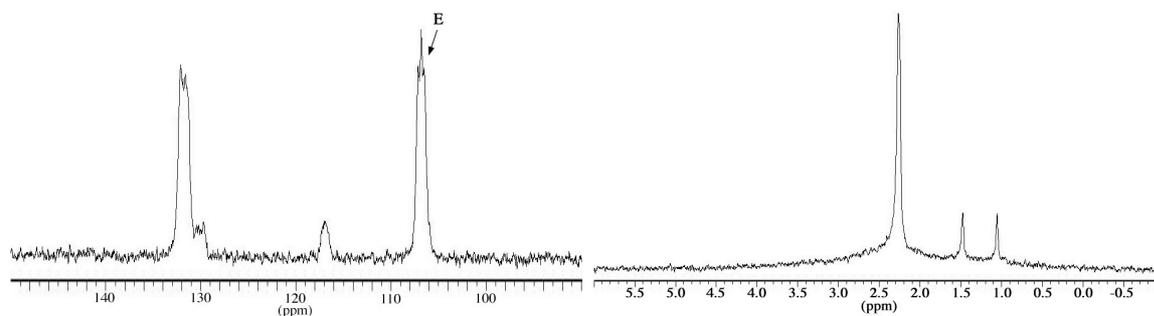


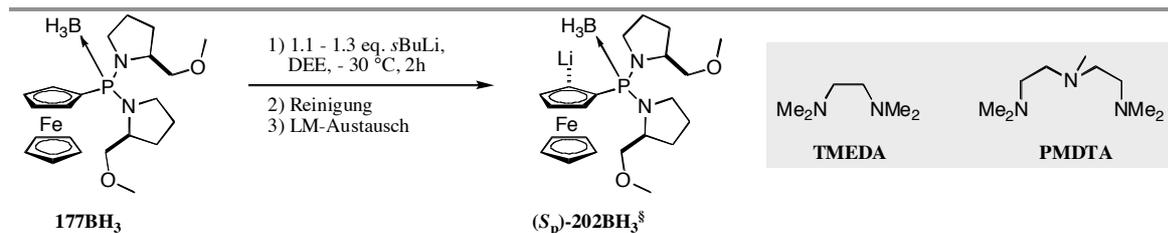
Abbildung 6.4. ^{31}P - (links) und ^7Li -Spektren (rechts) des lithiierten Intermediates $(R_p)\text{-200BH}_3$ in $d_8\text{-Toluol}$ bei $-98\text{ }^\circ\text{C}$. E = Edukt.

So traten im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $-98\text{ }^\circ\text{C}$ neben einem starken Signal mit Zentrum bei 131.7 ppm zwei schwache bei 130.0 und bei 117.0 ppm auf. In Analogie dazu beobachtete man während den ^7Li -Messungen wiederum ein starkes und zwei schwache Signale, bei chemischen Verschiebungen von 2.28 respektive 1.48 und 1.05 ppm (s. **Abbildung 6.4**, rechts). Erwärmen auf $-32\text{ }^\circ\text{C}$ ergab bei beiden Heteroatomen nur eine Veränderung der Signalstruktur hin zu breiten Singulets, analog zum ^1H -NMR-Spektrum. Daraus liess sich ableiten, dass bei höheren Temperaturen dynamische Prozesse innerhalb oder zwischen den lithiierten Molekülen auftraten, welche Signalverbreiterungen zur Folge hatten.

Im Anschluss an die NMR-spektroskopischen Messungen gab man zur NMR-Lösung 1.6 eq. Trimethylsilylchlorid und analysierte nach Aufarbeitung das erhaltene Produktegemisch. Es wurden 57% *ortho*-silyliertes Produkt (R_p)-**200BH₃**, sowie 43% **167BH₃** nachgewiesen und es fanden sich weder Hinweise auf die *meta*- (**197BH₃**), das $1,1'$ -substituierte Produkt **183BH₃**, noch auf das andere *ortho*-substituierte Diastereomere. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen des Eduktes **167BH₃** mit dem in *ortho*-Position substituierten Produkt (R_p)-**196BH₃**, so fällt die Spreizung der Signale des chiralen Auxiliars über einen grösseren ppm-Bereich auf. Ausserdem konnte man eine Tieffeld-Verschiebung der Signale des substituierten Cp-Ringes und der Ethylenseitenketten beobachten.

NMR-Experimente mit dem Methoxymethylpyrrolidin-Derivat **177BH₃**:

Ganz analog zur oben beschriebenen Lithiierung von **167BH₃** wurden 0.10 mmol **177BH₃** in 1.0 ml abs. Diethylether mitsamt 1.1 eq. *s*BuLi-Lösung für zwei Stunden lithiiert und anschliessend wie bei (R_p)-**200BH₃** gereinigt. Den zurückbleibenden, orange-farbenen Feststoff löste man bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in 0.7 ml abs. d_8 -Toluol oder in d_{10} -Diethylether, transferierte die Lösungen in Young[®]-NMR-Rohre und führte NMR-spektroskopische Messungen (^1H und ^{13}C , ^{31}P , ^7Li ; HMQC, HMBC, NOESY, ROESY) bei verschiedenen Temperaturen durch. Die dabei beobachteten Stabilitäten des Zwischenproduktes (S_p)-**202BH₃** sind in **Tabelle 6.2** zusammengefasst. Anschliessend tropfte man 3.0 eq. abs. TMEDA oder 1.0 eq. PMDTA zu den Lösungen der lithiierten Intermediate und nahm erneut die Spektren auf (s. **Abbildungen 6.9 bis 6.11**). Silylierung mit TMSCl ergab die unten beschriebenen Produktzusammensetzungen.

Tabelle 6.2: NMR-spektroskopische Untersuchungen am lithiierten Intermediat (S_p)- $202BH_3$ ^f

Etg.	R	NMR-LM	T-Bereich	Zusatz	Stabilität
1 ^g	H	<i>d</i> ₁₀ -DEE	- 32 bis + 4 °C ^h	-	bei max. +4 °C stabil über 8 h
2 ^f	H	<i>d</i> ₈ -Toluol	- 98 bis + 12 °C	-	nach 16 h bei +12 °C zu 203BH₃ und 177BH₃ abgebaut
3	H	<i>d</i> ₈ -Toluol	- 98 bis - 32 °C	TMEDA*	bei max. - 32 °C stabil für mehrere h
4	H	<i>d</i> ₈ -Toluol	- 98 bis - 32 °C	PMDTA*	bei - 32 °C stabil über Nacht

^f) Aufgrund der auftretenden Signalverbreiterung konnten weder bei - 98 °C noch bei + 12 °C die ¹H- sowie die ¹³C-Signale zugeordnet werden; hingegen ergaben die Spektren der jeweiligen Heteroatom-Messungen klar strukturierte Signale (s. **Abbildung 6.8**); nach den NMR-spektroskopischen Messungen wurde die Probe mit 22 µl (0.16 mmol, 1.6 eq.) TMSCl umgesetzt und ü.N. auf RT erwärmt, über Celite filtriert und im RV eingengt. Die anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung ergab folgende Zusammensetzung: 26% **203BH₃** (Stereochemie unbekannt) sowie 74% **177BH₃**.

^g) Koordination des Lithiumions siehe unten.

^h) In Analogie zu ^f. Zusammensetzung nach Silylierung: 24% (*S_p*)-**199BH₃**, 9% **203BH₃** (Stereochemie unbekannt) und 67% **177BH₃**.

ⁱ) Bei einer Temperatur unterhalb von - 30 °C beginnt sich die Verbindung in Form eines Oels abzulagern; die qualitativ besten Messungen konnten bei Temperaturen zwischen - 12 °C und + 4 °C durchgeführt werden (s. unten).

^j) Eintrag 3: 3.0 eq. TMEDA zugegeben; Eintrag 4: 1.0 eq. (bzgl. lithiiertem Intermediat) PMDTA zugegeben.

In *d*₈-Toluol wurde bei einer Temperatur unter - 3 °C während sechs Stunden kein Abbau des lithiierten Intermediates (*S_p*)-**202BH₃** beobachtet. Dagegen entstanden beim Aufnehmen der Spektren über Nacht bei + 12 °C nach Silylierung mit TMSCl zu 26% **203BH₃** (Stereochemie unbekannt) sowie 74% **177BH₃**. Es konnte kein *ortho*-substituiertes Produkt nachgewiesen werden. Bei den übrigen Experimenten in Toluol wurden keine Veränderungen des Zwischenproduktes bei Temperaturen zwischen - 98 °C und - 32 °C festgestellt. Versuche, von der immer wieder auftauchenden 1',2-dilithiierten Spezies Spektren aufzunehmen, waren wegen deren geringer Löslichkeit in Toluol nicht erfolgreich (dies auch mit Zusatz an 1.0 eq. PMDTA).

In *d*₁₀-DEE begann sich die lithiierte Verbindung bei - 30 °C als Oel abzulagern. Die qualitativ besten NMR-Spektren wurden in *d*₁₀-DEE bei Temperaturen zwischen - 12 °C und + 4 °C aufgezeichnet. Auch diese Probe wurde nach der Zugabe des Elektrophils

TMSCl abschliessend untersucht. Neben 24% (S_p)-**199BH₃** wurden 9% der Verbindung **203BH₃** (Stereochemie unbekannt) sowie Edukt vorgefunden.

Die chemischen Verschiebungen von **177BH₃**, von (S_p)-**202BH₃** und von (S_p)-**199BH₃** sind in **Tabelle 6.3** gegenübergestellt. Dabei gilt zu beachten, dass die Spektren des lithiierten Intermediates in d_{10} -DEE sowie diejenigen des Eduktes und des *ortho*-silylierten Produktes in d_6 -Benzol aufgenommen wurden.

Tabelle 6.3: Chemische Verschiebungen von **177BH₃**, **(S_p)-202BH₃** und **(S_p)-199BH₃**^Ω

Pos.	177BH₃ ^g			(S_p)-202BH₃ ^f			(S_p)-199BH₃ ^g		
	δ_{H}	δ_{C}	M^{θ}	δ_{H}	δ_{C}	M^{θ}	δ_{H}	δ_{C}	M^{θ}
1	-	75.7	d (94)	-	†	†	-	81.1	d (101)
2	4.44- 4.41	72.1	d (14)	-	†	†	-	73.4	d (21)
3	4.12- 4.08	70.3	d (8)	4.28	82.6	br d (26)	4.27- 4.24	79.8	d (10)
4	4.41- 4.38	70.7	d (9)	4.49			4.29	71.7	d (6)
5	4.41- 4.30	72.8	d (8)	4.57	74.5	br s	4.55- 4.52	77.2	d (8)
Cp	4.30	70.3	s	4.08	68.6	s	4.42	70.5	s
a	4.27- 4.19	59.0 /	d (7) /	4.18- 4.10 /	60.2 /	d (4) /	4.63- 4.52	59.4	d (8)
a'		58.9	d (7)	3.83- 3.76	59.3	br s	4.32- 4.24	59.0	d (7)
b	1.78	29.6	d (4)	1.88 /	29.6 /	d (4) /	2.05, 1.75	29.4	d (5)
b'	1.82	29.0	d (6)	1.78	30.0	d (4)	1.85- 1.72	29.0	d (8)
c	1.73, 1.58	25.4 /	d (5) /	2.01- 1.82 /	25.8 /	br d (4) /	1.78, 1.59	25.4	d (4)
c'	1.59, 1.41	25.3	d (4)	1.82- 1.60	25.4	br d (5)	1.65, 1.44	24.7	d (6)
d	3.17, 3.00	48.3	d (2)	3.54- 3.45 /	48.9 /	br s /	3.10- 3.00	48.3	d (3)
d'	2.94, 2.86		d (2)	3.18- 3.06	49.7	br s	2.71, 2.61	49.2	d (3)
e	3.55, 3.33	76.3 /	s /	3.54- 3.45	76.5	br s	3.65, 3.45	76.9	br s
e'	3.31, 3.22	76.2	d (2)	3.28- 3.18 3.04- 2.94 ^A	75.8	br s	3.28, 3.23	76.4	br s
f	3.20	58.8	s	3.25	59.1	br s	3.29	58.8	s
f'	3.12	58.7	s	3.12	58.7	br s	3.07	58.6	s
BH₃	2.00- 1.20	-	-	2.00- 0.80	-	-	2.00- 1.20	-	-
SiMe₃	-	-	-	-	-	-	0.45	2.5	s

- ^{e)} Signale, welche mit ‚/‘ getrennt sind, konnten nicht genau zugeordnet werden. Die Multiplizitäten der ¹H-NMR-Signale waren meist Multipletts. Deshalb wurden sie hier weggelassen. Weitere Informationen s. experimenteller Teil.
- ^{f)} Koordination des Lithiumions siehe unten.
- ^{g)} NMR-Messungen in *d*₆-Benzol bei RT und bei 500 MHz (¹H) respektive 126 MHz (¹³C) durchgeführt; NOE-Messungen erfolgten in *d*₁₀-DEE.
- ^{h)} NMR-Messungen in *d*₁₀-DEE bei - 12 °C und bei 500 MHz (¹H) respektive 126 MHz (¹³C) durchgeführt.
- ⁱ⁾ Nicht bestimmbar, bei Zugabe von TMEDA und PMDTA konnten diese Kohlestoffe hingegen bestimmt werden (s. unten).
- ^{j)} Chemische Verschiebungen δ in ppm.
- ^{k)} Multiplizität (M) und Kopplungskonstante *J* in Hz.
- ^{l)} Im Edukt: *J* = 9 Hz und 4 Hz (e), 9 Hz und 8 Hz (e), 9 Hz und 4 Hz (e'), 9 Hz und 7 Hz (e'); im Produkt: *J* = 9 Hz und 3 Hz (e), 9 Hz und 9 Hz (e), 9 Hz und 7 Hz (e'), 9 Hz und 3 Hz (e').
- ^{m)} Entspricht 2 Protonen.

Beim Vergleich zwischen dem Edukt **177BH₃** und (*S_p*)-**202BH₃** fiel in Analogie zu (*R_p*)-**200BH₃** auf, dass die Signale im Umfeld der Stickstoff- und Sauerstoffatome der Prolinereinheiten wiederum durch das Einführen des Lithiumatoms in der *ortho*-Position deutlich verschoben wurden. So traten die Signale der Cp-Ringprotonen und der entsprechenden C-Atome bei tieferem Feld auf. Dagegen fand man die betroffenen Prolinstellen (a', c/c', d/d' sowie e') in *d*₁₀-DEE überwiegend bei höherem Feld. Weiterführende Messungen ergaben die in **Abbildung 6.5** eingezeichneten NOE- und ROE-Wechselwirkungen.

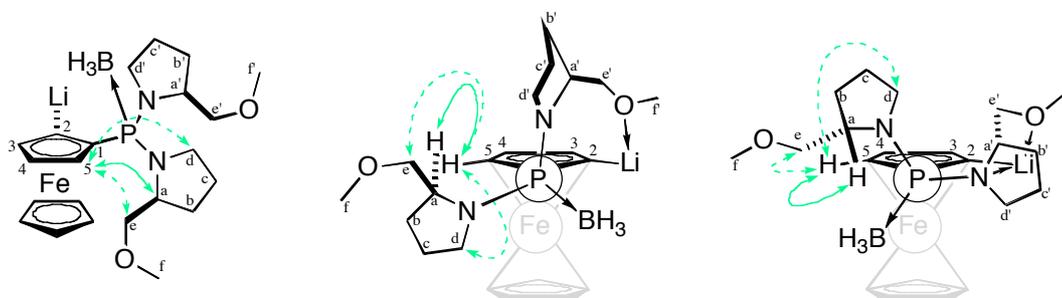


Abbildung 6.5. NOE- und ROE-Wechselwirkungen in (*S_p*)-**202BH₃** in *d*₁₀-Diethylether bei - 12 ° bzw. bei + 4 °C. Gestrichelte Pfeile, weil beide Signale an derselben Stelle auftreten und beide NOEs möglich sind. Mittleres und rechtes Bild entsprechen den Seitenansichten über die Li-C-Bindung mit *O*- (Mitte) bzw. *N,O*-Chelatisierung des Lithiumions (rechts).

Es zeigten sich Interaktionen zwischen dem einen Prolinring (Positionen a, d und e) und der *ortho*-Position (5). Die Wechselwirkungen zur CH₂N-Einheit (d) und zur CH₂-Brücke (e) konnten wegen Signalüberlagerung nicht zugeordnet werden. Im Weiteren wurden keine eindeutigen Hinweise über die räumlichen Nachbarschaften zwischen einer der Methoxygruppen und dem Proton der Cp-Position 3 sowie zwischen beiden Prolinringen

gefunden. Somit ergaben sich auch keine Anhaltspunkte auf die *O*- oder *N,O*-Koordination des Lithiumatoms (s. **Abbildung 6.5**, Mitte und rechts).

Das Spektrum des lithiierten Intermediates (*S_p*)-**202BH₃** in Diethylether ist in **Abbildung 6.6** dargestellt.

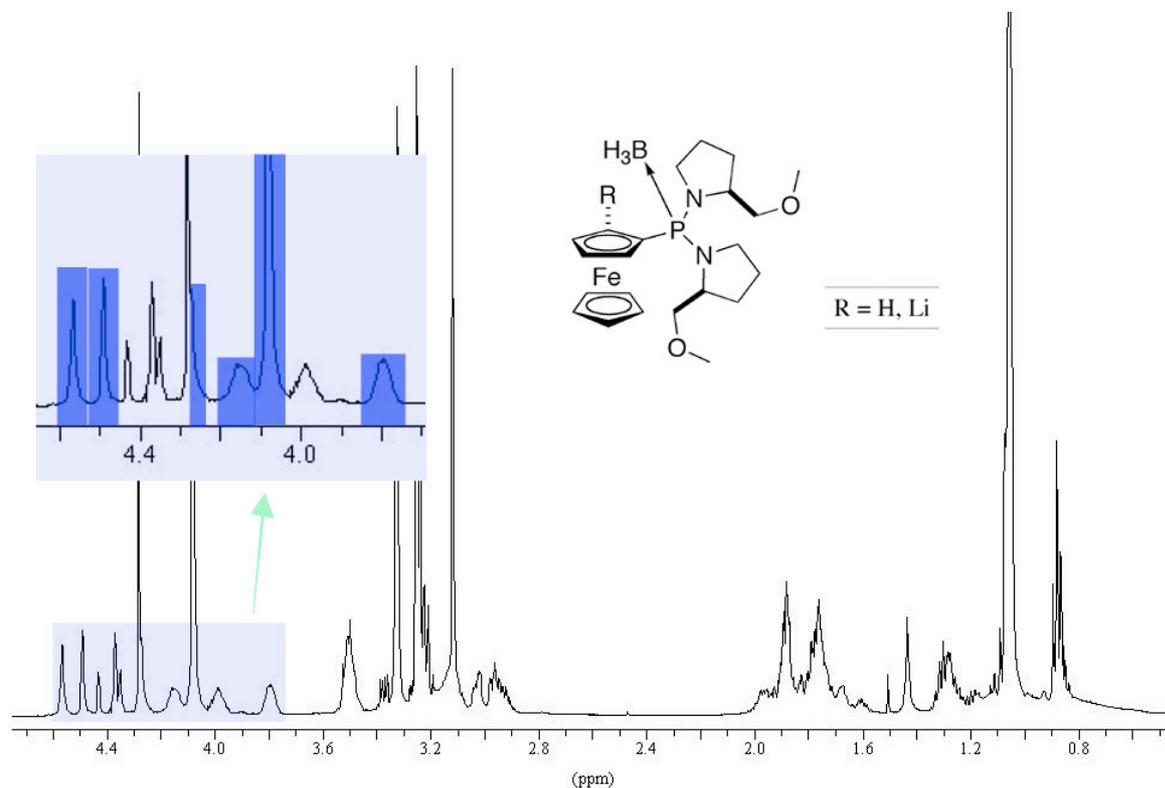


Abbildung 6.6. ^1H -Spektrum von (*S_p*)-**202BH₃** bei + 4 °C in d_{10} -Diethylether. Dunkelgrau hinterlegt ist das lithiierte Intermediat; in der Vergrößerung nicht farbig hinterlegt entspricht dem Edukt.

In der Vergrößerung des Protonenspektrums sieht man wiederum die mit Dunkelgrau hinterlegten Signale des lithiierten Ferrocenylphosphins (*S_p*)-**202BH₃**. Dabei traten neben den Signalen der drei verbliebenen Cp-Ringprotonen und dem breiten Singulett-Signal des unteren, unsubstituierten Ringes auch die breiten Signale beider sich in α -Stellung zum Stickstoff befindlichen CH-Gruppen auf. Die weiteren Signale wurden den Positionen des Intermediates (*S_p*)-**202BH₃** sowie des nicht umgesetzten Eduktes **177BH₃** zugewiesen.

Aufgrund der klaren Trennung konnten fast alle Signale der Kohlenstoffatome bei - 12 °C zugeordnet werden (s. **Tabelle 6.3**). Im ^{31}P - und ^7Li -NMR-Spektrum wurde nur eine lithiierte Verbindung beobachtet (s. **Abbildung 6.7**).

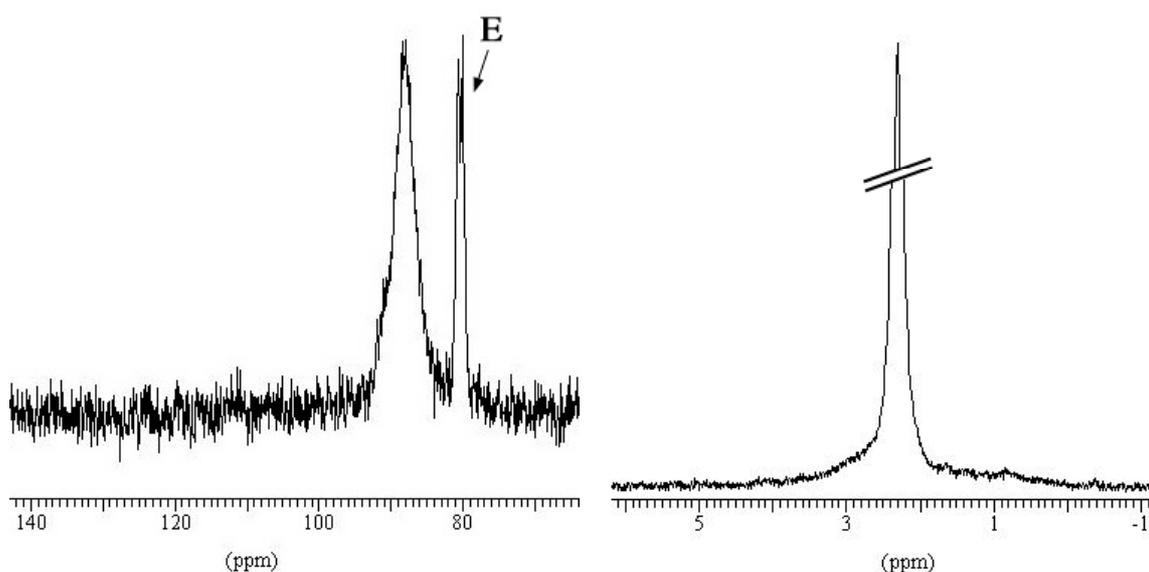


Abbildung 6.7. ^{31}P - (links) und ^7Li -Spektr. (rechts) des lithiierten Intermediates $(S_p)\text{-202BH}_3$ bei $-12\text{ }^\circ\text{C}$ in d_{10} -Diethylether. E = Edukt.

In **Abbildung 6.7** sieht man das durch dynamische Prozesse verbreiterte Signal von $(S_p)\text{-202BH}_3$ bei 87.9 ppm. Auf der anderen Seite erschien bei der Detektion der Lithiumatome nur ein Signal bei 2.3 ppm (im Vergleich dazu: 2.8 ppm mit 1,1'-Dilithioferrocen mit zwei TMEDA-Molekülen (31 MHz, 1,2-Dimethoxyethan, Raumtemperatur⁷)).

Messungen über einen erweiterten Temperaturbereich (bis $-98\text{ }^\circ\text{C}$) führten wegen öligen Ablagerungen von $(S_p)\text{-202BH}_3$ und der daraus resultierenden Anisotropie zur allgemeinen Verbreiterung der Signale und zum Verlust der Signalstrukturen. Im Weiteren wurden keine Kreuzsignale zwischen den Signalen des lithiierten Intermediates und des Eduktes beobachtet, weshalb ein Austausch des Lithiumatoms zwischen $(S_p)\text{-202BH}_3$ und 177BH_3 ausgeschlossen werden kann.

Auch die Spektren der Heteroatome in Toluol wurden bei den jeweiligen Temperaturen aufgezeichnet und sind in **Abbildung 6.8** dargestellt.

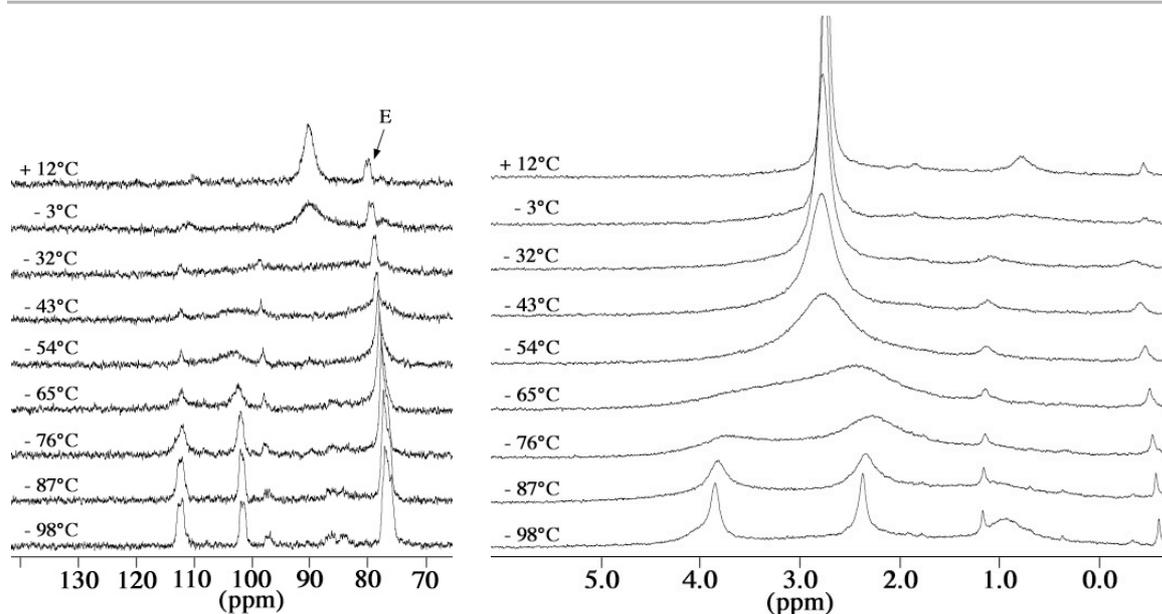


Abbildung 6.8. ^{31}P - (links) und ^7Li -Spektren (rechts) von $(S_p)\text{-202BH}_3$ in d_8 -Toluol bei Temperaturen zwischen -98° und $+12^\circ\text{C}$. E = Edukt.

Dabei trat sowohl bei den Phosphor- als auch bei den Lithiummessungen bei $+12^\circ\text{C}$ im Wesentlichen nur ein Signal auf (^{31}P bei 89 ppm, ^7Li bei 2.7 ppm), welches sich beim Abkühlen auf -98°C in mehrere aufteilte (dies reversibel ohne Veränderungen). Im ^{31}P -NMR-Spektrum waren dies ein intensives, breites Signal bei 77 ppm (Ueberlagerung mit wenig Startmaterial), zwei grössere Signale bei 112 ppm und bei 102 ppm, dann vier schwache Signale um 111 ppm und 97 ppm, sowie 87 ppm und 84 ppm. Als ^7Li -NMR-Signale wurden zwei grössere Singulets bei 3.9 und 2.4 ppm, zwei sehr breite Signale um 3.9 ppm und 1.0 ppm wie auch zwei schwache Singulets bei 1.2 und -0.6 ppm aufgezeichnet. Bei tiefen Temperaturen traten also offensichtlich unterschiedliche Mengen an verschieden zusammengesetzten Aggregaten auf, welche durch intra- oder intermolekulare Koordination das Lithiumion zu stabilisieren scheinen.

Um weitere Informationen bzgl. der Koordination zum Lithiumion zu gewinnen, wurden zum lithiierten Intermediat Chelatbildner, wie das zweizählige TMEDA oder das dreizählige PMDTA zugegeben. Die Spektren vor und nach Zusatz an TMEDA sind in den **Abbildungen 6.9** und **6.10** abgebildet, diejenigen vor und nach Zugabe von PMDTA in **Abbildung 6.11**.

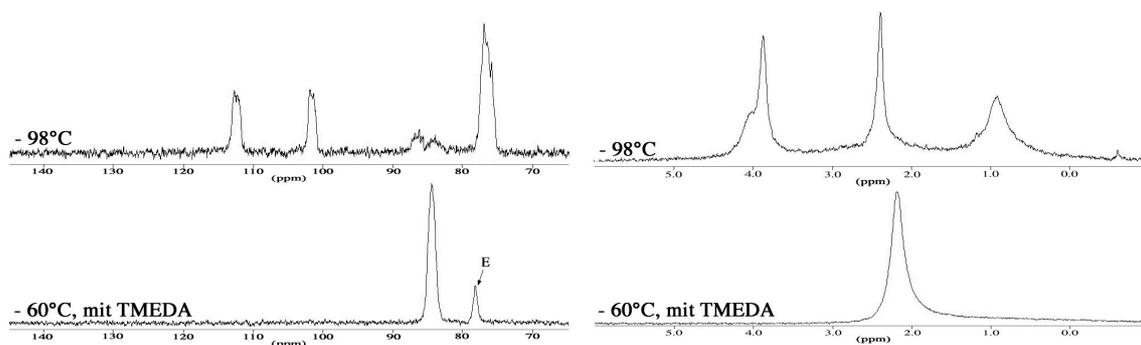


Abbildung 6.9. ^{31}P - (links) und ^7Li -Spektr. des lithiierten Intermediates (S_p)-202BH₃ in d_8 -Toluol ohne Zusatz (oben) sowie mit 3.0 eq. TMEDA (unten). E = Edukt.

Nach Zugabe von TMEDA fielen alle ^7Li - und ^{31}P -Signale zu einem einzigen Signal bei 2.2 ppm respektive bei 84.3 ppm zusammen. Auch im ^1H -NMR-Spektrum fand eine Vereinfachung von zuvor komplexen Ueberlagerungen hin zu voneinander getrennten, strukturierten Signalen statt (s. **Abbildung 6.10**).

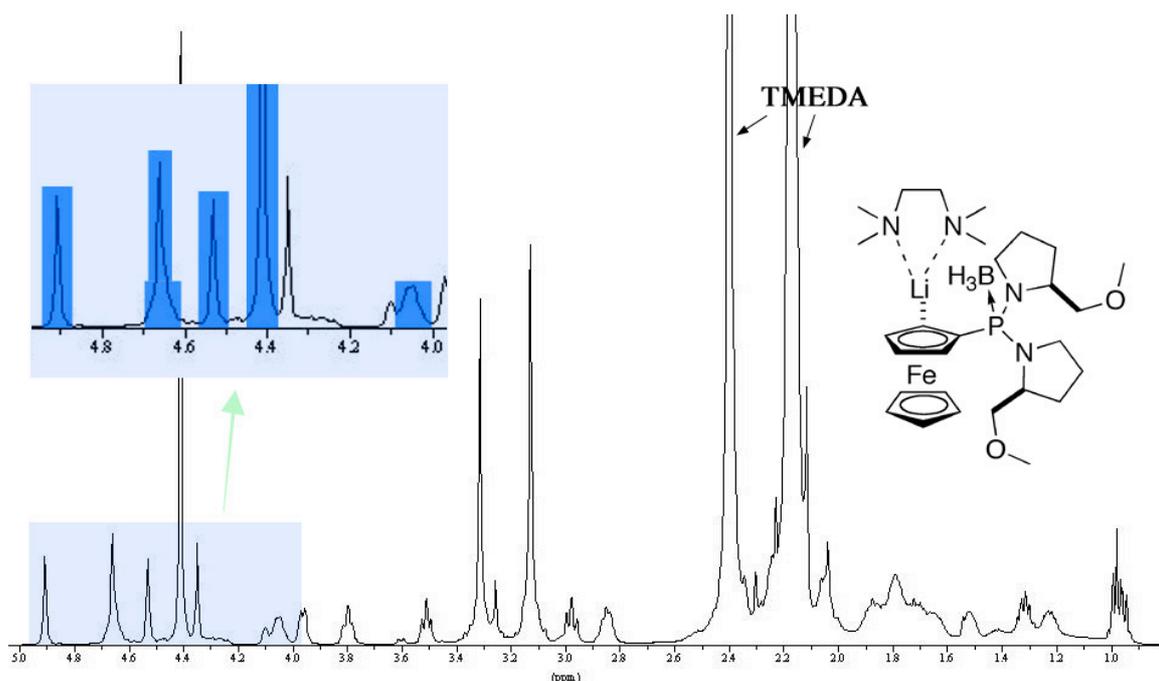


Abbildung 6.10. ^1H -Spektrum des lithiierten Intermediates (S_p)-202BH₃ in d_8 -Toluol bei -60°C mit 3 eq. TMEDA. Dunkelgrau hinterlegt ist das lithiierte Intermediat; in der Vergrößerung nicht farbig hinterlegt entspricht dem Edukt.

Die Spektren erlaubten eine Zuordnung aller Signale einschliesslich der zuvor nicht sichtbaren ^{13}C -Signale der Cp-Kohlenstoffatome C1 und C2 (s. **Tabelle 6.4**). Bei letzterem beobachtete man keine Signalveränderung bei Erhöhung der Temperatur. Die anderen

Positionen im Ferrocengrundgerüst wiesen z.T. grosse Differenzen in den ^1H -/ ^{13}C -chemischen Verschiebungen auf. Zusätzlich wurden in den Prolinringen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der α -Stellen zum Stickstoff (a/a' und d/d'), der CH_2 -Brücke (e/e') und der Positionen b' sowie c' durch die Zugabe von TMEDA verschoben. In den NOE-Spektren traten keine eindeutigen Kreuzsignale zwischen dem noch vorhandenen *ortho*-Proton (5) und einem der Prolinringe auf. Auch wurden keine Hinweise zur Koordination des Lithiumions gefunden.

Ueblicherweise ist Lithium vierfach koordiniert¹⁰. Drei dieser Koordinationsstellen nehmen bei (S_p) -202 BH_3 -TMEDA vermutlich das Ferrocen und die zwei Stickstoffatome von TMEDA ein. Es scheint wahrscheinlich, dass die vierte Koordinationsstelle – intra- oder intermolekular – durch ein Sauerstoffatom der Methoxyseitenketten besetzt wird. Um diese *O*-Koordination möglichst zu verhindern, wurde ein Äquivalent des dreizähligen PMDTA zum lithiierten Intermediat (S_p) -202 BH_3 gegeben (s. **Abbildung 6.11**).

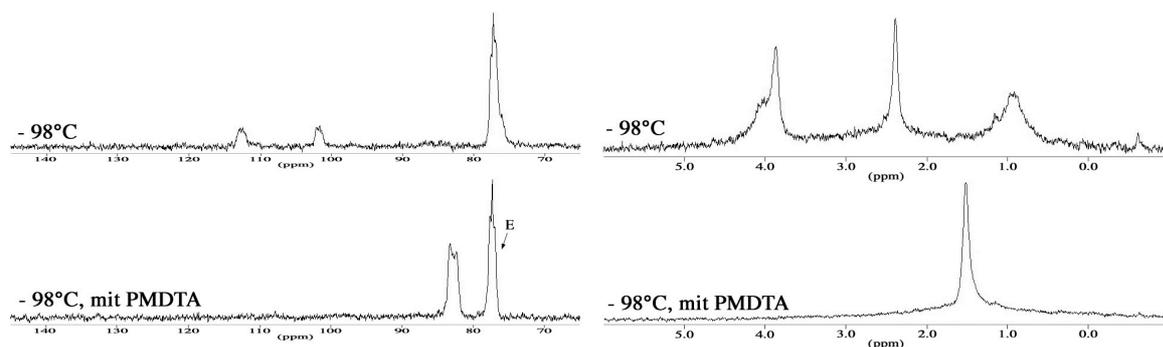


Abbildung 6.11. ^{31}P - (links) und ^7Li -Spektren (rechts) des lithiierten Intermediates (S_p) -202 BH_3 in d_8 -Toluol ohne Zusatz (oben) sowie mit 1.0 eq. PMDTA (unten). E = Edukt.

Wiederum war eine Vereinfachung in den ^{31}P - und ^7Li -Spektren zu wenigen Signalen festzustellen. Während im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Maximum bei 82.8 ppm für die lithiierte Spezies detektiert wurde, reduzierten sich die Signale im ^7Li -Spektrum auf ein breites Singulett bei 1.5 ppm. Im Vergleich zum Experiment mit TMEDA verschob sich das Lithiumsignal viel stärker (normalerweise treten die ^7Li -chemischen Verschiebungen in einem Fenster von 10 ppm Breite auf). Dies deutete auf eine *N,N,N*-Chelatisierung des Lithiumions durch PMDTA hin. Allerdings zeigten beide Prolinringe wie beim TMEDA-Versuch fast identische ^1H -/ ^{13}C -chemische Verschiebungen und Signalstrukturen (s. **Tabelle 6.4**). Ausserdem wurden nur fünf verbreiterte Signale des PMDTA-Moleküls beobachtet (Linienverbreiterung von bis zu 30 Hz), was auf einen raschen dynamischen

Prozess hindeutet, in welchem beide Dimethylamino-Seitenketten austauschen. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnte ein *arm-on/off-Mechanismus*^{11, 12} sein (s. **Abbildung 6.12**).

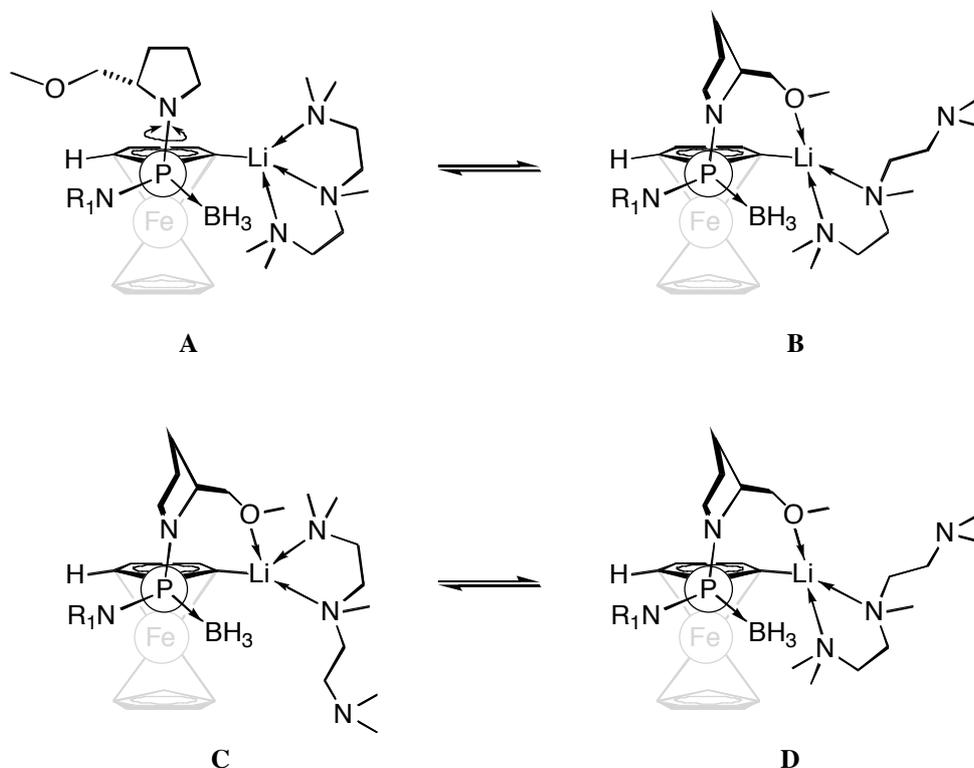


Abbildung 6.12. Mögliche *on/off*-Gleichgewichte von (S_p) -202BH₃ mit PMDTA beim Blick über die P-C-Bindung. Oben mit temporärer und unten mit permanenter O-Koordination zum Lithiumatom; NR₁ entspricht dem Prolinring 1; Strukturen entstanden unter der Annahme, dass die Koordination über die Stickstoffatome nicht vorkommen.

Wie erläutert, wurde hier von einer vierfachen Koordinationszahl für das Lithiumion ausgegangen. Im Falle der *N,N,N*-Chelatisierung von PMDTA (*on*-Darstellung s. **Abbildung 6.12**, Struktur **A**) wären alle Stellen besetzt. Bei der Koordination von nur zwei Stickstoffatomen bestünde die Möglichkeit zur Koordination über eine der Methoxyseitenketten (Struktur **B**, **Abbildung 6.12**). Geht man hingegen von einer zusätzlichen koordinativen Bindung zwischen dem Lithiumion und dem Prolinstickstoffatom aus, dann würde sich die Koordinationszahl des Lithiummetalls auf fünf erhöhen. Dies wäre in Analogie zu der durch Reich *et al.*¹² vermuteten Struktur **213** von *o*-Methoxymethylphenyllithium-PMDTA (s. **Abbildung 6.13**).

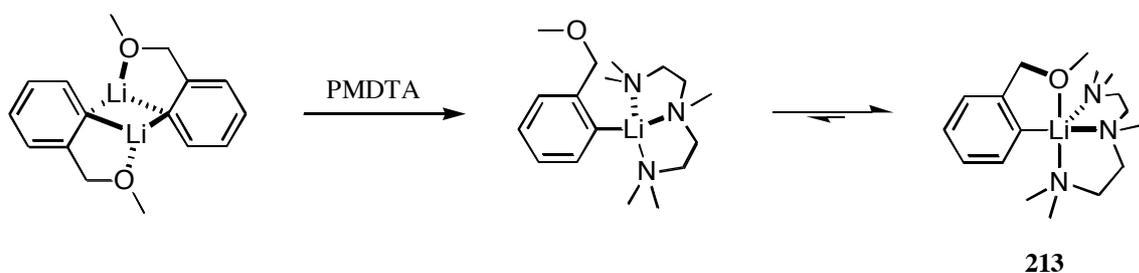
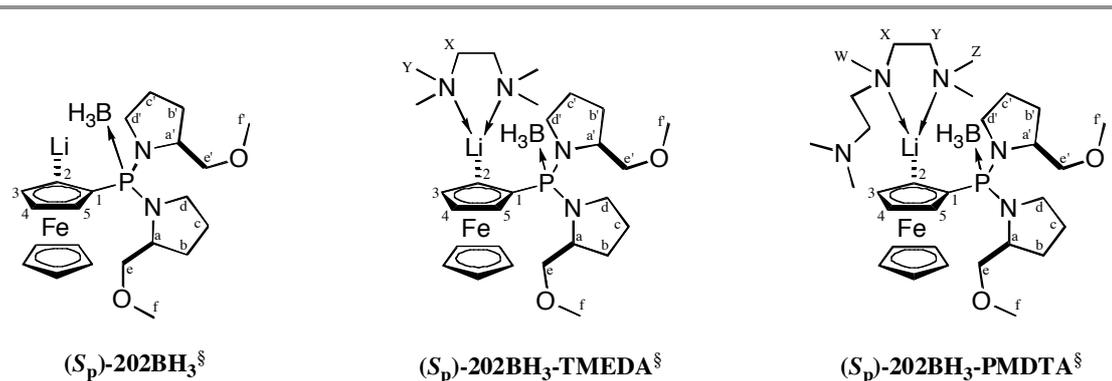


Abbildung 6.13. Dynamik in *o*-Methoxymethylphenyllithium-PMDTA **213** (nach Reich et al.¹²).

Es wäre auch denkbar, dass die *O*-Koordination zum Lithiumatom permanent vorhanden ist (s. **Abbildung 6.12**, Strukturen **C** und **D**). Dabei wäre eine Dimethylamino-Endgruppe in einer der Gleichgewichtsstrukturen des dynamischen Prozesses an das Lithiumatom gebunden, in der anderen nicht. Ein rasches Gleichgewicht zwischen Struktur **C** und **D** würde die Beobachtung von nur fünf verbreiterten Signalen von PMDTA erklären.

Tabelle 6.4: Chemische Verschiebungen von (S_p) -202BH₃, ohne Zusatz, mit TMEDA und mit PMDTA^Q


Pos.	(S_p) -202BH ₃ ohne Zusatz ^f			mit 3.0 eq. TMEDA ^g			mit 1.0 eq. PMDTA ^Q		
	δ_H°	δ_C°	M ^o	δ_H°	δ_C°	M ^o	δ_H°	δ_C°	M ^o
1	-	†	†	-	81.6	d (115)	-	82.7	d (117)
2	-	†	†	-	111.4	br s	-	118	br s
3	4.28	82.6	br d (26)	4.52	80.9	d (31)	4.44	81.0	d (31)
4	4.49			4.90	73.9	d (5)	4.84	73.3	d (5)
5	4.57	74.5	br s	4.65	72.8	d (11)	4.68	73.1	d (10)
Cp	4.08	68.6	s	4.40	68.2	s	4.36	68.1	s
a	4.18- 4.10 /	60.2 /	d (4) /	4.64 /	59.8 /	d (5) /	4.74- 4.64 /	59.8 /	d (5) /
a'	3.83- 3.76	59.3	br s	4.04	58.5	mc	4.18- 4.10	58.3	mc
b	1.88 /	29.6 /	d (4) /	1.87 ^A /	29.2 /	d (4) /	2.22- 1.91 /	29.2 /	mc /
b'	1.78	30.0	d (4)	1.69 ^A	29.0	d (4)	†	29.0	d (4)
c	2.01- 1.82 /	25.8 /	br d (4) /	2.03, 1.73 /	25.0 /	d (4) /	1.79 ^A /	25.1 /	mc /
c'	1.82- 1.60	25.4	br d (5)	1.64, 1.50	24.4	d (6)	1.67, 1.52	24.4	d (6)
d	3.54- 3.45 /	48.9 /	br s /	3.79, 3.31 /	47.7 /	d (4) /	3.77, 3.37 /	47.9 /	mc /
d'	3.18- 3.06	49.7	br s	3.12, 2.84	48.4	d (1)	3.18, 2.92	49.2	mc
e	3.54- 3.45,	76.5	br s	3.95, 3.50 /	75.8 /	s /	3.95, 3.52 /	76.1 /	d (2) /
e'	3.28- 3.18 3.04- 2.94 ^A	75.8	br s	3.14, 2.97	74.8	s	3.08, 2.97	75.1	br s
f	3.25	59.1	br s	3.30 /	58.4 /	s /	3.30 /	58.4 /	s /
f'	3.12	58.7	br s	3.12	58.2	s	3.15	58.3	s
BH₃	2.00- 0.80	-	-	2.00- 0.80	-	-	2.00- 0.80	-	-

^Q) Signale, welche mit ‚/‘ getrennt sind, konnten nicht genau zugeordnet werden. Die Multiplizitäten der ¹H-NMR-Signale waren meist Multipletts. Deshalb wurden sie hier weggelassen. Weitere Informationen s. experimenteller Teil.

[§]) Koordination des Lithiumions siehe unten.

- ^{f)} NMR-Messungen in d_{10} -DEE bei - 12 °C und bei 500 MHz (^1H) respektive 126 MHz (^{13}C) durchgeführt; Koordination des Lithiumatoms siehe unten.
- ^{g)} NMR-Messungen in d_8 -Toluol bei - 60 °C und bei 500 MHz (^1H) respektive 126 MHz (^{13}C) durchgeführt; TMEDA-Signale (inkl. dem freien): X / X' bei 2.39 (br s), 58.2 (br s); Y / Y' bei 2.16 (br s) und 46.0 (br s).
- ^{h)} Bei - 32 °C analog zu ^j durchgeführt; PMDTA-Signale: X / X' bei 2.52 (mc) und 56.8 (s), Y / Y' bei 2.41 (mc) und 58.0 (s), Z / Z' bei 2.18 (mc) und 45.9 (s) sowie 2.03 (mc) und 45.7 (br s); W bei 2.23 (mc) und 42.9 (s).
- ⁱ⁾ Chemische Verschiebungen δ in ppm.
- ^{k)} Multiplizität (M) und Kopplungskonstante J in Hz.
- ^{l)} $J = 8$ Hz (d), 8 und 3 Hz (e) und 8 Hz (e), 9 Hz (e').
- ^{m)} Nicht bestimmbar.
- ⁿ⁾ Ein Proton konnte nicht bestimmt werden.
- ^{o)} $J = 8$ Hz (d), 8 und 3 Hz (e), 8 Hz (e), 9 und 4 Hz (e'), 9 Hz (e').

Modellvorstellungen zur stereoselektiven *ortho*-Lithiierung in **167BH₃** und **177BH₃**:

Die Verbindung **167BH₃** wird, wie in **Kapitel 5** nachgewiesen, zu mehr als 99% in der *pro-R*-Position *ortho*-lithiiert. In **Abbildung 6.14** sind vier mögliche Strukturen **A** bis **D** von **200BH₃** mit jeweils koordiniertem Lithiumion dargestellt. Diese vier Strukturen ergeben sich aus den vier möglichen Kombinationen der beiden *ortho*-Positionen des Ferrocens sowie den beiden koordinierenden Seitenarmen des chiralen Diamins. Mögliche sterische Wechselwirkungen innerhalb der Moleküle sind darin grau eingezeichnet.

Deprotonierung von:
 Koordination via:

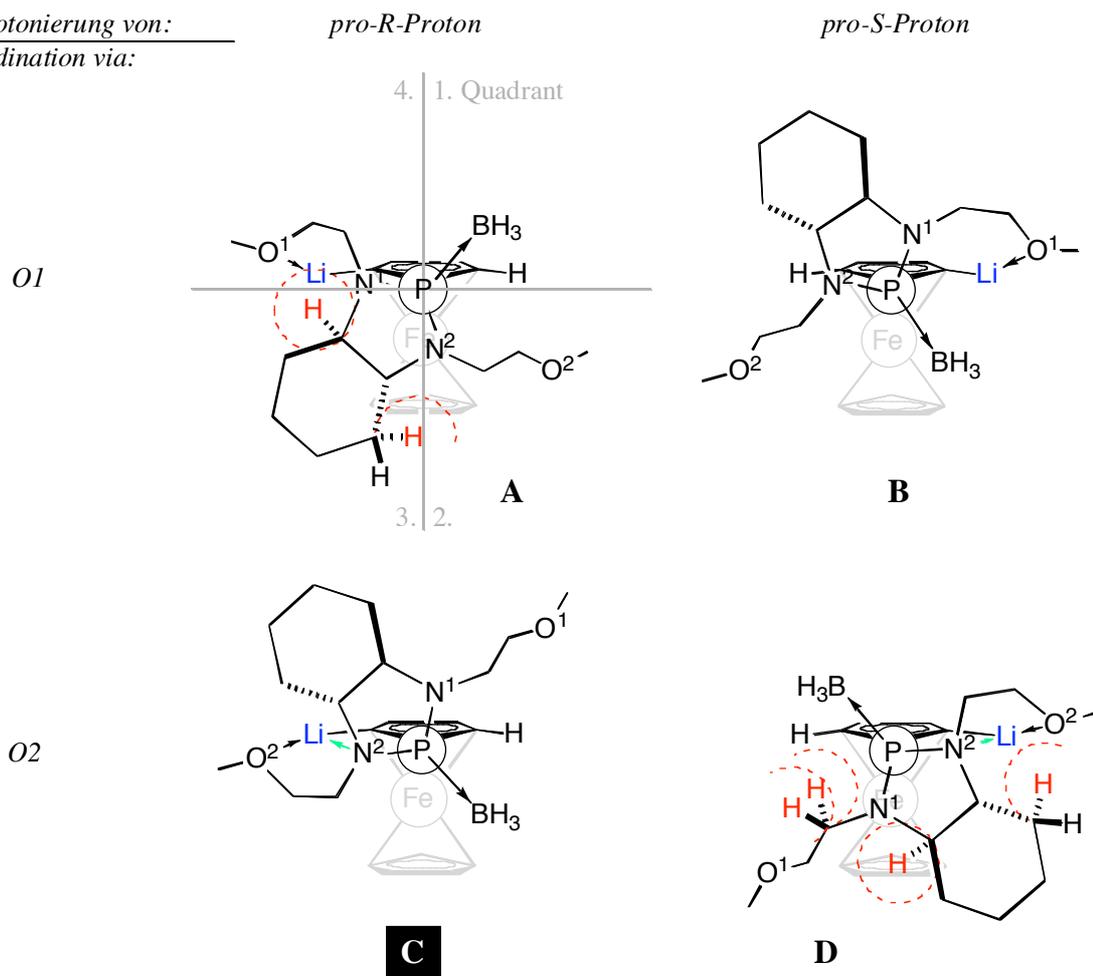


Abbildung 6.14. Vier Möglichkeiten zur Stabilisierung des lithiierten Intermediates (R_p)- $200BH_3$ (Bild A und C) und von (S_p)- $200BH_3$ (Bild B und D). Ganz oder halb umkreist sind Atome, von welchen ausgehend störende, sterische Interaktionen erwartet werden. Strukturen entstanden unter der Annahme, dass die Koordination des Lithiumatoms über die Sauerstoffatome stattfindet, hingegen via den Stickstoffatomen nur teilweise vorkommt. Die Lösungsmittelmoleküle wurden vereinfachend weggelassen.

Greift das Lithiumorganyl an der *pro-R*-Stelle des Ferrocens *ortho* zum Phosphor an, und stellt man sich im Weiteren eine Koordination von einem der beiden Sauerstoffatome (O1 oder O2) zum Lithiumion vor, so ergeben sich die Strukturen A und C. In A, mit der Stabilisierung via O1, kommt der Rest des Diamins bei der Sicht über die P-C1-Bindung in den 3. Quadranten zu liegen. Aus dieser Anordnung resultieren sterische Abstossungen zwischen den axialen Protonen des Cyclohexanringes und dem Ferrocen. Ausserdem ist die koordinative Stabilisierung des Lithiumatoms durch N1 unwahrscheinlich. In der alternativen Struktur C gelangt der Cyclohexanring in den vierten Quadranten und die BH₃-Gruppe auf die Seite des Fe-Atoms unterhalb des oberen, substituierten Cp-Ringes. In dieser Struktur ist eine Koordination von N2 ans Metallatom möglich (dies in Einklang mit denen in **Tabelle 6.1** dargestellten Veränderungen der chemischen Verschiebungen). Diese

Fixierung der chiralen Diamin-Einheit und die daraus resultierende ungünstige Distanz zwischen der Methoxyseitenkette (um O1) zum *pro-S*-Proton und zum unteren, unsubstituierten Cp-Ring könnte ein möglicher Grund für das Nichtauftreten von dilithiierten Intermediaten sein. Auch in Isomer **D** wäre eine *N,O*-Chelatisierung möglich, doch wären es wiederum die axial-ausgerichteten H-Atome, welche mit dem Ferrocen in energetisch ungünstige Wechselwirkungen treten. Zusätzlich könnte auch eine Abstossung von einer der α -CH₂-Einheiten auftreten. Im Allgemeinen resultieren aus den Anordnungen der Strukturen **B** und **C** nur wenige sterische Abstossungen. Die zusätzliche Koordination über das Stickstoffatom N2 in **C** könnte der Grund für die stereoselektive Lithiierung sein.

In Analogie zu **200BH₃** ergeben sich für die in **Abbildung 6.15** dargestellten vier möglichen lithiierten Isomere (Strukturen **A** bis **D**).

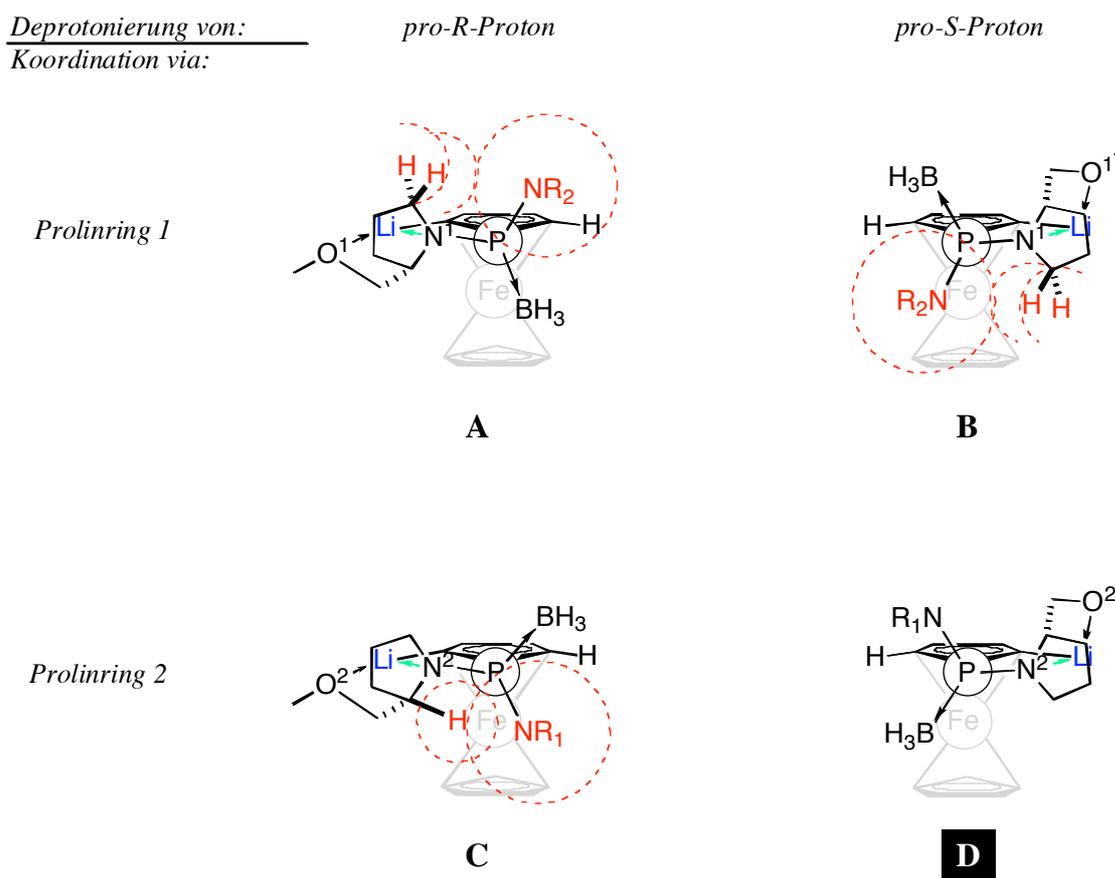


Abbildung 6.15. Vier Möglichkeiten zur Stabilisierung des lithiierten Intermediates (*R_p*)-**202BH₃** (Strukturen **A** und **C**) und von (*S_p*)-**202BH₃** (Strukturen **B** und **D**). NR_{1/2} = Prolinring 1 bzw. 2; ganz oder halb umkreist sind Atome oder Gruppen, von welchen ausgehend störende, sterische Interaktionen erwartet werden. Strukturen entstanden unter der Annahme, dass die Koordination des Lithiumions über die Sauerstoff- und die Stickstoffatome wahrscheinlich ist. Die Lösungsmittelmoleküle wurden vereinfachend weggelassen.

Geht man davon aus, dass das Lithiumion sowohl durch ein Sauerstoff- als auch durch ein Stickstoffatom koordiniert wird (dies nach *Ganter* und *Wagner*¹³ sowie *Enders et al.*^{14a, 14b}), so ergeben sich die in **Abbildung 6.15** grau gezeigten, sterischen Interaktionen. In Struktur **A** wurde das *pro-R*-Proton des Ferrocens abstrahiert und das Lithiumion über den Prolinring 1 koordiniert. Dabei sind zwischen dem Ring 2 und der CH₂-Einheit des anderen Zyklus störende Wechselwirkungen wahrscheinlich. Auch in Struktur **B** sind ähnliche Wechselwirkungen möglich. Wie in **Abbildung 6.15** illustriert, nehmen die sterischen Repulsionen in der Reihenfolge **B-C-D** ab.

Ein weiteres Argument für eine *N,O*-Chelatisierung kann in der in Diethylether unvermeidlichen, heteroannularen Dilithiierung gefunden werden. Die zweite Metallierung im unsubstituierten, unteren Cp-Ring wurde auch bei einem Überschuss an Lithiumorganyl in geringer Menge nachgewiesen. Da keine Aktivierung des unteren Cp-Ringes vorliegt, wird deshalb von einer Koordination des Butyllithiums durch die Methoxygruppe des anderen Prolinrings 1 ausgegangen (s. **Abbildung 6.16**).

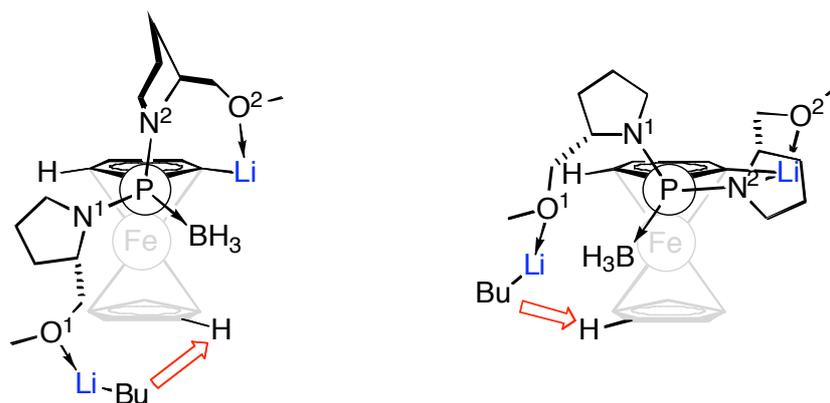


Abbildung 6.16. Mögliche Induktion der Lithiierung in den unsubstituierten, unteren Cp-Ring. Links Lithiumatom im oberen, substituierten Cp-Ring über Sauerstoffatom koordiniert; rechts *N,O*-Chelatisierung des Lithiumatoms im oberen, substituierten Cp-Ring.

Aufgrund der Unterschiede in der Koordination des Prolinrings 2 zum Lithiumion des oberen, substituierten Cp-Ringes würde man auch unterschiedliche Ausbeuten für die zweite Lithiierung im unteren, unsubstituierten Cp-Ring erwarten.

Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel gelang es durch NMR-spektroskopische Untersuchungen (^1H , ^{13}C ; HMQC, HMBC, NOESY und ROESY) die meisten Signale der Edukte **167BH₃** und **177BH₃**, der lithiierten Spezies ((*R_p*)-**200BH₃** und (*S_p*)-**202BH₃**) sowie der jeweiligen silylierten Produkte (*R_p*)-**196BH₃** und (*S_p*)-**199BH₃** zuzuordnen. Ausserdem wurden in ^{31}P - und ^7Li -Spektren bei Temperaturen zwischen $-98\text{ }^\circ\text{C}$ und $+12\text{ }^\circ\text{C}$ dynamische Prozesse der Chelatisierung des Lithiumions beobachtet. So konnte gezeigt werden, dass im Falle von (*R_p*)-**200BH₃** in einem Temperaturbereich von $-98\text{ }^\circ\text{C}$ und höher nur eine Hauptspezies vorlag, hingegen bei (*S_p*)-**202BH₃** bei tiefer Temperatur mehrere Spezies auftraten. Die NMR-Signale dieser unterschiedlichen Aggregate gingen bei Benützung von koordinierendem Diethylether als Lösungsmittel in ein einziges ^{31}P - bzw. ^7Li -Signal über. Eine ähnliche Beobachtung wurde in Toluol bei Temperaturen von $-54\text{ }^\circ\text{C}$ und höher oder bei $-98\text{ }^\circ\text{C}$ nach Zutropfen von Chelatbildnern (wie TMEDA oder PMDTA) gemacht. Im Weiteren wurde versucht, anhand von *Nuclear Overhauser Effekten* Hinweise auf die Koordination des Lithiumions zu gewinnen. So sollte untersucht werden, ob im lithiierten Intermediat das Lithiumatom an die Methoxyseitenketten oder auch an die Stickstoffatome koordiniert. Aufgrund der vorhandenen Dynamik, im Speziellen in (*S_p*)-**202BH₃**, und der daraus resultierenden Signalverbreiterung konnte diesbezüglich nur eine räumliche Wechselwirkung in (*R_p*)-**200BH₃** zwischen dem Proton *ortho* zum Lithiumion (3) und einer der Methoxygruppen (f) detektiert werden (s. **Abbildung 6.17**).

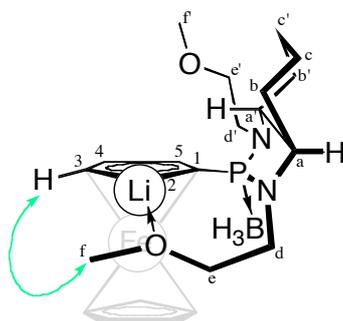


Abbildung 6.17. NOE-Wechselwirkung in (*R_p*)-**200BH₃** in *d₈*-Toluol bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$.

Da dieser NO-Effekt weder im Edukt noch im Silylierungsprodukt gefunden wurde, und da er aufgrund der Freiheitsgrade der Seitenkette ohne die Koordination zum Lithiumion sehr

unwahrscheinlich ist, muss in (R_p) -**200BH**₃ von einer *O*-Koordination zum Metall ausgegangen werden. Ob zur weiteren Stabilisierung auch noch das benachbarte Stickstoffatom sein freies Elektronenpaar zur Verfügung stellt, ist unklar. Tatsache ist hingegen, dass im lithiierten Intermediat (R_p) -**200BH**₃ grosse Veränderungen in den chemischen Verschiebungen von Position e bis zur weit entfernten Position b im Cyclohexanring detektiert wurden. Geht man nur von einer Koordination über den Sauerstoff aus, dann wäre die Distanz von MeO bis zur Position b zu gross, um die beobachtete Beeinflussung der chemischen Verschiebungen (von 0.1 bis 0.5 ppm) erklären zu können. Dies und die Geometrie des Moleküls sprechen für eine zusätzliche Koordination des Lithiumions über den Stickstoff.

Die in **Kapitel 5** und aus den NMR-Versuchen gewonnenen Daten ergaben keine eindeutigen Informationen zur Koordination des Lithiumions sowie zur möglichen Aggregatbildung. Weitere Informationen könnte man aus ¹³C- und ¹⁵N-markierten Modellverbindungen erhalten (s. **Abbildung 6.18**).

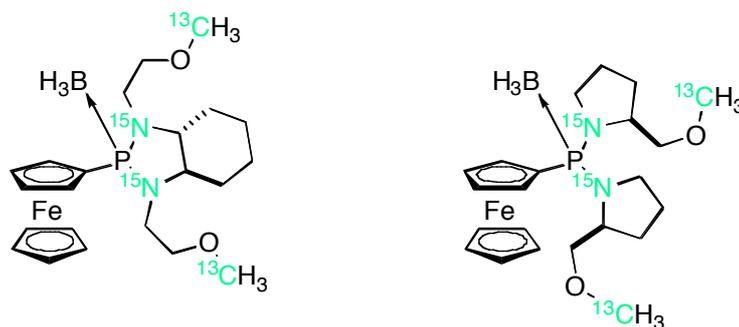


Abbildung 6.18. Isotopomere von **167BH**₃ und **177BH**₃.

Diese isotopomeren Modellverbindungen könnten mit ⁶Li-angereichertem *s*BuLi *ortho*-lithiiert und in deren Intermediaten mittels heteronuklearem NMR anhand ¹H-⁶Li-HOESY-Messungen (= heteronukleare Version von NOESY¹⁵) und ⁶Li-¹H-TOCSY-Experimenten (= heteronukleare Version von HMQC¹⁵) das genaue Umfeld des eingeführten Lithiumatoms abgeklärt werden. Darüber hinaus würden kryoskopische Messungen oder ⁷Li PGSE Diffusions-NMR-Messungen (= Engl. für pulsed-gradient spin-echo¹⁶) Hinweise auf die Grösse der Aggregate liefern.

Literatur

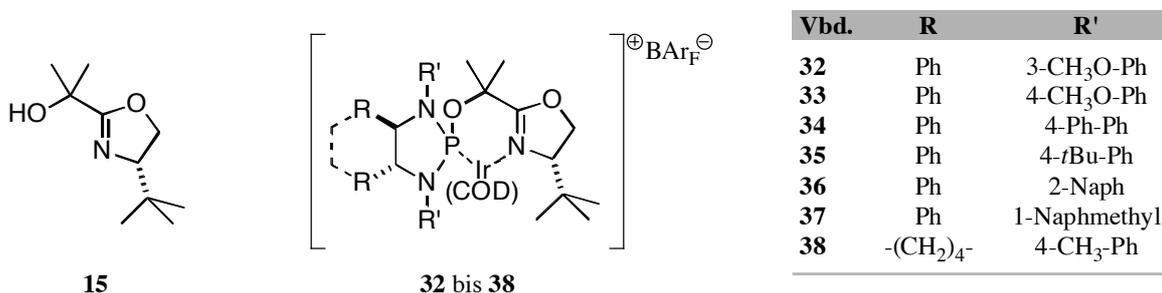
- (1) Clayden, J., *Organolithiums: Selectivity for Synthesis*. ed.; Pergamon: **2002**; Vol. 23.
- (2) Schlosser, M., Organoalkali Chemistry. In *Organometallics in Synthesis: a Manual*; Schlosser, M., Ed.; Weinheim, **2002**; p 1 - 352.
- (3) (a) Eberhardt, G. G.; Butte, W. A. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2928; (b) Langer, A. W. *Trans. N.Y. Acad. Sci.* **1965**, *27*, 741; (c) Guillaneux, D.; Kagan, H. B. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502; (d) Sanders, R.; Mueller-Westerhoff, U. T. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 219.
- (4) Gossage, R. A.; Jastrzebski, J. T. B. H.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1448.
- (5) Butler, I. R.; Cullen, W. R.; Ni, J.; Rettig, S. J. *Organometallics* **1985**, *4*, 2196.
- (6) Walczak, M.; Walczak, K.; Mink, R.; Rausch, M. D.; Stucky, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, (20), 6383.
- (7) Butler, I. R.; Cullen, W. R.; Reglinski, J.; Rettig, S. J. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 183.
- (8) Voigt, F.; Fischer, A.; Pietzsch, C.; Jacob, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2337.
- (9) Meyers, A. I.; Hanagan, M. A.; Trefonas, L. M.; Baker, R. J. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1991.
- (10) Boman, A. *Structural Studies of Organolithium Complexes using Solid State NMR Spectroscopy* University of Umeå, Umeå (Sweden), **1999**.
- (11) Rietveld, M. H. P.; Wehman-Ooyevaar, I. C. M.; Kapteijn, G. M.; Grove, D. M.; Smeets, W. J. J.; Kooijman, H.; Spek, A.; van Koten, G. *Organometallics* **1994**, *13*, 3782.
- (12) Reich, H. J.; Goldenberg, W. S.; Sanders, A. W.; Tzschucke, C. C. *J. Org. Chem.* **2001**, *3*, (1), 33.
- (13) Ganter, C.; Wagner, T. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1157.
- (14) (a) Enders, D.; Bachstädter, G.; Kremer, K. A. M.; Marsch, M.; Harms, K.; Boche, G. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, (11), 1580; (b) Enders, D.; Bachstädter, G.; Kremer, K. A. M.; Marsch, M.; Harms, K.; Boche, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1522.
- (15) Günther, H., Lithium NMR. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*; Grant, D. M.; Harris, R. K., Ed.; **1996**; Vol. 5, p 2807.

- (16) Fernandez, I.; Martinez-Vivente, E.; Pregosin, P. S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4555.

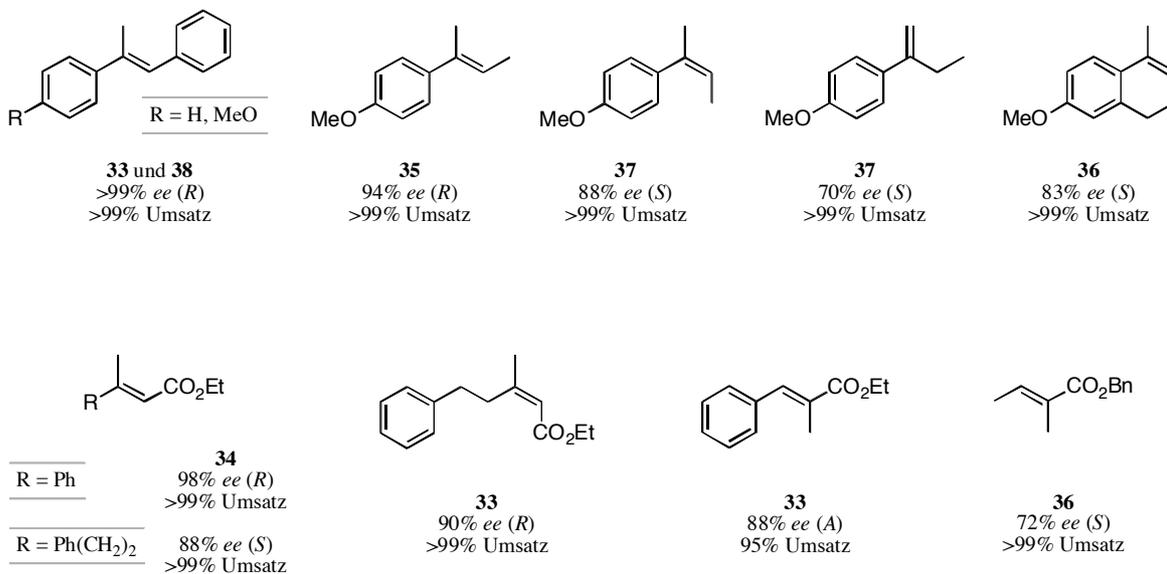
Zusammenfassung / Abstract

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden, basierend auf 1,2-Diaminocyclohexan sowie 1,2-Diphenylethylendiamin, verschiedene neue *P,N*-Liganden synthetisiert. Dazu wurden diese chiralen Diamine erst an den Stickstoffatomen aryliert oder alkyliert und mit Phosphortrichlorid sowie mit Oxazolinalkohol **15** zu den entsprechenden Liganden umgesetzt. Nach anschließender Reaktion mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und NaBAR_F konnten die entsprechenden Katalysatoren **32** bis **38** erhalten werden.



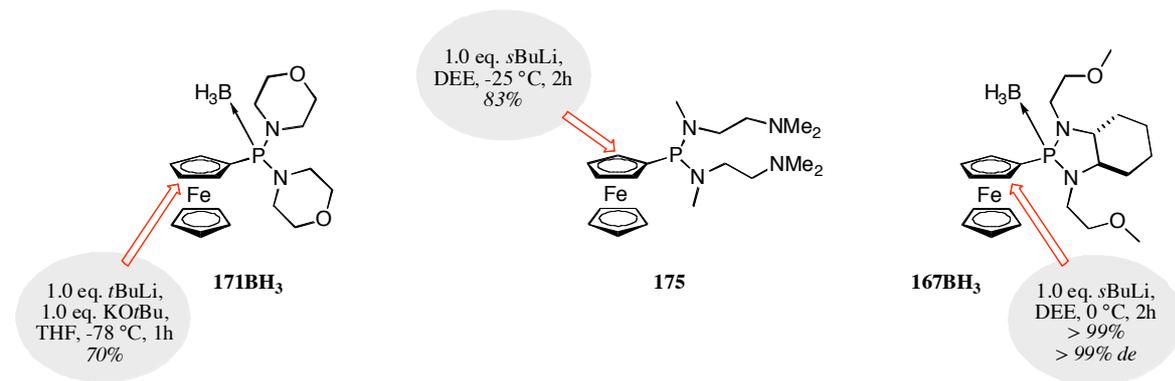
Alle Katalysatoren wurden in der Hydrierung von prochiralen Olefinen getestet und ergaben gute Stereoselektivitäten bei meist vollständigem Umsatz.



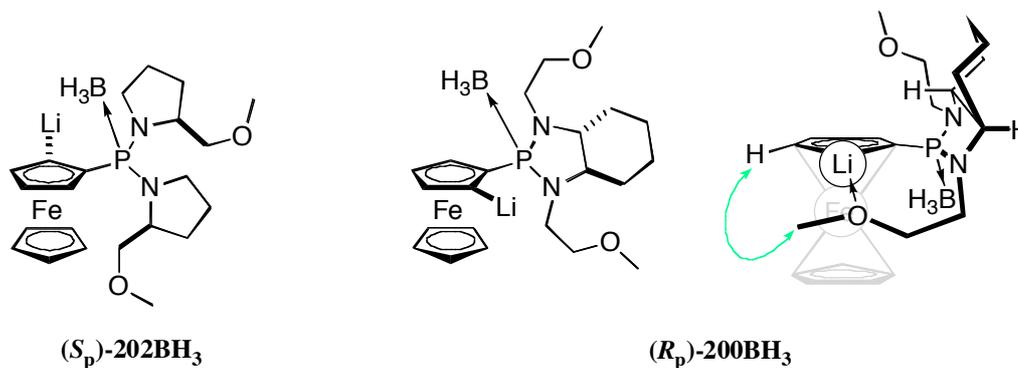
Speziell in der Hydrierung von α,β -ungesättigten aryl- oder alkylsubstituierten Estern war dieser *P,N*-Ligandentyp erfolgreich. So konnten sowohl der α - und β -Methylzimtsäure-ethylester als auch der (*E*)- und (*Z*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäure-ethylester mit

Enantiomerenüberschüssen von mehr als 88% hydriert sowie unter Verwendung von Benzyltliglat 72% *ee* nachgewiesen werden.

Im Weiteren wurden verschiedene achirale und chirale Ferrocenylphosphine synthetisiert. Diese konnten je nach Phosphorsubstituent durch Deprotonierung mit Alkylolithium entweder in *ortho*- oder *meta*-Position selektiv lithiiert werden.

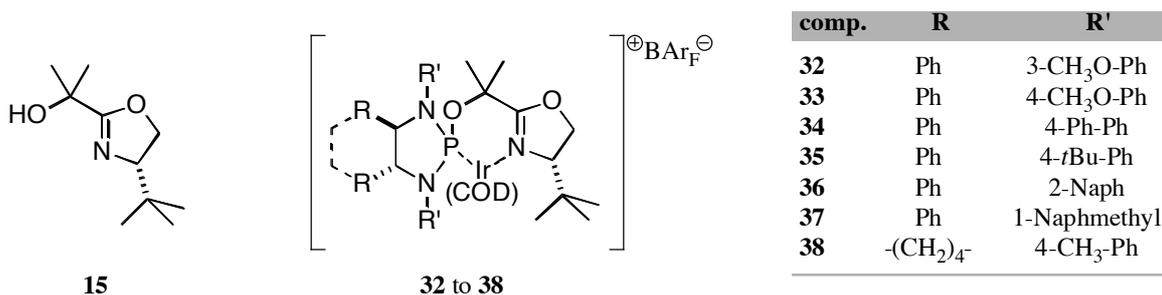


NMR-Untersuchungen an (*S_p*)-**202BH₃** sowie an (*R_p*)-**200BH₃** ergaben Hinweise auf die unterschiedliche Dynamik der lithiierten Intermediate. Ausserdem wurden Informationen über die Koordination des Lithiums in (*R_p*)-**200BH₃** erhalten.

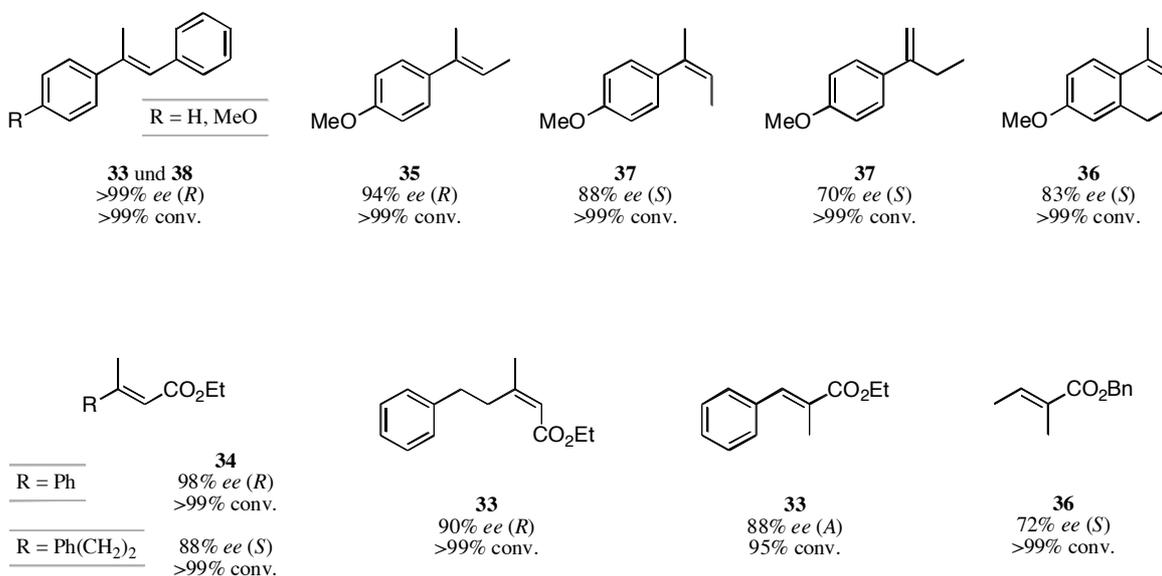


Abstract

In this Ph.D. work, different new *P,N*-ligands were synthesized based on cyclohexane-1,2-diamine and 1,2-diphenylethylenediamine. These chiral diamines were first arylated or alkylated at the nitrogen atoms, then treated with PCl_3 and finally coupled with the oxazoline alcohol **15**. Complexation of the ligands with $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ followed by anion exchange with NaBAR_F gave the corresponding catalysts **32** to **38**.



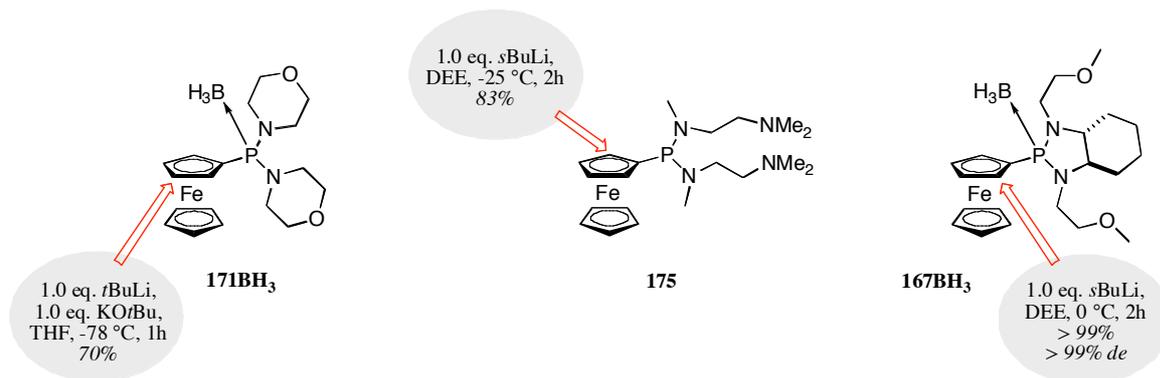
All the catalysts were tested in the hydrogenation of prochiral olefins leading in most of the cases to full conversion and good stereoselectivities.



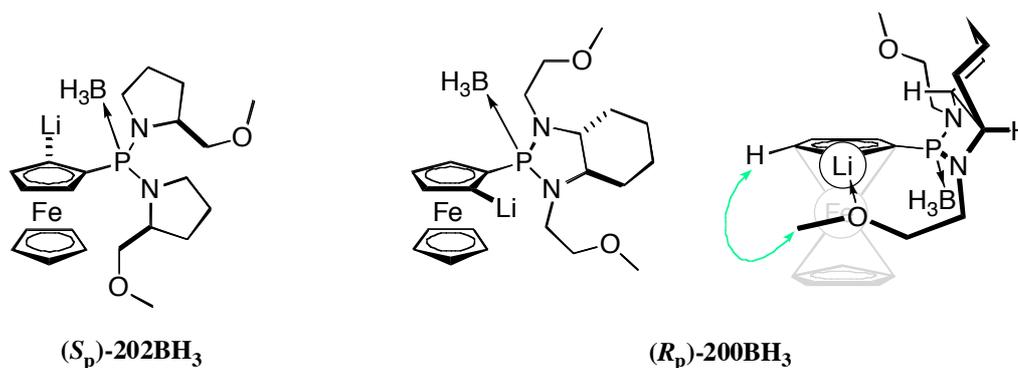
This type of *P,N*-ligand was very successful, specially in the hydrogenation of α,β -unsaturated aryl- or alkyl-substituted esters. α - and β -methylcinnamic acid ethyl ester as well as (*E*)- and (*Z*)-ethyl 3-methyl-5-phenylpent-2-enoate could be hydrogenated with

enantiomeric excesses superior to 88% and in the case of benzyl tiglate 72% *ee* were obtained.

Another part of this Thesis concerned the preparation of different achiral and chiral ferrocenyl phosphines. These were selectively deprotonated with alkyllithium either in *ortho*- or *meta*-position, depending on the phosphorus substituents.



NMR-experiments on (*S_p*)-**202BH₃** and on (*R_p*)-**200BH₃** gave some insight into the different dynamics of the lithiated intermediates. Some informations about the coordination of the lithium in (*R_p*)-**200BH₃** could be acquired.



Experimenteller Teil

Allgemeine Hinweise

Analytische Methoden

¹H-NMR-Spektroskopie

Varian Gemini 300 (300.1 MHz MHz), *Bruker Avance DPX 400* (400.1 MHz), *Bruker Avance DRX 500* (500.1 MHz) sowie *600* (600.1 MHz).

Chemische Verschiebungen (δ) in ppm, relativ zu TMS (Tetramethylsilan, $\delta = 0.00$ ppm) oder *d*₆-C₆D₆ ($\delta = 7.17$ ppm), *d*₁-CDCl₃ ($\delta = 7.26$ ppm), *d*₁₀-DEE ($\delta = 1.07$ ppm), *d*₄-MeOD ($\delta = 3.34$ ppm), *d*₂-CD₂Cl₂ ($\delta = 5.32$ ppm), *d*₈-THF ($\delta = 3.58$ ppm) oder *d*₈-Toluol ($\delta = 2.09$ ppm).

Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von COSY- oder Long-range COSY- sowie NOESY-/ROESY-Messungen.

Multiplizitäten: s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, m = Multipllett, mc = Mitte Multipllett, br = breites Signal.

Die Temperatur-Ungenauigkeit der 500er-NMR-Messungen betrug ± 3 °C.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie

Varian Gemini 300 (75.5 MHz MHz), *Bruker Avance DPX 400* (100.6 MHz), *Bruker Avance DRX 500* (125.8 MHz).

Chemische Verschiebungen (δ) in ppm, relativ zu *d*₆-C₆D₆ ($\delta = 128.1$ ppm), *d*₁-CDCl₃ ($\delta = 77.0$ ppm), *d*₁₀-DEE ($\delta = 14.5$ ppm), *d*₄-MeOD ($\delta = 49.9$ ppm), *d*₂-CD₂Cl₂ ($\delta = 54.0$ ppm), *d*₈-THF ($\delta = 25.4$ ppm) oder *d*₈-Toluol ($\delta = 20.4$ ppm).

Alle Spektren sind ¹H-breitbandentkoppelt. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von APT- bzw. DEPT-, HMQC- oder HMBC-Messungen (u.a. auch hochaufgelöste).

³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie

Varian Gemini 300 (121.5 MHz), *Bruker Avance DPX 400* (162.0 MHz), *Bruker Avance DRX 500* (202.5 MHz) sowie *600* (243.0 MHz).

Chemische Verschiebungen (δ) in ppm, relativ zu Triphenylphosphat ($\delta = -18.0$ ppm) als externer Standard und im Falle des 500er als Kapillare mit 85 % H₃PO₄ als Insert.

Alle Spektren sind ¹H-breitbandentkoppelt.

⁷Li{¹H}-NMR-Spektroskopie

Bruker Avance DRX 500 (194 MHz).

Chemische Verschiebungen (δ) in ppm, relativ zu 1.0M LiCl-Lsg. in *d*₄-MeOD als Insert in *d*₈-Toluol.

IR-Spektroskopie

Perkin Elmer 1600 FTIR-Spektrometer. Absorptionsbanden in cm⁻¹. s = stark, m = mittel, w = schwach.

Massenspektrometrie

FAB: *Finnigan MAT 312*, EI: *VG 70-SE* (70 eV), ESI: *Finnigan MAT LCQ* . Mit Ausnahme der ESI-Messungen wurden die Analysen von Herrn Dr. H. Nadig im massenspektrometrischen Labor am Institut für Organische Chemie der Universität Basel durchgeführt. Alle Angaben der Massenwerte sind in atomaren Masseneinheiten pro Elementarladung (m/e). In Klammern sind die Intensitäten in Prozent bezogen auf den Basispeak angegeben. Aufgeführt sind alle Signale mit Intensitäten > als 10 %, weniger intensive nur dann, wenn sie für den Strukturnachweis von Relevanz sind.

(Dünnschicht-)Chromatographie

Macherey Nagel Polygramm-Platten *SIL G/UV₂₅₄* (0.2 mm Kieselgel) oder *ALOX N/UV₂₅₄* (0.2 mm Aluminiumoxid), beide mit Fluoreszenzindikator, 40x80 mm.

Semi-Präparative Chromatographie: *Merck* PSC-Fertigplatte (Kieselgel 60 F₂₅₄ & 366, 20 cm x 20 cm, Schichtdicke 2 mm, 4 cm x 20 cm Konzentrationszone).

Anfärbereagenzien: basische KMnO₄-Lsg. (2 g KMnO₄ und 5 g K₂CO₃ in 100 ml dest. Wasser) und Entwicklung in der Hitze; Molybdän-/Cer-Dip (5% (NH₄)₆Mo₇O₂₇ und 0.2% Ce(SO₄)₂ in 5%iger H₂SO₄ und Entwicklung in der Hitze; 5%ige ethanolische Molybdätophosphorsäure-Lsg. und Entwicklung in der Hitze.

Schmelzpunkt-Bestimmung

Büchi 535-Schmelzpunktgerät. T von RT bis 286 °C. Werte sind nicht korrigiert.

Elementaranalyse

wurden durchgeführt von Herrn W. Kirsch im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel.

Drehwert-Bestimmung

Perkin Elmer PE-141 Polarimeter, l = 1 dm, c in g/100 ml. Gemessen bei 20.0 °C und 589 nm (Natriumlampe) in CHCl₃ (Super Purity Solvent).

GC/MS-Analysen

Hewlett Packard Series II 5890 (GC); Mass Selective Detector *Hewlett Packard* 5971, 25 m Dimethylsilicon-Säule (OV-1, OV-101, SE-30), He, 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 20 kPa. 1 ml/min He-Fluss, Split von 20:1. Es wurden 1 µl einer ca. 1 %-igen Lösung eingespritzt.

Gaschromatographie

achiral I: *Carlo Erba Instruments MFC 500 (HRGC 5300 Mega Series)*, FID-Detektor, Säule: *Restek Rtx-1701* (30 m*0.25 mm*0.25 µm). Injektion im Split-Modus. Trägergas: H₂. Injektor: 180 °C, Detektor: 270 °C.

achiral II: *CE Instruments GC 8000 Top*, FID-Detektor, Säule: *Restek Rtx-1701* (30 m*0.25 mm*0.25 µm). Injektion im Split-Modus. Trägergas: He. Injektor: 240 °C, Detektor: 270 °C.

chiral: *Fisons Instruments MFC 800 / 8533 HRGC Mega 2*, FID-Detektor, *Chiraldex γ CD-Trifluoracetyl G-TA* (30 m*0.25 mm). Injektion im Split-Modus. Trägergas: H₂. Injektor: 180 °C, Detektor: 220 °C.

Carlo Erba Instruments MFC 500 (HRGC 5300 Mega Series), FID-Detektor, *PermaBond-L-Chirasil-Val* (25 m*0.25 mm) sowie *Macherey-Nagel Lipodex-A* (25 m*0.25 mm). On Column-Injektion. Trägergas: H₂. Injektor: 135 °C, Detektor: 220 °C.

CE Instruments GC 8000 Top, FID-Detektor, Säule: *Brechbühler β-CD-DEtButSil (SE 54)* (25 m*0.25 mm*0.25 µm). Injektion im Split-Modus. Trägergas: H₂. Injektor: 180 °C, Detektor: 220 °C.

HPLC

Analytisch: *Shimadzu SCL-10A* (System), *LC-10AD* (Pumpensystem), *DGU-14A* (Entgaser), *SIL-10AD* (Auto-Injektor), *CTO-10AC* und *CTO-10AS* (Säulenofen), *SPD-10A* (UV/VIS-Detektor) oder *SPD-M10A* (Dioden-Array Detektor). Detektion bei 254 oder 220 nm. *Chiracel* OJ-, OD-H- und OB-H- sowie AD-H-Säulen von *Daicel Chemical*

Industries Ltd. (Länge 25 cm, Innendurchmesser 0.46 cm). Säulen auf 20 °C thermostatisiert. Flow 0.5 ml/min.

Semi-Präparativ: *Shimadzu SCL-10A* (System), *LC-10AT* (Pumpensystem), *DGU-14A* und *FCV-10AL* (Entgaser), *SIL-10AD* (Auto-Injektor), *CTO-10AC* (Säulenofen), *SPD-10A* (UV/VIS-Detektor). Detektion bei 254 oder 220 nm, *FRC-10A* (Fraktionensammler). *Chiralcel OD*-Säule oder *Chiralcel AD*-Säule (25 cm*4.6 mm mit 5 cm AD-Vorsäule, Innendurchmesser 2 cm). Säulen auf 20 °C thermostatisiert. Flow 6.0 ml/min.

Arbeitstechniken

Reaktionen

Alle Reaktionen mit oxidations- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen wurden unter Argon in zuvor im Trockenofen oder mit dem Bunsenbrenner ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. Zur Darstellung der Liganden und Ferrocen-Vorläufer wurden Standard-Schlenk-Techniken angewandt.

Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über folgenden Reagenzien getrocknet und unter Argon aufbewahrt¹:

n-Pentan, *n*-Hexan und THF wie auch DEE über Natrium / Benzophenon;

*d*₆-Benzol, *d*₁₀-DEE, DME, Methylenchlorid, Toluol und TEA sowie (-)-Spartein über Calciumhydrid;

*d*₁-CDCl₃ über K₂CO₃;

TBME über CaSO₄ und nach Destillation durch *ALOX N* filtriert;

Morpholine und TEA über KOH.

Entgasen von Lösungen

Dazu wurde die *freeze-thaw*-Technik angewandt: die Lösung in einem Gefäss mit Hahn in flüssigem Stickstoff eingefroren, anschliessend am HV evakuiert und nach Schliessen des Gefässes die gefrorene Lösung wieder aufgetaut. Dieser Zyklus wurde 3 bis 4 Mal wiederholt. Nach dem letzten Zyklus wurde das Gefäss nach dem Auftauen mit Argon belüftet.

Chemikalien

wurden alle bei den Firmen *Fluka*, *Aldrich*, *Acros*, *Lancaster* und *Strem* bezogen und ohne weiteren Vermerk direkt eingesetzt.

Säulenchromatographische Reinigungen

wurden unter leicht erhöhtem Druck (Luft oder N₂, 0.1 – 0.3 bar, Flash-Chromatographie²) unter Verwendung von *Merck Kieselgel 60* (Korngrösse 0.040 – 0.060 mm (230 bis 400 mesh)), von *Chromatographiegel C-560* (Korngrösse 0.035 bis 0.070 mm) der Firma *CU Chemie Uetikon* (Uetikon, Schweiz) oder von *Fluka ALOX N* (0.05 – 0.15 mm) durchgeführt.

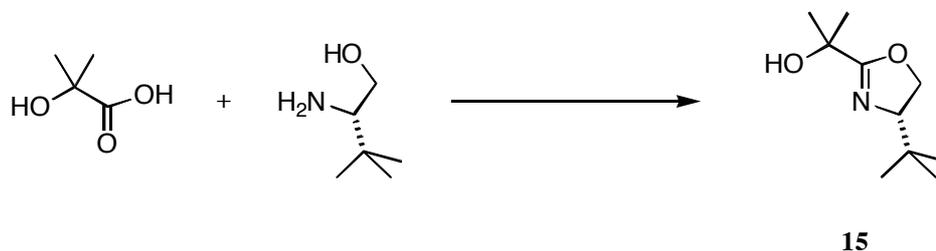
Hydrier-Autoklaven

PREMEX Reactor AG (Lengnau, Schweiz), 60 ml, mit 110 bar Ueberdruckventil.

P,N-Liganden und deren Iridium-Komplexe

Synthese des Oxazolinalkohols

(*S*)-(-)-2-(2-(Hydroxy)prop-2-yl)-4-*tert*-butyloxazolin (**15**)



2.09 g (18 mmol, 1.05 eq.) (*S*)-*tert*-Leucinol und 1.76 g (17 mmol) α -Hydroxyisobuttersäure wurden in 55 ml *o*-Xylol für 21 h zum Rückfluss erhitzt und anschliessend im RV eingengt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (\emptyset = 5 cm, L = 10 cm, Hexan/EE (2:1)) erhielt man 1.95 g (62 %) **15** als farblosen Feststoff.

$C_{10}H_{19}NO_2$ (185.26 g/mol).

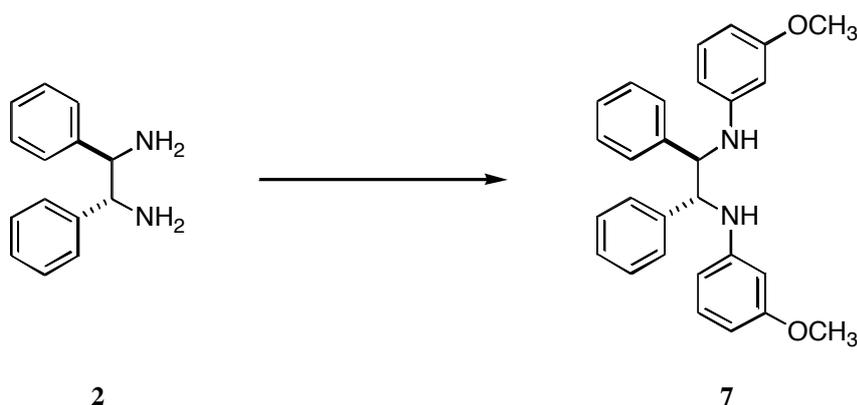
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 4.30 (dd, $^3J = 10$ Hz, $^2J = 8.8$ Hz, 1H, CH_2); 4.19 (dd, $^2J = 8.8$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, CH_2); 3.86 (dd, $^3J = 10$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, CH); 3.43 (br s, 1H, OH); 1.44 / 1.43 (s, 6H, $C(CH_3)_2$); 0.89 (s, 9H, $C(CH_3)_3$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 172.7 (s, 1C, C=N); 75.4 (s, 1C, CH); 70.9 (s, 1C, CH_2); 69.2 (s, 1C, $\underline{C}(CH_3)_2$); 34.1 (s, 1C, $\underline{C}(CH_3)_3$); 28.5 / 28.1 (s, 2C, $C(\underline{CH}_3)_2$); 26.0 (s, 3C, $C(\underline{CH}_3)_3$).

DC: $R_f = 0.28$ (Hexan/EE (1:1), $KMnO_4$, Kieselgel).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Diamine (AAV 1)

(*1R,2R*)-1,2-*N,N'*-Bis(3-methoxyphenylamino)-1,2-diphenylethan (**7**)



Es wurden 164 mg (0.18 mmol, 0.05 eq.) $Pd_2(dba)_3$ und 228 mg (0.37 mmol, 0.10 eq.) *rac*-BINAP in 60.0 ml abs. Toluol gelöst und für 1 h bei RT gerührt. 800 μ l (6.4 mmol, 1.8 eq.) 3-Bromanisol sowie 960 mg (10.0 mmol, 2.8 eq.) NaOtBu wurden zugegeben und nach weiteren 30 min Rühren 750 mg (3.5 mmol) (*1R,2R*)-DPEDA **2** zugetropft. Nach Erhitzen zum Rückfluss für 4 h, liess man auf RT abkühlen, hydrolysierte mit 5 ml dest. Wasser, filtrierte über Celite und trocknete über Na_2SO_4 . Einengen im RV sowie

chromatographische Reinigung an Kieselgel ($\emptyset = 5$ cm, L = 10 cm, Hexan/EE (10:1 \rightarrow 5:1)) ergab 1.19 g (88% bzgl. Bromid) **7** als beigen Feststoff^{3a, 3b}.

$C_{28}H_{28}N_2O_2$ (424.53 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.20-7.08 (m, 10H, PhC-H); 6.94 (t, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, AnisolC-H); 6.24-6.18 (m, 2H, AnisolC-H); 6.13-6.11 (m, 2H, AnisolC-H); 6.05 (t, $^4J = 2.0$ Hz, 2H, AnisolC-H); 4.66 (br s, 2H, NH); 4.52 (s, 2H, CH-N); 3.61 (s, 6H, CH_3 -O).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 161.0 (s, 2C, AnisolC-O); 148.9 (s, 2C, AnisolC-N); 140.4 (s, 2C, PhC(*ipso*)); 130.2 (s, 2C, AnisolC-H); 128.8 / 127.9 / 127.8 (s, 2C / 4C / 4C, PhC-H); 107.5 / 103.8 / 100.5 (s, 6C, AnisolC-H); 64.4 (s, 2C, CH-N); 55.3 (s, 2C, CH_3 -O).

IR (NaCl, ν/cm^{-1}): 3406s, 3079w, 3005m, 2963m, 2937m, 2876m, 2839m, 1962w, 1914w, 1820w, 1614s, 1494s, 1453s, 1413s, 1321s, 1277s, 1209s, 1162s, 1097m, 1071m, 1038s, 990w, 934w, 838s, 756s, 706s, 690s.

MS (FAB, NBA): 425 ($[M]^+$, 7), 302 (11), 224 (2), 213 (18), 212 (100), 196 (2), 181 (2), 134 (2), 123 (1), 107 (1), 77 (3).

(FAB, NBA + KCl): 463 ($[M+K]^+$, 2).

DC: $R_f = 0.13$ (Hexan/EE (10:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

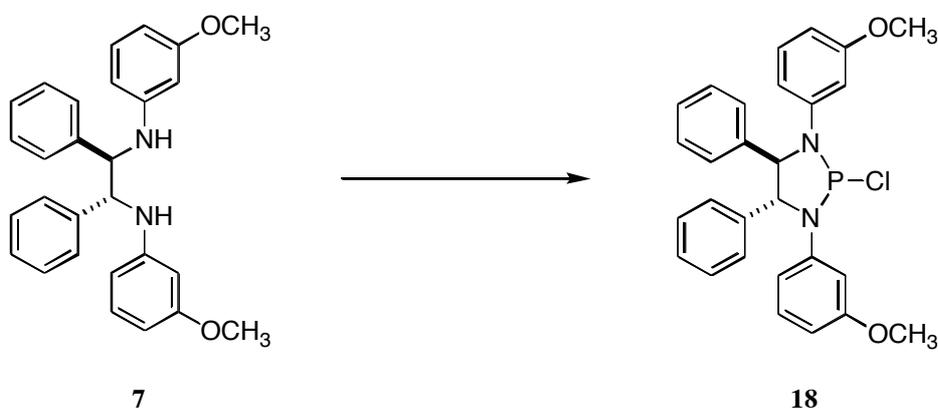
Smp.: 146-147 °C.

EA ber.: C 79.22, H 6.65, N 6.60, O 7.54;

gef.: C 78.93, H 6.85, N 6.31, O 7.39.

$[\alpha]_D^{20} = +107.2$ (c = 0.96, $CHCl_3$).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Phosphorchloridite (AAV 2)
(4R,5R)-1,3-Bis(3-methoxyphenyl)-2-chlor-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin (18)

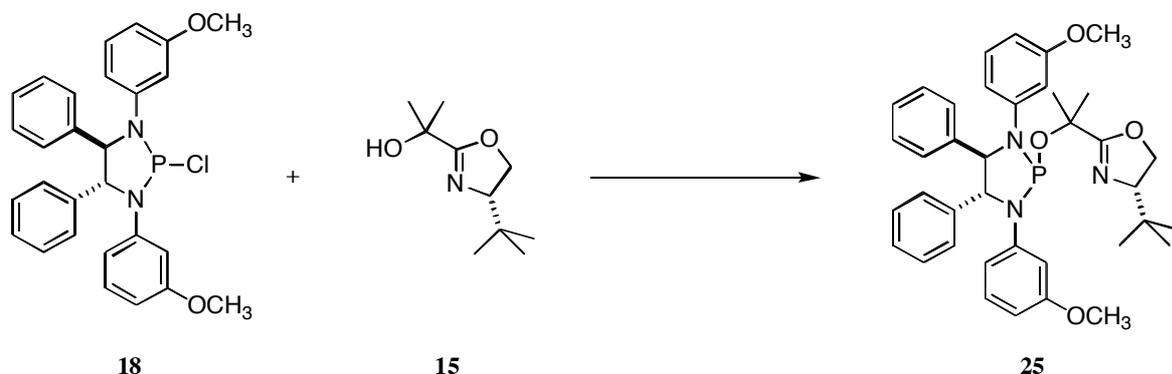


1.6 ml (11.2 mmol, 4.2 eq.) abs. TEA wurden mit 20 ml abs. Toluol gemischt und auf -78 °C abgekühlt. 500 μ l (6.0 mmol, 2.1 eq.) PCl_3 wurden zutropft und anschliessend via Tropftrichter eine Suspension aus 1.13 g (2.7 mmol) **7** in 10 ml abs. Toluol zugegeben. Der Tropftrichter wurde mit wenig abs. Toluol nachgespült und man liess die Reaktionslösung ü.N. langsam auf RT erwärmen, filtrierte unter Argon und engte die Lösung im HV ein. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde direkt weiter verwendet.

$C_{28}H_{26}ClN_2O_2P$ (488.95 g/mol).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, $CDCl_3$): 146.4 (s).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der *P,N*-Liganden (AAV 3)
(4*R*,5*R*)-1,3-Bis(3-methoxyphenyl)-2-(2-((*S*)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)propan-2-yl)-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin (25**)**



2.7 mmol **18** wurden in 20 ml abs. Toluol gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Während 20 min wurde via Tropftrichter eine Lösung von 3.7 ml (26.6 mmol, 10 eq.) TEA und 328 mg (2.7 mmol, 1.0 eq.) DMAP in 10.0 ml abs. Toluol zugetropft, sowie eine Lösung aus 497 mg (2.7 mmol, 1.0 eq.) **15** in 8 ml abs. Toluol langsam zugegeben sowie der Tropftrichter mit wenig abs. Toluol nachgespült. Nach Erwärmen auf RT ü.N. filtrierte man unter Argon und engte im HV ein. Chromatographische Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 4\text{ cm}$, $L = 10\text{ cm}$, Hexan/EE (5:1)) ergab 1.03 g (61%) **25** als farblosen Feststoff.

$\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{O}_4\text{P}$ (637.75 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): 7.36 (dd, $^3J = 8.1\text{ Hz}$, $^4J = 1.6\text{ Hz}$, 2H, PhC-H(*ortho*)); 7.29-7.18 (m, 6H, PhC-H(*meta* und *para*)); 7.13 (dd, $^3J = 7.9\text{ Hz}$, $^4J = 1.9\text{ Hz}$, 2H, PhC-H(*ortho*)); 7.01 (t, $^3J = 8.2\text{ Hz}$, 1H, AnisolC-H); 7.00 (t, $^3J = 8.1\text{ Hz}$, 1H, AnisolC-H); 6.67-6.62 (m, 1H, AnisolC-H); 6.60-6.57 (m, 2H, AnisolC-H); 6.52-6.48 (m, 1H, AnisolC-H); 6.41-6.38 (m, 1H, AnisolC-H); 6.34 (dd, $^3J = 8.2\text{ Hz}$, $^4J = 2.2\text{ Hz}$, 1H, AnisolC-H); 5.10 (d, $^3J = 7.8\text{ Hz}$, 1H, CH-N); 4.84 (dd, $^3J = 7.8\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HP}} = 2.5\text{ Hz}$, 1H, CH-N); 4.13-4.07 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ox.}$); 3.82 (dd, $^3J = 9.4\text{ Hz}$, $^3J = 8.3\text{ Hz}$, 1H, CH-Ox.); 3.66 / 3.63 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O}$); 1.45 / 1.42 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 0.88 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 168.7 (s, 1C, C=N); 160.5 / 160.4 (s, 2C, AnisolC-O); 146.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 22.8\text{ Hz}$, 1C, AnisolC-N); 144.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.0\text{ Hz}$, 1C, AnisolC-N); 141.2 / 139.9 (s, 2C, PhC(*ipso*)); 128.9 / 128.8 / 128.1 / 128.0 / 127.9 / 127.8 (s, 10C, PhC-H(*ortho*, *meta* und *para*)); 129.7 / 129.6 (s, 2C, AnisolC-H); 115.1 (d, $J_{\text{CP}} = 10.0\text{ Hz}$, 1C, AnisolC-H); 109.8 (d, $J_{\text{CP}} = 16.9\text{ Hz}$, 1C, AnisolC-H); 108.2 (d, $J_{\text{CP}} = 9.2\text{ Hz}$, 1C, AnisolC-H); 108.0 / 105.3 (s, 2C, AnisolC-H); 103.4 (d, $J_{\text{CP}} = 16.1\text{ Hz}$, 1C, AnisolC-H); 76.0 (s, 1C, CH-Ox.); 74.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.7\text{ Hz}$, 1C, CH-N); 74.2 (s, 1C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$); 71.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.9\text{ Hz}$, 1C, CH-N); 69.2 (s, 1C, $\text{CH}_2\text{-Ox.}$); 55.4 / 55.3 (s, 2C, $\text{CH}_3\text{-O}$); 34.1 (s, 1C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 28.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.9\text{ Hz}$, 1C, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 28.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.2\text{ Hz}$, 1C, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 26.2 (s, 3C, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (242 MHz, CDCl_3): 117.4 (s).

IR (NaCl, v/cm^{-1}): 3443s, 3062m, 3020m, 2957s, 2903m, 2834m, 1667s, 1599s, 1493s, 1454s, 1382w, 1365m, 1294m, 1266m, 1204s, 1163s, 1132m, 1049m, 978m, 949m, 920w, 873m, 834m, 769m, 717m, 688m.

MS (FAB, NBA): 638 ($[\text{M}]^+$, 21), 637 (23), 469 (54), 468 (38), 454 (31), 453 (100), 212 (58), 210 (38), 169 (31), 168 (75), 152 (49), 77 (18), 69 (67), 57 (28), 55 (64), 53 (39), 43 (50), 41 (32).

DC: $R_f = 0.46$ (Hexan/EE (2:1), UV_{254} , Kieselgel).

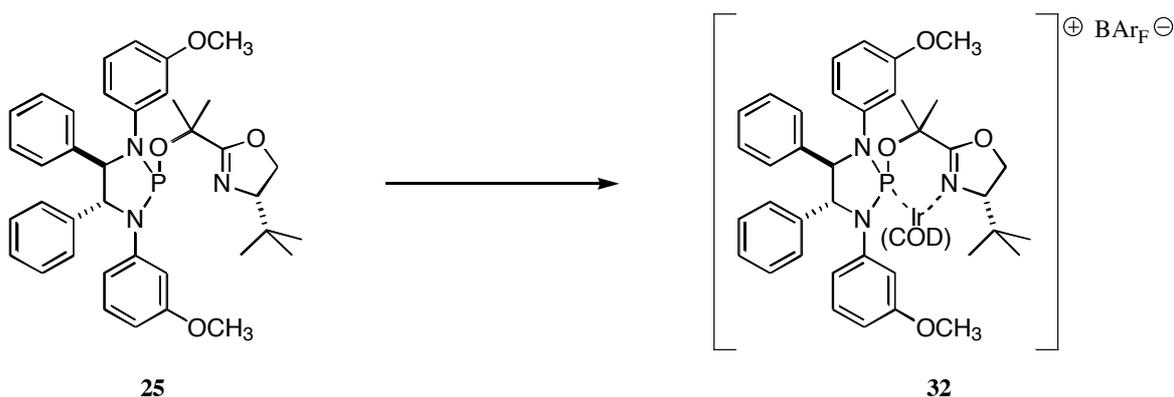
Smp.: 55-57 °C.

EA ber.: C 71.57, H 6.95, N 6.59, O 10.04;

gef.: C 71.22, H 7.15, N 6.35, O 10.21.

$[\alpha]_D^{20} = +72.0$ (c = 0.98, CHCl₃).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Iridium-Komplexe (AAV 4)
 [(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{(4*R*,5*R*)-1,3-bis(3-methoxyphenyl)-2-(2-((*S*)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)propan-2-yl)-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin)}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**32**)



51 mg (80 μ mol) **25** wurden mit 27 mg (40 μ mol, 1.0 eq. Ir) [Ir(COD)Cl]₂ in 3 ml abs. DCM für 1 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden 109 mg (120 μ mol, 1.5 eq.) NaBAR_F sowie 3 ml dest. Wasser zugegeben und die Reaktionsmischung für 20 min stark gerührt, die Phasen getrennt und die wässrige 3 Mal mit jeweils 10 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 ml dest. Wasser gewaschen und im RV eingengt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (\emptyset = 1.5 cm, L = 10 cm, DCM) erhielt man 129 mg (89%) **32** als orangen Feststoff.

C₇₈H₆₈BF₂₄IrN₃O₄P (1801.36 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.74-7.67 (m, 8H, BAR_F(*ortho*)); 7.52 (br s, 4H, BAR_F(*para*)); 7.42-7.38 (m, 1H, AnisolC-H); 7.25-7.05 (m, 9H, 6PhC-H(*meta* und *para*) und 3·AnisolC-H); 7.01-6.97 (m, 2H, PhC-H(*ortho*)); 6.95-6.90 (m, 2H, PhC-H(*ortho*)); 6.71-6.67 (m, 1H, AnisolC-H); 6.61-6.53 (m, 3H, AnisolC-H); 5.74-5.67 / 4.80-4.73 / 4.34-4.28 / 4.07-3.98 (m, 4H, CH(COD)); 5.08 (d, ³J = 9.1 Hz, 1H, CH-N); 4.78 (dd, ³J = 9.1 Hz, ³J_{HP} = 2.5 Hz, 1H, CH-N); 4.57 (dd, ²J = 9.9 Hz, ³J = 2.0 Hz, 1H, CH₂-Ox.); 4.18 (dd, ²J = 9.9 Hz, ³J = 8.6 Hz, 1H, CH₂-Ox.); 3.75 (dd, ³J = 8.6 Hz, ³J = 2.0 Hz, 1H, CH-Ox.); 3.67 / 3.65 (s, 6H, CH₃-O); 2.83-2.70 / 2.60-2.40 / 2.14-2.02 / 1.93-1.73 (m, 1H / 3H / 1H / 3H, CH₂(COD)); 1.72 / 1.01 (s, 6H, C(CH₃)₂); 0.73 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CDCl₃): 175.4 (d, ³J_{CP} = 5.7 Hz, 1C, C=N); 161.7 (q, ¹J_{CB} = 50 Hz, 4C, BAR_F(*ipso*)); 160.4 (d, ²J_{CP} = 1.7 Hz, 1C, AnisolC-O); 160.3 (s, 1C, AnisolC-O); 140.8-140.5 (m, 2C, AnisolC-N); 136.7 (d, ³J_{CP} = 8.1 Hz, 1C, PhC(*ipso*)); 135.8 (d, ³J_{CP} = 1.9 Hz, 1C, PhC(*ipso*)); 134.8 (s, 8C, BAR_F(*ortho*)); 130.5 / 130.0 (s, 2C, AnisolC-H); 128.9 (qq, ²J_{CF} = 30 Hz, ³J_{CB} = 2.9 Hz, 8C, BAR_F(*meta*)); 128.9 / 128.7 / 128.6 / 128.0 / 127.1 (s, 10C, PhC-H(*ortho*, *meta* und *para*)); 124.5 (q, ¹J_{CF} = 273 Hz, 8C, CF₃); 117.4 (sept, ³J_{CF} = 4.1 Hz, 4C, BAR_F(*para*)); 115.2 (d, J_{CP} = 4.5 Hz, 1C, AnisolC-H); 112.6 (d, J_{CP} = 4.6 Hz, 1C, AnisolC-H); 111.2 (d, J_{CP} = 4.8 Hz, 1C, AnisolC-H); 109.8 / 108.1 (s, 2C

/ 1C, AnisolC-H); 104.7 (d, $J_{CP} = 12$ Hz, 1C, CH(COD)); 97.8 (d, $J_{CP} = 19$ Hz, 1C, CH(COD)); 78.2 (d, $^2J_{CP} = 5.8$ Hz, 1C, $\underline{C}(\text{CH}_3)_2$); 73.7 / 69.5 (s, 2C, CH-N); 73.6 (s, 1C, CH-Ox.); 71.8 (s, 1C, CH_2 -Ox.); 67.1 / 62.3 (s, 2C, CH(COD)); 55.2 / 55.0 (s, 2C, CH_3 -O); 36.4 (d, $J_{CP} = 5.8$ Hz, 1C, $\text{CH}_2(\text{COD})$); 34.4 (s, 1C, $\underline{C}(\text{CH}_3)_3$); 34.0 (s, 1C, $\text{CH}_2(\text{COD})$); 29.7 (s, 1C, $\underline{C}(\text{CH}_3)_2$); 28.3 (d, $^3J_{CP} = 6.3$ Hz, 1C, $\underline{C}(\text{CH}_3)_2$); 27.9 (s, 1C, $\text{CH}_2(\text{COD})$); 25.0 (s, 3C, $\underline{C}(\text{CH}_3)_3$); 24.3 (d, $J_{CP} = 3.0$ Hz, 1C, $\text{CH}_2(\text{COD})$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): 87.7 (s).

IR (NaCl, v/cm^{-1}): 3442m, 2962w, 2921w, 2849w, 1603m, 1492m, 1467w, 1456w, 1438w, 1355s, 1278s, 1162s, 1126s, 1048m, 1005m, 964w, 887m, 839m, 767m, 744m, 714m, 682m, 670m, 613m.

MS (FAB, NBA): 939 (51), 938 ($[\text{M-BAr}_F]^+$, 100), 937 (32), 936 (58), 830 ($[\text{M-BAr}_F\text{-COD}]^+$, 26), 828 (22), 210 (28), 168 (39), 152 (29), 77 (36).

DC: $R_f = 0.68$ (DCM, UV_{254} , Kieselgel).

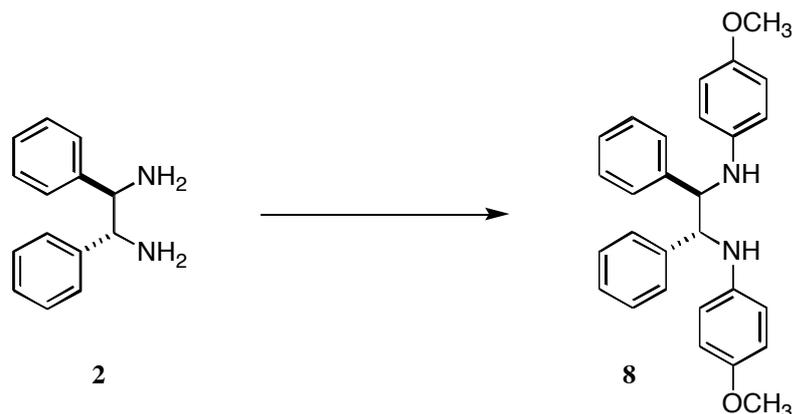
Smp.: 66-68 °C.

EA ber.: C 52.01, H 3.81, N 2.33, O 3.55;

gef.: C 51.81, H 4.10, N 2.11, O 3.83.

$[\alpha]_D^{20} = +141.8$ (c = 0.94, CHCl_3).

(1R,2R)-1,2-N,N'-Bis(4-methoxyphenylamino)-1,2-diphenylethan (8)



Nach AAV I wurden aus 164 mg (180 μmol , 0.05 eq.) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 222 mg (350 μmol , 0.10 eq.) *rac*-BINAP in 60 ml abs. Toluol, 800 μl (6.4 mmol, 1.8 eq.) 4-Bromanisol sowie 951 mg (9.9 mmol, 2.8 eq.) NaOtBu und 751 mg (3.5 mmol) (1R,2R)-DPEDA **2** das substituierte Diamin **8** dargestellt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 4$ cm, L = 10 cm, Hexan/EE (5:1)) ergab 704 mg (52% bzgl. Bromid) **8** als gelb-braunen Feststoff.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (424.53 g/mol).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.25-7.12 (m, 10H, PhC-H); 6.70-6.54 / 6.51-6.45 (m, 8H, AnisolC-H); 4.46 (s, 2H, CH-N); 4.40 (br s, 2H, NH); 3.68 (s, 6H, CH_3 -O).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): 152.4 / 141.2 / 140.3 (s, 6C, AnisolC-O, AnisolC-N und PhC(*ipso*)); 128.3 / 127.4 / 127.3 / 115.3 / 114.7 (s, 4C / 2C / 4C / 4C / 4C, PhC-H und AnisolC-H); 64.9 (s, 2C, CH-N); 55.6 (s, 2C, CH_3 -O).

IR (KBr, v/cm^{-1}): 3356w, 3058w, 3026w, 2996w, 2928w, 2902w, 2830w, 1603w, 1508s, 1452m, 1405w, 1293w, 1239s, 1178m, 1035m, 818m, 756m, 700m, 587w, 522w.

MS (FAB, NBA): 425 ($[\text{M}]^+$, 5), 302 (7), 213 (17), 212 (100), 122 (5).

(FAB, NBA + KCl): 463 ($[M+K]^+$, 2).

DC: $R_f = 0.45$ (Hexan/EE (2:1), UV_{254} , Kieselgel).

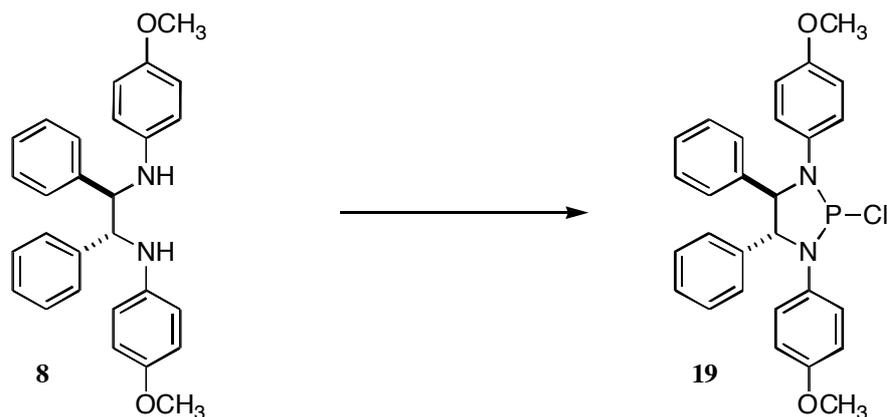
Smp.: 58-60 °C.

EA ber.: C 79.22, H 6.65, N 6.60;

gef.: C 79.04, H 6.65, N 6.38.

$[\alpha]_D^{20} = +79.2$ (c = 0.55, $CHCl_3$).

(4*R*,5*R*)-1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-2-chlor-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin (19)

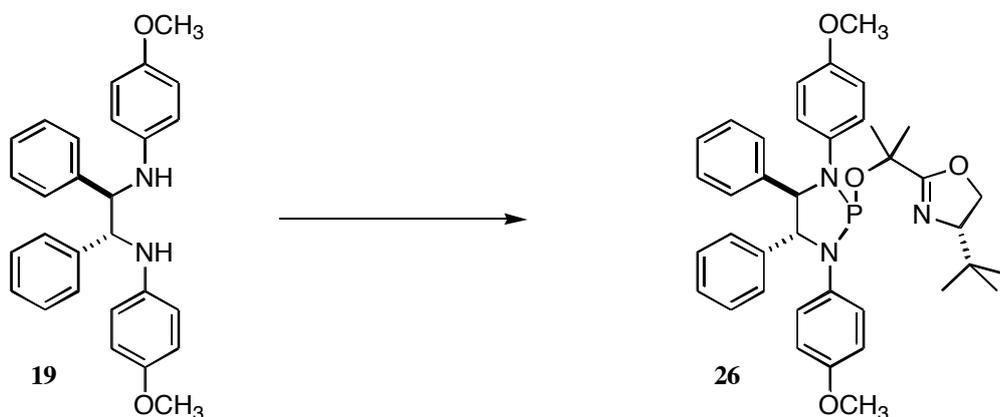


In Analogie zu AAV 2 stellte man aus 300 μ l (2.2 mmol, 4.2 eq.) TEA in 5.0 ml abs. Toluol, 100 μ l (1.2 mmol, 2.1 eq.) PCl_3 und 205 mg (0.5 mmol) **8** in 7.0 ml abs. Toluol **19** her, welches direkt weiter umgesetzt wurde.

$C_{28}H_{26}ClN_2O_2P$ (488.95 g/mol).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, $CDCl_3$): 146.2 (s).

(4*R*,5*R*)-1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-2-(2-((*S*)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)propan-2-yl)-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin (26)



In Analogie zu AAV 2 stellte man aus 420 μ l (3.0 mmol, 4.2 eq.) TEA in 5 ml abs. Toluol, 130 μ l (1.5 mmol, 2.1 eq.) PCl_3 und 328 mg (770 μ mol) **8** in 5 ml abs. Toluol das entsprechende Phosphorchloridit **19** her, welches nach Filtration unter Argon nach AAV 3 mit 1.1 ml (7.7 mmol, 10 eq.) TEA und 93 mg (0.8 mmol, 1.0 eq.) DMAP in 4 ml abs.

Toluol sowie 148 mg (0.8 mmol, 1.0 eq.) **15** in 8 ml abs. Toluol zu **26** umgesetzt wurde. Nach Reinigung an Kieselgel ($\emptyset = 5$ cm, L = 15 cm, Hexan/EE (10:1 \rightarrow 5:1 \rightarrow 1:1)) erhielt man 314 mg (64%) **26** als hellgelben Feststoff.

$C_{38}H_{44}N_3O_4P$ (637.75 g/mol).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 7.39-7.09 (m, 10H, PhC-H); 7.05-6.97 / 6.96-6.88 (m, 4H, AnisolC-H); 6.72-6.64 (m, 4H, AnisolC-H); 5.10 (br d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, CH-N); 4.81 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^3J_{HP} = 2.5$ Hz, 1H, CH-N); 4.14 (dd, $^3J = 10.1$ Hz, $^2J = 8.7$ Hz, 1H, CH_2 -Ox.); 4.09 (dd, $^2J = 8.7$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, CH_2 -Ox.); 3.86 (dd, $^3J = 10.1$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, CH-Ox.); 3.69 / 3.68 (s, 6H, CH_3 -O); 1.42 / 1.38 (s, 6H, $C(CH_3)_2$); 0.91 (s, 9H, $C(CH_3)_3$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): 169.1 (s, 1C, C=N); 155.5 (d, $^5J_{CP} = 3.1$ Hz, 1C, AnisolC-O); 154.4 (s, 1C, AnisolC-O); 141.6 (s, 1C, AnisolC-N oder PhC(*ipso*)); 139.9 (d, $J_{CP} = 3.8$ Hz, 1C, AnisolC-N oder PhC(*ipso*)); 138.8 (d, $J_{CP} = 23$ Hz, 1C, AnisolC-N oder PhC(*ipso*)); 136.2 (d, $J_{CP} = 9.2$ Hz, 1C, AnisolC-N oder PhC(*ipso*)); 128.8 / 128.7 / 128.5 / 128.4 / 127.9 / 127.6 (s, 10C, PhC-H); 124.3 (d, $J_{CP} = 7.7$ Hz, 2C, AnisolC-H); 119.1 (d, $J_{CP} = 14$ Hz, 2C, AnisolC-H); 114.6 / 114.4 (s, 4C, AnisolC-H); 76.1 (s, 1C, CH-Ox.); 75.2 (d, $^2J_{CP} = 8.4$ Hz, 1C, CH-N); 73.9 (d, $^2J_{CP} = 11$ Hz, 1C, $C(CH_3)_2$); 72.2 (d, $^2J_{CP} = 6.9$ Hz, 1C, CH-N); 68.9 (s, 1C, CH_2 -Ox.); 55.0 / 54.7 (s, 2C, CH_3 -O); 33.7 (s, 1C, $C(CH_3)_3$); 29.2 (d, $^3J_{CP} = 3.8$ Hz, 1C, $C(CH_3)_2$); 28.2 (d, $^3J_{CP} = 11$ Hz, 1C, $C(CH_3)_2$); 26.0 (s, 3C, $C(CH_3)_3$).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 118.4 (s).

(121 MHz, $CDCl_3$): 120.8 (s).

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3028w, 2953m, 2902m, 2867m, 2831w, 1665m, 1601w, 1585w, 1507s, 1454m, 1364w, 1286m, 1237s, 1179m, 1157m, 1128m, 1060m, 1036m, 977m, 943m, 917m, 871m, 853w, 820m, 771m, 708m, 556w, 529w.

MS (FAB, NBA): 638 ($[M]^+$, 14), 637 (25), 470 (31), 469 (100), 468 (58), 454 (28), 453 (87), 215 (23), 212 (89), 211 (40), 210 (41), 169 (23), 168 (95), 158 (25), 152 (93).

(FAB, NBA + KCl): 676 ($[M+K]^+$, 5).

DC: $R_f = 0.40$ (Hexan/EE (2:1), UV_{254} , Kieselgel).

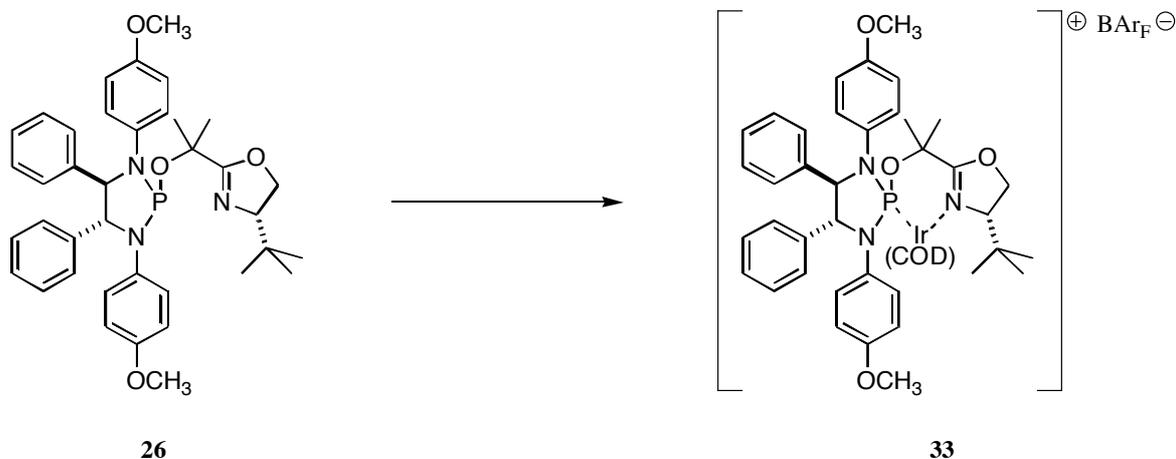
Smp.: 66-68 °C.

EA ber.: C 71.57, H 6.95, N 6.59;

gef.: C 71.42, H 7.08, N 6.41.

$[\alpha]_D^{20} = +71.3$ (c = 0.84, $CHCl_3$).

[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{(4*R*,5*R*)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-2-(2-((*S*)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)propan-2-yl)-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin)-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**33**)



Nach AAV 4 wurden aus 51 mg (80 μmol) **26**, 30 mg (50 μmol , 1.0 eq. Ir) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in 3 ml abs. DCM und 109 mg (130 μmol , 1.5 eq.) NaBAR_F **33** hergestellt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 3$ cm, L = 10 cm, DCM) erhielt man 131 mg (91%) **33** als orangen Feststoff.

$\text{C}_{78}\text{H}_{68}\text{BF}_{24}\text{IrN}_3\text{O}_4\text{P}$ (1801.38 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 7.74-7.70 (m, 8H, $\text{BAR}_F(\textit{ortho})$); 7.53 (br s, 4H, $\text{BAR}_F(\textit{para})$); 7.50-7.45 (m, 2H, AnisolC-H); 7.22-7.16 (m, 6H, PhC-H(*meta* und *para*)); 7.06-7.03 (m, 2H, AnisolC-H); 7.03-7.00 / 6.95-6.91 (m, 4H, PhC-H(*ortho*)); 6.80-6.76 / 6.71-6.67 (m, 4H, AnisolC-H); 5.51-5.45 / 4.74-4.66 / 4.43-4.38 / 4.20-4.14 (m, 4H, CH(COD)); 5.04 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1H, CH-N); 4.76 (dd, $^3J = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 2.0$ Hz, 1H, CH-N); 4.55 (dd, $^2J = 10.0$ Hz, $^3J = 2.1$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{-Ox.}$); 4.18 (dd, $^2J = 10.0$ Hz, $^3J = 8.8$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{-Ox.}$); 3.69 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O}$); 3.67 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^3J = 2.1$ Hz, 1H, CH-Ox.); 2.65 (dd, $J = 15.8$ Hz, $J = 7.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$); 2.55-2.32 / 2.30-2.20 / 1.98-1.90 / 1.87-1.77 (m, 3H / 1H / 1H / 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$); 1.67 / 1.03 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 0.62 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): 175.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, 1C, C=N); 161.7 (q, $^1J_{\text{CB}} = 50$ Hz, 4C, $\text{BAR}_F(\textit{ipso})$); 157.8 (s, 1C, AnisolC-O); 157.3 (d, $^5J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz, 1C, AnisolC-O); 136.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.4$ Hz, 1C, PhC(*ipso*)); 135.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, 1C, PhC(*ipso*)); 134.8 (s, 8C, $\text{BAR}_F(\textit{ortho})$); 132.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, 1C, AnisolC-N); 131.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11$ Hz, 1C, AnisolC-N); 128.9 (qq, $^2J_{\text{CF}} = 31$ Hz, $^3J_{\text{CB}} = 2.8$ Hz, 8C, $\text{BAR}_F(\textit{meta})$); 128.8 / 128.7 / 128.6 / 128.5 / 128.2 / 127.3 (s, 2C / 1C / 1C / 2C / 2C / 2C, PhC-H(*ortho*, *meta* und *para*)); 128.1 (d, $J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz, 2C, AnisolC-H); 125.9 (d, $J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz, 2C, AnisolC-H); 123.4 (q, $^1J_{\text{CF}} = 273$ Hz, 8C, CF_3); 117.5 (sept, $^3J_{\text{CF}} = 3.8$ Hz, 4C, $\text{BAR}_F(\textit{para})$); 115.0 / 114.5 (s, 4C, AnisolC-H); 103.0 (d, $J_{\text{CP}} = 12$ Hz, 1C, CH(COD)); 97.1 (d, $J_{\text{CP}} = 19$ Hz, 1C, CH(COD)); 78.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz, 1C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$); 74.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, 1C, CH-N); 73.3 (s, 1C, CH-Ox.); 71.9 (s, 1C, $\text{CH}_2\text{-Ox.}$); 71.6 (s, 1C, CH-N); 65.9 / 61.9 (s, 2C, CH(COD)); 55.3 / 55.2 (s, 2C, $\text{CH}_3\text{-O}$); 36.5 (d, $J_{\text{CP}} = 5.7$ Hz, 1C, $\text{CH}_2(\text{COD})$); 34.1 (s, 1C, $\text{CH}_2(\text{COD})$); 34.0 (s, 1C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 30.9 (s, 1C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$); 27.8 (s, 1C, $\text{CH}_2(\text{COD})$); 27.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, 1C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$); 24.9 (s, 3C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 24.4 (d, $J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, 1C, $\text{CH}_2(\text{COD})$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): 88.4 (s).

(202 MHz, CDCl_3): 91.9 (s).

IR (NaCl, ν/cm^{-1}): 2961w, 2926w, 2841w, 1608w, 1509s, 1456w, 1356s, 1277s, 1248m, 1223m, 1125s, 1036w, 1003w, 964w, 886w, 838m, 773w, 712m, 682m, 670m.

MS (FAB, NBA): 939 (49), 938 ($[\text{M}-\text{BAr}_\text{F}]^+$, 100), 937 (34), 936 (59), 830 ($[\text{M}-\text{BAr}_\text{F}-\text{COD}]^+$, 32), 829 (22), 828 (27), 453 (22), 212 (39), 210 (69), 168 (57), 152 (55), 107 (26), 91 (31), 77 (66).

DC: $R_f = 0.69$ (DCM, UV_{254} , Kieselgel).

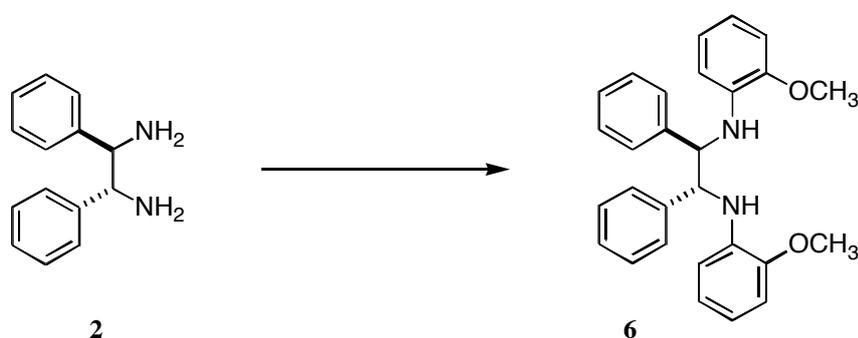
Smp.: 167-168 °C.

EA ber.: C 52.01, H 3.81, N 2.33, O 3.55;

gef.: C 52.17, H 4.02, N 2.08, O 3.62.

$[\alpha]_D^{20} = +138.2$ ($c = 0.74$, CHCl_3).

(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(2-methoxyphenyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin (6)



Nach AAV 1 wurden aus 163 mg (180 μmol , 0.05 eq.) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 219 mg (350 μmol , 0.10 eq.) *rac*-BINAP in 60 ml abs. Toluol, 750 μl (6.4 mmol, 1.8 eq.) 2-Bromanisol sowie 946 mg (9.9 mmol, 2.8 eq.) NaOtBu und 745 mg (3.5 mmol) (1*R*,2*R*)-DPEDA **2** das substituierte Diamin **6** dargestellt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 4$ cm, $L = 5$ cm, Hexan/EE (10:1 \rightarrow 5:1 \rightarrow EE)) ergab 1.10 g (81% bzgl. Bromid) **6** als farbloser Feststoff mitsamt 595 mg Mischfraktion (mono-substituiertes Diamin und **6** mit BINAP).

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (424.53 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.21-7.15 (m, 6H, PhC-H); 7.15-7.10 (m, 4H, PhC-H); 6.74 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, AnisolC-H); 6.65 (td, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, AnisolC-H); 6.60 (td, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, AnisolC-H); 6.31 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, AnisolC-H); 5.24 (br s, 2H, NH); 4.61-4.56 (m, 2H, CH-N); 3.82 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 147.3 (s, 2C, AnisolC-O); 140.3 (s, 2C, PhC(*ipso*)); 137.3 (s, 2C, AnisolC-N); 128.6 / 127.5 / 127.3 (s, 4C / 4C, 2C, PhC-H); 121.1 / 116.9 / 111.6 / 109.6 (s, 8C, AnisolC-H); 64.0 (s, 2C, CH-N); 55.6 (s, 2C, $\text{CH}_3\text{-O}$).

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3389w, 3089w, 3060w, 3001w, 2927w, 2853w, 1597m, 1503s, 1450m, 1422m, 1355w, 1331m, 1296w, 1271w, 1246m, 1240m, 1220s, 1176m, 1163w, 1129m, 1117w, 1071w, 1050w, 1025m, 741s, 697s.

MS (FAB, NBA): 425 ($[\text{M}]^+$, 6), 302 (7), 213 (16), 212 (100), 120 (5).

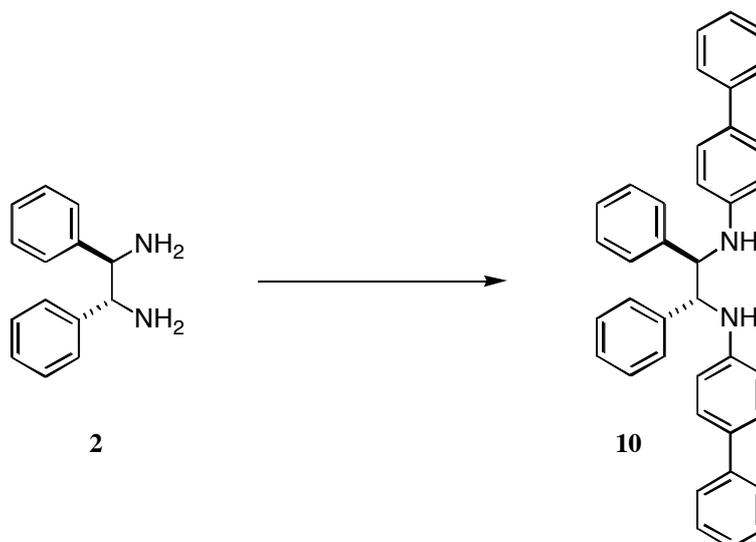
DC: $R_f = 0.54$ (Hexan/EE (2:1), UV_{254} , Kieselgel).

Smp.: 141-142 °C.

EA ber.: C 79.22, H 6.65, N 6.60, O 7.54;

gef.: C 78.99, H 6.44, N 6.33, O 7.69.

$[\alpha]_D^{20} = +104.8$ ($c = 1.02$, CHCl_3).

(1*R*,2*R*)-1,2-*N,N'*-Bis(4-biphenylamino)-1,2-diphenylethan (10)

In Analogie zu *AAV 1* wurden aus 166 mg (180 μmol , 0.05 eq.) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 221 mg (350 μmol , 0.10 eq.) *rac*-BINAP in 60 ml abs. Toluol, 1.48 g (6.4 mmol, 1.8 eq.) 4-Brombiphenyl sowie 943 mg (9.8 mmol, 2.8 eq.) NaOtBu und 744 mg (3.5 mmol) (1*R*,2*R*)-DPEDA **2** das substituierte Diamin **10** dargestellt. Umkristallisation aus DCM ergab 516 mg (31% bzgl. Bromid) **10** als weissen Feststoff.

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2$ (516.67 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.49-7.43 (m, 4H, ArC-H); 7.39-7.30 (m, 8H, ArC-H); 7.28-7.15 (m, 12H, ArC-H); 6.59 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4H, ArC-H); 4.65 (br s, 2H, NH); 4.63 (s, 2H, CH-N).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 146.4 / 141.0 / 139.8 / 131.2 (s, 8C, ArC(*ipso*)); 128.6 / 128.5 / 127.8 / 127.7 / 127.4 / 126.3 / 126.2 / 114.4 (s, 4C / 4C / 4C / 2C / 4C / 4C / 2C / 4C, ArC-H); 64.0 (s, 2C, CH-N).

IR (NaCl, ν/cm^{-1}): 3387w, 3059w, 3026w, 1610s, 1522s, 1488s, 1453m, 1442m, 1404w, 1319m, 1297m, 1272m, 1190w, 1123w, 1095w, 1071w, 1028w, 908w, 824m, 761s, 732m, 697s.

MS (FAB, NBA): 517 ($[\text{M}]^+$, 3), 348 (7), 259 (24), 258 (100), 257 (10), 169 (8), 168 (7), 153 (12), 152 (15).

DC: $R_f = 0.45$ (Hexan/EE (2:1), UV_{254} , Kieselgel).

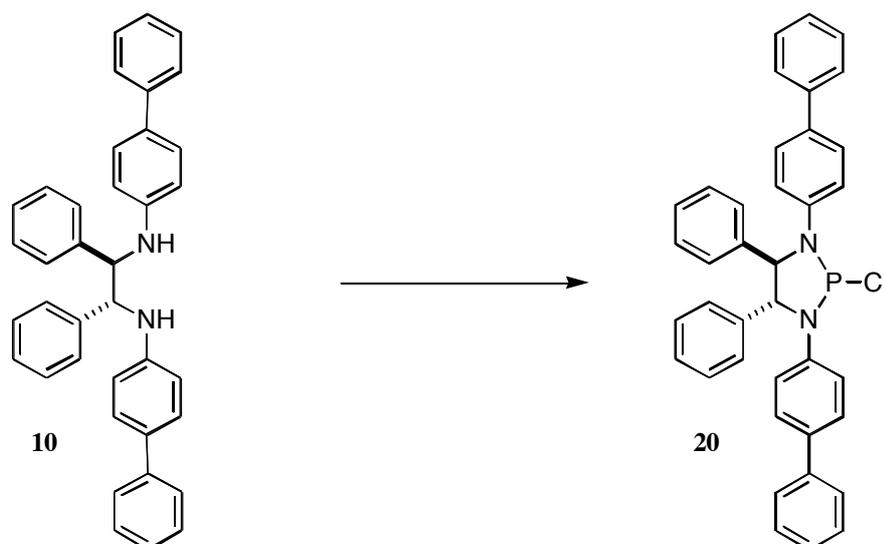
Smp.: 216-218 $^\circ\text{C}$.

EA ber.: C 88.34, H 6.24, N 5.42;

gef.: C 88.01, H 6.16, N 5.25.

$[\alpha]_D^{20} = +126.4$ (c = 0.95, CHCl_3).

(4*R*,5*R*)-1,3-Bis(4-biphenyl)-2-chlor-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin (20)

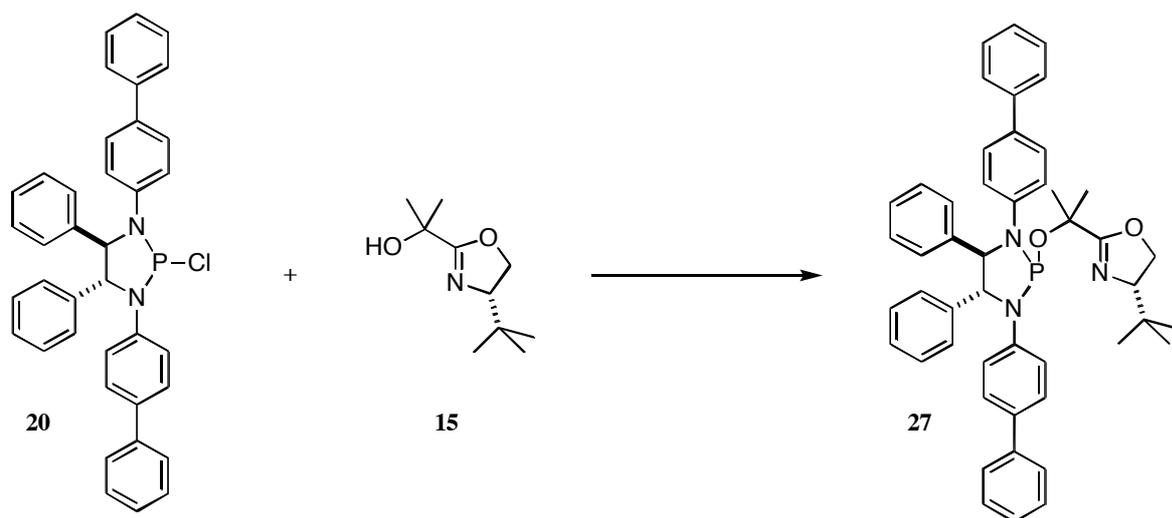


Nach AAV 2 stellte man aus 0.49 ml (3.5 mmol, 4.2 eq.) TEA in 10 ml abs. Toluol, 150 μl (1.8 mmol, 2.1 eq.) PCl_3 und 432 mg (0.8 mmol) **10** in 10 ml abs. Toluol **20** her, welches direkt weiter verwendet wurde.

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{ClN}_2\text{P}$ (581.08 g/mol).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): 146.1 (s).

(4*R*,5*R*)-1,3-Bis(4-biphenyl)-2-(2-((*S*)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)propan-2-yl)-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin (27)



In Analogie zu AAV 3 wurde **27** aus 0.8 mmol **20** in 5 ml abs Toluol, 1.2 ml (8.4 mmol, 10 eq.) TEA und 105 mg (0.8 mmol, 1.0 eq.) DMAP in 5 ml abs. Toluol sowie 157 mg (0.8 mmol, 1.0 eq.) **15** in 10 ml abs. Toluol hergestellt. Nach Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 4$ cm, L = 10 cm, Hexan/EE (10:1)) erhielt man 231 mg (38%) **27** als farblosen Feststoff.

$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$ (729.89 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.50-7.45 (m, 4H, ArC-H); 7.44-7.39 (m, 2H, ArC-H); 7.39-7.20 (m, 16H, ArC-H); 7.20-7.16 (m, 2H, ArC-H); 7.15-7.10 (m, 2H, ArC-H); 7.06-7.01 (m, 2H, ArC-H); 5.19 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, CH-N); 4.91 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J_{HP} = 2.8 Hz, 1H, CH-N); 4.05 (d, ³J = 9.6 Hz, 1H, CH₂-Ox.); 4.04 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, CH₂-Ox.); 3.80 (dd, ³J = 9.6 Hz, ³J = 8.2 Hz, 1H, CH-Ox.); 1.49 / 1.42 (s, 6H, C(CH₃)₂); 0.86 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): 168.6 (s, 1C, C=N); 143.9 (d, ²J_{CP} = 20 Hz, 1C, ArC(*ipso*)); 141.7 (d, ²J_{CP} = 13 Hz, 1C, ArC(*ipso*)); 140.7 / 140.4 / 140.3 / 139.1 / 133.9 / 132.0 (s, 6C, ArC(*ipso*)); 128.7 / 128.6 / 128.5 / 128.4 / 127.8 / 127.7 / 127.6 / 127.4 (s, 14C, ArC-H); 127.3 / 127.1 (br s, 4C, ArC-H); 126.6 / 126.5 / 126.4 / 126.3 (s, 1C / 2C / 2C / 1C, ArC-H); 122.2 (d, ³J_{CP} = 9.6 Hz, 2C, ArC-H); 116.6 (d, ³J_{CP} = 17 Hz, 2C, ArC-H); 75.6 (s, 1C, CH-Ox.); 73.8 (d, ²J_{CP} = 8.8 Hz, 1C, CH-N); 73.2 (d, ²J_{CP} = 10 Hz, 1C, C(CH₃)₂); 70.8 (d, ²J_{CP} = 7.3 Hz, 1C, CH-N); 68.8 (s, 1C, CH₂-Ox.); 33.4 (s, 1C, C(CH₃)₃); 28.5 (d, ³J_{CP} = 5.8 Hz, 1C, C(CH₃)₂); 27.8 (d, ³J_{CP} = 10 Hz, 1C, C(CH₃)₂); 25.5 (s, 3C, C(CH₃)₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): 117.4 (s).

IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3415w, 3058w, 3028w, 2956m, 2926m, 2867w, 1735w, 1670w, 1664w, 1607m, 1518s, 1485s, 1452m, 1379w, 1364w, 1270m, 1254s, 1198w, 1155w, 1136w, 1093w, 1059w, 1025w, 974m, 939m, 916w, 869w, 824m, 761m, 752m, 709m, 696s, 554w, 509w.

MS (FAB, NBA): 730 ([M]⁺, 28), 561 (54), 560 (38), 545 (31), 453 (97), 212 (58), 211 (29), 210 (38), 198 (32), 184 (100), 168 (75).

DC: R_f = 0.43 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

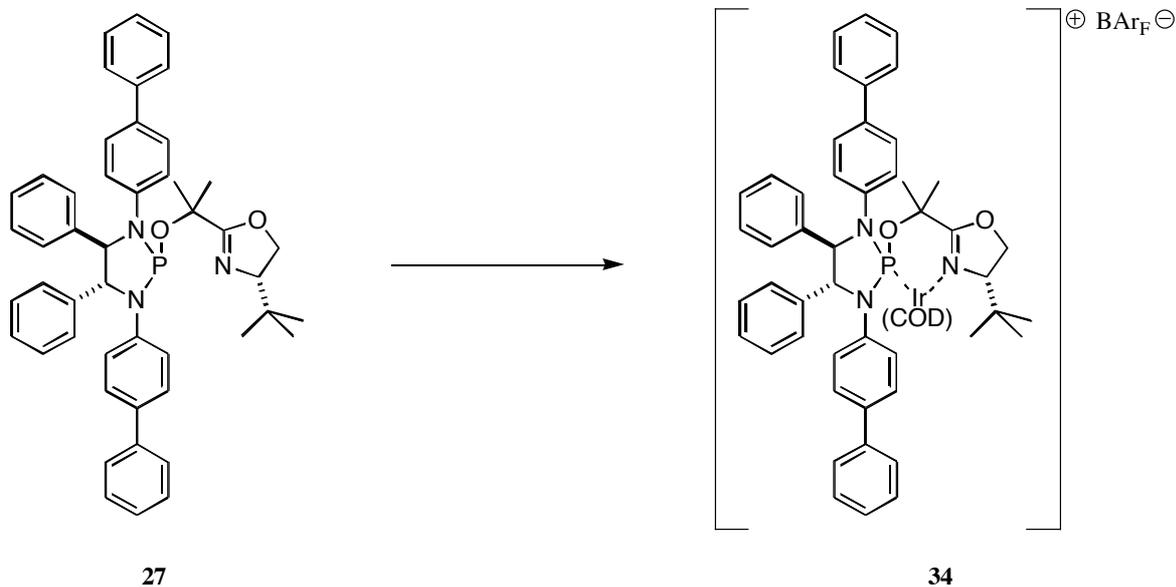
Smp.: 98-100 °C.

EA ber.: C 78.99, H 6.63, N 5.76;

gef.: C 78.78, H 6.65, N 5.47.

[α]_D²⁰ = + 76.2 (c = 0.91, CHCl₃).

$[(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})\text{-}\{(4R,5R)\text{-}1,3\text{-bis}(4\text{-biphenyl})\text{-}2\text{-}(2\text{-}((S)\text{-}4\text{-tert-butyl-}4,5\text{-dihydrooxazol-}2\text{-yl)propan-}2\text{-yl})\text{-}4,5\text{-diphenyl}[1,3,2]\text{diazaphospholidin})\text{-}iridium(\text{I})\text{-tetrakis-}[3,5\text{-bis}(\text{trifluormethyl)phenyl]borat (34)$



Nach AAV 4 wurden aus 59 mg (80 μmol) **27**, 28 mg (40 μmol , 1.0 eq. Ir) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in 3 ml abs. DCM und 109 mg (120 μmol , 1.5 eq.) NaBAR_F **34** hergestellt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel ($\emptyset = 3$ cm, $L = 10$ cm, DCM) erhielt man 140 mg (95%) **34** als orangen Feststoff.

$\text{C}_{88}\text{H}_{72}\text{BF}_{24}\text{IrN}_3\text{O}_2\text{P}$ (1839.53 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.77-7.72 (m, 2H, ArC-H); 7.72-7.67 (m, 8H, $\text{BAR}_F(\textit{ortho})$); 7.50 (br s, 4H, $\text{BAR}_F(\textit{para})$); 7.48-7.25 (m, 14H, ArC-H); 7.23-7.12 (m, 8H, ArC-H); 7.06-6.99 (m, 2H, ArC-H); 6.98-6.93 (m, 2H, ArC-H); 5.70-5.62 / 4.84-4.73 / 4.40-4.32 / 4.15-4.06 (m, 4H, CH(COD)); 5.18 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1H, CH-N); 4.88 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 2.5$ Hz, 1H, CH-N); 4.57 (dd, $^2J = 9.8$ Hz, $^3J = 1.9$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{-Ox.}$); 4.17 (dd, $^2J = 9.8$ Hz, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{-Ox.}$); 3.73 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^3J = 1.9$ Hz, 1H, CH-Ox.); 2.70-2.40 / 2.15-2.00 / 1.95-1.75 (m, 4H / 1H / 3H, $\text{CH}_2(\text{COD})$); 1.71 / 1.03 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 0.73 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 176.0 (s, 1C, C=N); 162.1 (q, $^1J_{\text{CB}} = 50$ Hz, 4C, $\text{BAR}_F(\textit{ipso})$); 139.9 / 139.7 (s, 2C, ArC-C); 139.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz, 1C, ArC-C); 136.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, 1C, ArC-C); 135.2 (s, 8C, $\text{BAR}_F(\textit{ortho})$); 129.4 / 129.3 / 129.1 / 128.7 / 128.5 / 128.2 / 128.0 / 127.6 / 127.0 / 126.9 (s, 30C, ArC-H, PhC-H sowie ArC-C und PhC-C); 129.1 (mc, 8C, $\text{BAR}_F(\textit{meta})$); 126.0 (d, $J_{\text{CP}} = 4.6$ Hz, 1C, ArC-H); 125.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272$ Hz, 8C, CF_3); 124.0 (d, $J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz, 1C, ArC-H); 117.8 (mc, 4C, $\text{BAR}_F(\textit{para})$); 105.1 (d, $J_{\text{CP}} = 12$ Hz, 1C, CH(COD)); 98.6 (d, $J_{\text{CP}} = 19$ Hz, 1C, CH(COD)); 78.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz, 1C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$); 74.2 / 70.3 (s, 2C, CH-N); 73.9 (s, 1C, CH-Ox.); 72.3 (s, 1C, $\text{CH}_2\text{-Ox.}$); 67.5 / 62.6 (s, 2C, CH(COD)); 36.7 (d, $J_{\text{CP}} = 5.8$ Hz, 1C, $\text{CH}_2(\text{COD})$); 34.9 (s, 1C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 34.6 (s, 1C, $\text{CH}_2(\text{COD})$); 30.1 (s, 1C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$); 28.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, 1C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$); 28.3 (s, 1C, $\text{CH}_2(\text{COD})$); 25.5 (s, 3C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 24.7 (d, $J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, 1C, $\text{CH}_2(\text{COD})$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): 87.7 (s).

IR (KBr, v/cm^{-1}): 3065w, 3033w, 2964w, 2925w, 1609m, 1560w, 1520m, 1487m, 1355s, 1278s, 1124s, 1002m, 961m, 885w, 838m, 755w, 744w, 712m, 698m, 681m, 669m, 641w, 613w, 596w, 566w, 555w, 542w, 508w.

MS (FAB, NBA): 1031 (58), 1030 ($[M-BAr_F]^+$, 100), 1029 (37), 1028 (54), 922 (34), 921 (25), 920 (28), 258 (20), 256 (39), 198 (23), 168 (34), 152 (30), 89 (21), 77 (34).

DC: $R_f = 0.75$ (DCM, UV_{254} , Kieselgel).

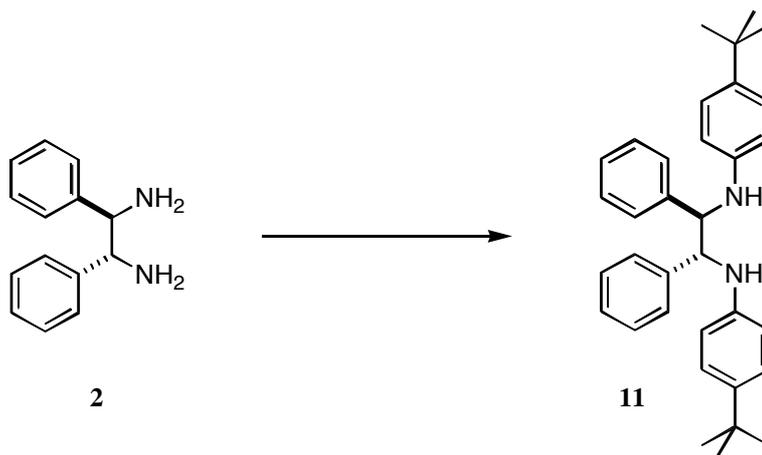
Smp.: 107-109 °C.

EA ber.: C 55.82, H 3.83, N 2.22;

gef.: C 56.08, H 4.12, N 2.15.

$[\alpha]_D^{20} = +131.1$ ($c = 1.04$, $CHCl_3$).

(1R,2R)-1,2-N,N'-Bis(4-tert-butylphenylamino)-1,2-diphenylethan (11)



Nach AAV 1 erhielt man aus 164 mg (180 μ mol, 0.05 eq.) $Pd_2(dba)_3$, 219 mg (350 μ mol, 0.10 eq.) *rac*-BINAP in 60 ml abs. Toluol, 1.18 g (7.0 mmol, 1.96 eq.) 1-Brom-4-*tert*-butylbenzol, 944 mg (9.8 mmol, 2.8 eq.) NaOtBu, 744 mg (3.5 mmol) (1R,2R)-DPEDA 2 und anschliessender chromatographischer Reinigung an Kieselgel ($\emptyset = 5$ cm, L = 10 cm, Hexan/DCM (2:1) 1.49 g (89% bzgl. Bromid) 11 als farblosen Feststoff.

$C_{34}H_{40}N_2$ (476.69 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.32-7.19 (m, 10H, PhC-H); 7.16 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4H, ArC-H); 6.63 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4H, ArC-H); 4.60 (br s, 2H, NH); 4.55 (s, 2H, CH-N); 1.28 (s, 18H, $C(CH_3)_3$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 144.4 / 140.4 / 140.1 (s, 6H, PhC(*ipso*), ArC-C und ArC-N); 128.1 / 127.1 / 127.0 / 125.5 / 113.4 (s, 4C / 2C / 4C / 4C / 4C, ArC-H); 64.1 (s, 2C, CH-N); 33.5 (s, 2C, $C(CH_3)_3$); 31.1 (s, 6C, $C(CH_3)_3$).

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3382w, 3059w, 3026m, 2959m, 2900m, 2869m, 1613m, 1517s, 1474m, 1452m, 1403m, 1392w, 1361m, 1318m, 1300m, 1261m, 1194m, 1155w, 1128w, 1094w, 1068w, 1027w, 912w, 886w, 820m, 771m, 752w, 699s, 620w, 549m, 512w.

MS (FAB, NBA): 477 ($[M]^+$, 7), 328 (6), 239 (20), 238 (100), 57 (13).

DC: $R_f = 0.78$ (Hexan/EE (1:1), UV_{254} , Kieselgel).

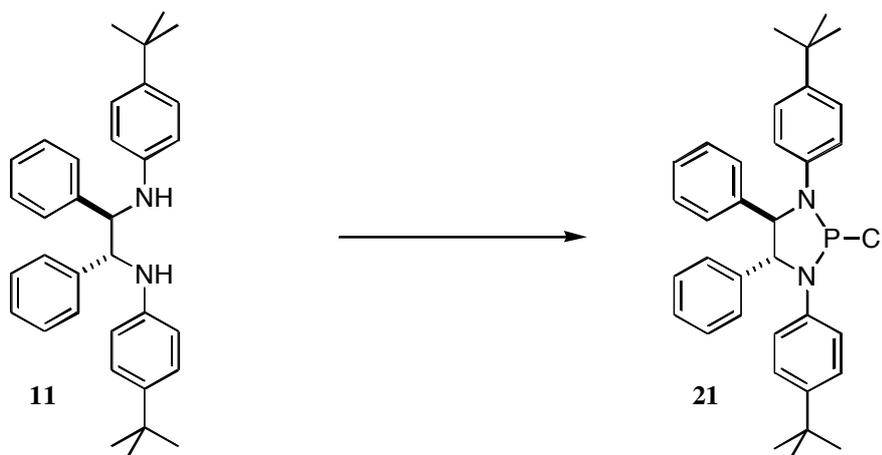
Smp.: 80-82 °C.

EA ber.: C 85.67, H 8.46, N 5.88;

gef.: C 85.63, H 8.35, N 5.79.

$[\alpha]_D^{20} = +84.7$ ($c = 0.86$, $CHCl_3$).

(4*R*,5*R*)-1,3-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-2-chlor-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin (21**)**

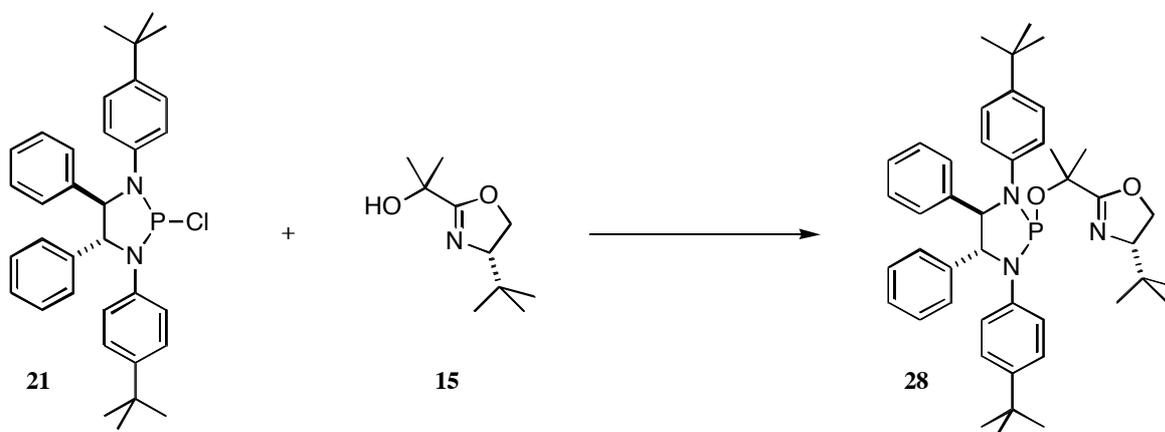


In Analogie zu AAV 2 stellte man aus 1.2 ml (8.4 mmol, 4.2 eq.) TEA in 10 ml abs. Toluol, 370 μ l (4.2 mmol, 2.1 eq.) PCl_3 und 954 mg (2.0 mmol) **11** in 15 ml abs. Toluol **21** her, welches direkt weiter verwendet wurde.

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{ClN}_2\text{P}$ (541.11 g/mol).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): 148.1 (s).

(4*R*,5*R*)-1,3-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-2-(2-((*S*)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)propan-2-yl)-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin (28**)**



Nach AAV 3 wurde aus 2.0 mmol **21** in 10 ml abs. Toluol, 2.8 ml (20 mmol, 10 eq.) abs. TEA und 249 mg (2.0 mmol, 1.0 eq.) DMAP in 5 ml abs. Toluol sowie 370 mg (2.0 mmol, 1.0 eq.) **15** in 10 ml abs. Toluol **28** hergestellt. Nach Reinigung an Kieselgel ($\text{Ø} = 4$ cm, $L = 10$ cm, Hexan/EE (10:1 \rightarrow 7:1)) erhielt man 744 mg (54%) **28** als hellgelben Feststoff.

$\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$ (689.91 g/mol).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.42-7.39 (m, 2H, PhC-H); 7.31-7.17 (m, 6H, PhC-H); 7.16-7.12 (m, 4H, 2-PhC-H und 2-ArC-H); 7.12-7.08 (m, 2H, ArC-H); 7.01-6.96 (m, 2H, ArC-H); 6.91-6.87 (m, 2H, ArC-H); 5.12 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, CH-N); 4.82 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 2.8$ Hz, 1H, CH-N); 4.02 (dd, $^2J = 8.6$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{-Ox.}$); 3.94 (dd, $^3J =$

9.9 Hz, $^2J = 8.6$ Hz, 1H, CH₂-Ox.); 3.80 (dd, $^3J = 9.9$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, CH-Ox.); 1.48 / 1.39 (s, 6H, C(CH₃)₂); 1.24 / 1.20 (s, 18H, C(CH₃)₃); 0.87 (s, 9H, C(CH₃)₃-Ox.).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl₃): 169.2 (s, 1C, C=N); 144.0 (d, $^5J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, 1C, ArC(*ipso*)); 142.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 23.0$ Hz, 1C, ArC(*ipso*)); 141.9 (d, $^5J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz, 1C, ArC(*ipso*)); 141.2 (s, 1C, PhC(*ipso*)); 140.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz, 1C, ArC(*ipso*)); 140.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz, 1C, PhC(*ipso*)); 128.5 / 128.4 / 127.9 / 127.7 (s, 8C, PhC-H); 127.4 / 127.3 (s, 2C, PhC-H); 125.5 / 125.4 (s, 4C, ArC-H); 121.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, 2C, ArC-H); 115.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 16.0$ Hz, 2C, ArC-H); 75.5 (s, 1C, CH-Ox.); 74.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, 1C, CH-N); 73.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, 1C, C(CH₃)₂); 71.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz, 1C, CH-N); 68.8 (s, 1C, CH₂-Ox.); 34.0 / 33.9 (s, 2C, C(CH₃)₃); 33.8 (s, 1C, C(CH₃)₃-Ox.); 31.5 / 31.4 (s, 6C, C(CH₃)₃); 28.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, 1C, C(CH₃)₂); 27.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, 1C, C(CH₃)₂); 25.8 (s, 3C, C(CH₃)₃-Ox.).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl₃): 117.8 (s);
(202 MHz, CDCl₃): 121.3 (s).

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3415w, 3062w, 3032w, 2962m, 2903m, 2868m, 1664m, 1610w, 1514s, 1456w, 1394w, 1364m, 1259m, 1237m, 1201m, 1155w, 1069w, 1015w, 983m, 942w, 834w, 813w, 742w, 700w, 550w, 502w.

MS (FAB, NBA): 690 ([M]⁺, 1), 505 (51), 238 (53), 222 (15), 186 (100), 91 (15), 57 (91).

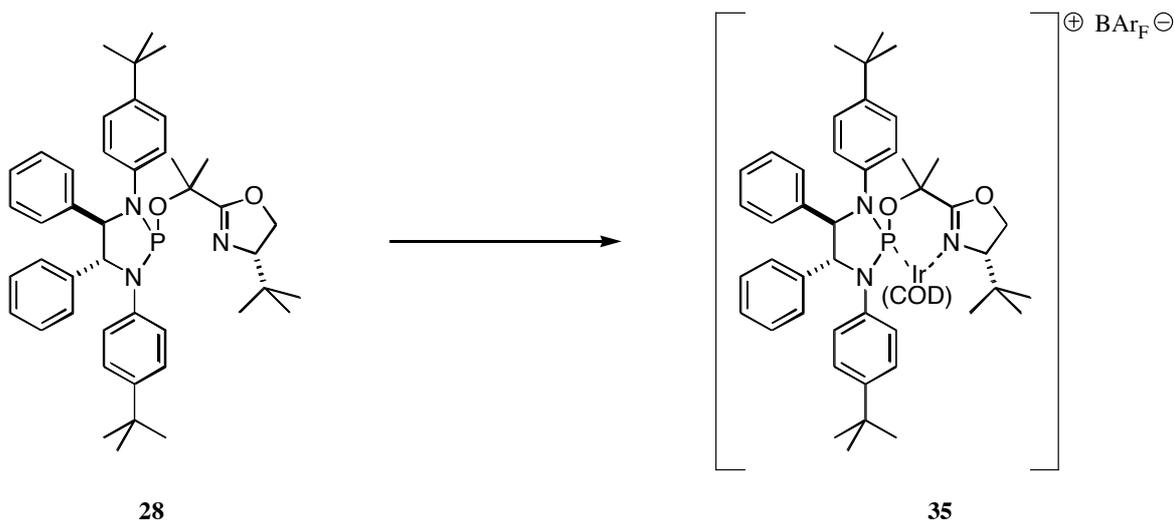
DC: R_f = 0.69 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

Smp.: 119-122 °C.

EA ber.: C 76.60, H 8.18, N 6.09;
gef.: C 76.74, H 8.30, N 5.98.

$[\alpha]_D^{20} = +18.1$ (c = 0.76, CHCl₃).

[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{(4*R*,5*R*)-1,3-bis(4-*tert*-butylphenyl)-2-(2-((*S*)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)propan-2-yl)-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin)-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**35**)



Nach AAV 4 wurden aus 56 mg (80 μmol) **28**, 28 mg (40 μmol , 1.0 eq. Ir) [Ir(COD)Cl]₂ in 3 ml abs. DCM und 110 mg (120 μmol , 1.5 eq.) NaBAR_F **35** hergestellt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 2$ cm, L = 10 cm, DCM) erhielt man 77 mg (52%) **35** als orangefeststoff.

$C_{84}H_{80}BF_{24}IrN_3O_2P$ (1853.54 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.74-7.68 (m, 8H, $BAr_F(ortho)$); 7.58-7.53 (m, 2H, ArC-H); 7.52 (br s, 4H, $BAr_F(para)$); 7.28-7.14 (m, 10H, ArC-H); 7.02-6.91 (m, 6H, ArC-H); 5.67-5.60 / 4.77-4.67 / 4.34-4.27 / 4.17-4.07 (m, 4H, CH(COD)); 5.10 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 1H, CH-N); 4.81 (dd, $^3J = 9.1$ Hz, $^3J_{HP} = 2.6$ Hz, 1H, CH-N); 4.54 (dd, $^2J = 10.1$ Hz, $^3J = 2.0$ Hz, 1H, $CH_2-Ox.$); 4.13 (dd, $^2J = 10.1$ Hz, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, $CH_2-Ox.$); 3.72 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^3J = 2.0$ Hz, 1H, CH-Ox.); 2.67-2.40 / 2.05-1.73 (m, 8H, $CH_2(COD)$); 1.68 / 1.26 (s, 6H, $C(CH_3)_2$); 1.22 / 1.20 (s, 18H, $C(CH_3)_3$); 0.74 (s, 9H, $C(CH_3)_3-Ox.$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 175.9 (s, 1C, C=N); 161.8 (q, $^1J_{CB} = 51$ Hz, 4C, $BAr_F(ipso)$); 146.8 / 145.7 (s, 2C, ArC-C); 137.3 (d, $^3J_{CP} = 7.8$ Hz, 1C, $PhC(ipso)$); 137.2 (d, $^2J_{CP} = 2.0$ Hz, 1C, ArC-N); 136.5 (d, $^3J_{CP} = 1.9$ Hz, 1C, $PhC(ipso)$); 135.1 (d, $^2J_{CP} = 10$ Hz, 1C, ArC-N); 134.9 (s, 8C, $BAr_F(ortho)$); 133.8 / 131.2 (s, 4C, ArC-H); 129.0 (qq, $^2J_{CF} = 30$ Hz, $^3J_{CB} = 2.8$ Hz, 8C, $BAr_F(meta)$); 128.6 / 128.5 / 128.3 / 127.9 / 127.3 (s, 10C, $PhC-H(ortho, meta$ und $para)$); 124.5 (q, $^1J_{CF} = 272$ Hz, 8C, CF_3); 121.5 (s, 2C, ArC-H); 117.5 (sept, $^3J_{CF} = 4.1$ Hz, 4C, $BAr_F(para)$); 116.2 (s, 2C, ArC-H); 104.8 (d, $J_{CP} = 12$ Hz, 1C, CH(COD)); 97.8 (d, $J_{CP} = 18$ Hz, 1C, CH(COD)); 78.3 (d, $^2J_{CP} = 5.6$ Hz, 1C, $C(CH_3)_2$); 74.3 / 70.9 (s, 2C, CH-N); 73.4 (s, 1C, CH-Ox.); 72.0 (s, 1C, $CH_2-Ox.$); 67.2 / 62.3 (s, 2C, CH(COD)); 36.4 (d, $J_{CP} = 5.4$ Hz, 1C, $CH_2(COD)$); 34.2 (s, 1C, $C(CH_3)_3-Ox.$); 34.1 (s, 1C, $CH_2(COD)$); 33.9 / 33.7 (s, 2C, $C(CH_3)_3$); 31.5 / 31.3 (s, 6C, $C(CH_3)_3$); 30.6 (s, 1C, $C(CH_3)_2$); 28.0 (s, 1C, $CH_2(COD)$); 27.3 (d, $^3J_{CP} = 6.3$ Hz, 1C, $C(CH_3)_2$); 25.3 (s, 3C, $C(CH_3)_3-Ox.$); 24.5 (d, $J_{CP} = 3.2$ Hz, 1C, $CH_2(COD)$).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, $CDCl_3$): 87.9 (s).

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3067w, 3028w, 2960w, 2929w, 1609w, 1560w, 1520m, 1487m, 1355s, 1277s, 1124s, 1002m, 961m, 885w, 838m, 752w, 711m, 699m, 682m, 669m.

MS (FAB, NBA): 991 (52), 990 ($[M-BAr_F]^+$, 100), 989 (29), 988 (54), 882 ($[M-BAr_F-COD]^+$, 29), 880 (25), 168 (49), 133 (43), 77 (28), 57 (72).

DC: $R_f = 0.81$ (DCM, UV_{254} , Kieselgel).

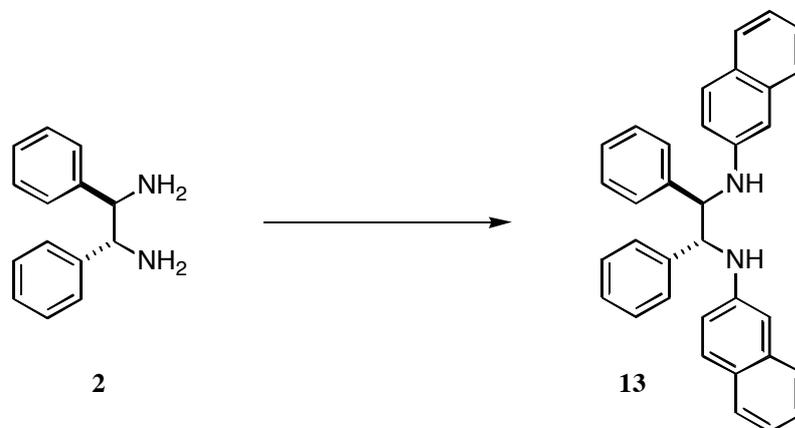
Smp.: 86-88 °C.

EA ber.: C 54.43, H 4.35, N 2.27;

gef.: C 54.10, H 4.09, N 2.15.

$[\alpha]_D^{20} = +95.8$ (c = 0.80, $CHCl_3$).

(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(2-naphthyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin (13)



Nach AAV 1 wurden aus 167 mg (180 μ mol, 0.05 eq.) $Pd_2(dba)_3$, 220 mg (350 μ mol, 0.10 eq.) *rac*-BINAP in 60 ml abs. Toluol, 1.32 g (6.4 mmol, 1.8 eq.) 2-Bromnaphthalin

sowie 951 mg (9.9 mmol, 2.8 eq.) NaOtBu und 751 mg (3.5 mmol) (1*R*,2*R*)-DPEDA **2** das substituierte Diamin **13** dargestellt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel ($\emptyset = 5$ cm, L = 14 cm, Hexan/EE (20:1 \rightarrow 10: \rightarrow 4:1)) ergab 1.46 g (98% bzgl. Bromid) **13** als farblosen Feststoff.

$C_{34}H_{28}N_2$ (464.60 g/mol).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 7.54 (br d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, ArC-H); 7.51 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, ArC-H); 7.36 (br d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, ArC-H); 7.24-7.04 (m, 14H, ArC-H); 6.83 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 2H, ArC-H); 6.56 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 2H, ArC-H); 4.71 (s, 2H, CH-N); 4.65 (br s, 2H, NH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): 144.4 (s, 2C, ArC-N); 139.5 (s, 2C, PhC(*ipso*)); 134.7 / 127.8 (s, 4C, ArC-C); 128.9 / 128.5 / 127.7 / 127.5 / 127.4 / 126.2 / 126.1 (s, 2C / 4C / 2C / 2C / 4C / 2C / 2C, 8 ArC-H und 10 PhC-H); 122.4 / 118.3 / 107.0 (s, 6C, ArC-H); 63.8 (s, 2C, CH-N).

IR (NaCl, ν/cm^{-1}): 3386w, 3057w, 2851w, 1628s, 1601s, 1517s, 1472m, 1395m, 908w, 834m, 807m, 746m, 698m.

MS (FAB, NBA): 465 ($[M+H]^+$, 1), 322 (5), 233 (21), 232 (100), 196 (14), 142 (2), 131 (49), 127 (13), 115 (17), 103 (16), 91 (24), 77 (8), 71 (10), 57 (14), 55 (13), 43 (21).

DC: $R_f = 0.31$ (Hexan/EE (10:1), UV_{254} , Kieselgel).

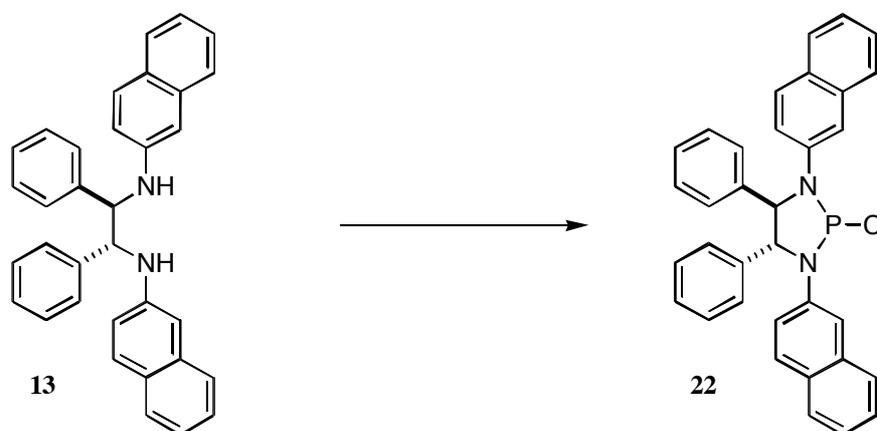
Smp.: 216-217 °C.

EA ber.: C 87.90, H 6.07, N 6.03;

gef.: C 87.74, H 6.27, N 5.87.

$[\alpha]_D^{20} = +97.6$ (c = 0.70, $CHCl_3$).

(4*R*,5*R*)-1,3-Bis(2-naphthyl)-2-chlor-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin (22**)**

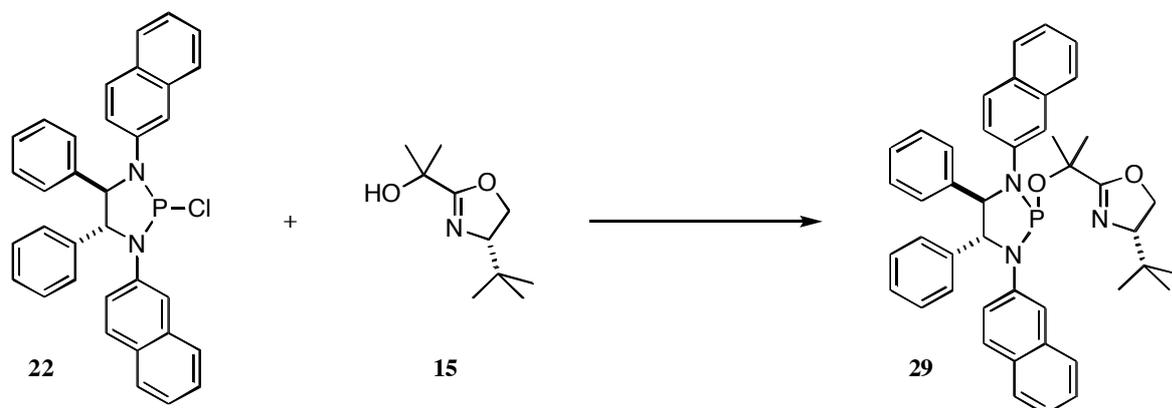


In Analogie zu AAV 2 wurden aus 1.6 ml (11 mmol, 5.2 eq.) abs. TEA in 15 ml abs. Toluol, 500 μ l (6.0 mmol, 2.8 eq.) PCl_3 und 1.0 g (2.2 mmol) **13** das Chlordiazaphospholidin **22** hergestellt und direkt weiter verwendet.

$C_{34}H_{26}ClN_2P$ (529.01 g/mol).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, $CDCl_3$): 146.3 (s).

(4*R*,5*R*)-1,3-Bis(2-naphthyl)-2-(2-((*S*)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)propan-2-yl)-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin (29**)**



Nach AAV 3 stellt man aus 2.2 mmol **22** in 20 ml abs. Toluol, 3.0 ml (22 mmol, 10 eq.) abs. TEA und 366 mg (2.2 mmol, 1.0 eq.) DMAP in 10 ml abs. Toluol sowie 398 mg (2.2 mmol, 1.0 eq.) **15** in 12 ml abs. Toluol **29** her. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 5$ cm, L = 11 cm, Hexan/EE (20:1)) erhielt man 165 mg (11%) **29** als farblosen Feststoff.

$C_{44}H_{44}N_3O_2P$ (677.81 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.67-7.61 / 7.51-7.40 / 7.32-7.12 (m, 6H / 6H / 12H, 14·ArC-H und 10·PhC-H); 5.31 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, CH-N); 5.06 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^3J_{HP} = 2.5$ Hz, 1H, CH-N); 3.98 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, CH_2 -Ox.); 3.97 (d, $^3J = 9.2$ Hz, 1H, CH_2 -Ox.); 3.68 (t, $^3J = 8.9$ Hz, 1H, CH-Ox.); 1.44 / 1.36 (s, 6H, $C(CH_3)_2$); 0.82 (s, 9H, $C(CH_3)_3$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 168.8 (s, 1C, C=N); 142.3 (d, $^2J_{CP} = 9.2$ Hz, 1C, ArC(*ipso*)); 140.3 (s, 1C, PhC(*ipso*)); 139.0 (s, 1C, PhC(*ipso*)); 138.7 (d, $^2J_{CP} = 1.8$ Hz, 1C, ArC(*ipso*)); 133.6 / 133.3 / 131.8 / 131.2 / 128.3 / 127.7 / 127.6 / 127.3 / 127.2 / 126.9 / 126.7 / 126.4 / 126.3 / 125.3 / 124.8 / 122.3 / 121.4 / 120.1 / 119.7 (s, 28C, ArC(*ipso*), ArC-H und PhC-H); 75.6 (s, 1C, CH-Ox.); 74.0 (d, $^2J_{CP} = 8.3$ Hz, 1C, CH-N); 73.6 (d, $^2J_{CP} = 9.5$ Hz, 1C, $\underline{C}(CH_3)_2$); 70.4 (d, $^2J_{CP} = 6.8$ Hz, 1C, CH-N); 68.8 (s, 1C, CH_2 -Ox.); 33.8 (s, 1C, $\underline{C}(CH_3)_3$); 28.7 (d, $^3J_{CP} = 6.2$ Hz, 1C, $C(\underline{C}H_3)_2$); 27.6 (d, $^3J_{CP} = 9.6$ Hz, 1C, $C(\underline{C}H_3)_2$); 25.6 (s, 3C, $C(\underline{C}H_3)_3$).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, $CDCl_3$): 117.1 (s).

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3044m, 3033w, 2956m, 2867m, 1733w, 1661m, 1622s, 1594s, 1505s, 1455m, 1378m, 1356m, 1261s, 1217s, 1183s, 1150m, 1122m, 1094m, 1061m, 1022m, 977s, 944m, 866m, 806s, 767m, 744m, 700m, 638w, 472m.

MS (FAB, NBA): 677 ($[M]^+$, 18), 509 (48), 493 (71), 232 (81), 231 (45), 230 (53), 172 (85), 168 (100), 127 (65), 57 (62), 41 (67).

(FAB, NBA + KCl): 716 ($[M+K]^+$, 7).

DC: $R_f = 0.58$ (Hexan/EE (2:1), UV_{254} , Kieselgel).

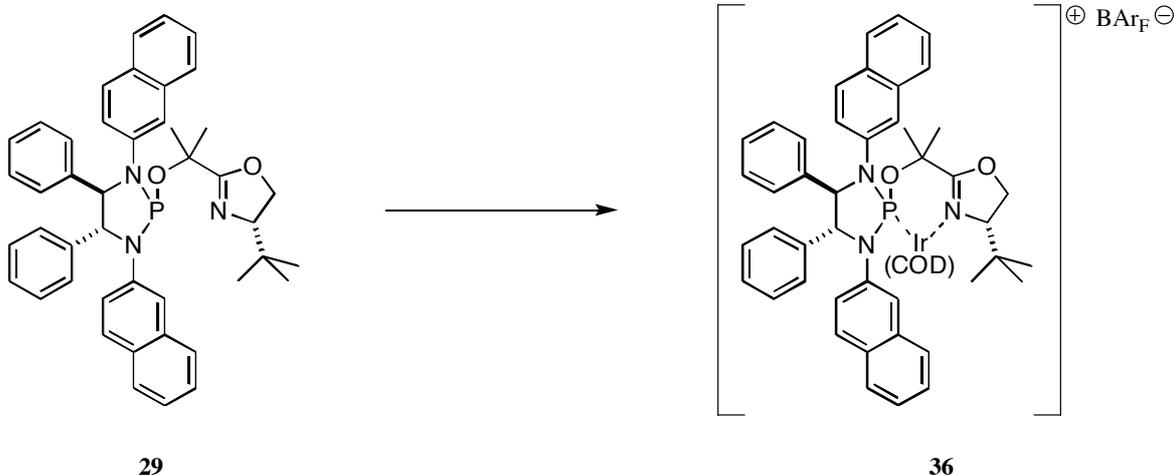
Smp.: 88-91 °C.

EA ber.: C 77.97, H 6.54, N 6.20, O 4.72;

gef.: C 77.22, H 7.15, N 6.35, O 4.50.

$[\alpha]_D^{20}$ = + 38.0 (c = 0.24, $CHCl_3$).

[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{(4*R*,5*R*)-1,3-bis(2-naphthyl)-2-(2-((*S*)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)propan-2-yl)-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin)}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**36**)



In Analogie zu AAV 4 wurden aus 55 mg (80 μ mol) **29**, 28 mg (40 μ mol, 1.0 eq. Ir) [Ir(COD)Cl]₂ in 3 ml abs. DCM und 110 mg (120 μ mol, 1.5 eq.) NaBAR_F **36** hergestellt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (\varnothing = 1.5 cm, L = 10 cm, DCM) erhielt man 106 mg (72%) **36** als orangen Feststoff.

C₈₄H₆₈BF₂₄IrN₃O₂P (1841.42 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.07-8.04 (m, 1H, ArC-H); 7.91-7.87 (m, 1H, ArC-H); 7.77-7.66 / 7.65-7.59 / 7.54-7.48 (m, 4H / 2H / 1H, ArC-H); 7.72-7.68 (m, 8H, BAR_F(*ortho*)); 7.51 (br s, 4H, BAR_F(*para*)); 7.48-7.38 (m, 4H, ArC-H); 7.32 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, ArC-H); 7.23-7.14 (m, 6H, PhC-H(*meta* und *para*)); 7.13-7.07 / 7.04-6.98 (m, 4H, PhC-H(*ortho*)); 5.64-5.55 / 4.76-4.66 / 4.58-4.51 / 4.29-4.19 (m, 4H, CH(COD)); 5.34 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, CH-N); 5.00 (dd, ³J = 8.9 Hz, ³J_{HP} = 1.8 Hz, 1H, CH-N); 4.47 (dd, ²J = 9.1 Hz, ³J = 1.8 Hz, 1H, CH₂-Ox.); 4.10 (dd, ³J = ²J = 9.1 Hz, 1H, CH₂-Ox.); 3.60 (dd, ³J = 9.1 Hz, ³J = 1.8 Hz, 1H, CH-Ox.); 2.80-2.63 / 2.62-2.47 / 2.25-2.10 / 1.95-1.80 (m, 2H / 2H / 1H / 3H, CH₂(COD)); 1.73 / 0.87 (s, 6H, C(CH₃)₂); 0.35 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): 175.5 (d, ³J_{CP} = 6.1 Hz, 1C, C=N); 161.7 (q, ¹J_{CB} = 50 Hz, 4C, BAR_F(*ipso*)); 137.2 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, 1C, ArC-C / ArC-N / PhC (*ipso*)); 136.6 / 133.6 / 133.4 / 131.7 (s, 4C, ArC-C und ArC-N und PhC (*ipso*)); 136.5 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, 1C, ArC-C / ArC-N / PhC (*ipso*)); 135.6 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, 1C, ArC-C / ArC-N / PhC (*ipso*)); 134.8 (s, 8C, BAR_F(*ortho*)); 130.6 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, 1C, ArC-C / ArC-N / PhC (*ipso*)); 130.0 / 129.2 / 128.9 / 128.7 / 128.2 / 127.7 / 127.6 / 127.2 / 127.1 / 127.0 / 126.6 / 126.0 (s, 20C, 10ArC-H und 10PhC-H); 129.3 (qq, ²J_{CF} = 32 Hz, ³J_{CB} = 1.5 Hz, 8C, BAR_F(*meta*)); 125.5 (d, ³J_{CP} = 4.6 Hz, 1C, ArC-H); 124.6 (q, ¹J_{CF} = 272 Hz, 8C, CF₃); 124.2 (d, ³J_{CP} = 3.1 Hz, 1C, ArC-H); 122.1 (d, ³J_{CP} = 3.8 Hz, 1C, ArC-H); 121.2 (d, ³J_{CP} = 6.1 Hz, 1C, ArC-H); 117.4 (sept, ³J_{CF} = 3.8 Hz, 4C, BAR_F(*para*)); 104.2 (d, J_{CP} = 12 Hz, 1C, CH(COD)); 98.5 (d, J_{CP} = 18 Hz, 1C, CH(COD)); 78.2 (d, ²J_{CP} = 6.3 Hz, 1C, C(CH₃)₂); 74.4 / 70.2 (s, 2C, CH-N); 73.4 (s, 1C, CH-Ox.); 71.9 (s, 1C, CH₂-Ox.); 66.5 / 62.4 (s, 2C, CH(COD)); 36.4 (d, J_{CP} = 6.1 Hz, 1C, CH₂(COD)); 34.2 / 28.1 / 24.4 (s, 3C, CH₂(COD)); 33.9 (s, 1C, C(CH₃)₃); 30.4 / 28.0 (s, 2C, C(CH₃)₂); 24.5 (s, 3C, C(CH₃)₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): 88.1 (s);
(202 MHz, CDCl₃): 91.6 (s).

IR (NaCl, ν/cm^{-1}): 3064w, 3033w, 2964w, 2924m, 2851w, 1632m, 1599m, 1509m, 1485w, 1469m, 1456m, 1436w, 1355s, 1278s, 1217m, 1125s, 1017m, 1003m, 966m, 933w, 887m, 857w, 839m, 811w, 746m, 731w, 712m, 682m, 670m, 648m.

MS (FAB, NBA): 980 (15), 979 (54), 978 ($[\text{M}-\text{BAr}_F]^+$, 100), 977 (33), 976 (53), 871 (8), 870 ($[\text{M}-\text{BAr}_F-\text{COD}]^+$, 23), 869 (18), 868 (21), 493 (14), 232 (36), 231 (19), 230 (61), 172 (39), 168 (66), 128 (24), 127 (78), 125 (10), 115 (27).

DC: $R_f = 0.78$ (DCM, UV_{254} , Kieselgel).

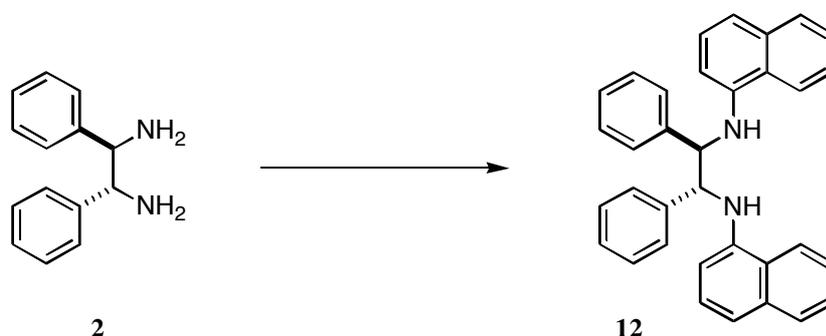
Smp.: 96-98 °C.

EA ber.: C 54.79, H 3.72, N 2.28, O 1.74;

gef.: C 53.84, H 4.09, N 2.09, O 1.86.

$[\alpha]_D^{20} = +156.6$ ($c = 0.98$, CHCl_3).

(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(1-naphthyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin (12**)**



Nach AAV 1 wurden aus 165 mg (180 μmol , 0.05 eq.) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 219 mg (350 μmol , 0.10 eq.) *rac*-BINAP in 60 ml abs. Toluol, 0.9 ml (6.4 mmol, 1.8 eq.) 2-Bromnaphthalin sowie 950 mg (9.9 mmol, 2.8 eq.) NaOtBu und 751 mg (3.5 mmol) (1*R*,2*R*)-DPEDA **2** das substituierte Diamin **12** dargestellt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 5$ cm, $L = 10$ cm, Hexan/EE (10:1)) ergab 1.48 g (99% bzgl. Bromid) **12** als hellgelber Feststoff.

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (464.60 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.73-7.69 (m, 2H, ArC-H); 7.61-7.57 (m, 2H, ArC-H); 7.30-7.21 (m, 4H, ArC-H); 7.17-6.94 (m, 14H, ArC-H); 6.21 (dd, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2H, ArC-H); 5.23 (br s, 2H, NH); 4.76 (s, 2H, CH-N).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 142.3 / 140.0 / 134.6 / 124.5 (s, 8C, ArC(*ipso*), ArC-N und ArC-C); 129.1 / 128.2 / 127.7 / 127.6 / 126.7 / 126.2 / 125.5 / 120.3 / 118.7 / 107.5 (s, 4C / 2C / 4C / 2C / 2C / 2C / 2C / 2C / 2C / 2C, ArC-H); 64.5 (s, 2C, CH-N).

IR (NaCl, ν/cm^{-1}): 3398m, 3059m, 1580s, 1521s, 1475s, 1454m, 1407s, 1343m, 1280m, 1250m, 1174w, 1117m, 1074m, 1027w, 848w, 789s, 737m, 700s, 668m.

MS (FAB, NBA): 465 ($[\text{M}]^+$, 5), 322 (7), 233 (24), 232 (100).

(FAB, NBA + KCl): 503 ($[\text{M}+\text{K}]^+$, 1).

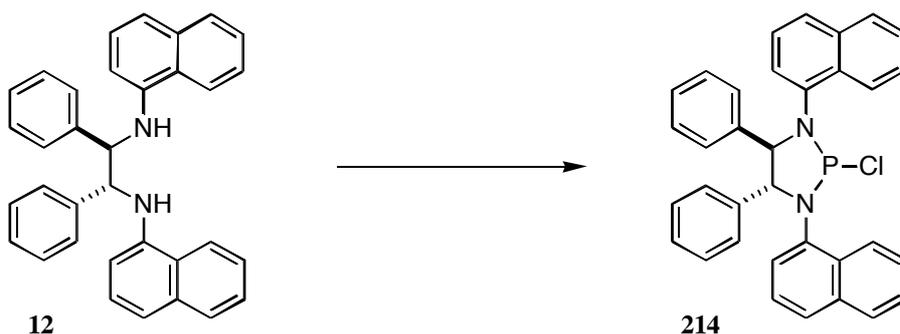
DC: $R_f = 0.30$ (Hexan/EE (10:1), UV_{254} , Kieselgel).

Smp.: 85-86 °C.

EA ber.: C 87.90, H 6.07, N 6.03;

gef.: C 87.72, H 6.27, N 5.86.

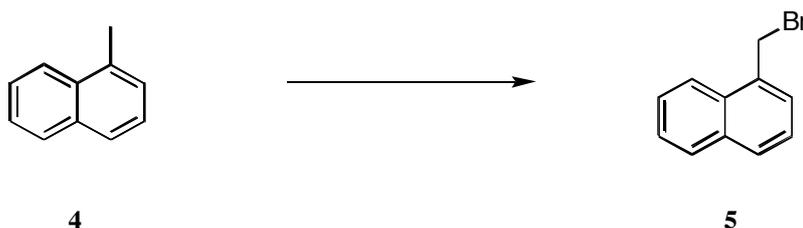
$[\alpha]_D^{20} = +147.1$ ($c = 0.70$, CHCl_3).

(4R,5R)-1,3-Bis(2-naphthyl)-2-chlor-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin (214)


In Analogie zu AAV 2 wurden aus 1.81 ml (13 mmol, 4.2 eq.) abs. TEA in 20 ml abs. Toluol, 570 μ l (6.5 mmol, 2.1 eq.) PCl_3 und 1.44 g (3.1 mmol) **12** das Chlordiazaphospholidin **214** hergestellt und direkt weiter verwendet.

$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{ClN}_2\text{P}$ (529.01 g/mol).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (122 MHz, CDCl_3): 154.6 (s, 78%), 148.2 (s, 22%).

1-(Bromomethyl)naphthalin (5)


Es wurden 1.4 ml (10 mmol) 1-Methylnaphthalin **4** mit 100 ml abs. Benzol gemischt, 1.79 g (10 mmol, 1.0 eq.) NBS sowie eine Spatelspitze AIBN zugegeben und für 2.5 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT filtrierte man über Silica und engte im RV ein. Chromatographische Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 4$ cm, L = 10 cm, Hexan:DEE (5:1)) und anschließende Kristallisation aus Pentan/DCM ergab 2.11 g (95%) **5** als farblosen Feststoff⁴.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Br}$ (221.09 g/mol).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.15 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz, 1H, ArC-H); 7.90-7.87 (m, 1H, ArC-H); 7.84 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, ArC-H); 7.61 (ddd, $^3J = 8.3$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1H, ArC-H); 7.54 (dd, $^3J = 7.1$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1H, ArC-H); 7.52 (ddd, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1H, ArC-H); 7.41 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, ArC-H); 4.96 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): 134.0 / 133.3 / 131.1 (s, 3C, ArC-C); 129.8 / 128.8 / 127.7 / 126.6 / 126.2 / 125.4 / 123.7 (s, 7C, ArC-H); 31.7 (s, 1C, $\text{CH}_2\text{-Br}$).

IR (NaCl , cm^{-1}): 3063m, 3047m, 3010m, 2971w, 2927w, 2862w, 1944w, 1878w, 1817w, 1724w, 1596m, 1578w, 1511s, 1450m, 1398m, 1378w, 1351m, 1242m, 1207s, 1168m, 1144m, 1119w, 1078w, 1040w, 1017m, 970w, 951w, 910w, 886w, 866w, 799s, 774s, 734m, 706m, 655m, 596s, 575s.

MS (FAB, NBA): 222 (7), 221 ($[\text{M}]^+$, 7), 141 (100).

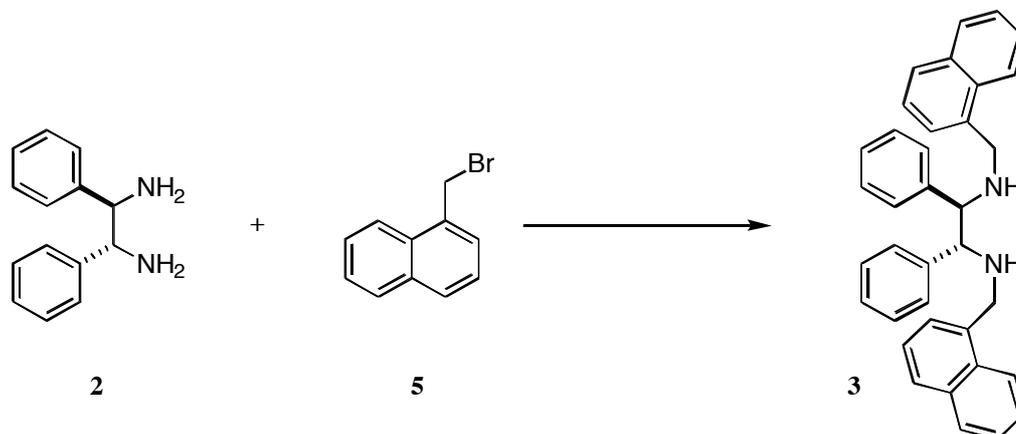
DC: $R_f = 0.60$ (Hexan:TBME (3:1), UV_{254} , Kieselgel).

Smp.: 50-52 °C.

EA ber.: C 59.76, H 4.10;

gef.: C 59.57, H 4.01.

(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis((1-naphthyl)methyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin (3)



Es wurden zunächst 740 mg (3.5 mmol) (1*R*,2*R*)-DPEDA **2** in 50 ml abs. Toluol vorgelegt. Anschliessend gab man 978 mg (9.8 mmol, 2.8 eq.) NaOtBu zu und rührte die Reaktionsmischung für 1.5 h bei RT. Danach gab man 1.40 g (6.3 mmol, 1.8 eq.) **5** hinzu und erhitze für 2 h zum Rückfluss, hydrolysierte nach Abkühlen auf RT mit 5 ml dest. Wasser, extrahierte mit DCM und trocknete über MgSO₄. Einengen sowie chromatographische Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 4$ cm, L = 15 cm, Hexan/EE (10:1)) ergab 670 mg (43% bzgl. Bromid) **3** als hellgelben Feststoff.

C₃₆H₃₂N₂ (492.65 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.91 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, ArC-H); 7.81 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, ArC-H); 7.72 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, ArC-H); 7.40 (t, ³J = 7.2 Hz, 2H, ArC-H); 7.33 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H, ArC-H); 7.30-7.07 (m, 14H, ArC-H); 4.03 / 3.89 (d, ²J = 14.9 Hz, 4H, CH₂); 3.78 (s, 2H, CH-N); 2.47 (br s, 2H, NH).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): 141.3 / 136.1 / 133.8 / 131.9 (s, 8C, ArC-C und PhC(*ipso*)); 128.4 / 128.0 / 127.6 / 127.0 / 126.1 / 125.8 / 125.5 / 125.2 / 124.0 (s, 2C / 8C / 2C / 2C / 2C / 2C / 2C / 2C, 14-ArC-H und 10-PhC-H); 69.1 (s, 2C, CH-N); 49.5 (s, 2C, CH₂).

IR (NaCl, v/cm⁻¹): 3310m, 3059s, 3027s, 2899m, 2845m, 1948w, 1875w, 1808w, 1738m, 1597m, 1509m, 1493m, 1454s, 1397m, 1372m, 1348m, 1264s, 1242m, 1199m, 1166m, 1109s, 1071s, 1027m, 1017m, 968w, 914w, 880m, 858m, 841w, 791s, 736s, 699s.

MS (FAB, NBA): 493 ([M]⁺, 23), 246 (43), 142 (14), 141 (100).

DC: $R_f = 0.13$ (Hexan/EE (10:1), UV_{254} , Kieselgel).

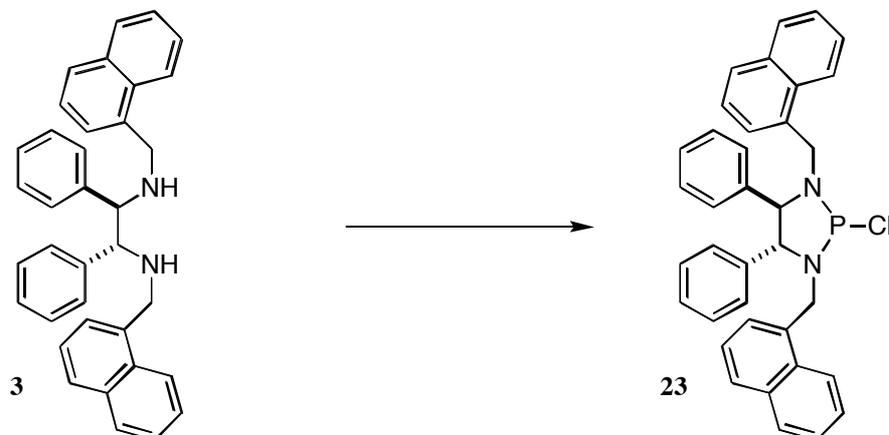
Smp.: 45-46 °C.

EA ber.: C 87.77, H 6.55, N 5.69;

gef.: C 87.47, H 6.86, N 5.31.

$[\alpha]_D^{20} = +1.2$ (c = 1.06, CHCl₃).

(4*R*,5*R*)-1,3-Bis((1-naphthyl)methyl)-2-chlor-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin (23)

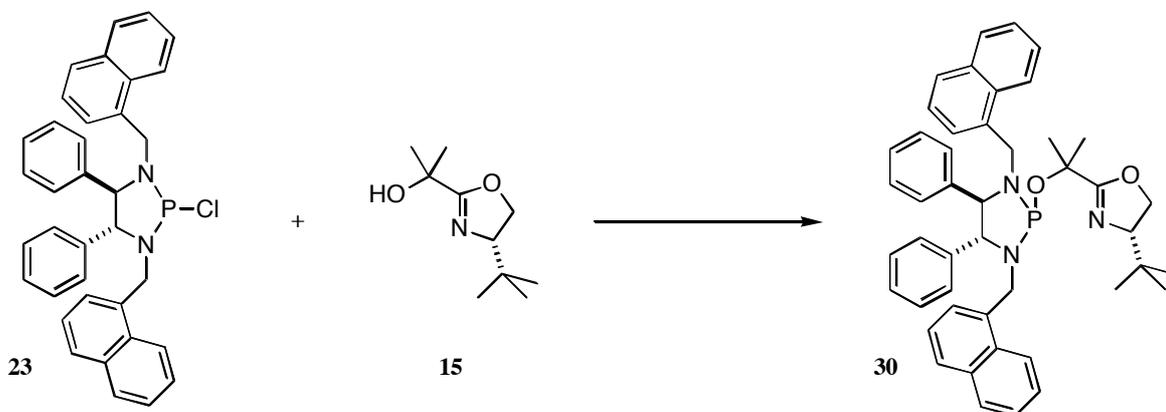


In Analogie zu AAV 2 wurden aus 660 μl (4.7 mmol, 4.2 eq.) abs. TEA in 5 ml abs. Toluol, 200 μl (2.3 mmol, 2.1 eq.) PCl_3 und 555 mg (1.13 mmol) **3** das Chlordiazaphospholidin **23** hergestellt und direkt weiter verwendet.

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{ClN}_2\text{P}$ (557.06 g/mol).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): 167.6 (s).

(4*R*,5*R*)-1,3-Bis((1-naphthyl)methyl)-2-(2-((*S*)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)propan-2-yl)-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin (30)



Nach AAV 3 stellt man aus 1.1 mmol **23** in 5 ml abs. Toluol, 1.0 ml (11 mmol, 10.0 eq.) abs. TEA und 150 mg (1.1 mmol, 1.0 eq.) DMAP in 10 ml abs. Toluol sowie 215 mg (1.1 mmol, 1.0 eq.) **15** in 5 ml abs. Toluol **30** her. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel ($\text{Ø} = 3 \text{ cm}$, $L = 10 \text{ cm}$, Hexan/EE (10:1)) erhielt man 475 mg (60%) **30** als farblosen Feststoff.

$\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$ (705.87 g/mol).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.16-8.08 (m, 2H, ArC-H); 7.87-7.78 (m, 2H, ArC-H); 7.72 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 1H, ArC-H); 7.67 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 1H, ArC-H); 7.63 (d, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 1H, ArC-H); 7.53-7.42 (m, 4H, ArC-H); 7.38-7.28 (m, 2H, ArC-H); 7.28-7.16 (m, 6H, ArC-H); 7.05-6.94 (m, 3H, ArC-H); 6.94-6.87 (m, 2H, ArC-H); 5.00 (dd, $^2J = 15.4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HP}} =$

9.4 Hz, 1H, CH₂); 4.54 (dd, ²J = 14.8 Hz, ³J_{HP} = 11.6 Hz, 1H, CH₂); 4.43 (dd, ³J = 8.1 Hz, ³J_{HP} = 2.0 Hz, 1H, CH-N); 4.17 (dd, ²J = 15.4 Hz, ³J_{HP} = 9.6 Hz, 1H, CH₂); 3.97 (dd, ³J_{HP} = 17.4 Hz, ²J = 14.8 Hz, 1H, CH₂); 3.92 (dd, ³J = 8.1 Hz, ³J_{HP} = 4.3 Hz, 1H, CH-N); 3.89-3.83 (m, 1H, CH₂-Ox.); 3.82-3.75 (m, 2H, CH₂-Ox. und CH); 1.71 / 1.56 (s, 6H, C(CH₃)₂); 0.84 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): 169.7 (s, 1C, C=N); 141.0 / 140.5 / 135.3 / 134.1 / 134.0 / 133.8 / 133.5 / 131.8 (s, 8C, 6ArC(*ipso*) und 2PhC(*ipso*)); 128.6 / 128.5 / 128.4 / 128.1 / 128.0 / 127.9 / 127.8 / 127.3 / 127.1 / 127.0 / 126.6 / 126.5 / 125.8 / 125.5 / 125.4 / 125.2 / 125.0 / 124.1 (s, 24C, 14ArC-H und 10PhC-H); 75.5 (s, 1C, CH); 73.4 (d, ²J_{CP} = 9.2 Hz, 1C, CH-N); 73.2 (d, ²J_{CP} = 10 Hz, 1C, C(CH₃)₂); 72.6 (d, ²J_{CP} = 9.2 Hz, 1C, CH-N); 68.6 (s, 1C, CH₂-Ox.); 48.1-47.0 (m, 2C, CH₂); 33.8 (s, 1C, C(CH₃)₃); 29.0 (d, ³J_{CP} = 5.8 Hz, 1C, C(CH₃)₂); 28.5 (d, ³J_{CP} = 9.0 Hz, 1C, C(CH₃)₂); 25.7 (s, 3C, C(CH₃)₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): 124.0 (s).

IR (NaCl, ν/cm⁻¹): 3059w, 2956m, 2901m, 2866m, 1666s, 1597w, 1509m, 1491w, 1477m, 1454m, 1395w, 1378m, 1364m, 1261m, 1206m, 1161s, 1128s, 1100s, 1066m, 1043m, 1028m, 975s, 953s, 867m, 829w, 792s, 774s, 720s, 700s.

MS (FAB, NBA): 705 ([M]⁺, 2), 537 (12), 521 (17), 168 (17), 141 (100).

DC: R_f = 0.54 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

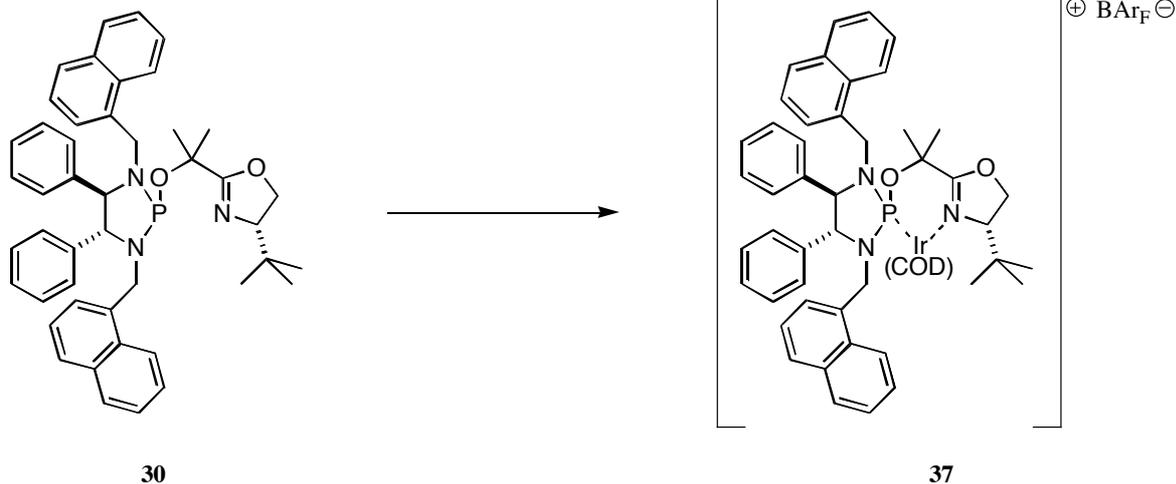
Smp.: 66-67 °C.

EA ber.: C 78.27, H 6.85, N 5.95, O 4.53;

gef.: C 77.99, H 6.84, N 5.70, O 4.67.

[α]_D²⁰ = + 5.5 (c = 0.96, CHCl₃).

[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{(4*R*,5*R*)-1,3-bis((1-naphthyl)methyl)-2-(2-((*S*)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)propan-2-yl)-4,5-diphenyl[1,3,2]diazaphospholidin)-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**37**)



In Analogie zu AAV 4 wurden aus 58 mg (80 μmol) **30**, 29 mg (40 μmol, 1.0 eq. Ir) [Ir(COD)Cl]₂ in 3 ml abs. DCM und 109 mg (120 μmol, 1.5 eq.) NaBAr_F **37** hergestellt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (Ø = 3 cm, L = 10 cm, DCM) erhielt man 109 mg (73%) **37** als orangenen Feststoff.

C₈₆H₇₂BF₂₄IrN₃O₂P (1869.47 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 7.88-7.77 (m, 4H, ArC-H); 7.76-7.72 (m, 2H, ArC-H); 7.71-7.68 (m, 8H, $\text{BAr}_\text{F}(\textit{ortho})$); 7.56-7.43 (m, 6H, ArC-H); 7.51 (br s, 4H, $\text{BAr}_\text{F}(\textit{para})$); 7.40 (dd, $^3J = 6.9$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1H, ArC-H); 7.36 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, 1H, ArC-H); 7.21-7.13 (m, 6H, ArC-H); 7.09 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, ArC-H); 6.72 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, ArC-H); 5.43-5.38 (m, 1H, CH(COD)); 4.94 (dd, $^2J = 16.2$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 8.4$ Hz, 1H, CH_2); 4.90-4.80 (m, 2H, CH(COD) und CH_2); 4.78 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, CH-N); 4.74 (dd, $^2J = 16.2$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 12.9$ Hz, 1H, CH_2); 4.66-4.54 (m, 3H, CH(COD), CH_2 und $\text{CH}_2\text{-Ox.}$); 4.46 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 9.0$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, CH-N); 4.22 (dd, $^2J = 9.6$ Hz, $^3J = 9.2$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{-Ox.}$); 3.77 (dd, $^3J = 9.2$ Hz, $^3J = 3.0$ Hz, 1H, CH-Ox.); 3.57-3.50 (m, 1H, CH(COD)); 2.93-2.86 / 2.75-2.65 / 2.40-2.25 / 2.14-2.05 / 1.93-1.80 (m, 1H / 1H / 3H / 1H / 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$); 1.76 / 1.73 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 0.57 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{-Ox.}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): 176.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz, 1C, C=N); 161.7 (q, $^1J_{\text{CB}} = 50$ Hz, 4C, $\text{BAr}_\text{F}(\textit{ipso})$); 137.6 (s, 1C, PhC(*ipso*)); 137.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.7$ Hz, 1C, PhC(*ipso*)); 134.8 (br s, 8C, $\text{BAr}_\text{F}(\textit{ortho})$); 133.9 / 133.7 (s, 2C, ArC-H); 131.2 (d, $J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, 1C, ArC-H); 130.9 (d, $J_{\text{CP}} = 8.4$ Hz, 1C, ArC-H); 129.6 / 128.6 (s, 2C, ArC-H); 129.2 / 129.1 / 129.0 / 128.9 (s, 1C / 1C / 2C / 1C, ArC-H); 128.8 (qq, $^2J_{\text{CF}} = 30$ Hz, $^3J_{\text{CB}} = 2.9$ Hz, 8C, $\text{BAr}_\text{F}(\textit{meta})$); 128.7 / 128.6 / 128.5 / 127.6 / 127.3 / 126.6 (s, 2C / 2C / 1C / 2C / 2C / 1C, ArC-H); 126.1 / 126.0 / 125.7 / 124.8 / 124.6 / 124.5 (s, 2C / 1C / 1C / 1C / 1C / 1C, ArC-H); 124.4 (q, $^1J_{\text{CF}} = 273$ Hz, 8C, CF_3); 122.3 / 121.4 (s, 2C, ArC-H); 117.5 (sept, $^3J_{\text{CF}} = 3.9$ Hz, 4C, $\text{BAr}_\text{F}(\textit{para})$); 102.5 (d, $J_{\text{CP}} = 12$ Hz, 1C, CH(COD)); 97.7 (d, $J_{\text{CP}} = 19$ Hz, 1C, CH(COD)); 77.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.4$ Hz, 1C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$); 73.7 (s, 1C, CH-Ox.); 73.1 / 69.2 (s, 2C, CH-N); 72.3 (s, 1C, $\text{CH}_2\text{-Ox.}$); 65.4 / 61.3 (s, 2C, CH(COD)); 46.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.1$ Hz, 1C, CH_2); 43.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz, 1C, CH_2); 37.2 (d, $J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz, 1C, $\text{CH}_2(\text{COD})$); 33.7 (s, 1C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 33.4 (s, 1C, $\text{CH}_2(\text{COD})$); 32.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.7$ Hz, 1C, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 29.7 (s, 1C, $\text{CH}_2(\text{COD})$); 28.5 (s, 1C, $\text{CH}_2(\text{COD})$); 25.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz, 1C, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 24.8 (s, 3C, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): 99.7 (s).
(202 MHz, CDCl_3): 103.3 (s).

IR (NaCl, v/cm^{-1}): 3067w, 2966w, 2926w, 1609m, 1485w, 1469w, 1458w, 1433w, 1397w, 1354s, 1277s, 1125s, 1002w, 988w, 940w, 909m, 886m, 839m, 796m, 771m, 744m, 713m, 699m, 682m, 670m, 650w.

MS (FAB, NBA): 1006 ($[\text{M-BAr}_\text{F}]^+$, 21), 898 (5), 521 (10), 168 (11), 141 (100).

DC: $R_f = 0.81$ (DCM, UV_{254} , Kieselgel).

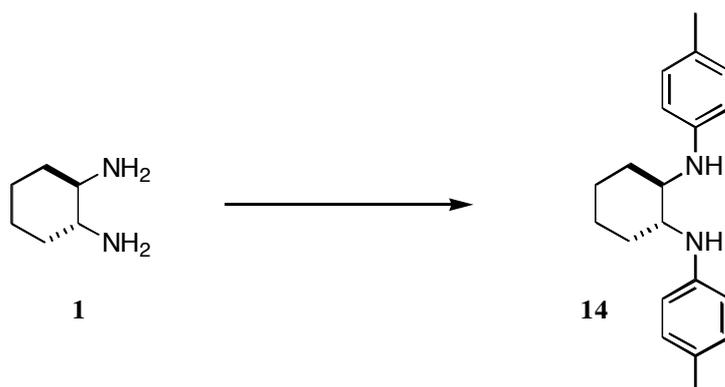
Smp.: 86-87 °C.

EA ber.: C 55.25, H 3.88, N 2.25;

gef.: C 55.41, H 4.06, N 2.08.

$[\alpha]_D^{20} = +100.5$ ($c = 1.03$, CHCl_3).

(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Di-*p*-tolylcyclohexan-1,2-diamin (14**)**



Nach AAV 1 erhielt man aus 160 mg (180 μmol , 0.05 eq.) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 221 mg (350 μmol , 0.10 eq.) *rac*-BINAP in 60 ml abs. Toluol, 1.12 g (6.5 mmol, 1.8 eq.) 4-Bromtoluol, 970 mg (9.8 mmol, 2.8 eq.) NaOtBu , 406 mg (3.5 mmol) (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diamin **1** und anschliessender chromatographischer Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 5$ cm, $L = 10$ cm, Hexan/EE (5:1)) 0.78 g (82% bzgl. Bromid) **14** als bernstein-farbenes Oel.

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (294.43 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.00 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, ArC-H); 6.56 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, ArC-H); 3.70 (br s, 2H, NH); 3.19-3.12 (m, 2H, CH-N); 2.38-2.28 (m, 2H, CH_2); 2.26 (s, 6H, CH_3); 1.84-1.72 / 1.49-1.35 / 1.31-1.18 (m, 6H, CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 145.5 (s, 2C, ArC-N); 129.8 (s, 4C, ArC-H); 126.9 (s, 2C, ArC- CH_3); 113.8 (s, 4C, ArC-H); 57.7 (s, 2C, CH-N); 32.6 / 24.6 (s, 4C, CH_2); 20.3 (s, 2C, ArC- CH_3).

IR (NaCl, v/cm^{-1}): 3375m, 3018m, 2928s, 2856s, 2733w, 1866w, 1616s, 1584m, 1517s, 1484m, 1449m, 1406m, 1357m, 1301s, 1253s, 1202w, 1182m, 1137m, 1102m, 1043w, 954w, 876w, 855w, 807s, 739w, 702w, 668w.

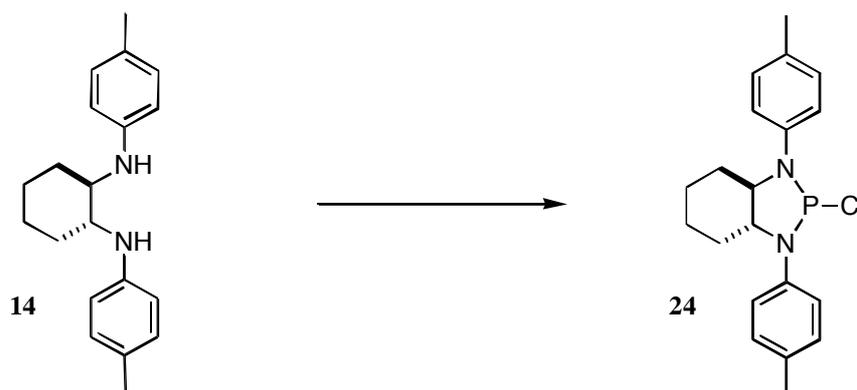
MS (FAB, NBA): 295 (25), 294 ($[\text{M}]^+$, 29), 189 (14), 188 (100), 91 (9).

(AMM): ber.: 294.20960;

gef.: 294.20996.

DC: $R_f = 0.33$ (Hexan/EE (2:1), UV_{254} , Kieselgel).

$[\alpha]_D^{20} = +46.6$ ($c = 0.56$, CHCl_3).

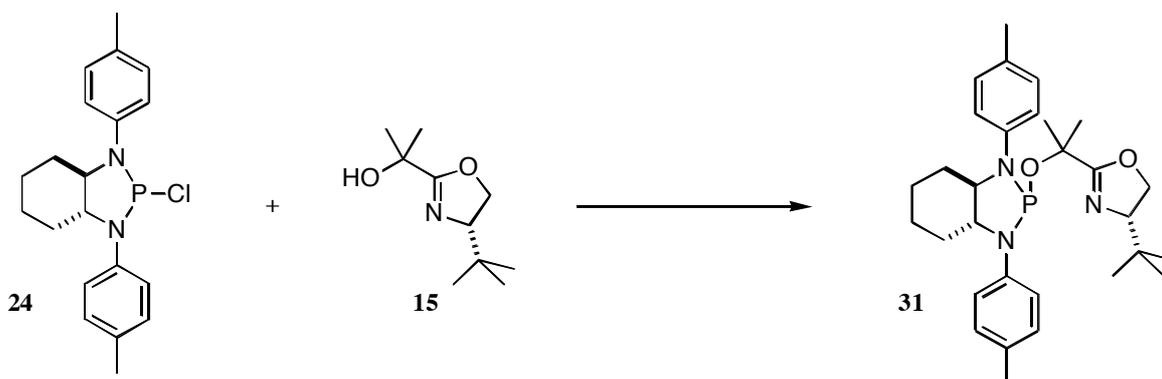
(3aR,7aR)-2-Chlor-octahydro-1,3-di-p-tolyl-1H-benzo[d][1,3,2]diazaphosphol (24)


In Analogie zu AAV 2 stellte man aus 1.5 ml (11 mmol, 4.2 eq.) TEA in 15 ml abs. Toluol, 460 μ l (5.3 mmol, 2.1 eq.) PCl_3 und 741 mg (2.5 mmol) **14** in 15 ml abs. Toluol **24** her, welches direkt weiter verwendet wurde.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{ClN}_2\text{P}$ (358.84 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): 7.17 (dd, $^4J = 22.5$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, ArC-H); 6.97 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, ArC-H); 3.94-3.84 (m, 1H, CH-N); 3.34 (t, $^3J = ^3J_{\text{HP}} = 10.9$ Hz, 1H, CH-N); 2.28-2.15 (m, 1H, CH_2); 2.10 / 2.09 (s, 6H, ArC- CH_3); 2.12-2.02 (m, 1H, CH_2), 1.39 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, CH_2); 1.32-1.08 / 1.07-0.88 (m, 4H, CH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 151.9 (s).

(3aR,7aR)-2-(2-((S)-4-tert-butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)propan-2-yl)-octahydro-1,3-di-p-tolyl-1H-benzo[d][1,3,2]diazaphosphol (31)


Nach AAV 3 wurde aus 2.5 mmol **24** in 20 ml abs. Toluol, 3.5 ml (25 mmol, 10 eq.) abs. TEA und 312 mg (2.5 mmol, 1.0 eq.) DMAP in 10 ml abs. Toluol sowie 471 mg (2.5 mmol, 1.0 eq.) **15** in 12 ml abs. Toluol **31** hergestellt. Nach Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 5$ cm, L = 10 cm, Hexan/EE (10:1)) erhielt man 763 mg (60%) **31** als hellgelben Feststoff.

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$ (507.65 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.04-6.97 (m, 6H, ArC-H); 6.93-6.86 (m, 2H, ArC-H); 4.02 (dd, $^3J = 10.1$ Hz, $^2J = 8.6$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{-Ox.}$); 3.92 (dd, $^2J = 8.6$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{-Ox.}$); 3.70 (dd, $^3J = 10.1$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, CH-Ox.); 3.72-3.64 / 3.27-3.18 (m, 2H, CH-

N); 3.32-2.20 (m, 2H, CH₂); 2.22 (s, 6H, ArC-CH₃); 1.80-1.65 / 1.40-1.20 (m, 5H, CH₂); 1.17 / 1.06 (s, 6H, C(CH₃)₂); 1.10-1.00 (m, 1H, CH₂); 0.77 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): 173.1 (s, 1C, C=N); 142.7 / 139.8 / 132.2 / 130.5 (s, 4C, ArC-N und ArC-CH₃); 129.8 / 129.3 / 123.9 / 119.8 (s, 8C, ArC-H); 75.6 (s, 1C, CH-Ox.); 73.2 (s, 1C, C(CH₃)₂); 68.6 (s, 1C, CH₂-Ox.); 65.7 (d, ²J_{CP} = 6.9 Hz, 1C, CH-N); 61.4 (d, ²J_{CP} = 6.1 Hz, 1C, CH-N); 33.7 (s, 1C, C(CH₃)₃); 28.7 / 27.6 (s, 2C, C(CH₃)₂); 28.6 / 28.0 / 24.6 / 24.5 (s, 4C, CH₂); 25.9 (s, 3C, C(CH₃)₃); 20.8 / 20.7 (s, 2C, ArC-CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): 126.8 (s).

IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3419m, 3064w, 3018w, 2957m, 2834m, 1667s, 1599m, 1493s, 1454s, 1382w, 1365m, 1294w, 1266m, 1204m, 1163s, 1131m, 1049m, 978m, 950m, 872m, 834w, 769w, 716m.

MS (FAB, NBA): 508 ([M]⁺, 25), 339 (42), 324 (34), 215 (12), 168 (100), 91 (14).

(FAB, NBA + KCl): 547 ([M+K]⁺, 3).

DC: R_f = 0.60 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

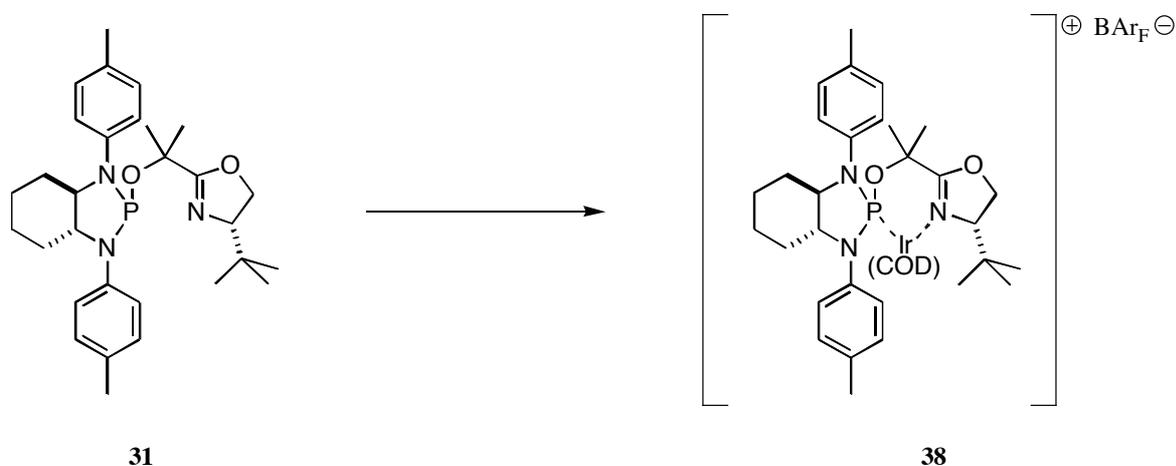
Smp.: 51-53 °C.

EA ber.: C 70.98, H 8.35, N 8.28;

gef.: C 70.65, H 8.47, N 8.01.

[α]_D²⁰ = + 43.2 (c = 0.95, CHCl₃).

[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{(3*aR*,7*aR*)-2-(2-((*S*)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)propan-2-yl)-octahydro-1,3-di-*p*-tolyl-1*H*-benzo[*d*][1,3,2]diazaphosphol}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**38**)



Nach AAV 4 wurden aus 44 mg (80 μmol) **31**, 27 mg (40 μmol, 1.0 eq. Ir) [Ir(COD)Cl]₂ in 3 ml abs. DCM und 109 mg (120 μmol, 1.5 eq.) NaBARF **38** hergestellt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (Ø = 2.5 cm, L = 10 cm, DCM) erhielt man 131 mg (98%) **38** als orangen Feststoff.

C₇₀H₆₆BF₂₄IrN₃O₂P (1671.26 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.74-7.68 (m, 8H, BARF(*ortho*)); 7.53 (br s, 4H, BARF(*para*)); 7.37 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, ArC-H); 7.22 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, ArC-H); 7.14 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, ArC-H); 7.03 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, ArC-H); 5.37-5.30 / 4.60-4.51 / 4.24-4.18 / 3.97-3.88 (m, 4H, CH(COD)); 4.48 (dd, ²J = 9.9 Hz, ³J = 2.5 Hz, 1H, CH₂-Ox.); 4.06 (dd, ²J = 9.9 Hz, ³J = 8.8 Hz, 1H, CH₂-Ox.); 3.61-3.53 (m, 1H, CH-N); 3.59 (dd, ³J = 8.8 Hz, ³J = 2.5 Hz, 1H, CH-Ox.); 3.34-3.26 (m, 1H, CH-N); 2.63-2.53 (m, 1H,

CH₂(COD)); 2.45-2.18 (m, 4H, 2·CH₂ und 2·CH₂(COD)); 2.34 / 2.33 (s, 6H, ArC-CH₃); 2.00-1.67 (m, 7H, 2·CH₂ und 5·CH₂(COD)); 1.50 / 0.89 (s, 6H, C(CH₃)₂); 1.40-0.98 (m, 4H, CH₂); 0.52 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): 175.7 (d, ³J_{CP} = 4.6 Hz, 1C, C=N); 161.7 (q, ¹J_{CB} = 50 Hz, 4C, BAr_F(*ipso*)); 137.0 (s, 1C, ArC-N / ArC-C); 136.6 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, 1C, ArC-N / ArC-C); 136.3 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, 1C, ArC-N / ArC-C); 135.9 (d, J_{CP} = 10.7 Hz, 1C, ArC-N / ArC-C); 134.8 (br s, 8C, BAr_F(*ortho*)); 130.6 / 127.1 (s, 4C, ArC-H); 130.2 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, 2C, ArC-H); 129.0 (qq, ²J_{CF} = 35 Hz, ³J_{CB} = 2.5 Hz, 8C, BAr_F(*meta*)); 125.5 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, 2C, ArC-H); 124.6 (q, ¹J_{CF} = 272 Hz, 8C, CF₃); 117.5 (sept, ³J_{CF} = 3.8 Hz, 4C, BAr_F(*para*)); 101.8 (d, J_{CP} = 12 Hz, 1C, CH(COD)); 95.8 (d, J_{CP} = 20 Hz, 1C, CH(COD)); 77.7 (d, ²J_{CP} = 5.4 Hz, 1C, C(CH₃)₂); 73.3 (s, 1C, CH-Ox.); 71.9 (s, 1C, CH₂-Ox.); 65.8 (d, ²J_{CP} = 3.8 Hz, 1C, CH-N); 65.2 / 62.6 (s, 2C, CH(COD)); 63.8 (s, 1C, CH-N); 36.7 (d, J_{CP} = 6.1 Hz, 1C, CH₂(COD)); 34.0 (s, 1C, CH₂(COD)); 33.7 (s, 1C, C(CH₃)₃); 30.8 (d, ³J_{CP} = 1.9 Hz, 1C, C(CH₃)₂); 28.9 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, 1C, CH₂ / CH₂(COD)); 28.2 (d, J_{CP} = 7.7 Hz, 1C, CH₂ / CH₂(COD)); 27.6 / 24.0 / 23.9 (s, 3C, CH₂ / CH₂(COD)); 26.8 (d, ³J_{CP} = 6.1 Hz, 1C, C(CH₃)₂); 24.8 (s, 3C, C(CH₃)₃); 24.3 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, 1C, CH₂(COD)); 20.9 / 20.7 (s, 2C, ArC-CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): 92.3 (s).

(202 MHz, CDCl₃): 95.8 (s).

IR (NaCl, ν/cm⁻¹): 2928m, 2876w, 1608m, 1512m, 1469w, 1354s, 1277s, 1241m, 1126s, 1068m, 1015w, 964m, 887m, 839m, 761w, 744w, 713m, 682m, 670m.

MS (FAB, NBA): 809 (43), 808 ([M-BAr_F]⁺, 100), 807 (30), 806 (62), 700 (25), 323 (19), 168 (20), 136 (34), 91 (38), 77 (31).

DC: R_f = 0.83 (DCM, UV₂₅₄, Kieselgel).

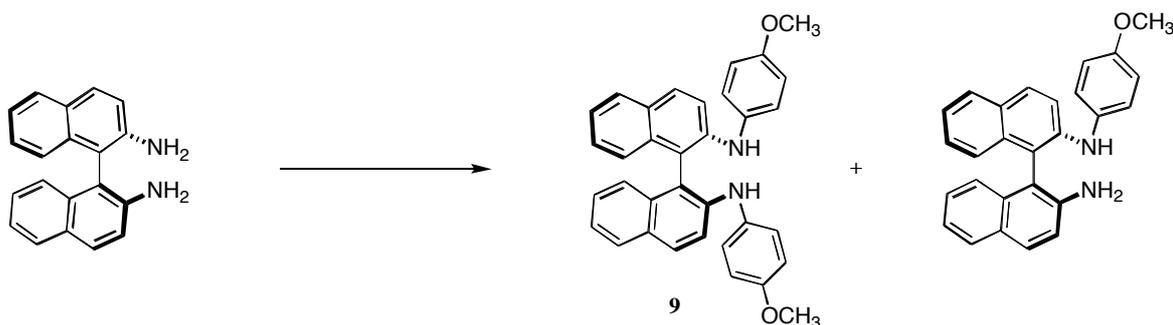
Smp.: 68-69 °C.

EA ber.: C 50.31, H 3.98, N 2.51;

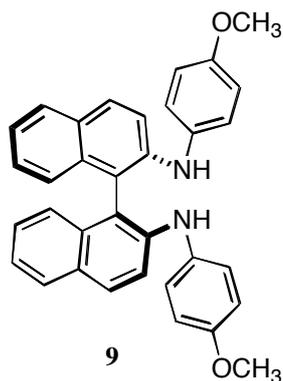
gef.: C 50.47, H 4.23, N 2.25.

[α]_D²⁰ = + 88.7 (c = 0.61, CHCl₃).

S-(-)-N,N'-Bis(4-methoxyphenyl)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diamin (**9**) und S-(-)-N-4-Methoxyphenyl-1,1'-binaphthyl-2,2'-diamin



Nach AAV 1 wurden aus 163 mg (180 μmol, 0.05 eq.) Pd₂(dba)₃, 217 mg (350 μmol, 0.10 eq.) *rac*-BINAP in 60 ml abs. Toluol, 800 μl (6.4 mmol, 1.8 eq.) 4-Bromanisol sowie 943 mg (9.9 mmol, 2.8 eq.) NaOtBu und 995 mg (3.5 mmol) *R*(+)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthalin das substituierte Diamin **9** dargestellt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel (Ø = 5 cm, L = 10 cm, Hexan/EE (10:1)) ergab 1.10 g (2.2 mmol, 68% bzgl. Bromid) **9** und 305 mg (22%) der monosubstituierten Verbindung, beide als farblosen Feststoff.



$C_{34}H_{28}N_2O_2$ (496.60 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.81-7.76 (m, 2H, ArC-H); 7.80 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2H, ArC-H); 7.43 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2H, ArC-H); 7.27-7.18 / 7.17-7.12 (m, 4H / 2H, ArC-H); 6.98-6.92 / 6.79-6.73 (m, 8H, AnisolC-H); 5.44 (br s, 2H, NH); 3.73 (s, 6H, CH_3 -O).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 156.0 (s, 2C, AnisolC-O); 142.3 (s, 2C, ArC-N); 135.4 (s, 2C, AnisolC-N); 134.0 / 128.9 (s, 4C, ArC-C); 189.4 / 128.2 / 127.0 / 124.2 / 122.9 / 116.7 (s, 12C, ArC-H); 124.3 / 114.5 (s, 8C, AnisolC-H); 114.2 (s, 2C, ArC-C); 55.5 (s, 2C, CH_3 -O).

IR (NaCl, ν/cm^{-1}): 3398m, 3054w, 3006w, 2953w, 2907w, 2834w, 1619s, 1596s, 1506s, 1430m, 1407m, 1342m, 1283m, 1243s, 1180m, 1132w, 1105w, 1036m, 978w, 934w, 817m, 752s, 668m.

MS (FAB, NBA): 498 (14), 497 ($[M+H]^+$, 55), 496 ($[M]^+$, 100), 374 (13), 373 (21), 267 (9), 266 (9), 248 (23), 122 (15).

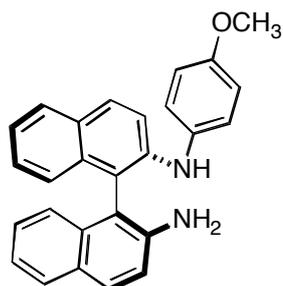
DC: $R_f = 0.44$ (Hexan/EE (2:1), UV_{254} , Kieselgel).

Smp.: 186-187 °C.

EA ber.: C 82.23, H 5.68, N 5.64, O 6.44;

gef.: C 81.94, H 5.66, N 5.44, O 6.35.

$[\alpha]_D^{20} = -84.0$ (c = 1.08, $CHCl_3$).



$C_{27}H_{22}N_2O$ (390.48 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.86-7.74 (m, 4H, ArC-H); 7.45 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1H, ArC-H); 7.30-7.17 (m, 4H, ArC-H); 7.16-7.11 (m, 2H, ArC-H); 7.08 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, ArC-H); 7.05-6.96 (m, 2H, AnisolC-H); 6.84-6.76 (m, 2H, AnisolC-H); 5.40 (br s, 1H, NH); 3.76 (s, 3H, CH_3 -O); 3.74 (br s, 2H, NH_2).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 155.9 (s, 1C, AnisolC-O); 143.0 / 142.1 (s, 2C, ArC-N); 135.6 (s, 1C, AnisolC-N); 134.0 / 133.7 / 128.9 / 128.5 (s, 4C, ArC-C); 129.7 / 129.2 / 128.2 / 128.1 / 127.0 / 126.8 / 124.2 / 123.9 / 122.8 / 122.5 / 118.3 / 116.8 (s, 12C, ArC-H); 124.1 / 114.5 (s, 4C, AnisolC-H); 114.7 / 112.1 (s, 2C, ArC-C); 55.5 (s, 1C, CH_3 -O).

IR (NaCl, ν/cm^{-1}): 3376w, 3053w, 2924m, 2853w, 1732w, 1619s, 1596m, 1507s, 1464m, 1430m, 1407m, 1379m, 1342m, 1284m, 1243s, 1179w, 1146w, 1106w, 1036m, 817m, 748m.

MS (EI, 70 eV, ca. 400 °C): 391 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 39), 390 ($[\text{M}]^+$, 100), 375 (20), 268 (17), 267 (32).

DC: $R_f = 0.34$ (Hexan/EE (2:1), UV_{254} , Kieselgel).

Smp.: 203-204 °C.

EA ber.: C 83.05, H 5.68, N 7.17, O 4.10;

gef.: C 82.78, H 5.68, N 6.87, O 4.12.

$[\alpha]_D^{20} = -154.9$ ($c = 1.00$, CHCl_3).

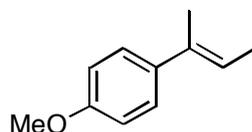
Iridium katalysierte Hydrierungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrierung (AAV 5)

100 μmol Olefin bzw. Imin wurden mit 1.0 μmol Iridium-Komplex in 1.0 ml abs. DCM gelöst und für 2 h bei RT und 50 bar Wasserstoff-Druck gerührt. Anschliessend liess man das LM abdampfen, nahm den Rückstand in 1.0 ml Heptan auf, filtrierte über einen Mikroporfilter und entnahm daraus die Proben für die GC- bzw. HPLC-Messungen zur Bestimmung des Umsatzes und des Enantiomeren-Ueberschusses.

Substrate und deren Hydrierprodukte

(E)- und (Z)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten ((E)- bzw. (Z)-47)



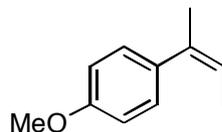
(E)-47

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ (162.23 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 9.9$ min;

(achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 14.2$ min.

Semipräp-HPLC (OD, Hexan, 20 °C, 6.0 ml/min): t_R zwischen 54 und 100 min.



(Z)-47

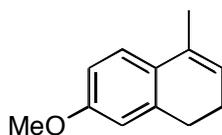
$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ (162.23 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 7.8$ min;

(achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 11.8$ min.

Semipräp-HPLC (OD, Hexan, 20 °C, 6.0 ml/min): t_R zwischen 26 und 40 min.

6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin (46)

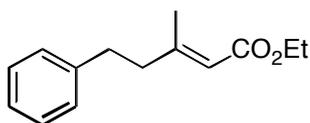


46

$C_{12}H_{14}O$ (174.24 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 13.3 min;
(achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 18.0 min.

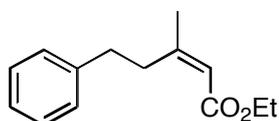
(E)- und (Z)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäure-ethylester ((E)- bzw. (Z)-54)



(E)-54

$C_{14}H_{18}O_2$ (218.30 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 16.1 min;
(achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 20.0 min.

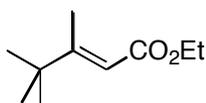


(Z)-54

$C_{14}H_{18}O_2$ (218.30 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 15.0 min;
(achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 19.4 min.

(E)-3,4,4-Trimethyl-2-pentensäure-ethylester (51)



51

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.25 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 60 °C/0 min, 2 °C/min, 100 °C/0 min, 25 °C/min, 250 °C/5 min,
60 kPa, t_R = 16.0 min;

(achiral II, He): 60 °C/0 min, 2 °C/min, 120 °C/0 min, 25 °C/min, 250 °C/5 min,
60 kPa, $t_R = 25.2$ min.

(E)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäure-ethylester (53)



Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 6:

3.83 g (23 mmol) α -Methyl-zimtsäure löste man in 40 ml abs. Ethanol und tropfte 0.6 ml konz. H_2SO_4 hinzu. Nach Erhitzen zum Rückfluss für 6 h, liess man auf RT abkühlen, gab etwas Eiswasser zu und neutralisierte mit sat. $NaHCO_3$ -Lsg. Das Produkt wurde mit EE extrahiert, die organische Phase mit sat. $NaCl$ -Lsg. gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und im RV eingeeengt. Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 7$ cm, $L = 7$ cm, Hexan/EE (15:1)) ergab 4.10 g (92%) **53** als farbloses Oel.

$C_{12}H_{14}O_2$ (190.24 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.68 (q, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, CH=); 7.42-7.28 (m, 5H, PhC-H); 4.27 (q, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, CH_3-CH_2-O); 2.12 (d, $^4J = 1.5$ Hz, 3H, $CH_3-C=$); 1.35 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3-CH_2-O).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 168.7 (s, 1C, C=O); 138.6 (s, 1C, CH=); 136.0 (s, 1C, PhC(*ipso*)); 129.6 / 128.3 / 128.2 (s, 2C / 2C / 1C, PhC-H); 128.7 (s, 1C, $CH_3-C=$); 60.9 (s, 1C, CH_3-CH_2-O); 14.3 / 14.0 (s, 2C, CH_3-CH_2-O und $CH_3-C=$).

IR (NaCl, ν/cm^{-1}): 3058w, 2981m, 2931m, 1713s, 1633m, 1493m, 1446m, 1391m, 1366s, 1295m, 1252s, 1201s, 1172m, 1111s, 1036m, 992m, 929w, 863w, 765s, 739m, 703s.

MS (FAB, NBA): 192 (12), 191 ($[M+H]^+$, 100), 190 (42), 145 (54), 117 (34), 91 (16), 77 (13).

(FAB, NBA + KCl): 229 ($[M+K]^+$, 6).

DC: $R_f = 0.18$ (Hexan/DEE (40:1), UV_{254} , Kieselgel).

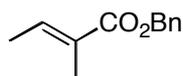
EA ber.: C 75.76, H 7.42, O 16.82;

gef.: C 75.41, H 7.48, O 16.98.

GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 12.9$ min;

(achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 17.2$ min.

(E)-2-Methyl-2-propensäure-benzylester (52)



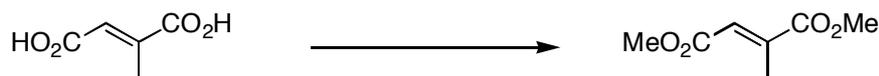
52

$C_{12}H_{14}O_2$ (190.24 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 12.8$ min;

(achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 17.2$ min.

(E)-2-Methyl-fumarsäure-dimethylester (56)



56

In Analogie zu AAV 6 stellte man aus 5.20 g (40 mmol) Mesaconsäure in 40 ml abs. Methanol und 1.0 ml konz. H₂SO₄ **56** dar. Chromatographische Reinigung an Kieselgel (Ø = 7 cm, L = 8 cm, Hexan/EE (15:1)) ergab 4.92 g (77%) **56** als farbloses Oel.

C₇H₁₀O₄ (158.15 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 6.90 (q, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, CH=); 3.30 / 3.26 (s, 6H, CH₃-O); 2.34 (d, ⁴J = 1.6 Hz, 3H, CH₃-C=).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆): 166.9 / 165.7 (s, 2C, CO₂); 143.9 (s, 1C, CH₃-C=); 126.4 (s, 1C, CH=); 51.7 / 50.9 (s, 2C, CH₃-O); 14.1 (s, 1C, CH₃-C=).

IR (NaCl, ν/cm⁻¹): 3001w, 2955m, 2846w, 1726s, 1646m, 1436s, 1385w, 1356s, 1266s, 1209s, 1118s, 1036s, 1005m, 945w, 905m, 834w, 779m, 748w.

MS (FAB, NBA): 159 ([M+H]⁺, 100), 127 (30), 99 (12), 81 (13), 69 (22).

DC: R_f = 0.55 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

EA ber.: C 53.16, H 6.37, O 40.46;

gef.: C 53.18, H 6.16, O 40.42.

GC (achiral I, H₂): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 5.3 min;

(achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 9.2 min.

(Z)-2-Methyl-maleinsäure-dimethylester (57)



57

In Analogie zu AAV 6 wurde aus 4.5 g (40 mmol) Citraconsäureanhydrid in 40 ml abs. Methanol und 1 ml konz. H₂SO₄ zu **57** umgesetzt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel (Ø = 7 cm, L = 7 cm, Hexan/EE (7:1)) ergab 5.46 g (86%) **57** als farbloses Oel⁵.

C₇H₁₀O₄ (158.15 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 5.86 (q, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH=); 3.83 / 3.72 (s, 6H, CH₃-O); 2.06 (d, ⁴J = 1.4 Hz, 3H, CH₃-C=).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): 169.4 / 165.4 (s, 2C, CO₂); 145.7 (s, 1C, CH₃-C=); 120.6 (s, 1C, CH=); 52.4 / 51.8 (s, 2C, CH₃-O); 20.5 (s, 1C, CH₃-C=).

IR (NaCl, ν/cm⁻¹): 2998w, 2955m, 2847w, 1730s, 1655m, 1437s, 1362s, 1274s, 1200s, 1171s, 1127s, 1042m, 992w, 966m, 921w, 866m, 777m, 609w.

MS (FAB, NBA): 159 ([M+H]⁺, 83), 127 (100), 99 (5), 59 (10).

(FAB, NBA + KCl): 197 ([M+K]⁺, 33).

DC: $R_f = 0.14$ (Pentan/DCM (1:1), UV_{254} , Kieselgel).

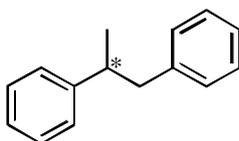
EA ber.: C 53.16, H 6.37, O 40.46;

gef.: C 53.19, H 6.30, O 40.50.

GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 5.6$ min;

(achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 9.5$ min.

1,2-Diphenylpropan (41)



41

$C_{15}H_{16}$ (196.29 g/mol).

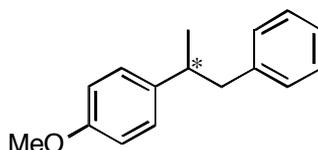
GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 13.8$ min;

(achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 18.2$ min.

HPLC (OJ, Heptan/*iso*Propanol (99:1), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm): $t_R = 13.3$ min (*R*);

$t_R = 21.8$ (*S*).

2-(4-Methoxyphenyl)phenylpropan (62)



62

$C_{16}H_{18}O$ (226.31 g/mol).

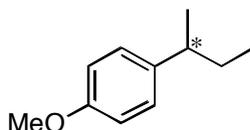
GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 16.1$ min;

(achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 22.6$ min.

HPLC (OJ, Heptan/*iso*Propanol (95:5), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm): $t_R = 17.2$ min (*R*);

$t_R = 22.7$ (*S*).

2-(4-Methoxyphenyl)butan (63)



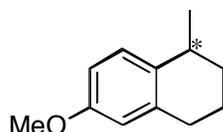
63

$C_{11}H_{16}O$ (164.24 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 7.5$ min;

(achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 11.9$ min.
HPLC (OD-H, Heptan, 20 °C, 0.5 ml/min, 254 nm): $t_R = 12.9$ min (S); $t_R = 14.3$ min (R).

6-Methoxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (64)



64

$C_{12}H_{16}O$ (176.25 g/mol).

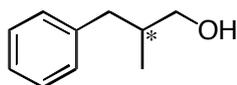
GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 12.0$ min;

(achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 16.7$ min.

HPLC (OD-H, Heptan/*iso*Propanol (99.8:0.2), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm):

$t_R = 12.6$ min (R); $t_R = 14.8$ min (S).

2-Methyl-3-phenylpropanol (215)



215

$C_{10}H_{14}O$ (150.22 g/mol).

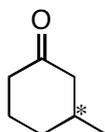
GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 9.0$ min;

(achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 14.0$ min.

HPLC (OD-H, Heptan/*iso*Propanol (95:5), 40 °C, 0.5 ml/min, 220 nm): $t_R = 15.1$ min (+);

$t_R = 17.3$ min (-).

3-Methylcyclohexanon (216)

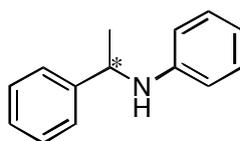


216

$C_7H_{12}O$ (112.17 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 5.0$ min;

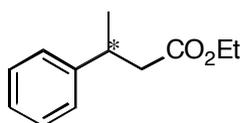
(chiral, β -CD DiEt*t*BuSil (SE54)): 60 °C/0 min, 0.5 °C/min, 75 °C/0 min, 25 °C/min,
180 °C/10 min, 50 kPa, $t_R = 26.0$ min (R), $t_R = 28.1$
min (S).

N-Phenyl-1-phenylethylamin (65)

65
 $C_{14}H_{15}N$ (197.28 g/mol).

GC (achiral, Optima 5, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 28.6$ min;

 (achiral, Optima 5, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 35.3$ min.

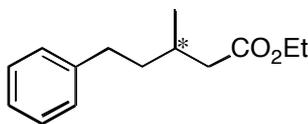
HPLC (OD-H, Heptan/*iso*Propanol (99:1), 20 °C, 0.5 ml/min, 254 nm): $t_R = 22.6$ min (*S*);
 $t_R = 29.0$ min (*R*).

3-Phenyl-butansäure-ethylester (43)

43
 $C_{12}H_{16}O_2$ (192.25 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 10.0$ min;

 (achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 15.0$ min.

HPLC (OB-H, Heptan/*iso*Propanol (99.5:0.5), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm):
 $t_R = 18.3$ min (*R*); $t_R = 21.7$ min (*S*).

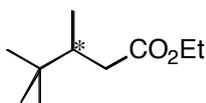
3-Methyl-5-phenyl-pentansäure-ethylester (70)

70
 $C_{14}H_{20}O_2$ (220.31 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 14.8$ min;

 (achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 18.8$ min.

HPLC (OB-H, Heptan/*iso*Propanol (99.8:0.2), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm):
 $t_R = 23.8$ min (*S*); $t_R = 26.6$ min (*R*).

3,4,4-Trimethyl-pentansäure-ethylester (71)



71

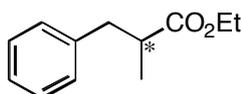
$C_{10}H_{20}O_2$ (172.27 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 60 °C/0 min, 2 °C/min, 100 °C/0 min, 25 °C/min, 250 °C/5 min, 60 kPa, t_R = 12.7 min;

(achiral II, He): 60 °C/0 min, 2 °C/min, 120 °C/0 min, 25 °C/min, 250 °C/5 min, 60 kPa, t_R = 21.3 min.

(chiral, β -CD): 60 °C/25 min, 25 °C/min, 180 °C/5 min, 100 kPa, t_R = 17.9 min (Enantiomer A); t_R = 19.9 min (Enantiomer B).

2-Methyl-3-phenyl-propansäure-ethylester (72)



72

87 mg (0.46 mmol) **53** wurden in 1.0 ml abs. Ethanol mit einer Spatelspitze ‚Pd on Charcoal‘ versetzt und bei 50 bar H_2 für 30 min hydriert. Anschliessend filtrierte man über einen Papier- und einen Spritzenfilter und erhielt nach Einengen im RV 78 mg (89%) *rac*-**72** als farbloses Öl.

$C_{12}H_{16}O_2$ (192.25 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.30-7.24 (m, 2H, PhC-H); 7.23-7.14 (m, 3H, PhC-H); 4.09 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, CH_3 - \underline{CH}_2 -O); 3.06-2.98 / 2.78-2.62 (m, 1H / 2H, Ph- \underline{CH}_2 und CH_3 - \underline{CH}); 1.19 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, \underline{CH}_3 - \underline{CH}_2 -O); 1.15 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, \underline{CH}_3 -CH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 176.1 (s, 1C, C=O); 139.4 (s, 1C, PhC(*ipso*)); 129.0 / 128.3 / 126.2 (s, 2C / 2C / 1C, PhC-H); 60.3 (s, 1C, CH_3 - \underline{CH}_2 -O); 41.4 / 39.7 (s, 2C, Ph- \underline{CH}_2 und CH_3 - \underline{CH}); 16.8 / 14.1 (s, 2C, \underline{CH}_3 - \underline{CH}_2 -O und \underline{CH}_3 -CH).

IR (NaCl, ν/cm^{-1}): 3058w, 2981m, 2931m, 1730s, 1497m, 1454m, 1378m, 1371m, 1309m, 1295w, 1265m, 1176w, 1084s, 1029m, 878w.

MS (GC-MS): 192 (12), 147 (6), 121 (36), 119 (9), 118 (65), 105 (100), 91 (28), 77 (25).

DC: $R_f = 0.53$ (Pentan/DCM (1:1), UV_{254} , Kieselgel).

EA ber.: C 74.97, H 8.39, O 16.64;

gef.: C 75.21, H 8.48, O 16.98.

GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 10.0 min;

(achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, t_R = 14.5 min.

(chiral, β -CD DiMe*t*BuSil (OV 1701)): 85 °C/60 min, 25 °C/min, 180 °C/10 min, 100 kPa, t_R = 41.6 min (-), t_R = 44.0 min (+).

HPLC (OB-H, Heptan/*iso*Propanol (99.8:0.2), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm):

t_R = 15.3 min (-); t_R = 16.8 (+).

(S)-(+)-2-Methyl-propansäure-benzylester ((S)-73)

160 μl (1.6 mmol, 1.05 eq.) Benzylalkohol wurden mit 5.0 ml abs. DCM gemischt, 52 mg (390 μmol , 0.27 eq.) DMAP sowie 160 μl (1.5 mmol) (S)-(+)-2-Methyl-buttersäure zugegeben und nach 10 min bei RT noch 409 mg (2.0 mmol, 1.3 eq.) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) zugegeben. Nach 10 h Rühren bei RT filtrierte man über MgSO_4 und engte im RV ein. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 1.5$ cm, L = 5 cm, Hexan/EE (4:1)) ergab 126 mg (45%) **(S)-73** als farbloses Oel.

Die racemische Probe wurde in Analogie zu **72** hergestellt und anschliessend erneut benzyliert (s.o.). Man erhielt 113 mg (39% über beide Schritte) *rac*-**73** als farbloses Oel.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (192.25 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.40-7.28 (m, 5H, PhC-H); 5.12 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 2.42 (sext, $^3J = 7.2$ Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH}$); 1.71 / 1.49 (dq, $^2J = 13.7$ Hz, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 1.16 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}$); 0.90 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 176.5 (s, 1C, C=O); 136.3 (s, 1C, PhC(*ipso*)); 128.5 / 128.1 / 128.0 (s, 2C / 2C / 1C, PhC-H); 66.0 (s, 1C, $\text{CH}_2\text{-O}$); 41.1 (s, 1C, $\text{CH}_3\text{-CH}$); 26.8 (s, 1C, $\text{CH}_2\text{-CH}$); 16.6 / 11.6 (s, 2C, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ und $\text{CH}_3\text{-CH}$).

IR (NaCl, v/cm^{-1}): 3034w, 2968s, 2936m, 2877m, 1732s, 1497w, 1456m, 1383m, 1354m, 1300w, 1262m, 1234m, 1183s, 1147s, 1078m, 1027w, 1012m, 973w, 748m, 698m.

MS (FAB, NBA): 193 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 12), 91 (100), 85 (15), 77 (6), 57 (59), 43 (24).

DC: $R_f = 0.53$ (Hexan/EE (4:1), UV_{254} , Kieselgel).

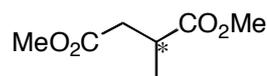
EA ber.: C 74.97, H 8.39, O 16.64;
gef.: C 74.96, H 8.34, O 16.64.

$[\alpha]_D^{20} = +11.5$ (c = 2.21, CHCl_3).

GC (achiral I, H_2): 100 $^\circ\text{C}/2$ min, 7 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 250 $^\circ\text{C}/10$ min, 60 kPa, $t_R = 10.5$ min;

(chiral, $\beta\text{-CD DiEt}t\text{BuSil (SE54)}$): 85 $^\circ\text{C}/110$ min, 25 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 180 $^\circ\text{C}/10$ min, 50 kPa,
 $t_R = 95.9$ min (S), $t_R = 99.4$ min (R).

2-Methyl-1,4-butandisäure-dimethylester (217)



217

$C_7H_{12}O_4$ (160.17 g/mol).

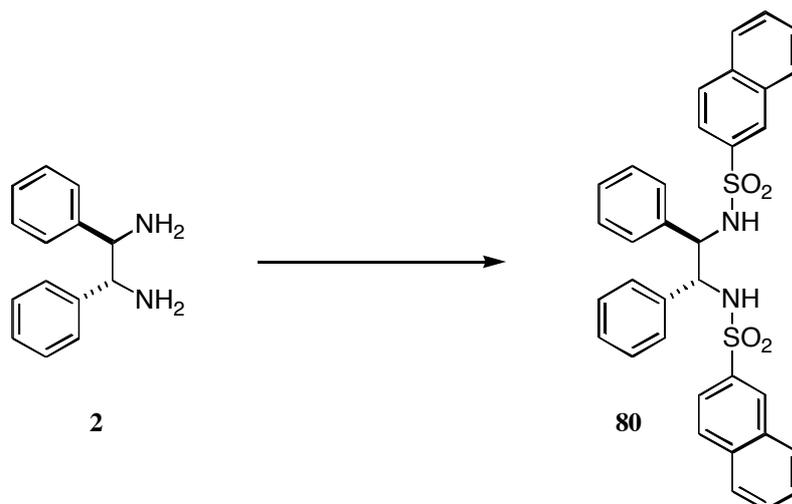
GC (achiral I, H_2): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 4.5$ min;

(achiral II, He): 100 °C/2 min, 7 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 8.5$ min.

(chiral, γ -CD): 60 °C/0 min, 1 °C/min, 90 °C/0 min, 25 °C/min, 180 °C/5 min, 60 kPa, $t_R = 24.3$ min (S), $t_R = 25.2$ min (R).

P,P-Liganden & deren Katalysen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der sulfonylierten Diamine (AAV 7)
(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(2-naphthylsulfonylamino)-1,2-diphenylethan (**80**)



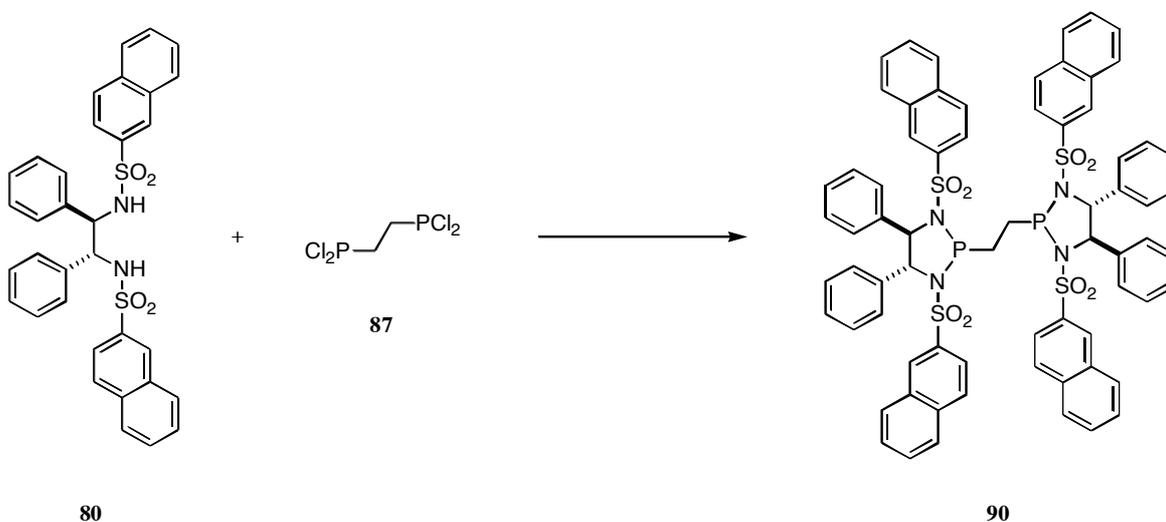
1.00 g (4.7 mmol) (1*R*,2*R*)-DPEDA **2** wurden in 16 ml abs. DCM gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Man gab zur Reaktionslösung 3.7 ml (21 mmol, 4.5 eq.) abs. *N,N*-Diisopropylethylamin, rührte für 10 min und beendete die Zugabe bei -78 °C mit 2.14 g (9.4 mmol, 2.0 eq.) 2-Naphthylsulfochlorid. Nach 24 h bei RT wurde mit 40 ml einer 1M HCl-Lösung hydrolysiert, die Phasen getrennt und anschliessend 4 Mal mit 60 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wusch man mit 120 ml sat. NaCl-Lsg., trocknete sie über $MgSO_4$ und engte am RV ein. Man erhielt nach Umkristallisation aus $CHCl_3$ /Hexan 0.91 g (32%) **80** als farblosen Feststoff.

$C_{34}H_{28}N_2O_4S_2$ (592.74 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 8.13 (s, 2H, ArC-H); 7.82-7.72 (m, 6H, ArC-H); 7.61-7.52 (m, 6H, ArC-H); 6.88-6.79 (m, 6H, ArC-H); 6.62 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 4H, ArC-H); 5.45 (br s, 2H, NH); 4.53 (s, 2H, CH-N).

$[\alpha]_D^{20} = -30.8$ (c = 0.08, $CHCl_3$).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der *P,P*-Liganden (AAV 8)
**(4*R*,5*R*)(4'*R*,5'*R*)-2,2'-Ethandiylbis(1,3-di(2-naphthylsulfonyl)-4,5-diphenyl[1,3,2]-
 diazaphospholidin) (90)**



900 mg (1.52 mmol, 2.05 eq.) **80** wurden in 35 ml abs. Toluol gelöst, wobei sich eine Suspension bildete. Man gab 0.83 ml (5.9 mmol, 8.0 eq.) abs. TEA zu, kühlte mit einem Eisbad und tropfte langsam 3.92 g (0.74 mmol) einer Lösung von dcppe in Toluol (0.79 g **87** in 17.2 g abs. Toluol) zum Reaktionsgemisch. Es wurde für 1d bei RT gerührt und anschliessend unter Argon filtriert. Der hellbraune Rückstand wurde in DCM gelöst und säulenchromatographisch über DOWEX[®] MWA-1 gereinigt. Nach Umkristallisation aus DCM/Hexan erhielt man 215 mg (11%, mit 2% Et₃NHCl verunreinigt) **90** als farblosen Feststoff.

C₇₀H₅₆N₄O₈P₂S₄ (1271.42 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.55 (s, 2H, ArC-H); 8.10 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, ArC-H); 8.02-7.93 (m, 6H, ArC-H); 7.76 (t, ³J = 6.9 Hz, 2H, ArC-H); 7.70-7.67 / 7.58-7.54 / 7.26-7.06 / 6.67-6.62 (m, 4H / 2H / 16H / 2H, ArC-H); 6.30 / 6.21 (br m, 8H, ArC-H); 5.17 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, CH-N); 4.98 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, CH-N); 2.95 (br s, 4H, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): 138.2 / 137.6 / 135.6 / 135.5 / 134.7 / 134.1 / 132.6 / 131.8 / 130.1 / 130.0 / 129.9 / 129.7 / 129.5 / 129.4 / 129.3 / 129.1 / 129.0 / 128.7 / 128.6 / 128.5 / 128.3 / 128.1 / 128.0 / 127.8 / 127.4 / 127.2 / 123.7 / 122.1 (s, 64C, 48 ArC-H und 16 ArC-C); 76.2 (s, 2C, CH-N), 72.3 (s, 2C, CH-N); 2CH₂-Signale fehlen.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): 119.2 (s).

IR (NaCl, ν/cm⁻¹): 3058m, 2924m, 1590w, 1499w, 1454w, 1346s, 1267w, 1159s, 1075m, 1021w, 960s, 859w, 815m, 788w, 747m, 695w, 663m.

MS (FAB, NBA): 1271 ([M]⁺, 4), 621 (20), 296 (22), 175 (39), 127 (100), 91 (34).

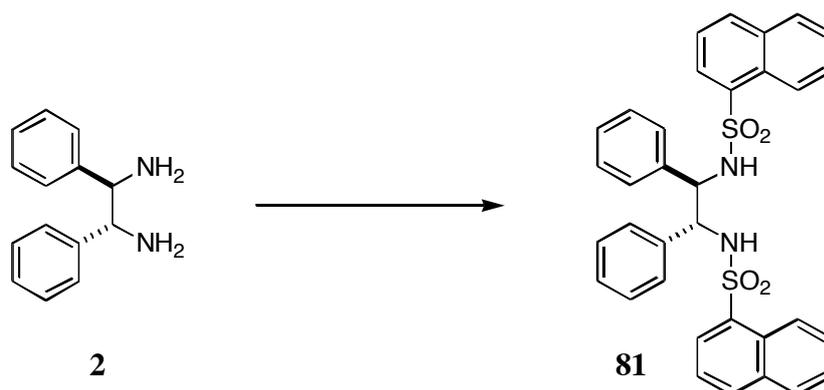
(FAB, NBA + KCl): 1309 ([M+K]⁺, 1), 1271 ([M]⁺, 2).

Smp.: 219-225 °C.

EA ber.: C 66.13, H 4.44, N 4.41, O 10.07;

gef.: C 64.63, H 4.50, N 4.30, O 10.01.

[α]_D²⁰ = - 4.0 (c = 1.08, CHCl₃).

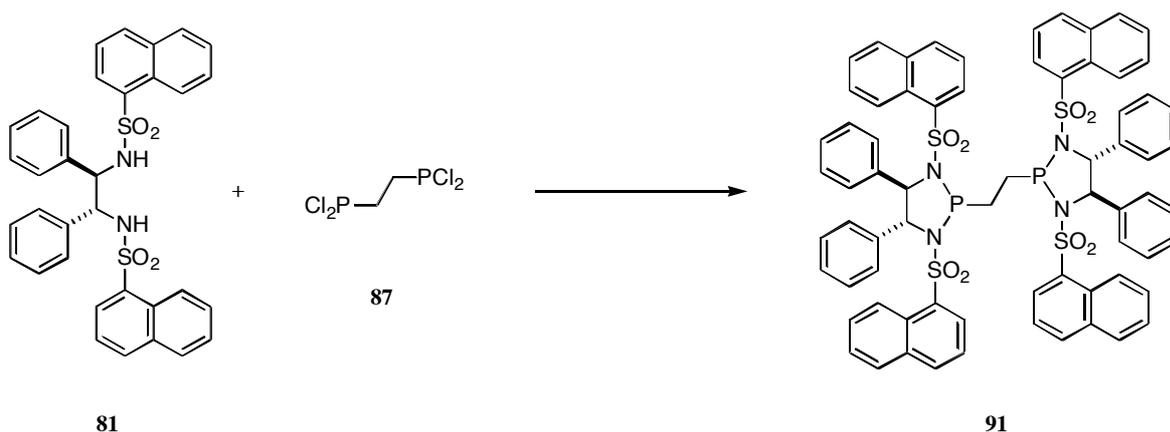
(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(1-naphthylsulfonylamino)-1,2-diphenylethan (81)


Nach AAV 7 wurden 0.96 g (4.5 mmol) (1*R*,2*R*)-DPEDA **2**, 3.5 ml (20 mmol, 4.5 eq.) abs. *N,N*-Diisopropylethylamin und 2.05 g (9.0 mmol, 2.0 eq.) 1-Naphthylsulfochlorid in 16 ml abs. DCM zusammen umgesetzt. Man erhielt nach Umkristallisation aus CHCl₃/Hexan 1.35 g (50%) **81** als farblosen Feststoff.

C₃₄H₂₈N₂O₄S₂ (592.74 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.50 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, ArC-H); 7.88 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 2H, ArC-H); 7.84 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, ArC-H); 7.78 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H, ArC-H); 7.61 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 2H, ArC-H); 7.52 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 2H, ArC-H); 7.23 (t, ³*J* = 7.9 Hz, 2H, ArC-H); 6.71 (t, ³*J* = 7.6 Hz, 2H, ArC-H); 6.56 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 4H, PhC-H(*meta*)); 6.32 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 4H, PhC-H(*ortho*)); 5.78 (br s, 2H, NH); 4.35 (s, 2H, CH-N).

[α]_D²⁰ = -30.0 (c = 0.07, CHCl₃).

(4*R*,5*R*)(4'*R*,5'*R*)-2,2'-Ethandiylbis(1,3-di(1-naphthylsulfonyl)-4,5-diphenyl[1,3,2]-diazaphospholidin) (91)


In Analogie zu AAV 8 wurden 900 mg (1.52 mmol, 2.05 eq.) **81**, 0.83 ml (5.9 mmol, 8.0 eq.) abs. TEA und 3.92 g (0.74 mmol) einer Lösung von dcppe in Toluol (0.79 g **87** in 17.2 g abs. Toluol) in 35 ml abs. Toluol umgesetzt. Der farblose Rückstand wurde in DCM gelöst und säulenchromatographisch über DOWEX[®] MWA-1 gereinigt. Nach Umkristallisation aus DCM/Hexan erhielt man 522 mg (38%) **91** als farblosen Feststoff.

$C_{70}H_{56}N_4O_8P_2S_4$ (1271.42 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 8.99 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, ArC-H); 8.61 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, ArC-H); 8.23 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 2H, ArC-H); 7.94 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, ArC-H); 7.83 (t, $^3J = 9.1$ Hz, 4H, ArC-H); 7.77 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, ArC-H); 7.72-7.67 / 7.64-7.53 (m, 2H / 6H, ArC-H); 7.35 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, ArC-H); 7.06 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 2H, ArC-H); 6.99-6.93 / 6.86-6.82 (m, 10H / 4H, ArC-H); 6.51 / 6.26 (br s, 8H, ArC-H); 5.19 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H, CH-N); 4.95 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H, CH-N); 3.30-3.18 / 3.12-3.02 (m, 4H, CH_2).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 136.8 / 135.3 / 134.5 / 134.2 / 134.0 / 133.8 / 133.2 / 131.4 / 130.7 / 130.2 / 129.6 / 129.3 / 129.2 / 129.1 / 129.0 / 128.9 / 128.7 / 128.3 / 128.2 / 127.9 / 127.5 / 127.4 / 127.3 / 126.9 / 125.8 / 125.0 / 124.4 / 124.1 (s, 64C, 48 ArC-H und 16 ArC-C); 75.7 (s, 2C, CH-N), 72.7 (s, 2C, CH-N); 2 CH_2 -Signale fehlen.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, $CDCl_3$): 117.9 (s).

IR (NaCl, ν/cm^{-1}): 3060w, 2922w, 1594w, 1504w, 1455w, 1332s, 1265w, 1200w, 1161s, 1133s, 1078w, 1025w, 976m, 943s, 807m, 770s, 736m, 689m, 630m.

MS (FAB, NBA): 1271 ($[M]^+$, 4), 621 (17), 431 (5), 296 (18), 175 (35), 127 (100).

(FAB, NBA + KCl): 1310 ($[M+K]^+$, 1), 1309 (1), 1272 (2), 1271 (3).

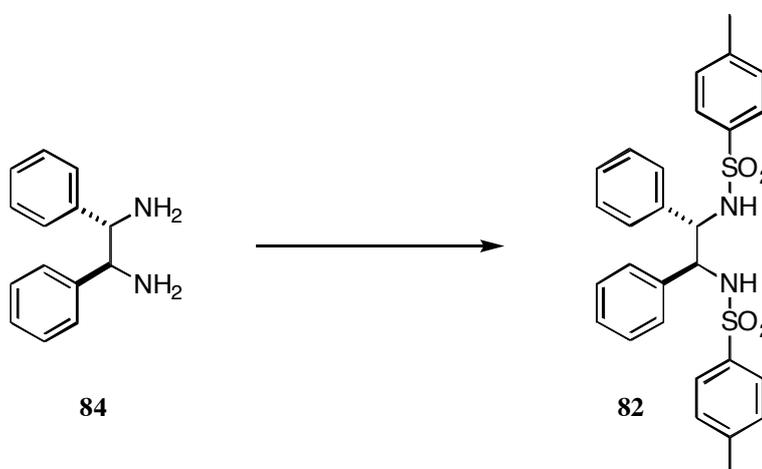
Smp.: 116-119 °C.

EA ber.: C 66.13, H 4.44, N 4.41, O 10.07;

gef.: C 64.64, H 4.49, N 4.18, O 9.93.

$[\alpha]_D^{20} = +240.5$ (c = 1.05, $CHCl_3$).

(1*S*,2*S*)-*N,N'*-Bis(*p*-toluolsulfonylamino)-1,2-diphenylethan (82)

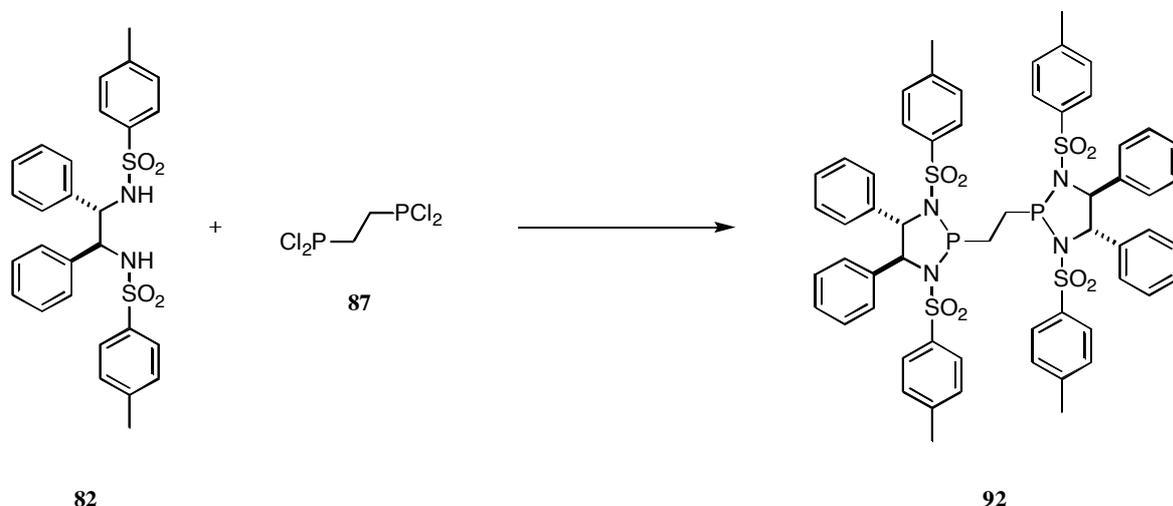


In Analogie zu AAV 7 wurden 1.00 g (4.7 mmol) (1*S*,2*S*)-DPEDA **84**, 3.7 ml (21 mmol, 4.5 eq.) abs. *N,N*-Diisopropylethylamin und 1.80 g (9.4 mmol, 2.0 eq.) Tosylchlorid in 16 ml abs. DCM zusammen umgesetzt, und nach Umkristallisation aus $CHCl_3$ /Hexan 1.76 g (72%) **82** als farblosen Feststoff erhalten.

$C_{28}H_{28}N_2O_4S_2$ (520.66 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.49 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4H, ArC-H); 7.08 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4H, ArC-H); 7.05-7.01 (m, 2H, PhC-H(*para*)); 6.95 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 4H, PhC-H(*meta*)); 6.67 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 4H, PhC-H(*ortho*)); 5.50 (br s, 2H, NH); 4.47 (s, 2H, CH-N); 3.32 (s, 6H, CH_3).

(4*S*,5*S*)(4'*S*,5'*S*)-2,2'-Ethandiylbis(1,3-di(4-toluolsulfonyl)-4,5-diphenyl[1,3,2]-diazaphospholidin) (92)



Nach AAV 8 wurden 800 mg (1.54 mmol, 2.05 eq.) **82**, 0.84 ml (6.0 mmol, 8.0 eq.) abs. TEA und 4.10 g (0.75 mmol) einer Lösung von dcppe in Toluol (0.77 g **87** in 17.3 g abs. Toluol) in 35 ml abs. Toluol umgesetzt. Der hellgelbe Rückstand wurde in 40 ml eines (1:1)-Gemisches aus entgastem, abs. DEE sowie entgastem, abs. Hexan suspendiert und zum Sieden erhitzt. Man filterte heiss den Feststoff ab und trocknete ihn im HV. Man erhielt 534 mg (61%, mit 1% Triethylammoniumchlorid verunreinigt) **92** als farblosen Feststoff.

$C_{58}H_{56}N_4O_8P_2S_4$ (1127.29 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.88 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, ArC-H); 7.35 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4H, ArC-H); 7.19-7.11 (m, 10H, ArC-H); 7.04 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, ArC-H); 7.00 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, ArC-H); 6.91 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4H, ArC-H); 6.79 (t, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, ArC-H); 6.36 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 4H, ArC-H); 5.07 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, CH-N); 4.83 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, CH-N); 2.79 (m, 4H, CH_2); 2.50 / 2.35 (s, 12H, CH_3).

NOE: 4.83 ↔ 7.88, 7.19-7.11, 6.36;

2.79 ↔ 7.19-7.11, 5.07 ppm.

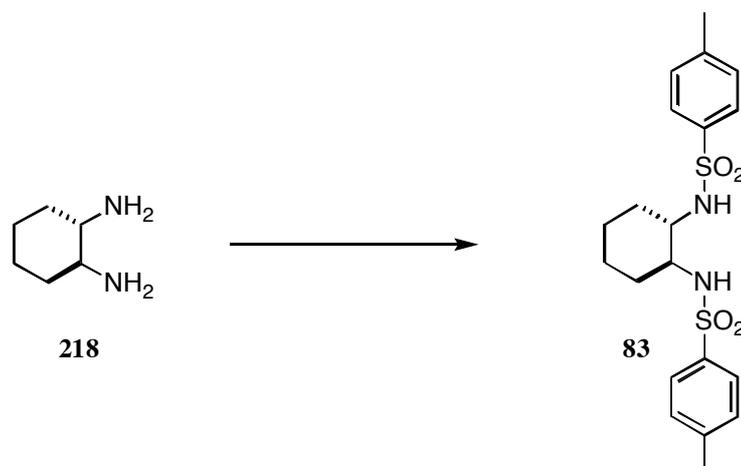
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, $CDCl_3$): 119.7 (s).

IR (NaCl, ν/cm^{-1}): 3064m, 3031m, 2924m, 1598s, 1496s, 1455s, 1402m, 1359s, 1306m, 1251m, 1215m, 1186m, 1166s, 1089m, 1019m, 965s, 917w, 815m, 786w, 757m.

MS (FAB, NBA): 1127 ($[M]^+$, 13), 549 (56), 395 (10), 260 (43), 224 (11), 155 (41), 91 (100).

(FAB, NBA + KCl): 1166 ($[M+K]^+$, 4), 1165 (6).

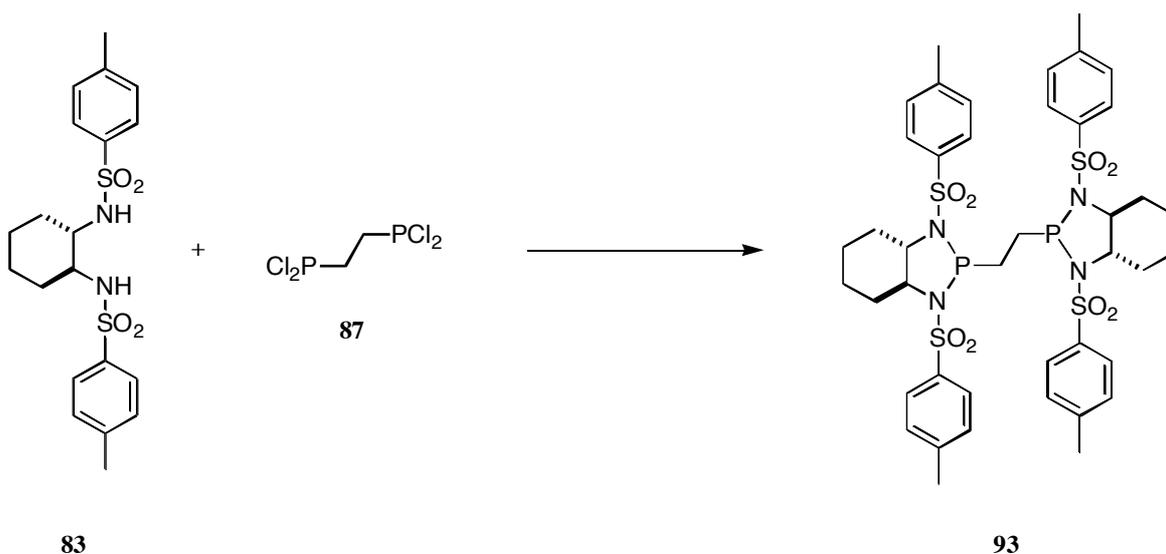
Smp.: 235-245 °C.

(1*S*,2*S*)-1,2-*N,N'*-Bis(*p*-toluolsulfonylamino)cyclohexan (83**)**


In Analogie zu AAV 7 wurden 1.50 g (13 mmol) (1*S*,2*S*)-1,2-Diaminocyclohexan **218**, 10.2 ml (59 mmol, 4.5 eq.) abs. *N,N*-Diisopropylethylamin und 5.01 g (26 mmol, 2.0 eq.) Tosylchlorid in 35 ml abs. DCM zusammen umgesetzt, und nach Umkristallisation aus DCM/Hexan 4.13 g (75%) **83** als farblosen Feststoff erhalten.

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (422.56 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.75 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, ArC-H); 7.30 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, ArC-H); 4.93 (br s, 2H, NH); 2.76 (br s, 2H, CH-N); 2.43 (s, 6H, CH_3); 1.87-1.82 / 1.58-1.51 / 1.20-0.99 (m, 2H / 2H / 4H, CH_2).

(3*aS*,7*aS*)-octahydro-2-(2-((3*aS*,7*aS*)-hexahydro-1,3-di(*p*-toluolsulfonyl)-1*H*-benzo[*d*][1,3,2]-diazaphosphol-2(3*H*)-yl)ethyl)-1,3-di(*p*-toluolsulfonyl)-1*H*-benzo[*d*][1,3,2]-diazaphosphol (93**)**


Nach AAV 8 wurden 845 mg (2.00 mmol, 2.05 eq.) **83**, 1.1 ml (7.8 mmol, 8.0 eq.) abs. TEA und 5.17 g (0.98 mmol) einer Lösung von dcpe in Toluol (0.79 g **87** in 17.2 g abs. Toluol) in 40 ml abs. Toluol umgesetzt. Der hellbraune Rückstand wurde in DCM gelöst

und säulenchromatographisch über DOWEX[®] MWA-1 gereinigt. Nach Umkristallisation aus DCM/Hexan erhielt man 633 mg (70%) **93** als farblosen Feststoff.

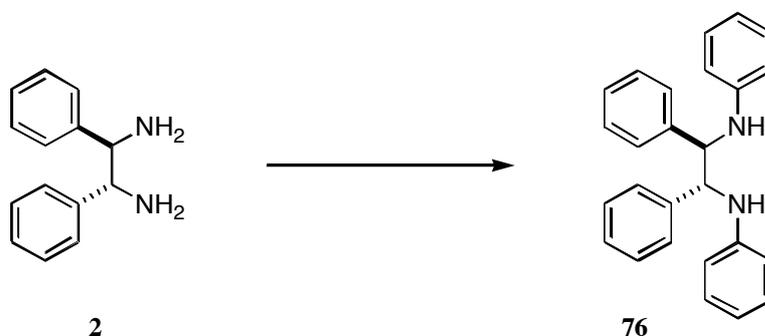
C₄₂H₅₂N₄O₈P₂S₄ (930.09 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.81 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, ArC-H); 7.38 (d, ³J = 7.8 Hz, 4H, ArC-H); 7.35 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, ArC-H); 7.02 (d, ³J = 7.8 Hz, 4H, ArC-H); 3.69-3.65 / 2.91-2.87 (m, 4H, CH-N); 3.46 / 2.30 (s, 12H, CH₃); 2.27-2.21 (m, 4H, CH₂-P); 1.69-1.65 / 1.53-1.47 / 1.32-1.25 / 1.01-0.88 (m, 4H / 2H / 6H / 4H, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): 144.2 / 143.7 / 139.8 / 135.2 (s, 8C, ArC-C); 130.2 / 129.9 / 128.5 / 127.0 (s, 16C, ArC-H); 67.2 / 64.8 (s, 4C, CH-N); 32.2 / 28.5 / 24.4 / 24.2 / 22.1 / 22.0 (s, 8C, CH₂).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): 108.6 (s).

(1R,2R)-1,2-N,N'-Bis(phenylamino)-1,2-diphenylethan (76)



Nach AAV 1 wurden aus 436 mg (0.47 mmol, 0.05 eq.) Pd₂(dba)₃, 592 mg (0.95 mmol, 0.10 eq.) *rac*-BINAP in 120 ml abs. Toluol, 1.8 ml (17 mmol, 1.8 eq.) Brombenzol sowie 2.54 g (26 mmol, 2.8 eq.) NaOtBu und 2.00 g (9.4 mmol) (1R,2R)-DPEDA **2** das substituierte Diamin **76** hergestellt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel (Ø = 7 cm, L = 20 cm, Hexan/EE (15:1 → 5:1)) und anschließende Umkristallisation aus DCM/Hexan ergab 1.31 g (42% bzgl. Bromid) **76** als farblosen Feststoff.

C₂₆H₂₄N₂ (364.48 g/mol).

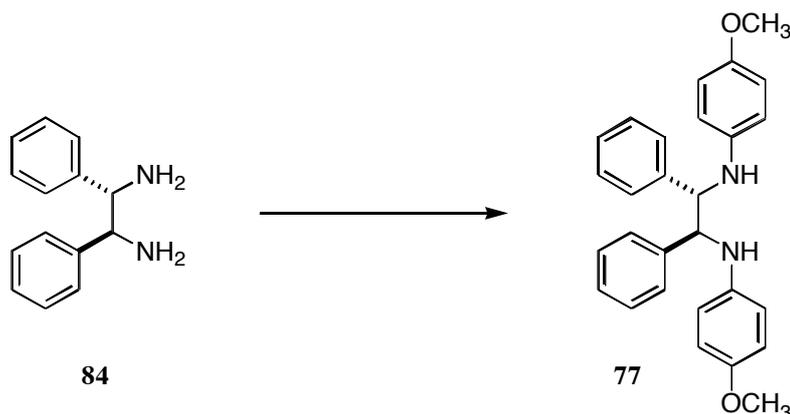
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.22-7.03 (m, 14H, PhC-H); 6.66 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H, PhC-H(*para*)); 6.50 (d, ³J = 7.4 Hz, 4H, PhC-H); 4.55 (br s, 4H, NH und CH-N).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): 147.5 (s, 2C, PhC-N); 140.3 (s, 2C, PhC-C(*ipso*)); 129.5 / 128.8 / 127.9 / 127.8 (s, 14C, PhC-H); 118.5 (s, 2C, PhC-H(*para*)); 114.5 (s, 4C, PhC-H(*ortho*)); 64.4 (s, 2C, CH-N).

IR (NaCl, ν/cm⁻¹): 3406m, 3385m, 3050m, 3025m, 1927w, 1829w, 1768m, 1692w, 1600s, 1499s, 1314s, 752s, 697s.

DC: R_f = 0.22 (Hexan/EE (15:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

[α]_D²⁰ = + 111.9 (c = 0.98, CHCl₃).

(1S,2S)-1,2-N,N'-Bis(4-methoxyphenylamino)-1,2-diphenylethan (77)

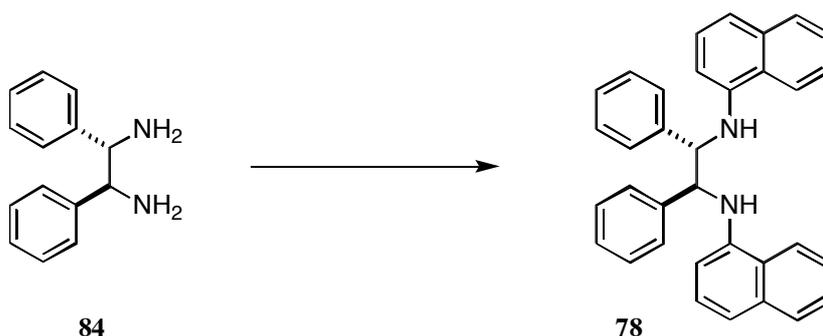
Nach AAV 1 wurden aus 218 mg (0.24 mmol, 0.05 eq.) Pd₂(dba)₃, 296 mg (0.48 mmol, 0.10 eq.) *rac*-BINAP in 60 ml abs. Toluol, 1.1 ml (8.5 mmol, 1.8 eq.) 4-Bromanisol sowie 1.27 g (13 mmol, 2.8 eq.) NaOtBu und 1.00 g (4.7 mmol) (1S,2S)-DPEDA **84** das substituierte Diamin **77** hergestellt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel (Ø = 4 cm, L = 20 cm, Hexan/EE (10:1)) ergab 601 mg (34% bzgl. Bromid) **77** als gelber Feststoff.

C₂₈H₂₈N₂O₂ (424.53 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.20-7.12 (m, 10H, PhC-H); 6.70-6.54 / 6.51-6.45 (m, 8H, AnisolC-H); 4.45 (s, 2H, CH-N); 4.36 (br s, 2H, NH); 3.67 (s, 6H, CH₃-O).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): 152.4 / 141.2 / 140.3 (s, 6C, AnisolC-O, AnisolC-N und PhC(*ipso*)); 128.3 / 127.4 / 127.3 / 115.3 / 114.7 (s, 4C / 2C / 4C / 4C / 4C, PhC-H und AnisolC-H); 64.9 (s, 2C, CH-N); 55.6 (s, 2C, CH₃-O).

[α]_D²⁰ = - 85.1 (c = 0.63, CHCl₃).

(1S,2S)-N,N'-Bis(1-naphthyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin (78)

Nach AAV 1 wurden aus 165 mg (180 μmol, 0.05 eq.) Pd₂(dba)₃, 219 mg (350 μmol, 0.10 eq.) *rac*-BINAP in 60 ml abs. Toluol, 0.9 ml (6.4 mmol, 1.8 eq.) 2-Bromnaphthalin sowie 950 mg (9.9 mmol, 2.8 eq.) NaOtBu und 751 mg (3.5 mmol) (1R,2R)-DPEDA **84** das substituierte Diamin **78** hergestellt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel (Ø = 5 cm, L = 20 cm, Hexan/EE (10:1)) ergab 1.48 g (99% bzgl. Bromid) **78** als hellgelber Feststoff.

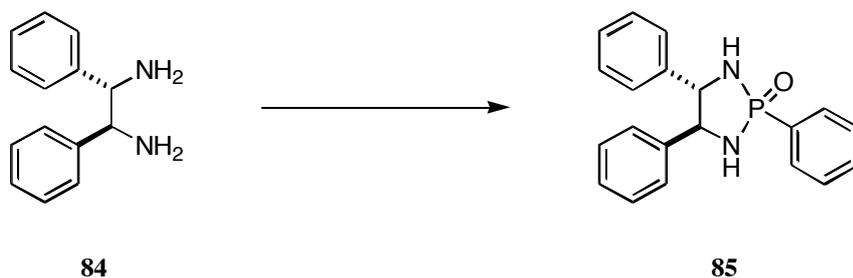
$C_{34}H_{28}N_2$ (464.60 g/mol).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 7.73-7.69 (m, 2H, ArC-H); 7.61-7.57 (m, 2H, ArC-H); 7.30-7.21 (m, 4H, ArC-H); 7.17-6.94 (m, 14H, ArC-H); 6.21 (dd, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2H, ArC-H); 5.23 (br s, 2H, NH); 4.76 (s, 2H, CH-N).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 142.3 / 140.0 / 134.6 / 124.5 (s, 8C, ArC(*ipso*), ArC-N und ArC-C); 129.1 / 128.2 / 127.7 / 127.6 / 126.7 / 126.2 / 125.5 / 120.3 / 118.7 / 107.5 (s, 4C / 2C / 4C / 2C / 2C / 2C / 2C / 2C / 2C / 2C, ArC-H); 64.5 (s, 2C, CH-N).

$[\alpha]_D^{20} = -147.1$ (c = 0.70, $CHCl_3$).

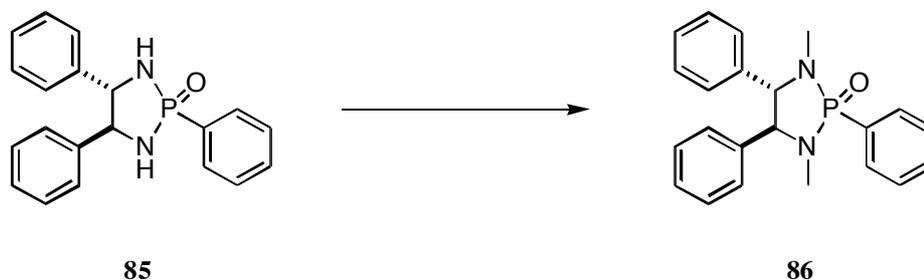
Synthese von (1*S*,2*S*)-Bis(methylamino)-1,2-diphenylethan (**79**)



Nach einer Vorschrift von *M. Wills*⁶ wurden 1.00 g (4.7 mmol) (*S,S*)-DPEDA **84** in 25 ml abs. DCM gelöst sowie mit 1.34 ml (9.4 mmol, 2.0 eq.) abs. TEA gemischt und unter Eiskühlung 0.92 g (4.7 mmol, 1.0 eq.) *P,P*-Dichlorphenylphosphinoxid zugegeben. Man liess die Reaktionsmischung für 30 min bei 0 °C und anschliessend ü.N. bei RT rühren, hydrolysierte mit 25 ml dest. Wasser und trennte die Phasen. Es wurde 2 Mal mit je 25 ml DCM extrahiert und anschliessend die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Einengen im RV und ohne weitere Reinigung erhielt man 1.83 g (quant.) **85** als farblosen Feststoff.

$C_{20}H_{19}N_2OP$ (334.35 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 8.10-8.05 / 7.57-7.50 / 7.30-7.28 / 7.20-7.18 (m, 2H / 3H / 8H / 2H, PhC-H); 4.70 (d, $^3J_{HP} = 8.8$ Hz, 1H, CH-N); 4.55 (d, $^3J_{HP} = 10.1$ Hz, 1H, CH-N); 3.26 (d, $^2J_{HP} = 14.9$ Hz, 1H, NH); 3.15 (d, $^2J_{HP} = 8.6$ Hz, 1H, NH).

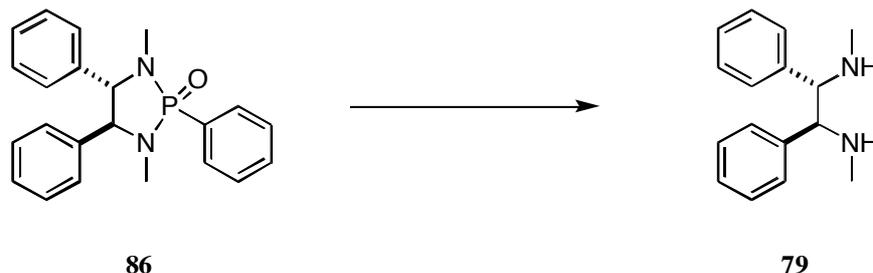


1.83 g (4.72 mmol) **85** wurden in 30 ml abs. THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Man tropfte 5.9 ml (9.44 mmol, 2.0 eq.) einer 1.6M Lösung von *n*BuLi in Hexan zu und liess die Reaktionsmischung für 90 min bei 0 °C rühren, gab 0.59 ml (9.44 mmol, 2.0 eq.) Methyljodid zum Gemisch und rührte nach Entfernen des Eisbades für 2 h bei RT.

Anschliessend wurde mit 20 ml dest. Wasser hydrolysiert und die Phasen getrennt. Nach 4 maligem Waschen mit DCM wurden die vereinten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und am RV eingengt. Ohne weitere Reinigung erhielt man 1.30 g (76%) **86** als gelblichen Feststoff.

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OP}$ (362.40 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8.02-7.96 / 7.57-7.53 / 7.32-7.21 / 7.13-7.11 (m, 2H / 3H / 8H / 2H, PhC-H); 4.25 (d, $^3J_{\text{HP}} = 8.8$ Hz, 1H, CH-N); 4.10 (d, $^3J_{\text{HP}} = 8.6$ Hz, 1H, CH-N); 2.44 (d, $^3J_{\text{HP}} = 8.8$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 2.21 (d, $^3J_{\text{HP}} = 9.9$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$).



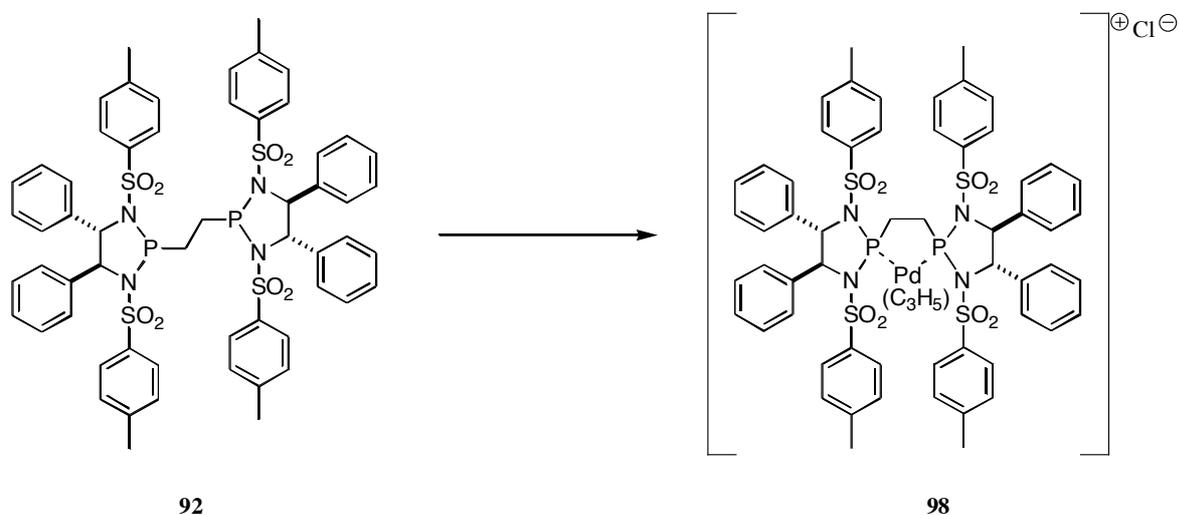
In 10 ml abs. Methanol wurden 1.30 g (3.6 mmol) **86** gelöst und 4.9 ml (6.1 mmol, 1.7 eq.) einer 1.25M Lösung von HCl in Methanol zugegeben. Die Reaktionsmischung erhitzte man für 24 h zum Rückfluss und destillierte im Anschluss daran das Lösungsmittel am RV ab. Der Rückstand wurde aus Isopropanol umkristallisiert und den so erhaltenen weissen Feststoff in sat. K_2CO_3 -Lsg. gelöst. Man extrahierte drei Mal mit DCM, trocknete die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 und engte am RV zur Trockne ein. Man erhielt 247 mg (29%) **79** als farbloses Oel.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (240.34 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.17-7.09 (m, 6H, PhC-H(*meta* und *para*)); 7.02 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 4H, PhC-H(*ortho*)); 3.53 (s, 2H, CH-N); 2.25 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 1.97 (br s, 2H, NH).

Synthese der Metall-Komplexe

[[(η^3) -Allyl]-{(4*S*,5*S*)(4'*S*,5'*S*)-2,2'-Ethandiylbis(1,3-di(4-toluolsulfonyl)-4,5-diphenyl[1,3,2]-diazaphospholidin)}-palladium(II)]-chlorid (98**)**

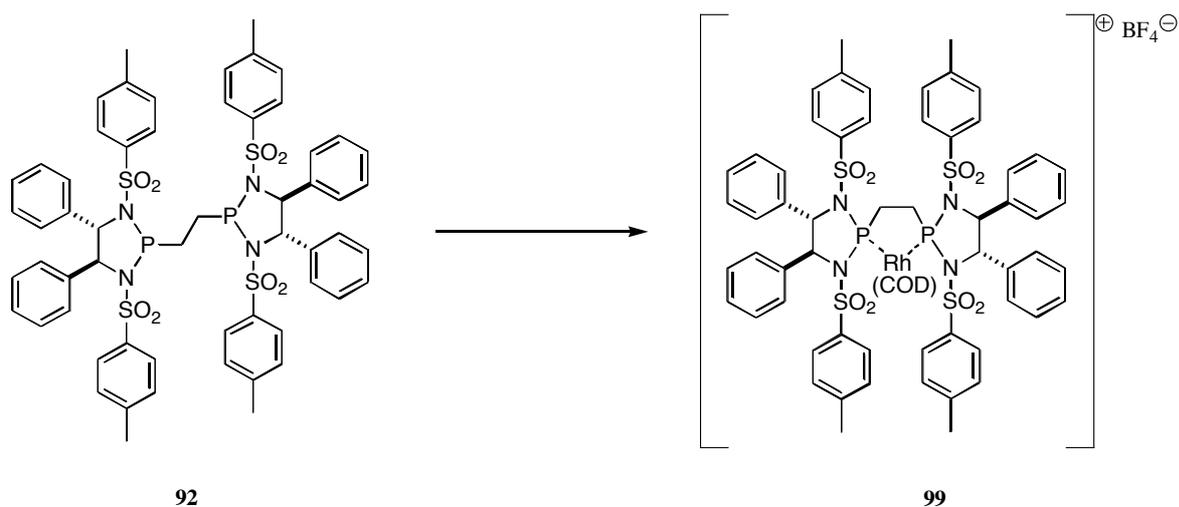


50 mg (44 μmol , 2.2 eq.) **92** und 7.3 mg (20 μmol) $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ wurden in 8 ml entgastem, abs. DCM gelöst und die grünliche Reaktionslösung für 2 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel im HV abdestilliert, wobei **98** als grüner Feststoff erhalten wurde.

$\text{C}_{61}\text{H}_{61}\text{ClN}_4\text{O}_8\text{P}_2\text{PdS}_4$ (1310.24 g/mol).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): 153.6 (s).

[[$(\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(4*S*,5*S*)(4'*S*,5'*S*)-2,2'-Ethandiylbis(1,3-di(4-toluolsulfonyl)-4,5-diphenyl[1,3,2]-diazaphospholidin)}-rhodium(I)]-tetrafluoroborat (99**)**



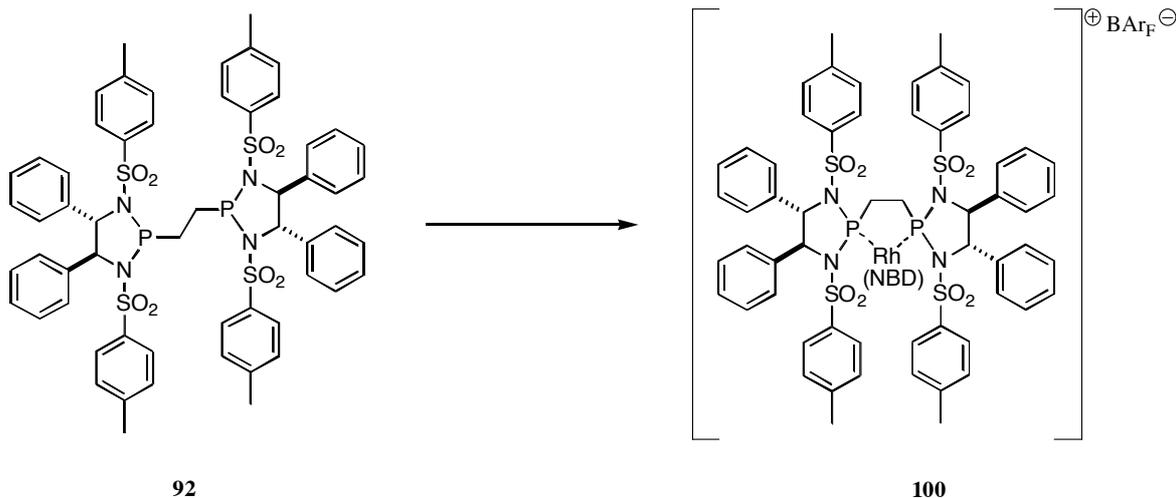
8.3 mg (7.4 μmol , 2.2 eq.) **92** und 2.5 mg (6.2 μmol) $[\text{Rh}(\text{COD})]\text{BF}_4$ wurden in 2 ml entgastem, abs. DCM gelöst und für 20 min bei RT gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel im HV abdestilliert. Man erhielt **99** als oranger Feststoff, der sich zu 74% aus dem Komplex und zu 26% aus noch freiem Liganden zusammensetzte. Weitere

Versuche wie 60 min bei RT, oder 20 min bei 50 °C oder gar für 90 min bei 50 °C in abs. MeOH führten zu keiner Verbesserung des (Produkt : Edukt)-Verhältnisses.

$C_{66}H_{68}BF_4N_4O_8P_2RhS_4$ (1425.19 g/mol).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, $CDCl_3$): 160.5 (d, $^2J_{PP} = 226$ Hz).

[(η^4 -1,4-Norbornadien)-{(4*S*,5*S*)(4'*S*,5'*S*)-2,2'-Ethandiylobis(1,3-di(4-toluolsulfonyl)-4,5-diphenyl[1,3,2]-diazaphospholidin)}-rhodium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (100**)**



10 mg (23 μ mol) $[Rh(NBD)Cl]_2$ und 48 mg (45 μ mol, 2.0 eq.) $TIBAr_F$ wurden in 10 ml abs. DCM gelöst und bei RT gerührt. Die Reaktionslösung verfärbte sich dabei von orange nach gelb und es bildete sich ein farbloser Feststoff, welcher unter Argon abfiltriert wurde. Zum Filtrat gab man bei 0°C eine Lösung von 51 mg (45 μ mol, 2.0 eq.) **92** in 6 ml abs. DCM und liess für 30 min bei 0°C rühren. Die orange Lösung wurde im HV eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, $\varnothing = 4$ cm, L = 15 cm, DCM). Man erhielt 10 mg (10%) **100** als orangen Feststoff.

$C_{97}H_{76}BF_{24}N_4O_8P_2RhS_4$ (2185.55 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.75-7.69 (m, 8H, $BAr_F(ortho)$); 7.48 (br s, 4H, $BAr_F(para)$); 7.45 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, ArC-H); 7.30 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, ArC-H); 7.22 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 2H, PhC-H(*para*)); 7.10 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 2H, PhC-H(*para*)); 7.07 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 4H, PhC-H(*meta*)); 6.95 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 4H, PhC-H(*meta*)); 6.94 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, ArC-H); 6.87 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, ArC-H); 6.82 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 4H, PhC-H(*ortho*)); 6.73 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 4H, PhC-H(*ortho*)); 6.21 (br s, 2H, CH=); 5.92 (br s, 2H, CH=); 5.14 (d, $^3J = 6.2$ Hz, 2H, CH-N); 5.11 (d, $^3J = 6.2$ Hz, 2H, CH-N); 4.34 (br s, 2H, CH-CH=); 3.27-3.11 / 3.10-2.99 (m, 3H / 1H, CH_2 -P); 2.27 / 2.22 (s, 12H, CH_3); 1.92 (s, 2H, CH_2 -NBD).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 161.7 (q, $^1J_{CB} = 50$ Hz, 4C, $BAr_F(ipso)$); 145.3 / 145.1 (s, 4C, ArC- CH_3); 135.4 / 135.0 (s, 4C, ArC-SO₂); 134.8 (br s, 8C, $BAr_F(ortho)$); 133.7 / 133.4 (s, 4C, PhC-C(*ipso*)); 129.5 / 129.3 / 128.2 / 127.9 (s, 8C, ArC-H); 129.3 / 128.8 / 128.7 / 128.0 / 127.4 / 126.6 (s, 2C / 4C / 2C / 4C / 4C / 4C, PhC-H(*ortho*, *meta* und *para*)); 128.9 (qq, $^2J_{CF} = 31$ Hz, $^3J_{CB} = 2.8$ Hz, 8C, $BAr_F(meta)$); 124.6 (q, $^1J_{CF} = 273$ Hz, 8C, CF_3); 117.5 (sept, $^3J_{CF} = 3.7$ Hz, 4C, $BAr_F(para)$); 90.8 (mc, 2C, CH=); 82.5 (mc, CH=); 73.0 /

71.7 (s, 4C, CH-N); 70.0 (br s, 1C, CH₂-NBD); 54.4 (s, 2C, CH-CH=); 40.7-40.2 (m, 2C, CH₂-P); 21.4 / 21.3 (s, 4C, CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CDCl₃): 161.6 (d, ²J_{pp} = 222 Hz).

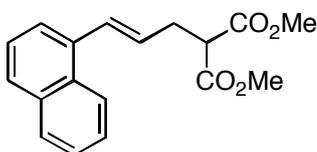
DC: R_f = 0.85 (DCM, UV₂₅₄, Kieselgel).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Allylischen Alkylierung (AAV 9)

2.0 mg (5.4 μmol) [Pd(C₃H₅)Cl]₂ und 13.0 μmol (2.4 eq.) *P,P*-Ligand wurden in 0.6 ml abs. DCM nach vielmalem Entgasen für 2 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde erst eine Lösung von 0.5 mmol Substrat in 2.0 ml abs. DCM, 198 mg (1.5 mmol, 3.0 eq. bzgl. Substrat) Malonsäuredimethyl-ester dann 305 mg (1.5 mmol, 3.0 eq. bzgl. Substrat) BSA sowie eine Spatelspitze torckenes Kaliumacetat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde erneut 4 Mal entgast und anschliessend für 20 Stunden bei RT gerührt. Die Probe wurde über Kieselgel filtriert und mit Hexan/EE(2:1) nachgewaschen. Nach Einengen am RV wurde ein Teil der Probe für die Umsatz- und Regioselektivitäts-Bestimmung mittels achiralem GC beiseite gestellt. Der Rest wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Ø = 2 cm, L = 20 cm, H/EE (6:1)) und mittels chiralem GC respektive HPLC der Enantiomerenüberschuss bestimmt.

Edukte und Produkte der Allylischen Alkylierungen

(*E*)-2-Methoxycarbonyl-5-(1'-naphthyl)-pent-4-ensäuremethylester (219)

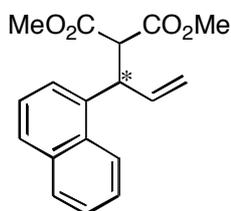


219

C₁₈H₁₈O₄ (298.34 g/mol).

GC (achiral I, H₂): 50 °C/2 min, 8 °C/min, 250 °C/15 min, 60 kPa, t_R = 33.8 min.

2-Methoxycarbonyl-3-(1'-naphthyl)-pent-4-ensäuremethylester (220)



220

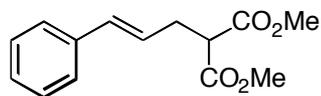
C₁₈H₁₈O₄ (298.34 g/mol).

GC (achiral I, H₂): 50 °C/2 min, 8 °C/min, 250 °C/15 min, 60 kPa, t_R = 28.7 min.

HPLC (OJ, Heptan/*i*PrOH (93:7), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm): t_R = 33.5 min (*S*);

$t_R = 48.8 \text{ min (R)}$.

(E)-2-Methoxycarbonyl-5-phenylpent-4-ensäuremethylester (221)

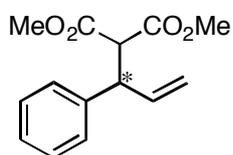


221

$C_{14}H_{16}O_4$ (248.11 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 50 °C/0 min, 10 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 19.5 \text{ min}$.

2-Methoxycarbonyl-3-phenylpent-4-ensäuremethylester (222)



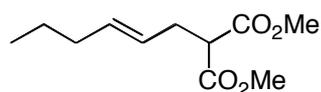
222

$C_{14}H_{16}O_4$ (248.11 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 50 °C/0 min, 10 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 16.8 \text{ min}$.

HPLC (OJ, Heptan/*i*PrOH (93:7), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm): $t_R = 34.2 \text{ min (S)}$;
 $t_R = 41.0 \text{ min (R)}$.

(E)-2-Methoxycarbonyl-4-oktensäuremethylester (223)

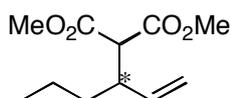


223

$C_{11}H_{18}O_4$ (214.26 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 50 °C/3 min, 10 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 16.2 \text{ min}$.

2-Methoxycarbonyl-3-propyl-pent-4-ensäuremethylester (224)



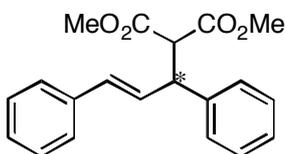
224

$C_{11}H_{18}O_4$ (214.26 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 50 °C/3 min, 10 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 14.9$ min.

(chiral, γ -CD): 70 °C/0 min, 0.5 °C/min, 100 °C/0 min, 90 kPa, $t_R = 40.1$ min;
 $t_R = 40.8$ min.

(E)-2-Methoxycarbonyl-3,5-diphenylpent-4-ensäuremethylester (225)



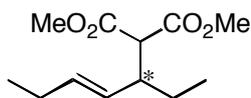
225

$C_{20}H_{20}O_4$ (324.38 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 60 °C/3 min, 10 °C/min, 250 °C/15 min, 60 kPa, $t_R = 29.7$ min.

HPLC (AD, Heptan/*i*PrOH (90:10), 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm): $t_R = 22.5$ min (*R*);
 $t_R = 31.5$ min (*S*).

(E)-3-(Bis(methoxycarbonyl)methyl)-hept-4-en (226)

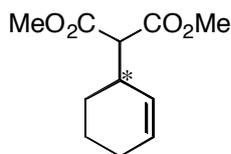


226

$C_{12}H_{20}O_4$ (228.28 g/mol).

GC (achiral I, H_2): 50 °C/3 min, 10 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 18.6$ min.

(chiral, Hydrodex- β -3P): 85 °C/120 min, 60 kPa, $t_R = 79.6$ min; $t_R = 81.3$ min.

3-(Bis(methoxycarbonyl)methyl)-cyclohexen (227)

227

$C_{11}H_{16}O_4$ (212.25 g/mol).

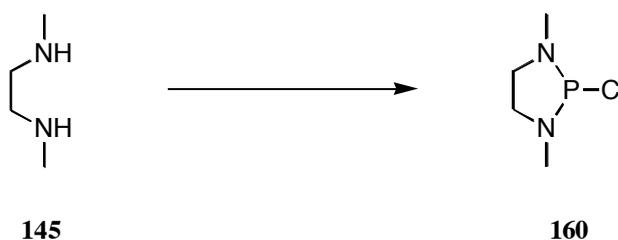
GC (achiral I, H_2): 60 °C/3 min, 10 °C/min, 250 °C/10 min, 60 kPa, $t_R = 16.4$ min.

(chiral, γ -CD): 65 °C/0 min, 0.5 °C/min, 140 °C/0 min, 60 kPa, $t_R = 96.2$ min (*R*);

$t_R = 95.2$ min (*S*).

Lithierungsversuche an Ferrocenderivaten

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Phosphorchloridite (AAV 10)

2-Chlor-1,3-dimethyl[1,3,2]diazaphospholidin (160)

145
160

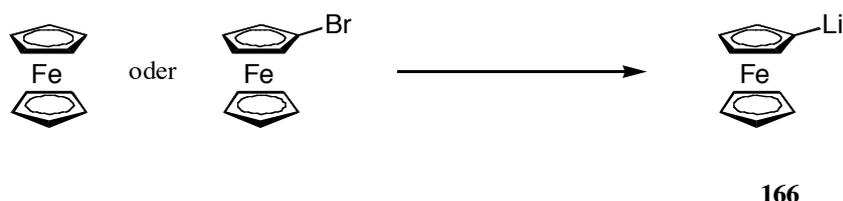
Zu 0.76 ml (7.1 mmol) *N,N'*-Dimethylethylenediamin **145** in 25 ml abs. THF wurden 6.0 ml (15 mmol, 2.1 eq.) einer 2.5M Lösung von *n*BuLi in Hexan bei -78 °C gegeben und anschliessend bei -20 °C für 20 bis 30 min gerührt. Danach wurden 1.36 ml (16 mmol, 2.2 eq.) PCl_3 bei -78 °C langsam zugegeben und die Reaktionslösung ü.N. auf RT erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im HV erhielt man ein Gemisch aus Diazaphospholidin **160** und LiCl, welches direkt weiter eingesetzt wurde.

$C_4H_{10}ClN_2P$ (152.56 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): 2.72 (br s, 4H, CH_2); 2.36 (d, $^3J_{HP} = 15$ Hz, 6H, CH_3-N).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 161.7 (s).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Ferrocenyllithium (**166**) (AAV 11)



Ausgehend von Ferrocen⁷:

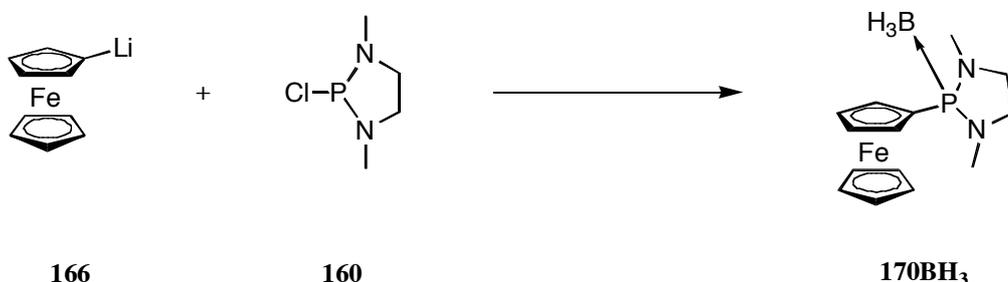
In 180 ml abs. THF wurden 3.63 g (20 mmol) kristallines Ferrocen gelöst. Zur Lösung gab man zunächst bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 262 mg (2.4 mmol, 0.13 eq.) $\text{KO}t\text{Bu}$ und anschliessend 26.0 ml (39 mmol, 2.0 eq.) einer 1.5M Lösung von $t\text{BuLi}$ in Pentan. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann mit 50 ml abs. Pentan versetzt. Man liess den entstandenen orangen Feststoff sedimentieren und dekantierte das überstehende Lösungsmittel ab, wusch den Feststoff erneut zwei Mal mit je 30 ml abs. Pentan und setzte diesen direkt mit einem Elektrophil weiter um.

Ausgehend von Bromferrocen {Nifant'ev, 1992 #55}:

482 mg (1.8 mmol) Bromferrocen wurden in 6 ml abs. DEE bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.72 ml (1.8 mmol, 0.98 eq.) einer 2.5M Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan versetzt und für 1 h bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt.

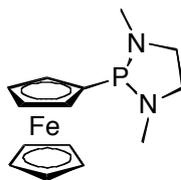
$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{FeLi}$ (191.96 g/mol).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der monosubst. Ferrocene (AAV 12)
2-Ferrocenyl-1,3-dimethyl[1,3,2]diazaphospholidin-Boran (170BH₃)



Aus 1.60 g (8.6 mmol) Ferrocen, 122 mg (1.1 mmol, 0.13 eq.) $\text{KO}t\text{Bu}$ in 80 ml abs. THF und 11.5 ml (17 mmol, 2.0 eq.) einer 1.5M Lösung von $t\text{BuLi}$ in Pentan wurde nach AAV 11 Ferrocenyllithium **166** hergestellt, in 30 ml abs. Pentan aufgeschlämmt und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 7.1 mmol (0.82 eq.^s) Chlordiazaphospholidin **160** (mit LiCl verunreinigt) zu **170** umgesetzt. Nach langsamem Erwärmen auf RT ü.N wurde die überstehende Lösung unter Argon über eine 4er Glasfilterfritte filtriert und im HV eingeeengt. Der Rückstand wurde noch zwei Mal mit abs. Pentan gewaschen und im HV bei RT das LM abdestilliert. Man erhielt 1.33 g orangen Feststoff, bestehend aus 1.19 g (56 % Ausbeute) **170** und 0.14 g Ferrocen.

^s) in der Annahme, dass das Diamin mit PCl_3 zu 100% zum Chlordiazaphospholidin umgesetzt wurde.



170

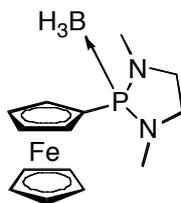
$C_{14}H_{19}FeN_2P$ (302.13 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): 4.20 (s, 5H, FcC-H); 4.17-4.14 (m, 2H, FcC-H); 4.14-4.12 (m, 2H, FcC-H); 2.92-2.84 (m, 2H, CH_2 -N); 2.77-2.70 (m, 2H, CH_2 -N); 2.57 (d, $^3J_{HP} = 14$ Hz, 6H, CH_3 -N).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): 71.3 (d, $^2J_{CP} = 13$ Hz, 2C, FcC-H(2/5)); 70.6 (d, $^3J_{CP} = 2.9$ Hz, 2C, FcC-H(3/4)); 68.8 (d, $^1J_{CP} = 119$ Hz, 1C, FcC-P); 68.7 (s, 5C, FcC-H); 54.6 (d, $^2J_{CP} = 9.2$ Hz, 2C, CH_2 -N); 37.2 (d, $^2J_{CP} = 22$ Hz, 2C, CH_3 -N).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 101.4 (s).

7.1 mmol **170** wurden in 40 ml abs. Toluol bei 0 °C mit 0.85 ml (8.5 mmol, 1.2 eq.) einer 10.0M BMS-Lsg. versetzt, mehrere Stunden bei RT gerührt und anschliessend im HV eingengt. Säulenchromatographische Reinigung an Alox N ($\varnothing = 4$ cm, L = 10 cm, Hexan/DCM (2:1) → DCM) ergaben 977 mg (44 % bzgl. Diamin) **170BH₃**.


 170BH₃

$C_{14}H_{22}BFen_2P$ (315.97 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): 4.21 (s, 5H, FcC-H); 4.22-4.18 (m, 2H, FcC-H); 4.10-4.07 (m, 2H, FcC-H); 2.57-2.48 (m, 4H, CH_2 -N); 2.42 (d, $^3J_{HP} = 12$ Hz, 6H, CH_3 -N); 1.59 (qd, $^1J_{HB} = 96$ Hz, $^2J_{HP} = 11$ Hz, 3H, BH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): 71.5 (d, $^2J_{CP} = 4.2$ Hz, 2C, FcC-H(2/5)); 71.4 (s, 2C, FcC-H(3/4)); 70.0 (s, 5C, FcC-H); 50.9 (d, $^2J_{CP} = 1.9$ Hz, 2C, CH_2 -N); 34.0 (d, $^2J_{CP} = 7.3$ Hz, 2C, CH_3 -N); FcC-P nicht sichtbar.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 104.8 (q, $^1J_{PB} = 76$ Hz).

IR (NaCl, ν/cm^{-1}): 2922m, 2870m, 2852s, 2806w, 1470m, 1446w, 1412w, 1385w, 1368w, 1336w, 1252w, 1228w, 1192m, 1167s, 1147m, 1064m, 1051w, 1022s, 1002m, 931m, 894w, 824w, 813w, 752s, 728m, 665w, 638w, 593w, 486m, 465s.

MS (FAB, NBA): 317 (14), 316 ($[M]^+$, 47), 315 (16), 303 (18), 302 ($[M-BH_3]^+$, 71), 217 (46), 216 (12), 117 (100).

(FAB, NBA + KCl): 355 ($[M+K]^+$, 3).

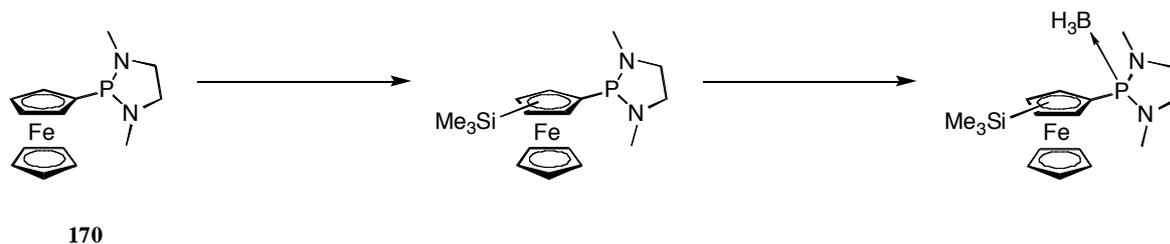
DC: $R_f = 0.16$ (Hexan/DCM (2:1), UV_{254} , Kieselgel).

Smp.: 108-109 °C.

EA ber.: C 53.22, H 7.02, N 8.87;

gef.: C 53.22, H 6.98, N 8.65.

Allgemeine Lithiierungsvorschriften (AAV 13 bis 17) am Beispiel der Lithiierungsversuche mit **170**



Allgemeine Arbeits-Vorschrift 13 (ohne Zusatz)

60 mg (0.2 mmol) **170** wurden in 2.0 ml abs. LM bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt und $n\text{BuLi}$ -Lsg. langsam via Glasrand zugetropft. Nach 10 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ liess man das Reaktionsgemisch bei einer bestimmten Temperatur (T) für eine gewisse Zeit (t) rühren. Anschliessend wurden zwischen 1.6 und 3.6 eq. TMSCl zugegeben, die Reaktionslösung ü.N. auf RT erwärmt und im HV eingengt, NMR-Spektren aufgenommen und anschliessend in 2.0 ml abs. Toluol bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 2.0 eq. BMS -Lsg. versetzt und 2 h bei RT gerührt. Das LM wurde erneut im HV entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und über Celite filtriert und im RV eingengt. Die Trennung des Gemisches an einer semi-präparativen *Merck* PSC-Fertigplatte (Hexan/EE (2:1)) oder chromatographische Reinigung an Kieselgel ($\text{Ø} = 3\text{ cm}$, $L = 20\text{ cm}$, Hexan/EE (5:1)) ergab die folgenden Produkte in verschiedenen Verhältnissen (s. **Tabelle 8.1**).

Allgemeine Arbeits-Vorschrift 14 (mit TMEDA)

60 mg (0.2 mmol) **170** wurden in 2.0 ml abs. DEE mit $30\text{ }\mu\text{l}$ (0.2 mmol, 0.96 eq.) abs. TMEDA bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt und $80\text{ }\mu\text{l}$ (0.2 mmol, 0.96 eq.) einer 2.5M Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan langsam zugetropft. Anschliessend gleiches Vorgehen wie unter AAV 13 (ohne Zusatz).

Allgemeine Arbeits-Vorschrift 15 (mit (-)-Sparteïn)

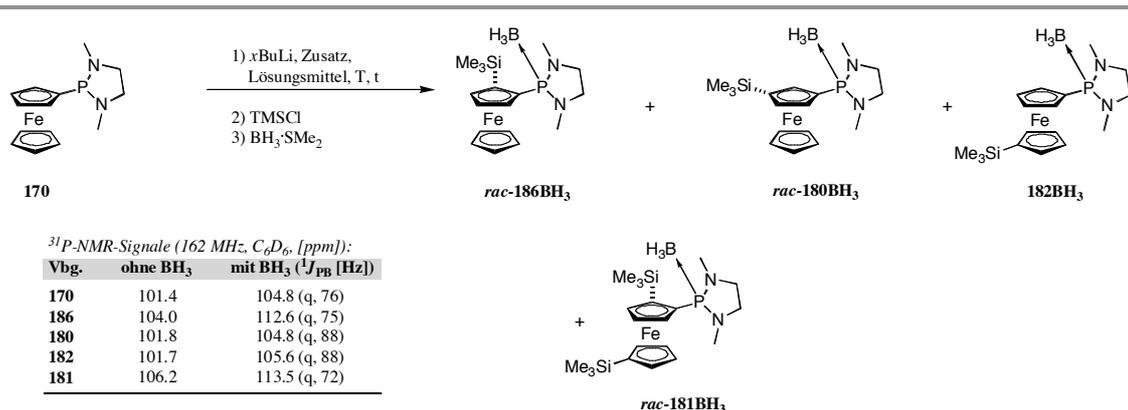
$48\text{ }\mu\text{l}$ (0.2 mmol, 1.04 eq.) abs. (-)-Sparteïn wurden in 2.0 ml abs. DEE bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt und $160\text{ }\mu\text{l}$ (0.2 mmol, 1.04 eq.) einer 1.3M Lösung von $s\text{BuLi}$ in Cyclohexan/Hexan (92:8) zugetropft. Nach 15 min gab man langsam eine vorgekühlte Lösung von 60 mg (0.2 mmol) **170** in 2.0 ml abs. DEE zu. Anschliessend gleiches Vorgehen wie unter AAV 13 (ohne Zusatz).

Allgemeine Arbeits-Vorschrift 16 (mit LiCl)

61 mg (0.2 mmol) **170** wurden in 2.0 ml abs. DEE mit 4.5 mg (0.1 mmol, 0.5 eq.) LiCl bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt und $130\text{ }\mu\text{l}$ (0.2 mmol, 0.98 eq.) einer 1.5M Lösung von $t\text{BuLi}$ in Pentan langsam zugetropft. Anschliessend gleiches Vorgehen wie unter AAV 13 (ohne Zusatz).

Allgemeine Arbeits-Vorschrift 17 (mit KOtBu)

60 mg (0.2 mmol) **170** wurden in 2.0 ml abs. THF mit 2.8 mg (0.03 mmol, 0.13 eq.) KOtBu bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt und 0.27 ml (0.4 mmol, 2.0 eq.) einer 1.5M Lösung von $t\text{BuLi}$ in Pentan langsam zugetropft. Anschliessend gleiches Vorgehen wie unter AAV 13 (ohne Zusatz).

Tabelle 8.1: Lithierungen von **170** und anschließender Reaktion mit TMSCl^{Ω}


Etg.	LM	$x\text{BuLi}$ (eq.)	T [°C]	t [min]	<i>rac</i> - 186BH ₃	<i>rac</i> - 180BH ₃	182BH ₃	<i>rac</i> - 181BH ₃	170BH ₃
1	P	<i>s</i> (0.96)	0	180	Ringöffnung / α -Deprotonierung				63%
2*	DEE	<i>n</i> (0.96)	0	180	Ringöffnung / α -Deprotonierung				-
3	DEE	<i>s</i> (0.96)	0	180	Ringöffnung / α -Deprotonierung				67%
4	DEE	<i>s</i> (1.04)	- 78	90	-	-	-	-	100%
5	DEE	<i>t</i> (0.96)	- 25	180	64%	-	-	6%	30%
6*	DEE	<i>t</i> (0.98)	- 25	180	58%	-	-	5%	30% [#]
7	DEE	<i>t</i> (1.5)	- 25	180	55%	-	-	9%	21% [#]
8	DEE	<i>t</i> (2.0)	- 25	180	53%	-	-	9%	9% [#]
9+	DEE	<i>t</i> (2.5)	- 25	255	34% (5% [±])	-	-	12% (4% [±])	5% [#]
10*	THF	<i>t</i> (2.0 ^o)	- 78	60	-	16%	12%	39%	33%

^Ω) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren.

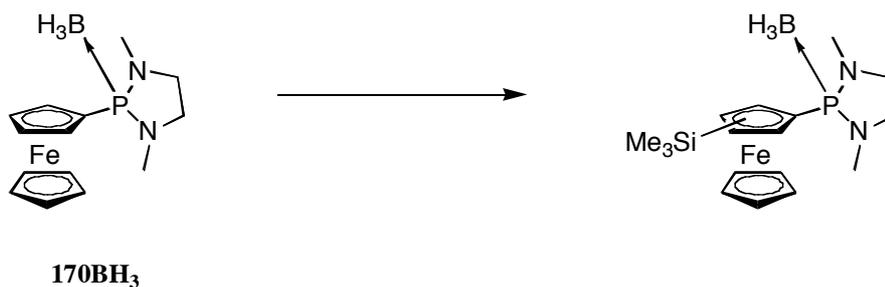
^{*}) Eintrag 2: 0.96 eq. TMEDA eingesetzt; Eintrag 6: 0.5 eq. LiCl eingesetzt; Eintrag 10: 0.13 eq. KOtBu eingesetzt.

[#]) Restliche Prozente sind neue, unbekannte Verbindungen.

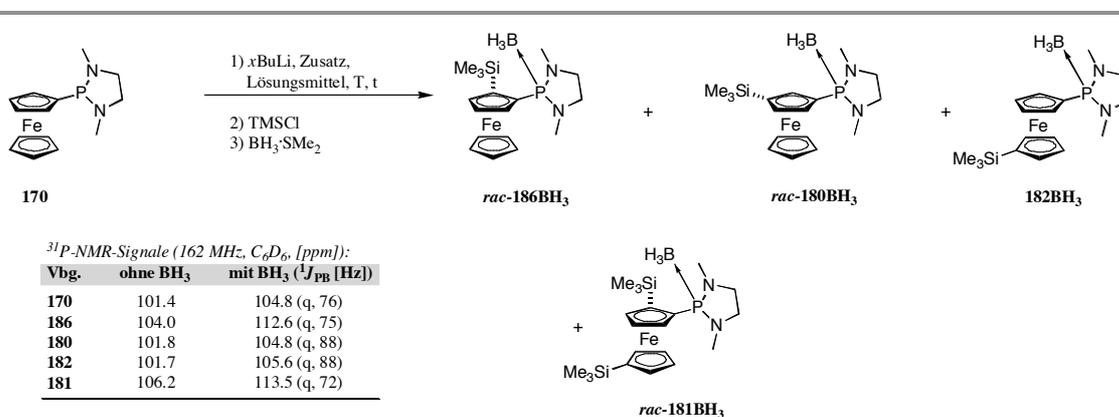
^{+) Ansatz wurde mit 3 mmol **170** durchgeführt.}

[±]) Isoliertes Produkt, nebst Mischfraktionen.

^o) Mit zusätzlichem KOtBu wird häufig mehr als ein Äquivalent RLi eingesetzt, weil ein Teil davon vom Lösungsmittel konsumiert wird⁷.

Lithiierungsversuche mit **170BH₃**


In Analogie zu AAV 13 (ohne Zusatz), AAV 15 (Sparteïn) und AAV 17 (KOTBu) wurden 63 mg (0.2 mmol) **170BH₃** entsprechend umgesetzt. Anschliessende Trennung des Gemisches an einer Merck PSC-Fertigplatte mit Hexan/EE (2:1) als Laufmittel ergab die folgenden Produkte in unterschiedlichen Verhältnissen (s. **Tabelle 8.2**).

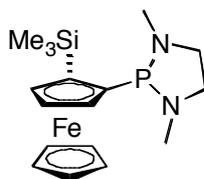
Tabelle 8.2: Lithierungen von **170BH₃** und anschliessender Silylierung mit TMSCl^Ω


Etg.	LM	<i>x</i> BuLi (eq.)	T [°C]	t [min]	<i>rac</i> -186BH ₃	<i>rac</i> -180BH ₃	182BH ₃	<i>rac</i> -181BH ₃	170BH ₃
1	DEE	<i>s</i> (1.04)	- 78	90	-	-	-	-	100%
2	DEE	<i>t</i> (0.96)	- 25	180	2%	3%	<1%	12%	82%
3*	THF	<i>t</i> (2.0)	- 78	60	<i>f</i>	69%	26%	<i>f</i>	-

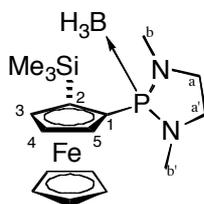
^Ω) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren.

^{*}) 0.13 eq. KOTBu eingesetzt.

^f) *rac*-186BH₃ und *rac*-181BH₃ ergaben zusammen 5% (Verhältnis ca. 3:1).

***rac*-1,3-Dimethyl-2-(2-(trimethylsilyl)ferrocenyl)[1,3,2]diazaphospholidin-Boran (*rac*-186BH₃)**

***rac*-186**

 C₁₇H₂₇FeN₂PSi (374.31 g/mol).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 104.0 (s).

***rac*-186BH₃**

 C₁₇H₃₀BFeN₂PSi (388.15 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 4.79 (td = ddd, ³J = ³J_{HP} = 2.4 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, FcC-H(5)); 4.27 (td, ³J = 2.4 Hz, ⁴J_{HP} = 1.2 Hz, 1H, FcC-H(4)); 4.20 (s, 5H, FcC-H); 4.19–4.16 (m, 1H, FcC-H(3)); 2.75–2.67 (m, 1H, CH₂-N(a/a')); 2.64–2.45 (m, 2H, CH₂-N(a'/a)); 2.54 (d, ³J_{HP} = 12 Hz, 3H, CH₃-N(b/b')); 2.53–2.45 (m, 1H, CH₂-N(a/a')); 2.32 (d, ³J_{HP} = 11 Hz, 3H, CH₃-N(b'/b)); 1.54 (q, ¹J_{HB} = 92 Hz, 3H, BH₃); 0.33 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

NOE: 4.79 ↔ 1.54;

0.33 ↔ 4.20, 4.19–4.16, 2.64–2.45, 2.54, 2.53–2.45, 2.32 ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): 79.7 (d, ³J_{CP} = 7.8 Hz, 1C, FcC-H(3)); 78.7 (d, ²J_{CP} = 20 Hz, 1C, FcC-H(5)); 78.5 (d, ¹J_{CP} = 47 Hz, 1C, FcC-P(1)); 73.3 (d, ³J_{CP} = 8.8 Hz, 1C, FcC-H(4)); 72.7 (d, ²J_{CP} = 8.0 Hz, 1C, FcC-Si(2)); 70.0 (s, 5C, FcC-H); 51.6 / 50.3 (s, 2C, CH₂-N(a und a')); 35.6 (d, ²J_{CP} = 7.9 Hz, 1C, CH₃-N(b/b')); 33.4 (d, ²J_{CP} = 6.8 Hz, 1C, CH₃-N(b'/b)); 1.5 (s, 3C, Si(CH₃)₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 112.6 (q, ¹J_{PB} = 75 Hz).

 IR (NaCl, v/cm⁻¹): 2928w, 2873m, 2856s, 2806w, 1470m, 1446w, 1385w, 1368w, 1335w, 1228w, 1190m, 1168s, 1147m, 1067m, 1024s, 1002m, 931m, 894w, 824w, 755s, 728m, 665w, 593w, 488m, 470s.

 MS (EI, 70 eV, ca. 250 °C): 388 ([M]⁺, 9), 375 (26), 374 ([M-BH₃]⁺, >96), 288 (17), 117 (100).

(AAM): ber.: 388.13583, gef.: 388.13674.

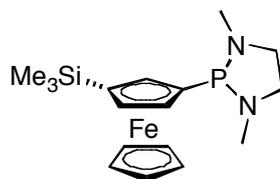
 DC: R_f = 0.74 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

Smp.: 72–73 °C.

EA ber.: C 52.60, H 7.79, N 7.22;

gef.: C 52.90, H 7.79, N 6.92.

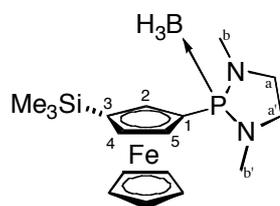
***rac*-1,3-Dimethyl-2-(3-(trimethylsilyl)ferrocenyl)[1,3,2]diazaphospholidin-Boran (*rac*-180BH₃)**



***rac*-180**

C₁₇H₂₇FeN₂PSi (374.31 g/mol).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 101.8 (s).



***rac*-180BH₃**

C₁₇H₃₀BFeN₂PSi (388.15 g/mol).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): 4.40-4.38 (m, 1H, FcC-H(5)); 4.35-4.33 (m, 1H, FcC-H(2)); 4.27 (s, 5H, FcC-H); 4.14-4.12 (m, 1H, FcC-H(4)); 2.59-2.49 (m, 4H, CH₂-N(a und a')); 2.44 (d, ³J_{HP} = 12 Hz, 3H, CH₃-N(b/b')); 2.43 (d, ³J_{HP} = 12 Hz, 3H, CH₃-N(b'/b)); 1.72 (q, ¹J_{HB} = 88 Hz, 3H, BH₃); 0.20 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

NOE: 4.35-4.33 ↔ 2.59-2.49;

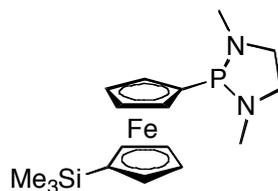
0.20 ↔ 4.35-4.33, 4.27, 4.14-4.12 ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆): 75.8 (d, ³J_{CP} = 7.4 Hz, 1C, FcC-H(4)); 75.6 (d, ²J_{CP} = 9.8 Hz, 1C, FcC-H(2)); 73.8 (d, ²J_{CP} = 11 Hz, 1C, FcC-H(5)); 71.2 (d, ¹J_{CP} = 58 Hz, 1C, FcC-P(1)); 69.9 (s, 5C, FcC-H); 50.8 (d, ²J_{CP} = 2.2 Hz, 1C, CH₂-N(a/a')); 50.7 (d, ²J_{CP} = 2.2 Hz, 1C, CH₂-N(a'/a)); 33.9 (d, ²J_{CP} = 7.4 Hz, 1C, CH₃-N(b/b')); 33.8 (d, ²J_{CP} = 7.2 Hz, 1C, CH₃-N(b'/b)); -0.5 (s, 3C, Si(CH₃)₃); FcC-Si(3) nicht sichtbar.

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, C₆D₆): 104.8 (q, ¹J_{PB} = 88 Hz).

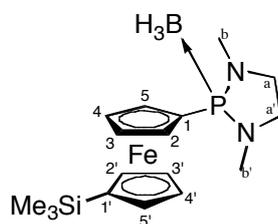
DC: R_f = 0.51 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

Semipräp-HPLC (OD, Hexan:iPrOH (99.5:0.5), 20 °C, 6.0 ml/min): t_R (Enantiomer A) = 39 min, t_R (Enantiomer B) = 66 min.

1,3-Dimethyl-2-(1'-(trimethylsilyl)ferrocenyl)[1,3,2]diazaphospholidin-Boran (182BH₃)

182

C₁₇H₂₇FeN₂PSi (374.31 g/mol).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 101.7 (s).


182BH₃

C₁₇H₃₀BFeN₂PSi (388.15 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 4.57 (t, ³J = ⁴J = 1.8 Hz, 2H, FcC-H(3' und 4')); 4.24 (td, ³J_{HP} = ³J = 1.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2H, FcC-H(2 und 5)); 4.17 (t, ³J = ⁴J = 1.8 Hz, 2H, FcC-H(2' und 5')); 4.17-4.14 (m, 2H, FcC-H(3 und 4)); 2.51 (d, ³J_{HP} = 8.0 Hz, 4H, CH₂-N((a und a'))); 2.43 (d, ³J_{HP} = 12 Hz, 6H, CH₃-N(b und b')); 1.58 (q, ¹J_{HB} = 96 Hz, 3H, BH₃); 0.25 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆): 74.2 (s, 2C, FcC-H(2' und 5')); 73.1 (s, 2C, FcC-H(3' und 4')); 71.4 (d, ³J_{CP} = 6.8 Hz, 2C, FcC-H(3 und 4)); 71.1 (d, ²J_{CP} = 10 Hz, 2C, FcC-H(2 und 5)); 50.7 (d, ²J_{CP} = 2.3 Hz, 1C, CH₂-N(a und a')); 33.9 (d, ²J_{CP} = 7.2 Hz, 2C, CH₃-N(b und b')); -0.4 (s, 3C, Si(CH₃)₃); FcC-Si(1') und FcC-P(1) nicht sichtbar.

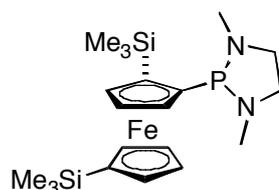
³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, C₆D₆): 109 (q, ¹J_{PB} = 74 Hz).

(162 MHz, C₆D₆): 105.6 (q, ¹J_{PB} = 88 Hz).

DC: R_f = 0.51 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

Semipräp-HPLC (OD, Hexan:*i*PrOH (99.5:0.5), 20 °C, 6.0 ml/min): t_R = 60 min.

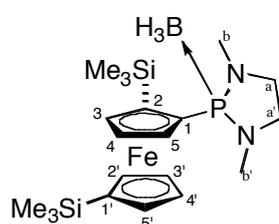
***rac*-2-(1',2-Bis(trimethylsilyl)ferrocenyl)-1,3-dimethyl[1,3,2]diazaphospholidin-Boran (*rac*-181BH₃)**



***rac*-181**

C₂₀H₃₅FeN₂PSi₂ (446.50 g/mol).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 106.2 (s).



***rac*-181BH₃**

C₂₀H₃₈BFeN₂PSi₂ (460.33 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 4.83 (td, ³J = ⁴J = 2.4 Hz, ³J_{HP} = 1.3 Hz, 1H, FcC-H(5)); 4.76 (td, ³J = 2.3 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, FcC-H(3')); 4.49 (td, ³J = 2.3 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, FcC-H(4')); 4.43 (ddd, ³J = ³J = 2.4 Hz, ⁴J_{HP} = 1.2 Hz, 1H, FcC-H(4)); 4.33 (dt, ³J = 2.4 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, FcC-H(2')); 4.29-4.27 (m, 1H, FcC-H(3)); 4.01 (dt, ³J = 2.4 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, FcC-H(5')); 2.80-2.69 (m, 1H, CH₂-N(a/a')); 2.67-2.58 (m, 1H, CH₂-N(a/a')); 2.58-2.44 (m, 2H, CH₂-N(a'/a)); 2.54 (d, ³J_{HP} = 12 Hz, 3H, CH₃-N(b/b')); 2.36 (d, ³J_{HP} = 11 Hz, 3H, CH₃-N(b'/b)); 1.55 (q, ¹J_{HB} = 95 Hz, 3H, BH₃); 0.37 (s, 9H, Si(CH₃)₃(2)); 0.24 (s, 9H, Si(CH₃)₃(1')).

NOE: 4.83 ↔ 2.80-2.69, 2.67-2.58, 1.55, 0.24;

2.54 und 2.36 ↔ 4.76, 4.33;

0.37 ↔ 4.76, 4.49, 4.29-4.27, 4.01;

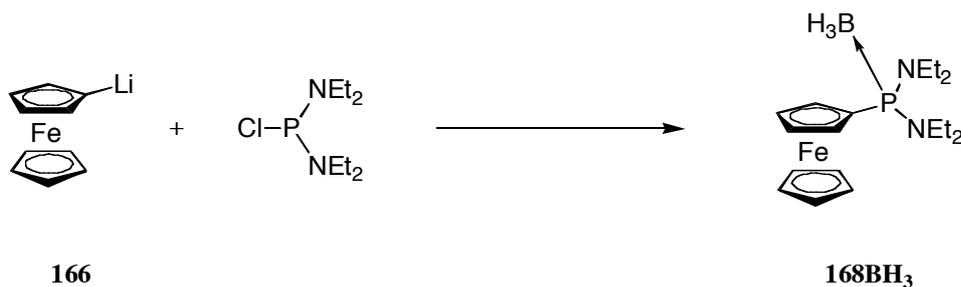
0.24 ↔ 4.83, 4.43, 4.33, 4.29-4.27, 4.01 ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆): 80.2 (d, ³J_{CP} = 8.0 Hz, 1C, FcC-H(4)); 79.1 (d, ²J_{CP} = 20 Hz, 1C, FcC-H(2)); 75.5 (s, 1C, FcC-H(2'/5')); 74.1 / 74.0 (s, 2C, FcC-H(2'/3'/4'/5')); 73.9 (d, ³J_{CP} = 8.6 Hz, 1C, FcC-H(3)); 73.2 (s, 1C, FcC-H(3'/4')); 73.0 (d, ²J_{CP} = 9.1 Hz, 1C, FcC-Si(2)); 70.9 (d, ¹J_{CP} = 15 Hz, 1C, FcC-P(1)); 51.8 (s, 1C, CH₂-N(a/a')); 50.6 (s, 1C, CH₂-N(a'/a)); 35.9 (d, ²J_{CP} = 7.8 Hz, 1C, CH₃-N(b/b')); 33.8 (d, ²J_{CP} = 7.2 Hz, 1C, CH₃-N(b'/b)); 1.7 (s, 3C, Si(CH₃)₃(2)); 0.1 (s, 3C, Si(CH₃)₃(1')); FcC-Si(1') nicht sichtbar.

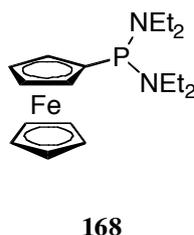
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 113.5 (q, ¹J_{PB} = 72 Hz).

DC: R_f = 0.78 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

Smp.: 85-87 °C.

***N*-((Diethylamino)(ferrocenyl)phosphino)-*N*-ethylethanamin-Boran (168BH₃)**


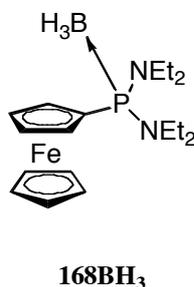
Verbindung **168** wurde nach AVV 11 ausgehend von 4.01 g (21.5 mmol) Ferrocen in 200 ml abs. THF, 305 mg (2.7 mmol, 0.13 eq.) KO t Bu und 29.0 ml (43 mmol, 2.0 eq.) einer 1.5M Lösung von t BuLi in Hexan monolithiiert. Anschliessend tropfte man eine Lösung von 4.04 g (19.3 mmol, 0.90 eq.) Bis(diethylamino)chlorphosphin in 30 ml abs. DEE zu und liess das Reaktionsgemisch ü.N. auf RT erwärmen. Die überstehende dunkelorange-farbene Lösung wurde abdekantiert, im HV eingengt, in 50 ml abs. Toluol gelöst und bei 0 °C mit 2.32 ml (23.2 mmol, 1.2 eq. bzgl. ClP(NEt₂)₂) einer 10.0M BMS-Lsg. versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei RT gerührt und anschliessend das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Nach Rekrystallisation aus Pentan wurden 6.87 g (95 %) **168BH₃** als oranger Feststoff erhalten.



C₁₈H₂₀FeN₂P (360.26 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 4.31 (td, ³J = ⁴J = 1.8 Hz, ³J_{HP} = 0.8 Hz, 2H, FcC-H(2/5)); 4.20 (s, 5H, FcC-H); 4.16 (t, ³J = 1.8 Hz, 2H, FcC-H(3/4)); 3.13-2.96 (m, 8H, CH₂-N); 1.03 (t, ³J = 6.9 Hz, 12H, CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 88.5 (s).



C₁₈H₃₂BFeN₂P (374.09 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 4.39 (td, ³J = J_{HP} = 1.8 Hz, 2H, FcC-H); 4.27 (s, 5H, FcC-H); 4.08 (td, ³J = 1.8 Hz, J_{HP} = 1.3 Hz, 2H, FcC-H); 3.06 (sextd, ¹J = 14 Hz, ²J_{HP} = 9.6 Hz, ³J = 7.1 Hz, 4H, CH₂-N); 2.93 (sextd, ¹J = 14 Hz, ²J_{HP} = 10 Hz, ³J = 7.1 Hz, 4H, CH₂-N); 1.63 (q, ¹J_{HB} = 93 Hz, 3H, BH₃); 0.94 (t, ³J = 7.1 Hz, 12H, CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): 76.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86$ Hz, 1C, FcC-P(1)); 72.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11$ Hz, 2C, FcC-H(2/5)); 70.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz, 2C, FcC-H(3/4)); 70.3 (s, 5C, FcC-H); 40.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.6$ Hz, 4C, $\text{CH}_2\text{-N}$); 14.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, 4C, CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 90.2 (q, $^1J_{\text{PB}} = 83$ Hz);
(162 MHz, CDCl_3): 88.5 (q, $^1J_{\text{PB}} = 88$ Hz).

IR (NaCl, v/cm^{-1}): 3097w, 2965s, 2929m, 2867m, 2377m, 2349m, 2260s, 1461s, 1408w, 1379m, 1350w, 1305w, 1291w, 1193m, 1170s, 1140w, 1105s, 1069m, 1037m, 1019s, 940m, 918m, 822s, 798m, 748w, 692m, 636m, 605m.

MS (FAB, NBA): 374 ($[\text{M}]^+$, 32), 360 (34), 289 (16), 288 (100), 217 (34), 104 (22).

(FAB, NBA + KCl): 413 ($[\text{M}+\text{K}]^+$, 3).

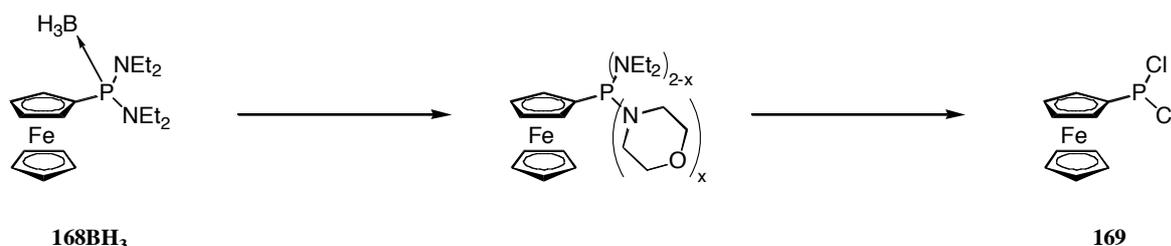
DC: $R_f = 0.19$ (Hexan/DCM (2:1), UV_{254} , Kieselgel).

Smp.: 71-72 °C.

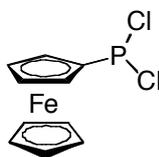
EA ber.: C 57.79, H 8.62, N 7.49;

gef.: C 57.80, H 8.38, N 7.26.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Dichlorferrocenylphosphin (**169**) (AAV 18)



374 mg (1.0 mmol) **168BH₃** wurden zusammen mit 9.0 ml (100 mmol, 100 eq.) abs. Morpholin nach Entgasen ü.N. auf 100 °C erhitzt, anschliessend im HV eingengt, in abs. Ether aufgenommen und unter Eiskühlung mit 5.0 ml einer 2.0M HCl-Lsg. in DEE (10 mmol, 10 eq.) versetzt. Nach 2 h bei RT filtrierte man unter Argon, wusch den Rückstand mit abs. Pentan nach und engte das Filtrat im HV ein. Man erhielt 271 mg (95%) **169** als dunkelorangees Oel{Nifant'ev, 1992 #55}.



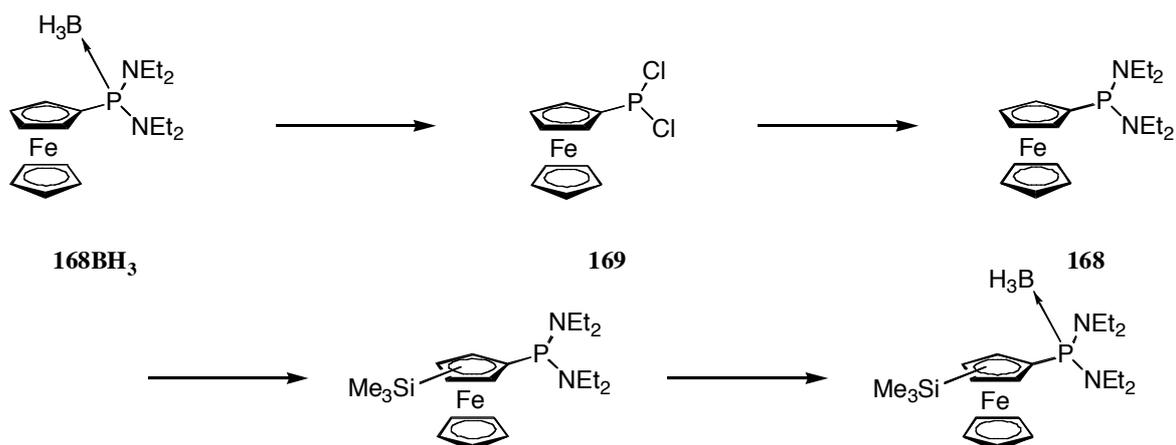
169

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{FeP}$ (286.9 g/mol).

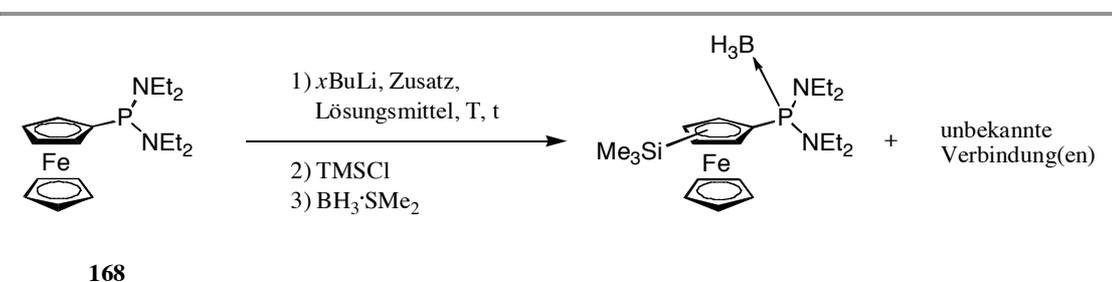
^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): 4.32 (br s, 2H, FcC-H); 4.13 (br s, 2H, FcC-H); 3.96 (s, 5H, FcC-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): 79.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 52$ Hz, 1C, FcC-P); 73.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, 2C, FcC-H(3 und 4)); 71.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 23$ Hz, 2C, FcC-H(2 und 5)); 70.2 (s, 5C, FcC-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 162.2 (s).
(202 MHz, C_6D_6): 166.4 (s).

Lithierungsversuche mit **168**


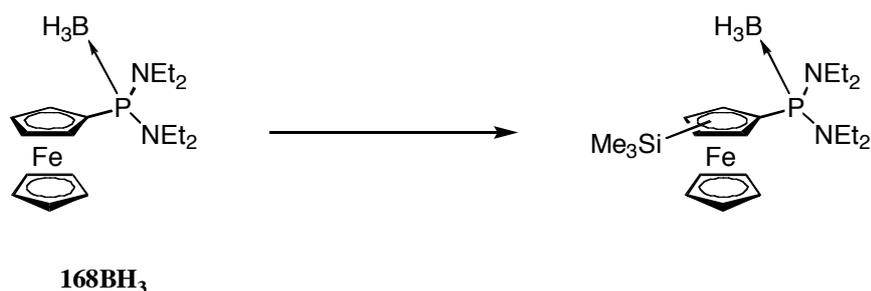
In Analogie zu AAV 18 wurden 236 mg (0.6 mmol) **168BH₃** mit 3.0 ml abs. Morpholin und 6.3 ml (6.3 mmol, 10 eq.) einer 1.0M HCl-Lsg. in DEE zu Dichlorferrocenylphosphin **169** umgesetzt, und anschliessend mit 0.40 ml (2.9 mmol, 4.8 eq.) TEA in 2.0 ml abs. DEE sowie 0.14 ml (1.3 mmol, 2.2 eq.) abs. Et₂NH zu **168** umgesetzt. Nach Abdestillieren des LM wurde die Probe in abs. Pentan aufgenommen, unter Schutzgas filtriert und im HV eingengt. Man stellte daraus drei Aliquote in abs. DEE her, kühlte jedes davon auf -78 °C und tropfte analog AAV 13 (ohne Zusatz) und AAV 15 (Spartein) *x*BuLi zu. Nach Umsetzen mit TMSCl und Schützen mit 1.2 eq. BMS-Lsg. wurden die Reaktionslösungen im HV eingengt. Folgende Produktzusammensetzungen konnten NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (s. **Tab. 8.3**).

Tabelle 8.3: Lithierungen von **168** und anschliessender Reaktion mit TMSCl^Ω


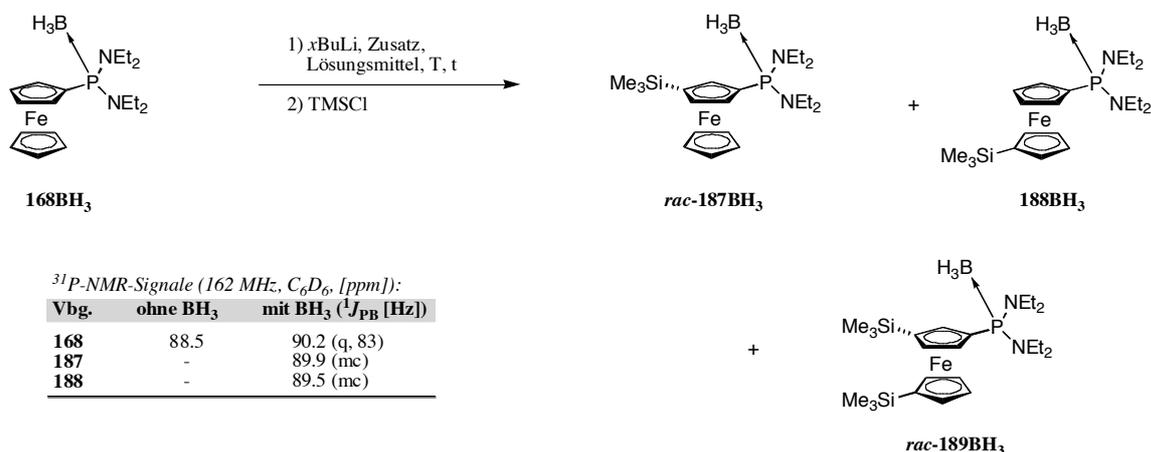
Etg.	LM	<i>x</i> BuLi (eq.)	T [°C]	t [min]	Bemerkungen
1*	DEE	<i>n</i> (1.0)	- 78	60	hauptsächlich Edukt; neue, unbekannte Verbindung mit ³¹ P-Signal bei 115.1 ppm
2*	DEE	<i>s</i> (1.0)	- 78	60	hauptsächlich Edukt; neue, unbekannte Vbd. mit ³¹ P-Signalen bei 116.3 und 115.1 ppm
3	DEE	<i>t</i> (1.0)	- 25	180	hauptsächlich Edukt

^Ω Quantifizierung anhand der Intensitäten in ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren.

^{*)} 1.0 eq. (-)Spartein zugesetzt.

Lithierungsversuche mit **168BH₃**


Nach AAV 13 (ohne Zusatz) und AAV 17 (KOtBu) wurden 75 mg (0.20 mmol) **168BH₃** in 2.0 ml abs. LM bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *x*BuLi versetzt und für eine bestimmte Zeit (t) bei einer bestimmten Temperatur (T) gerührt. Anschliessende Trennung des Gemisches an einer Merck PSC-Fertigplatte (Hexan/DCM (1:1)) ergab die folgenden Produkte in unterschiedlichen Verhältnissen (s. **Tabelle 8.4**).

Tabelle 8.4: Lithierungen von **168BH₃** anschliessender Silylierung mit TMSCl^Ω


Etg.	LM	<i>x</i> BuLi (eq.)	T [°C]	t [min]	<i>rac</i> -187BH ₃	188BH ₃	<i>rac</i> -189BH ₃	168BH ₃
1	DEE	<i>s</i> (0.96)	0	120	§	-	-	§
2	DEE	<i>t</i> (0.96)	- 25	180	< 20% neue, unbekannte Verbindungen [‡]			
3	THF	<i>s</i> (0.96)	- 25	120	24%	-	4%	72%
4*	THF	<i>t</i> (1.0)	- 78	60	53%	17%	15%	15%
5*	THF	<i>t</i> (1.5)	- 78	60	42% (19% [‡])	9%	49% (28% [‡])	-

^Ω) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren.

^{*)} Einträge 4 und 5: 1.0 eq. KOtBu eingesetzt.

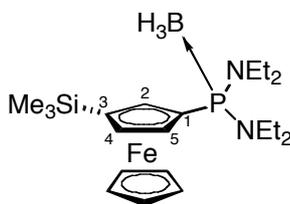
[‡]) Hauptsächlich wurden Edukt (> 50%), wenig *rac*-187BH₃ sowie neue, unbekannte Verbindungen erhalten. Vermutlich handelt es sich dabei mit einem ³¹P-Signal bei 92.5 ppm (mc, in *d*₆-Benzol) um

das 1,2-substituierte Produkt, sowie um Produkte, welche beim Angriff auf eine der CH₂-Gruppen (α zu den Stickstoffatomen) entstanden sind.

⁹⁾ Bei diesen Verbindungen handelt es sich in Analogie zu ⁸ wahrscheinlich um die genannten Produkte.

⁹⁾ Isoliertes Produkt.

***rac*-N-((Diethylamino)(3-(trimethylsilyl)ferrocenyl)phosphino)-N-ethylethanamin-Boran (*rac*-187BH₃)**



***rac*-187BH₃**

C₂₁H₄₀BFeN₂PSi (446.27 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 4.60-4.57 (m, 1H, FcC-H(5)); 4.45-4.43 (m, 1H, FcC-H(2)); 4.31 (s, 5H, FcC-H); 4.14-4.11 (m, 1H, FcC-H(4)); 3.17-3.00 / 2.99-2.84 (m, 8H, CH₂-N); 2.20-1.00 (m, 3H, BH₃); 0.97-0.89 (m, 12H, CH₃); 0.20 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

NOE: 3.17-3.00 / 2.99-2.84 ↔ 4.60-4.57, 4.45-4.43;

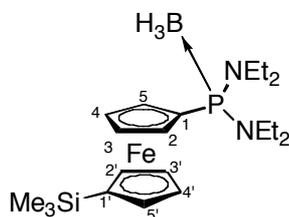
0.20 ↔ 4.45-4.43, 4.31, 4.14-4.11.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆): 79.5 (d, ¹J_{CP} = 84 Hz, 1C, FcC-P(1)); 76.8 (d, J_{CP} = 9.6 Hz, 1C, FcC-H); 75.4 (d, ³J_{CP} = 5.4 Hz, 1C, FcC-Si(3)); 75.1 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, 1C, FcC-H); 75.0 (d, J_{CP} = 6.5 Hz, 1C, FcC-H); 70.4 (s, 5C, FcC-H); 40.2-39.9 (2d, J nicht bestimmbar, 4C, CH₂-N); 14.1 (d, ³J_{CP} = 1.9 Hz, 2C, CH₃); 14.0 (d, ³J_{CP} = 2.3 Hz, 2C, CH₃); -0.2 (s, 3C, Si(CH₃)₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 89.9 (mc).

DC: R_f = 0.43 (Hexan/DCM (1:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

***N*-((Diethylamino)(1'-(trimethylsilyl)ferrocenyl)phosphino)-N-ethylethanamin-Boran (188BH₃)**



188BH₃

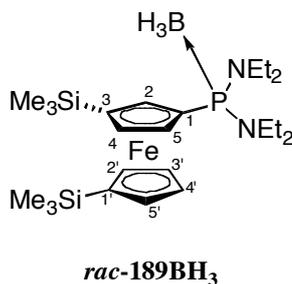
C₂₁H₄₀BFeN₂PSi (446.27 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): charakteristische Signale sind: 4.71-4.68 (m, 2H, FcC-H); 4.41-4.38 (m, 2H, FcC-H); 4.24-4.21 (m, 2H, FcC-H); 4.20-4.17 (m, 2H, FcC-H); 0.24 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 89.7 (mc).

DC: R_f = 0.38 (Hexan/DCM (1:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

***rac*-N-((3,1'-Bis(trimethylsilyl)ferrocenyl)(diethylamino)phosphino)-N-ethylethanamin-Boran (*rac*-189BH₃)**



C₂₄H₄₈BF₂FeN₂PSi₂ (518.45 g/mol).

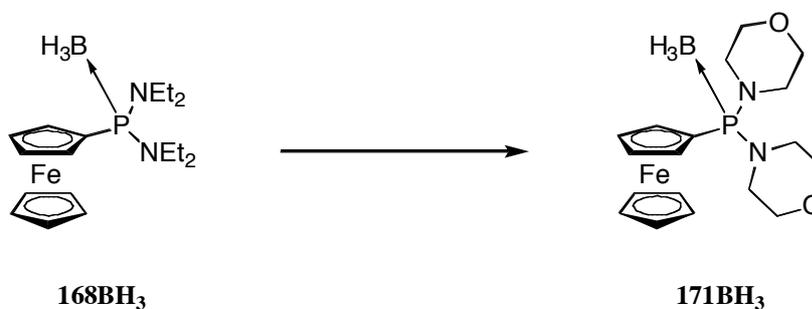
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 5.00-4.95 / 4.69-4.65 / 4.63-4.60 / 4.41-4.39 / 4.38-4.35 / 4.24-4.20 / 4.04-4.00 (m, 7H, FcC-H(2, 4, 5, 2' bis 5')); 3.18-2.85 (m, 8H, CH₂-N); 2.20-1.00 (m, 3H, BH₃); 0.95 (t, ³J = 7.1 Hz, 12H, CH₃); 0.28 / 0.23 (s, 18H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆): 79.6 (d, ¹J_{CP} = 86 Hz, 1C, FcC-P(1)); 76.4 / 74.9 / 73.8 / 72.5 (s, 4C, FcC-H(2' bis 5')); 76.3 (d, J_{CP} = 9.1 Hz, 1C, FcC-H(2/4/5)); 75.7 (d, ³J_{CP} = 5.4 Hz, 1C, FcC-Si(3)); 75.4 (d, J_{CP} = 8.4 Hz, 1C, FcC-H(2/4/5)); 75.2 (d, J_{CP} = 11 Hz, 1C, FcC-H(2/4/5)); 74.3 (s, 1C, FcC-Si(1')); 40.4 (d, ²J_{CP} = 4.6 Hz, 2C, CH₂-N); 40.2 (d, ²J_{CP} = 4.2 Hz, 2C, CH₂-N); 14.4 (d, ³J_{CP} = 1.9 Hz, 2C, CH₃); 14.2 (d, ³J_{CP} = 2.3 Hz, 2C, CH₃); 0.2 / 0.0 (s, 6C, Si(CH₃)₃(3 und 1')).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 89.5 (mc).

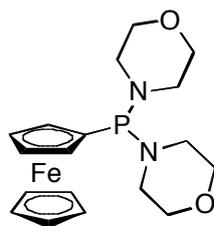
DC: R_f = 0.52 (Hexan/DCM (1:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

4-(Ferrocenyl(morpholin)phosphino)morpholin-Boran (171BH₃)



Aus 500 mg (1.3 mmol) **168**, 7.0 ml abs. Morpholin sowie 3.3 ml (6.6 mmol, 5.0 eq.) einer 2.0M HCl-Lsg. in DEE wurde nach AAV 18 Dichlorferrocenylphosphin **169** dargestellt. Der Rückstand wurde in 15 ml abs. DEE gelöst und man tropfte in Analogie zur Herstellung von **168** bei 0°C eine Lösung von 0.46 ml (3.2 mmol, 2.4 eq.) abs. TEA und 0.25 ml (2.8 mmol, 2.1 eq.) abs. Morpholin in 7.0 ml abs. DEE zu.

Schützen mit 0.19 ml (1.9 mmol, 1.4 eq.) einer 10.0M BMS-Lsg. und chromatographische Reinigung an Kieselgel (Ø = 3 cm, L = 10 cm, Hexan/EE (2:1)) ergab 406 mg (76%) **171BH₃** als helloranen Feststoff.

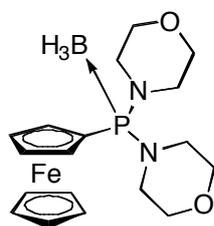


171

$C_{18}H_{25}FeN_2O_2P$ (388.22 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): 4.25-4.21 (m, 2H, FcC-H); 4.19-4.11 (m, 2H, FcC-H); 4.17 (s, 5H, FcC-H); 3.54-3.42 (m, 8H, CH_2); 3.01-2.91 (m, 4H, CH_2); 2.91-2.83 (m, 4H, CH_2).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 88.5 (s).


 171BH₃

$C_{18}H_{28}BFeN_2O_2P$ (402.06 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): 4.16-4.11 (m, 2H, FcC-H); 4.13 (s, 5H, FcC-H); 4.00-3.96 (m, 2H, FcC-H); 3.28 (t, $^3J = 4.5$ Hz, 8H, CH_2); 2.86-2.77 (m, 8H, CH_2); 1.90-0.90 (m, 3H, BH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): 73.6 (d, $^1J_{CP} = 85$ Hz, 1C, FcC-P(1)); 72.2 (d, $J_{CP} = 11$ Hz, 2C, FcC-H); 71.2 (d, $J_{CP} = 7.7$ Hz, 2C, FcC-H); 70.2 (s, 5C, FcC-H); 67.4 / 67.3 (s, 4C, CH_2 -O); 46.3 (s, 4C, CH_2 -N).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 90.2 (q, $^1J_{PB} = 77$ Hz).

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3195w, 3086w, 2960m, 2889w, 2847m, 1445w, 1414w, 1388w, 1367w, 1335w, 1292w, 1257m, 1170m, 1138m, 1109s, 1074s, 1031m, 964s, 950s, 914m, 819m, 743w, 712w, 644w, 491w, 457w, 432w.

MS (FAB, NBA): 403 (11), 402 ($[M]^+$, 35), 401 (11), 388 (31), 303 (19), 302 (100), 217 (29).

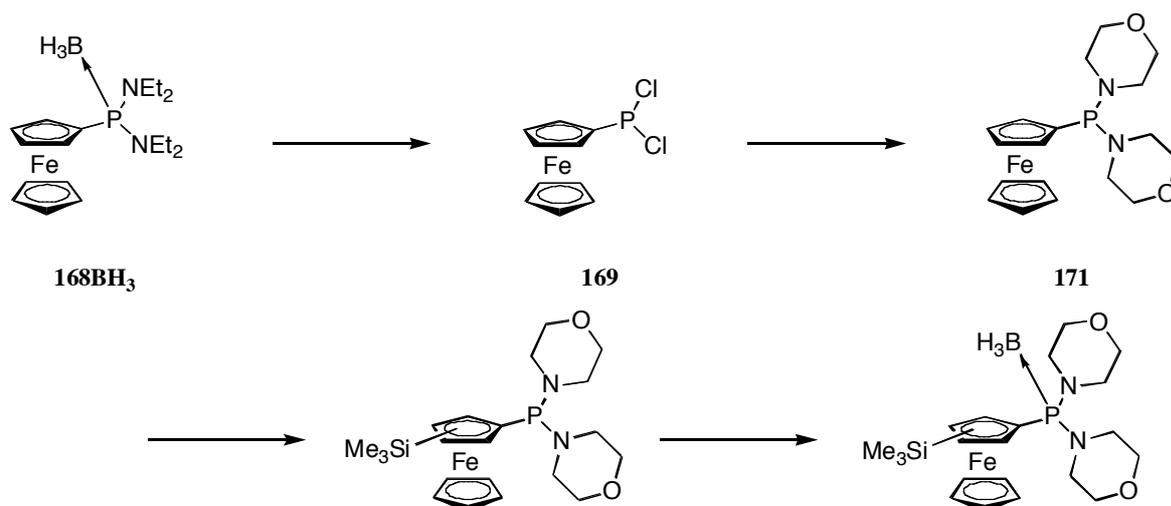
(FAB, NBA + KCl): 441 ($[M+K]^+$, 3).

DC: $R_f = 0.16$ (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

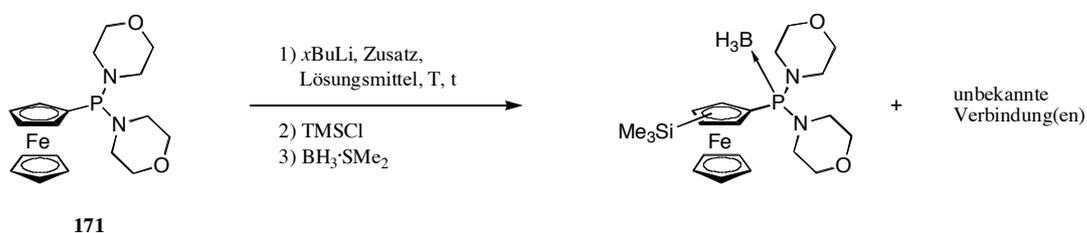
Smp.: 142-144 °C.

EA ber.: C 53.77, H 7.02, N 6.97;

gef.: C 53.60, H 6.84, N 6.94.

Lithiierungsversuche mit **171**


Analog zur Synthese von **168** wurden 236 mg (0.63 mmol) **168BH₃** nach Entschützen mit Morpholin und Abspalten der Aminogruppen mit HCl in Dichlorferrocenylphosphin **169** überführt, und anschliessend mit 0.40 ml TEA in 2.0 ml abs. DEE sowie 0.12 ml (1.4 mmol, 2.2 eq.) abs. Morpholin zu **171** umgesetzt. Das LM wurde abdestilliert, die Probe in abs. Pentan aufgenommen und unter Schutzgas filtriert sowie im HV eingengt. Es wurden daraus drei Aliquote in abs. DEE hergestellt und anschliessend analog zu AAV 13 (ohne Zusatz) sowie AAV 15 (Spartein) die Lithierungs- / Silylierungsreaktionen durchgeführt. Die erhaltenen Produktzusammensetzungen sind in **Tabelle 8.5** aufgelistet.

Tabelle 8.5: Lithierungen von **171** und anschliessender Reaktion mit TMSCl^{Ω}


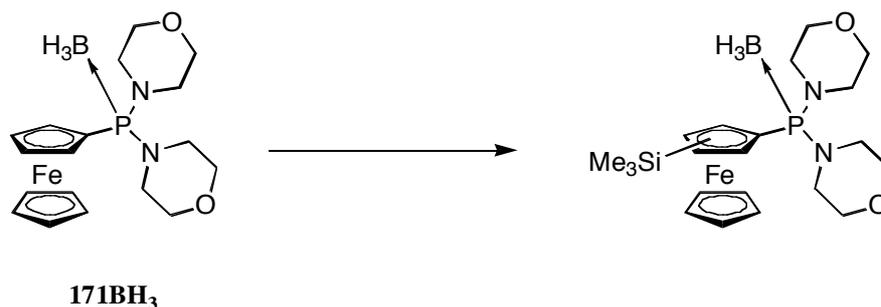
³¹P-NMR-Signale (162 MHz, C₆D₆, [ppm]):

Vbg.	ohne BH ₃	mit BH ₃ (¹ J _{PB} [Hz])
171	88.5	90.2 (q, 77)
190	-	90.0 (mc)

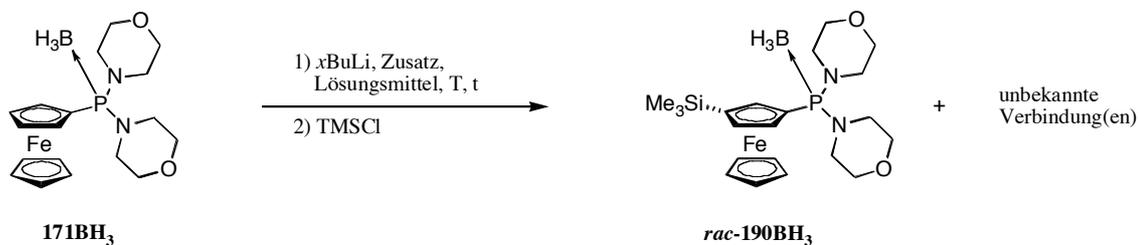
Etg.	LM	<i>x</i> BuLi (eq.)	T [°C]	t [min]	Bemerkungen
1	DEE	<i>t</i> (1.0)	- 25	180	< 18% neue, unbekannte Verbindungen
2*	DEE	<i>n</i> (1.0)	- 78	60	100% Edukt
3*	DEE	<i>s</i> (1.0)	- 78	60	100% Edukt

^Ω) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren.

*) 1.0 eq. (-)Spartein zugegeben.

Lithierungsversuche mit **171BH₃**


In Analogie zu *AAV 13* (ohne Zusatz) sowie *AAV 17* (*KOtBu*) wurden 40 mg (0.1 mmol) **171BH₃** in 2.0 ml abs. THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *xBuLi*-Lsg. versetzt. Anschliessende chromatographische Trennung an einer *Merck* PSC-Fertigplatte (Hexan/EE (2:1)) ergab die folgenden Produkte in unterschiedlichen Verhältnissen (s. **Tabelle 8.6**).

Tabelle 8.6: Lithierungen von **171BH₃** und anschliessender Reaktion mit *TMSCl*^Ω


³¹P-NMR-Signale (162 MHz, C₆D₆, [ppm]):

Vbg.	ohne BH ₃	mit BH ₃ (¹ J _{PP} [Hz])
171	88.5	90.2 (q, 77)
190	-	90.0 (mc)

Etg.	LM [§]	<i>xBuLi</i> (eq.)	T [°C]	t [min]	<i>rac-190BH₃</i>	171BH₃
1	THF	<i>t</i> (1.0)	- 25	120	< 10% neue, unbekannte Verbindungen	
2*	THF	<i>t</i> (1.0)	- 78	60	70% (44% [‡])	21% [#]

^Ω) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren.

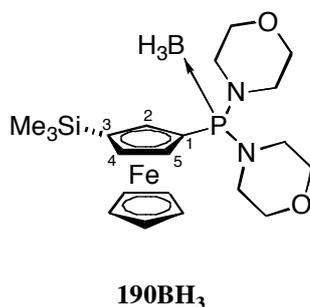
[§]) **171BH₃** ist in Diethylether unlöslich.

^{*}) 1.0 eq. *KOtBu* eingesetzt.

[‡]) Isoliertes Produkt.

[#]) Restliche Prozente sind neue, unbekannte Verbindungen.

***rac*-4-(Morpholin(3-(trimethylsilyl)ferrocenyl)phosphino)morpholin-Boran (*rac*-190BH₃)**



C₂₁H₃₆BFeN₂O₂PSi (474.24 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 4.45-4.41 (m, 1H, FcC-H(5)); 4.38-4.35 (m, 1H, FcC-H(2)); 4.26 (s, 5H, FcC-H); 4.14-4.11 (m, 1H, FcC-H(4)); 3.40-3.32 (m, 8H, CH₂-O); 2.96-2.88 (m, 8H, CH₂-N); 2.00-0.80 (m, 3H, BH₃); 0.18 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

NOE: 2.96-2.88 ↔ 4.45-4.41, 4.38-4.35, 4.26;

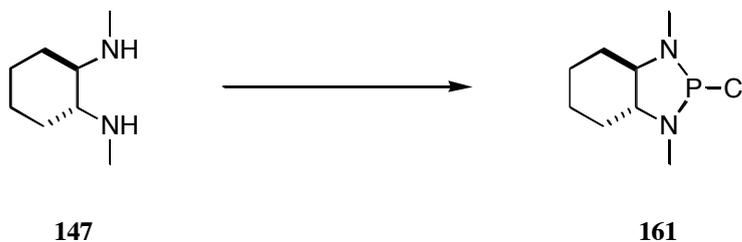
0.18 ↔ 4.38-4.35, 4.26, 4.14-4.11.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆): 76.8 (d, J_{CP} = 10 Hz, 1C, FcC-H); 76.7 (d, ¹J_{CP} = 83 Hz, 1C, FcC-P(1)); 76.1 (d, ³J_{CP} = 5.7 Hz, 1C, FcC-Si(3)); 75.8 (d, J_{CP} = 8.4 Hz, 1C, FcC-H); 74.8 (d, J_{CP} = 11 Hz, 1C, FcC-H); 70.4 (s, 5C, FcC-H); 67.4 / 67.3 (s, 4C, CH₂-O); 46.4 (s, 4C, CH₂-N); -0.2 (s, 3C, Si(CH₃)₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 90.0 (mc).

DC: R_f = 0.42 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

(3*aR*,7*aR*)-2-Chlor-octahydro-1,3-dimethyl-1*H*-benzo[*d*][1,3,2]diazaphosphol (161**)**

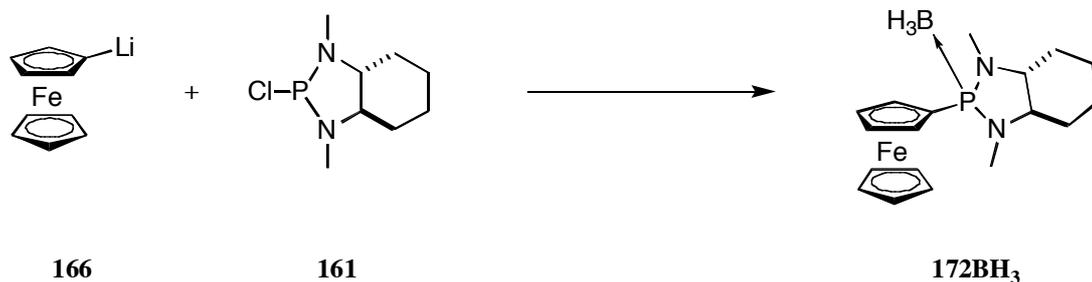


Nach AAV 10 wurden 0.95 g (6.7 mmol) (1*R*,2*R*)-Diaminomethylcyclohexan **147** in 25 ml abs. THF mit 5.63 ml (14.1 mmol, 2.1 eq.) einer 2.5M Lösung von *n*BuLi in Hexan sowie mit 1.29 ml (14.7 mmol, 2.2 eq.) Phosphortrichlorid umgesetzt. Nach Einengen im HV erhielt man ein Gemisch aus **161** und LiCl als hellgelbes Oel, welches direkt weiter eingesetzt wurde.

C₈H₁₆ClN₂P (206.65 g/mol).

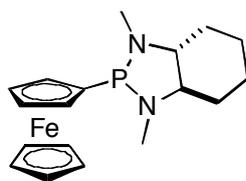
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 2.63-2.30 (m, 2H, CH-N), 2.41 (d, ³J_{HP} = 15 Hz, 6H, CH₃-N); 1.67-1.52 / 1.49-1.32 / 1.00-0.81 (m, 2H / 2H / 4H, CH₂).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 174.6 (s).

(3a*R*,7a*R*)-Octahydro-1,3-dimethyl-2-ferrocenyl-1*H*-benzo[*d*][1,3,2]diazaphosphol-Boran (172)


In Analogie zu AAV *II* wurden aus 1.61 g (8.6 mmol) Ferrocen, 122 mg (1.1 mmol, 0.13 eq.) KO*t*Bu in 80 ml abs. THF und 11.5 ml (17.3 mmol, 2.0 eq.) einer 1.5M Lösung von *s*BuLi in Pentan Ferrocenyllithium **166** hergestellt, welches man anschliessend mit 0.78 eq. Chlorphosphin **161**[§] und mit 0.80 ml (8.0 mmol, 1.2 eq. bzgl. Chlorphosphin) einer 10.0M BMS-Lsg. zu **172BH₃** umgesetzte. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 4$ cm, L = 10 cm, Hexan/EE (5:1) und Hexan/DCM (2:1) \rightarrow DCM) konnten 515 mg (1.4 mmol, 21%) **172BH₃** als oranges Oel gewonnen werden.

[§]) in der Annahme, dass das Diamin mit PCl₃ zu 100% zum Chlordiazaphospholidin umgesetzt wurde. Mit LiCl verunreinigt.

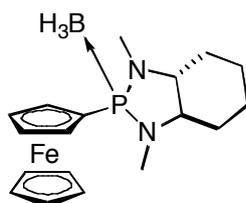

172

C₁₈H₂₅FeN₂P (356.22 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 4.33-4.31 (m, 1H, FcC-H); 4.30-4.28 (m, 1H, FcC-H); 4.24-4.18 (m, 2H, FcC-H); 4.22 (s, 5H, FcC-H); 2.79 (d, ³J_{HP} = 16 Hz, 3H, CH₃-N); 2.35-2.20 (m, 2H, CH-N); 2.21 (d, ³J_{HP} = 16 Hz, 3H, CH₃-N); 2.00-1.95 / 1.80-1.70 / 1.65-1.50 / 1.20-0.85 (m, 1H / 1H / 2H / 4H, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆): 79.9 (d, ¹J_{CP} = 48 Hz, 1C, FcC-P(1)); 72.7 (d, J_{CP} = 31 Hz, 1C, FcC-H); 72.1 (d, J_{CP} = 5.7 Hz, 1C, FcC-H); 71.7 (d, J_{CP} = 5.4 Hz, 1C, FcC-H); 70.9 (d, J_{CP} = 3.5 Hz, 1C, FcC-H); 69.8 (s, 1C, CH-N); 68.7 (s, 5C, FcC-H); 66.5 (d, ²J_{CP} = 8.4 Hz, 1C, CH-N); 38.4 (s, 1C, CH₃-N); 30.7-30.5 (m, 2C, CH₃-N und CH₂); 29.3 (d, ³J_{CP} = 3.1 Hz, 1C, CH₂); 24.8 / 24.5 (s, 2C, CH₂).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 108.4 (s).


172BH₃

$C_{18}H_{28}BFeN_2P$ (370.06 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): 4.62-4.58 (m, 1H, FcC-H); 4.24 (s, 5H, FcC-H); 4.20-4.17 (m, 1H, FcC-H); 4.14-4.09 (m, 2H, FcC-H); 2.72 (d, $^3J_{HP} = 12$ Hz, 3H, CH_3 -N); 2.32-2.23 (m, 1H, CH-N); 2.12-2.01 (m, 1H, CH-N); 2.06 (d, $^3J_{HP} = 14$ Hz, 3H, CH_3 -N); 2.00-1.10 (m, 3H, BH_3); 1.81-1.73 / 1.60-1.40 / 0.97-0.81 (m, 1H / 3H / 4H, CH_2).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 73.6 (d, $J_{CP} = 19$ Hz, 1C, FcC-H); 73.0 (d, $^1J_{CP} = 49$ Hz, 1C, FcC-P(1)); 72.3 (d, $J_{CP} = 8.4$ Hz, 1C, FcC-H); 70.9 (d, $J_{CP} = 5.4$ Hz, 1C, FcC-H); 70.2 (d, $J_{CP} = 1.5$ Hz, 1C, FcC-H); 70.0 (s, 5C, FcC-H); 68.4 (s, 1C, CH-N); 64.3 (d, $^2J_{CP} = 3.1$ Hz, 1C, CH-N); 33.1 (d, $^2J_{CP} = 9.6$ Hz, 1C, CH_3 -N); 29.7 (d, $J_{CP} = 5.0$ Hz, 1C, CH_3 -N / CH_2); 29.6 (d, $J_{CP} = 2.3$ Hz, 1C, CH_2 / CH_3 -N); 28.3 (d, $^3J_{CP} = 8.1$ Hz, 1C, CH_2); 24.5 / 24.3 (s, 2C, CH_2).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 109.3 (q, $^1J_{PB} = 70$ Hz).

IR (NaCl, cm^{-1}): 3097w, 2933m, 2862m, 2809m, 1450m, 1411w, 1361w, 1300w, 1246w, 1168m, 1115m, 1059m, 1002m, 919w, 891m, 815m, 765m, 737w, 705w, 644m, 613w, 493s, 464s.

MS (FAB, NBA): 371 (15), 370 ($[M]^+$, 44), 357 (20), 356 (63), 217 (47), 216 (18), 171 (100).

(FAB, NBA + KCl): 409 ($[M+K]^+$, 6).

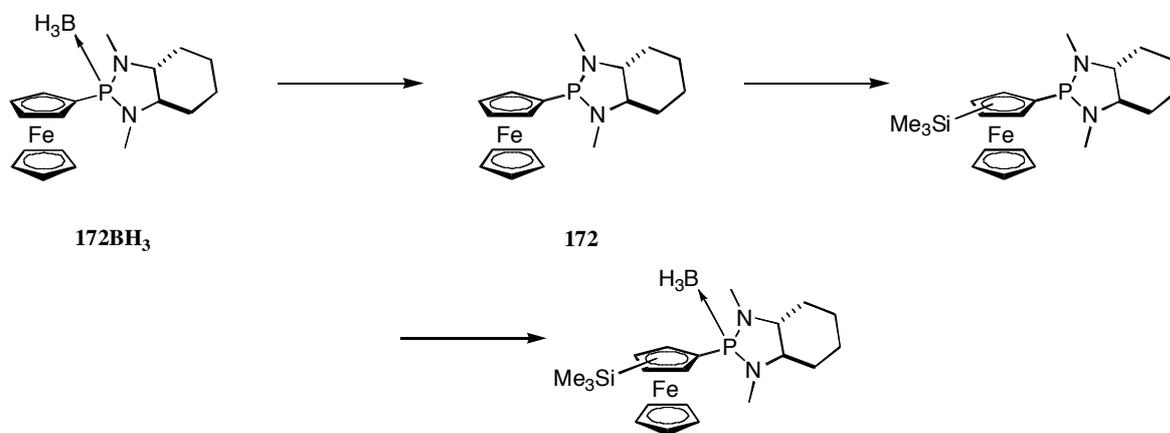
(AMM): ber.: 370.14326;

gef.: 370.14307.

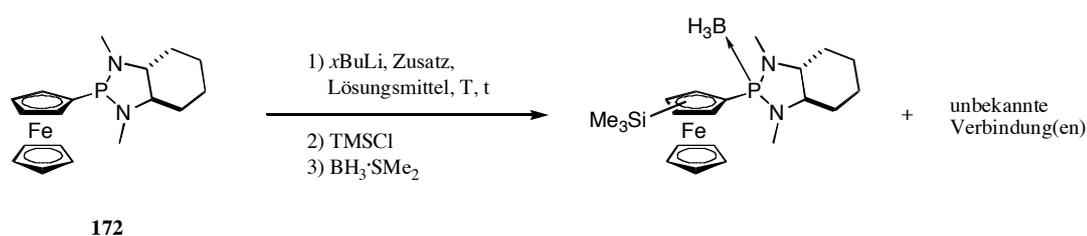
DC: $R_f = 0.44$ (Hexan/EE (5:1), UV_{254} , Kieselgel).

$[\alpha]_D^{20} = -194.2$ (c = 0.37, $CHCl_3$).

Lithiierungsversuche mit $172BH_3$



244 mg (0.73 mmol) $172BH_3$ wurden in 10 ml abs. Et_2NH nach Entgasung ü.N. bei 60 °C entschützt, anschliessend unter Schutzgas filtriert und im HV eingengt. Der Rückstand wurde in drei Aliquote aufgeteilt und in Analogie zu AAV 13 (ohne Zusatz) sowie AAV 17 ($KOtBu$) mit $xBuLi$ bei einer bestimmten Temperatur (T) für eine bestimmte Zeit (t) umgesetzt. Nach Zutropfen von 1.6 bis 2.6 eq. $TMSCl$ und Erwärmen ü.N. auf RT, wurde bei 0 °C mit 1.2 eq. einer 10.0M BMS-Lsg. versetzt und nach 2 Stunden bei RT im HV eingengt. Die Trennung der Gemische an einer Merck PSC-Fertigplatte mit Hexan/EE (2:1) als Laufmittel ergab folgende Produktzusammensetzungen (s. **Tabelle 8.7**).

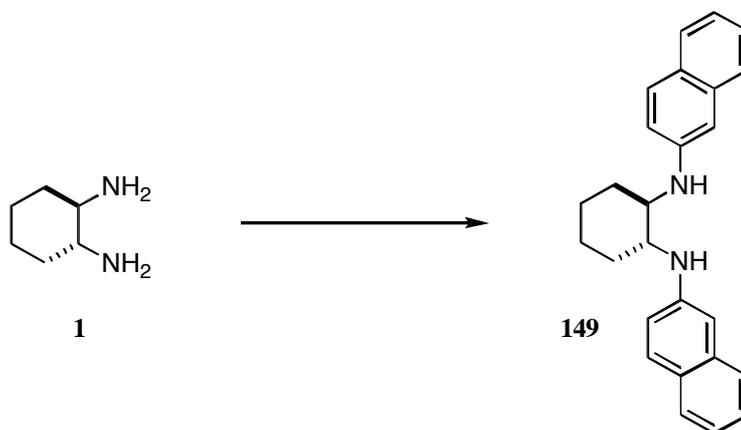
Tabelle 8.7: Lithierungen von **172** und anschließender Reaktion mit TMSCl^{Ω}


Etg.	LM	$x\text{BuLi}$ (eq.)	T [°C]	t [min]	Bemerkungen
1	DEE	t (2.0)	- 25	990	wenig neue, unbekannte Verbindungen beobachtet (^{31}P : 141 ppm)
2	THF	t (1.0)	- 25	180	hauptsächlich Edukt
3*	THF	t (2.0)	- 78	120	mind. zwei neue, unbekannte Vbg. [§]

^Ω) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren.

^{*)} 0.13. eq. $\text{KO}t\text{Bu}$ zugesetzt.

[§]) Neue Cp-Signale sind bei 4.30 und bei 4.15 ppm zu beobachten (im Verhältnis zum Edukt von 0.7:0.7:1); im Bereich zwischen 0.26 und 0.14 ppm erscheinen 7 neue TMS-Signale.

(1*R*,2*R*)-1,2-*N,N'*-Bis(2-naphthylamino)cyclohexan (149**)**


In Analogie zu *AAV 1* wurde **149** ausgehend von 366 mg (0.4 mmol, 0.1 eq. Pd) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ in 150 ml abs. Toluol, 501 mg (0.8 mmol, 0.1 eq.) *rac*-BINAP, 2.99 g (14.4 mmol, 1.8 eq.) 2-Naphthylbromid, 2.16 g (22.4 mmol, 2.8 eq.) $\text{NaO}t\text{Bu}$ sowie 915 mg (8.0 mmol) (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan **1** dargestellt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 5$ cm, $L = 10$ cm, Hexan/DCM (5:1)) und Umkristallisation aus DCM/Hexan erhielt man 2.14 g (81% bzgl. Bromid) **149** als hellbraunen Feststoff.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (366.50 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): 7.66 (br d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, ArC-H); 7.62 (br d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, ArC-H); 7.60 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, ArC-H); 7.39 (ddd, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, $^4J =$

1.0 Hz, 2H, ArC-H); 7.20 (ddd, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2H, ArC-H); 6.86 (d, $^4J = 2.3$ Hz, 2H, ArC-H); 6.83 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 2H, ArC-H); 3.97 (br s, 2H, NH); 3.46-3.34 (m, 2H, CH-N); 2.52-2.40 (m, 2H, CH₂); 1.90-1.78 (m, 2H, CH₂); 1.60-1.43 (m, 2H, CH₂); 1.40-1.22 (m, 2H, CH₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C₆D₆): 145.1 (s, 2C, ArC(*ipso*)); 135.1 / 127.6 (s, 4C, ArC-C); 129.1 / 127.6 / 126.4 / 125.9 / 122.1 / 118.6 / 105.1 (s, 14C, ArC-H); 57.3 (s, 2C, CH-N); 32.2 / 24.6 (s, 4C, CH₂).

IR (NaCl, ν/cm^{-1}): 3286w, 3056w, 2935m, 2860m, 2700w, 1627s, 1601s, 1524m, 1473m, 1396m, 1359m, 1268m, 1223m, 1188w, 1147w, 1015w, 957w, 909w, 824m, 737s.

MS (FAB, NBA): 367 ([M]⁺, 29), 366 (39), 225 (17), 224 (100), 223 (13), 222 (25), 127 (11).

(FAB, NBA + KCl): 405 ([M+K]⁺, 5).

DC: R_f = 0.59 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

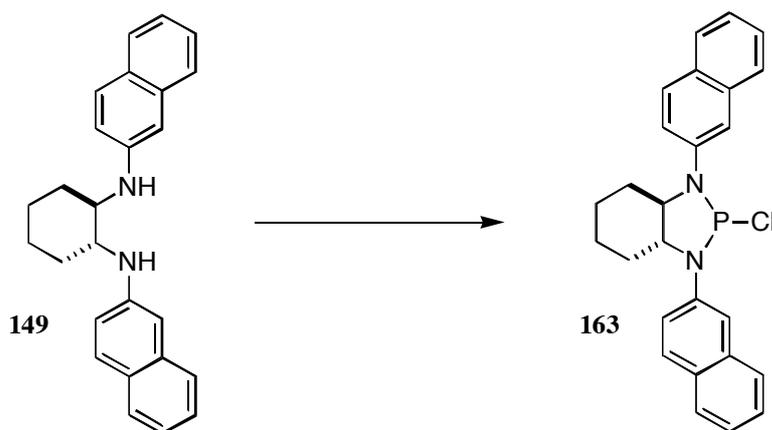
Smp.: 74-76 °C.

EA ber.: C 85.21, H 7.15, N 7.64;

gef.: C 84.98, H 7.22, N 7.40.

$[\alpha]_D^{20} = +330.1$ (c = 1.05, CHCl₃).

(3aR,7aR)-2-Chlor-octahydro-1,3-bis(2-naphthyl)-1H-benzo[*d*][1,3,2]diazaphosphol (163)



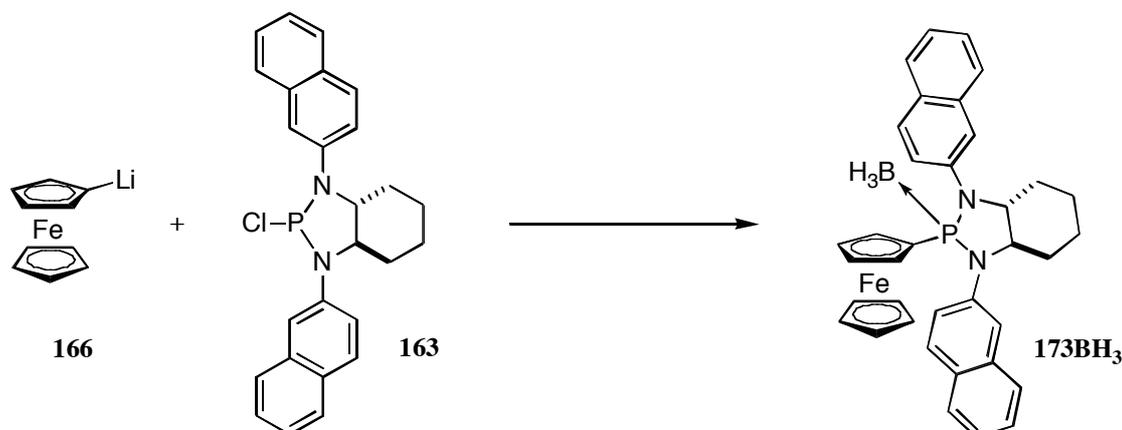
Nach AAV 10 stellte man aus 1.30 g (3.6 mmol) **149** in 18 ml abs. THF, 3.0 ml (7.5 mmol, 2.1 eq.) einer 2.5M Lösung von *n*BuLi in Hexan und 0.69 ml (7.8 mmol, 2.2 eq.) PCl₃ das Chlorphosphin **163** her. Nach Abdestillieren des LM im HV konnte **163** als gelber Feststoff isoliert werden.

C₂₆H₂₄ClN₂P (430.91 g/mol).

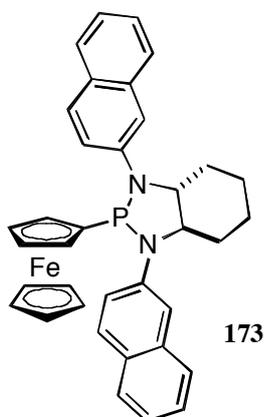
^1H -NMR (400 MHz, C₆D₆): 7.93-7.72 (m, 6H, ArC-H); 7.71-7.65 (m, 2H, ArC-H); 7.51-7.29 (m, 6H, ArC-H); 4.21-3.63 (m, 2H, CH-N); 2.48 (br s, 2H, CH₂); 2.02-1.83 / 1.60-1.31 (m, 2H / 4H, CH₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl₃): 152.7 (s).

(3a*R*,7a*R*)-2-Ferrocenyl-octahydro-1,3-bis(2-naphthyl)-1*H*-benzo[*d*][1,3,2]diazaphosphol-Boran (173BH₃)



Nach AAV 12 und AAV 11 wurden 0.99 g (3.7 mmol) Bromferrocen in 12 ml abs. DEE, 1.44 ml (3.6 mmol, 0.96 eq.) einer 2.5M Lösung von *n*BuLi in Hexan sowie 3.6 mmol **163** in 6.0 ml abs. Toluol zur Reaktion gebracht. Nach Filtration und anschliessendem Waschen mit abs. DEE und abs. Benzol unter Argon erhielt man 619 mg (30%) **173** als beige-orangen Feststoff. Um die Phosphor(III)-Verbindung zu Schützen wurde **173** mit 1.2 eq. BMS-Lsg. versetzt, nach chromatographischer Reinigung an Alox N (Ø = 3 cm, L = 20 cm, Hexan/DCM (2:1)) konnte **173BH₃** mit 28%iger Ausbeute erhalten werden.

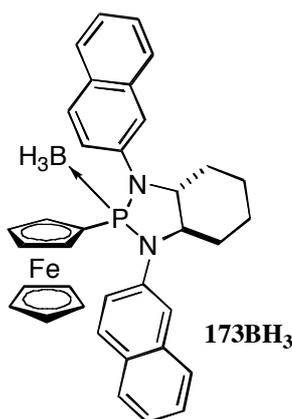


C₃₆H₃₃FeN₂P (580.17 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.88-7.69 (m, 5H, ArC-H); 7.63 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, ArC-H); 7.60-7.54 (m, 1H, ArC-H); 7.46-7.21 (m, 6H, ArC-H); 7.08-7.02 (m, 1H, ArC-H); 4.37-4.33 (m, 1H, FcC-H); 4.28-4.24 (m, 1H, FcC-H); 4.20 (s, 5H, FcC-H); 4.13-4.10 (m, 1H, FcC-H); 3.60-3.51 (m, 1H, CH-N); 3.47-3.43 (m, 1H, FcC-H); 3.41-3.32 (m, 1H, CH-N); 2.65-2.56 (m, 1H, CH₂), 2.47-2.39 (m, 1H, CH₂); 1.95-1.80 (m, 2H, CH₂); 1.56-1.37 (m, 4H, CH₂).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 108.7 (s);
(162 MHz, CDCl₃): 108.4 (s).

DC: R_f = 0.63 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).



$C_{36}H_{36}BF_2N_2P$ (594.31 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 - $CDCl_3$): 8.11 (br s, 1H, ArC-H); 7.85-7.80 (m, 2H, ArC-H); 7.78-7.73 (m, 1H, ArC-H); 7.71-7.64 (m, 2H, ArC-H); 7.62-7.51 (m, 4H, ArC-H); 7.33-7.24 (m, 2H, ArC-H); 7.24-7.15 (m, 2H, ArC-H); 4.57-4.55 (m, 1H, FcC-H); 4.14-4.11 (m, 1H, FcC-H); 3.94-3.91 (m, 1H, FcC-H); 3.89 (s, 5H, FcC-H); 3.84-3.81 (m, 1H, FcC-H); 3.49-3.36 (m, 2H, CH-N); 2.20-1.20 (m, 3H, BH_3); 2.01-1.94 (m, 1H, CH_2); 1.89-1.80 (m, 1H, CH_2); 1.47-1.36 (m, 2H, CH_2); 1.34-0.84 (m, 4H, CH_2).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6 - $CDCl_3$): 139.0 (d, $J_{CP} = 8.0$ Hz, 1C, ArC-N / ArC-C); 137.8 (d, $J_{CP} = 2.3$ Hz, 1C, ArC-N / ArC-C); 133.9 (d, $J_{CP} = 0.8$ Hz, 1C, ArC-C); 133.8 (d, $J_{CP} = 1.9$ Hz, 1C, ArC-C); 132.0 / 131.3 / 128.7 / 128.3 / 127.9 / 127.7 / 127.5 / 127.4 / 126.6 / 126.5 / 126.4 / 126.1 / 125.7 / 125.2 (s, 16C, ArC-C und ArC-H); 72.9 (d, $J_{CP} = 17$ Hz, 1C, FcC-H); 71.9 (d, $J_{CP} = 8.0$ Hz, 1C, FcC-H); 70.4 (d, $J_{CP} = 6.1$ Hz, 1C, FcC-H); 70.3 (d, $J_{CP} = 4.2$ Hz, 1C, FcC-H); 70.0 (s, 5C, FcC-H); 67.6 (d, $^2J_{CP} = 1.2$ Hz, 1C, CH-N); 62.7 (s, 1C, CH-N); 30.0 (d, $^3J_{CP} = 3.5$ Hz, 1C, CH_2); 28.3 / 24.3 / 24.2 (s, 3C, CH_2); FcC-P nicht sichtbar.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 108.0 (q, $^1J_{PB} = 67$ Hz).

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3052w, 2933m, 2853m, 1626w, 1594m, 1503w, 1461w, 1353w, 1257s, 1219m, 1175m, 1099w, 1029m, 980s, 852w, 814s, 745m, 636w, 496m, 474m.

MS (FAB, NBA): 595 (28), 594 ($[M]^+$, 48), 593 (23), 581 (43), 580 (85), 217 (100).

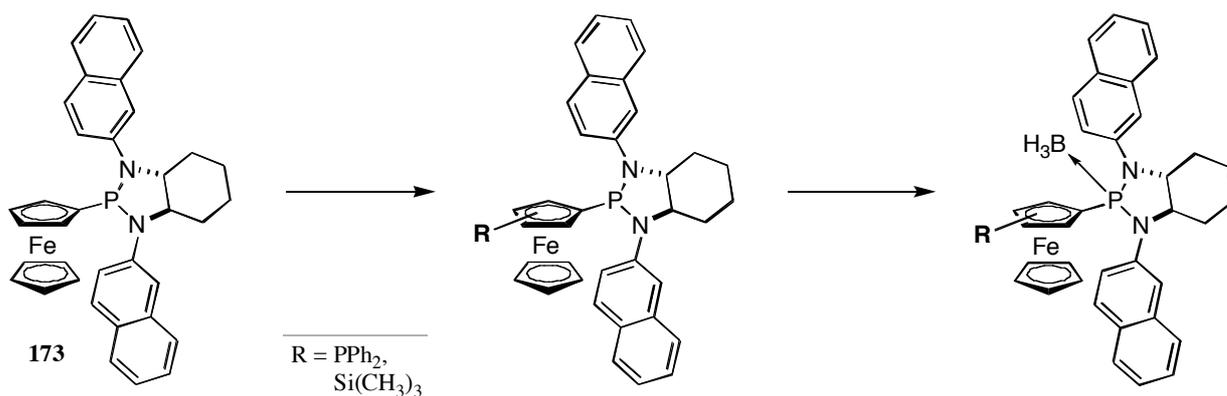
(FAB, NBA + KCl): 633 ($[M+K]^+$, 13).

DC: $R_f = 0.34$ (Hexan/DCM (2:1), UV_{254} , Alox N).

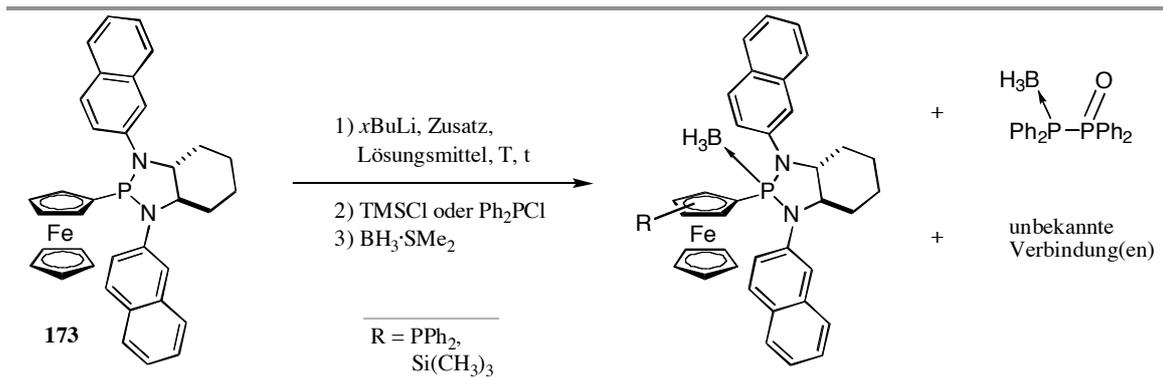
Smp.: 219-222 °C (Zersetzung).

EA ber.: C 72.75, H 6.11, N 4.71;

gef.: C 72.00, H 6.20, N 4.59.

Lithiierungsversuche mit **173**


58 mg (0.10 mmol) **173** wurden in Analogie zu AAV 13 (ohne Zusatz) lithiiert. Anschliessend wurden 0.96 eq. PPh_2Cl oder 0.96 eq. TMSCl zugegeben und die Reaktionsgemische ü.N. auf RT erwärmt, bei 0 °C mit 1.2 eq. einer 10.0M BMS-Lsg. versetzt und nach 2 Stunden bei RT im HV eingengt. Folgende Produktmischungen wurden beobachtet (s. **Tabelle 8.8**).

Tabelle 8.8: Lithiierungen von **173** und anschliessender Reaktion mit Elektrophil R^{Q}


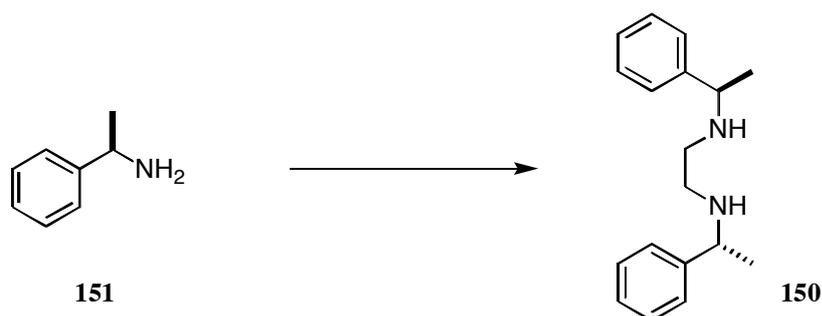
Etg.	LM	$x\text{BuLi}$ (eq.)	R =	T [°C]	t [min]	Bemerkungen
1	P	<i>n</i> (0.96)	PPh_2	0	165	vorwiegend Edukt und $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ^{§,¶}
2	P	<i>s</i> (0.96)	PPh_2	0	165	vorwiegend Edukt und $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ^{§,¶}
3	DEE	<i>n</i> (0.96)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0	165	vorwiegend Edukt und neue, unbekannte Verbindungen [¶]
4	DEE	<i>s</i> (0.96)	PPh_2	0	165	vorwiegend Edukt und $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ^{§,¶}

^{Q)} Quantifizierung anhand der Intensitäten in ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren.

^{§)} $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$: ^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6 , d/ppm): 33 / -25 (d, $^1J_{\text{PP}} = 228$ Hz); $\text{Ph}_2\text{P}(\text{BH}_3)-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$: ^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6 , d/ppm): 29.7 (d, $^1J_{\text{PP}} = 57$ Hz), 3.8 (mc).

^{¶)} *Ortho*-Lithiierung ist wahrscheinlich, doch mit geringem Umsatz.

***N,N'*-Bis(*R*)-1-phenylethyl)ethan-1,2-diamin (**150**)**



Nach der Vorschrift von *L. Horner und K. Dickerhof*⁸ wurden 6.0 ml (48.0 mmol) (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin **151** auf 100 °C erhitzt und langsam 1.26 ml (16.0 mmol, 0.33 eq.) 1,2-Dichlorethan portionenweise zugegeben. Nach weiteren 12 h Rühren wurde im RV eingeeengt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 7$ cm, L = 12 cm, Hexan/EE:TEA (10:1:1)) und anschließender Kugelrohrdestillation (145-150 °C / 0.1 mbar) erhielt man 1.01 g (24 %) **150** als hellgelbes Öl.

$C_{18}H_{24}N_2$ (268.40 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C_6D_6): 7.31-7.26 (m, 4H, ArC-H (*ortho*)); 7.24-7.18 (m, 4H, ArC-H (*meta*)); 7.11 (tt, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 2H, ArC-H (*para*)); 3.52 (q, ³J = 6.6 Hz, 2H, CH-N); 2.49-2.36 (m, 4H, CH₂-N); 1.22 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H, CH₃); 1.16 (br s, 2H, NH).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C_6D_6): 146.9 (s, 2C, ArC (*ipso*)); 128.7 / 127 (s, 8C, ArC-H (*ortho* / *meta*)); 127.1 (s, 2C, ArC-H (*para*)); 58.7 (s, 2C, CH); 47.9 (s, 2C, CH₂-N); 25.0 (s, 2C, CH₃).

IR (NaCl, cm^{-1}): 3310w, 3040m, 3026m, 2965m, 1949w, 1880w, 1811w, 1760w, 1678w, 1602w, 1450m, 1366m, 1307w, 1206w, 1124m, 1023w, 911w, 760m, 700m.

MS (EI, 70 eV, ca. 150 °C): 270 (7), 269 ([M+H]⁺, 39), 134 (17), 105 (100), 77 (22).

(AAM): ber.: 268.19395, gef.: 268.19410.

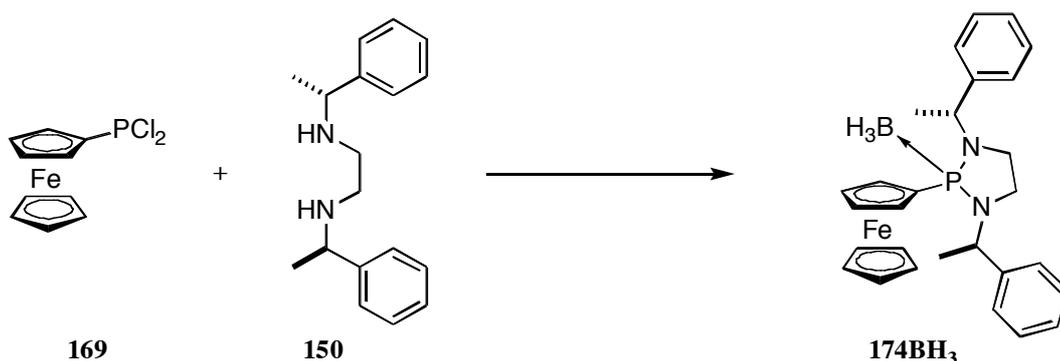
DC: $R_f = 0.53$ (EE/TEA (1:2), UV₂₅₄, Kieselgel).

Sdp.: 145-150 °C / 0.1 mbar.

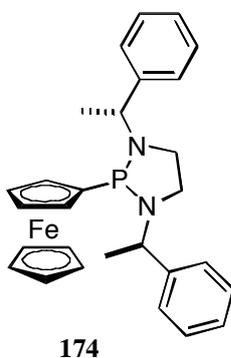
EA ber.: C 79.39, H 9.01, N 10.44;

gef.: C 79.12, H 9.06, N 10.50.

$[\alpha]_D^{20} = +55.8$ (c = 1.71, CHCl₃).

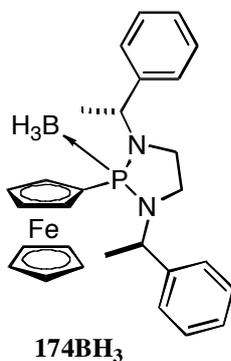
2-Ferrocenyl-1,3-bis((*R*)-1-phenylethyl)[1,3,2]diazaphospholidin-Boran (174BH₃)


786 mg (2.1 mmol) **168BH₃** wurden in Analogie zur Herstellung von **168** mit 8.0 ml (92.0 mmol, 44 eq.) abs. Morpholin und 21.0 ml (21.0 mmol, 10 eq.) einer 1.0M HCl-Lsg. in DEE zu Dichlorferrocenylphosphin **169** umgesetzt und nach Reinigung mit abs. Pentan im HV eingengt. Der Rückstand wurde in 9.0 ml abs. DEE gelöst, bei 0°C tropfte man eine Lösung aus 0.60 ml (4.2 mmol, 2.1 eq.) abs. TEA und 564 mg (2.1 mmol, 1.0 eq.) **150** in 10.0 ml abs. DEE zu und rührte die Reaktionsmischung für 4 h bei RT. Anschliessend wurden unter Eiskühlung 0.25 ml (2.5 mmol, 1.2 eq.) einer 10.0M BMS-Lsg. zugegeben und nach Rühren ü.N. das Reaktionsgemisch bei RT im HV eingengt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel (Ø = 3 cm, L = 15 cm, Hexan/DCM (1:1)) ergab 437 mg (42 %) **174BH₃** als zähflüssiges, oranges Oel, welches nach einigen Tagen bei RT zum Feststoff erstarrte.



C₂₈H₃₁FeN₂P (482.38 g/mol).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 85.8 (s).



$C_{28}H_{34}BFeN_2P$ (496.21 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): 7.58 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, ArC-H); 7.29-7.14 (m, 6H, ArC-H); 7.14-7.05 (m, 2H, ArC-H); 5.01-4.83 (m, 2H, CH-N); 4.50-4.44 (m, 1H, FcC-H); 4.40-4.35 (m, 1H, FcC-H); 4.17-4.10 (m, 2H, FcC-H); 4.14 (s, 5H, FcC-H); 2.68-2.52 (m, 2H, CH_2 -N); 2.48-2.36 (m, 2H, CH_2 -N); 2.30-1.30 (m, 3H, BH_3); 1.64 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3); 1.05 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): 144.2 (d, $^3J_{CP} = 8.0$ Hz, 1C, ArC); 142.5 (d, $^3J_{CP} = 7.3$ Hz, 1C, ArC); 128.6 / 128.5 / 128.0 / 127.4 / 127.2 / 127.0 (alle s, 2C / 2C / 2C / 1C / 2C / 1C, ArC-H); 72.4 (d, $J_{CP} = 15$ Hz, 1C, FcC-H); 71.6 (d, $J_{CP} = 7.3$ Hz, 1C, FcC-H); 71.4 (d, $J_{CP} = 6.1$ Hz, 1C, FcC-H); 70.9 (d, $J_{CP} = 6.9$ Hz, 1C, FcC-H); 70.2 (s, 5C, FcC-H); 54.3 (d, $^2J_{CP} = 10$ Hz, 1C, CH-N); 51.3 (d, $^2J_{CP} = 8.8$ Hz, 1C, CH-N); 42.9 / 40.5 (s, 2C, CH_2 -N); 19.5 / 16.0 (s, 2C, CH_3); FcC-P nicht sichtbar.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 100.3 (mc).

IR (NaCl, v/cm^{-1}): 3054m, 2983m, 2934w, 2876w, 1494w, 1448w, 1421w, 1379w, 1265s, 1216w, 1169m, 1139m, 1029m, 896w, 826w, 739s, 705s, 498w.

MS (FAB, NBA): 496 ($[M]^+$, 17), 483 (14), 482 (42), 297 (27), 217 (47), 216 (12), 105 (100), 89 (63), 77 (19).

(FAB, NBA + KCl): 535 ($[M+K]^+$, 3).

DC: $R_f = 0.63$ (Hexan/EE (2:1), UV_{254} , Kieselgel).

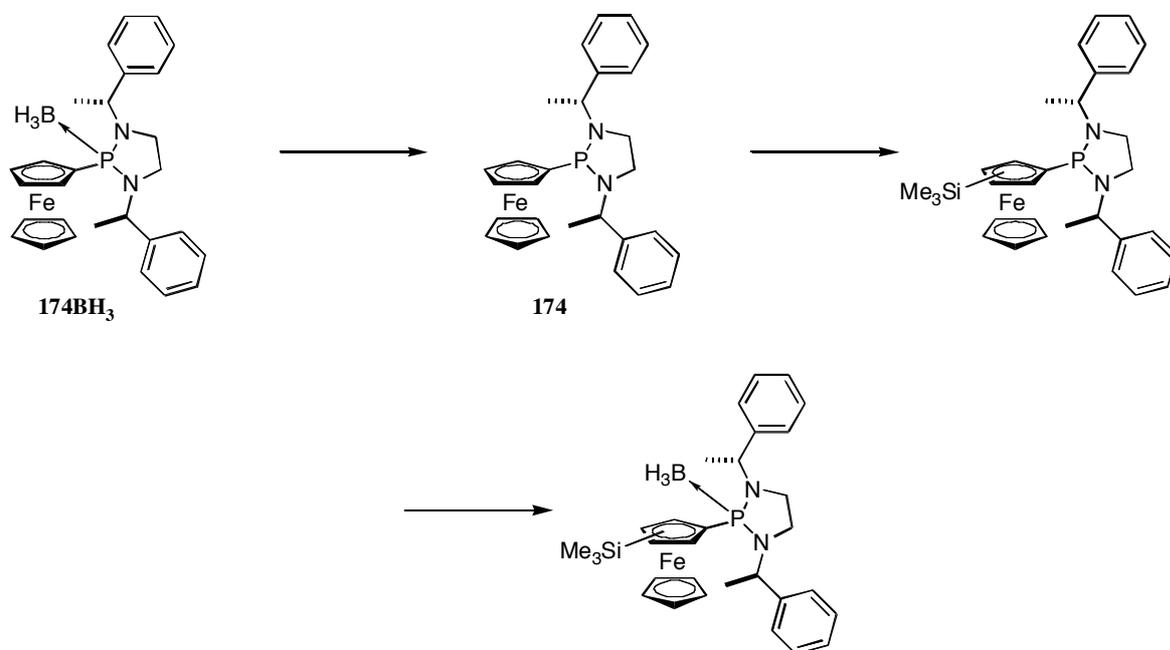
Smp.: 41-43 °C.

EA ber.: C 67.77, H 6.91, N 5.65;

gef.: C 67.76, H 6.93, N 5.49.

$[\alpha]_D^{20} = +85.7$ (c = 1.17, $CHCl_3$).

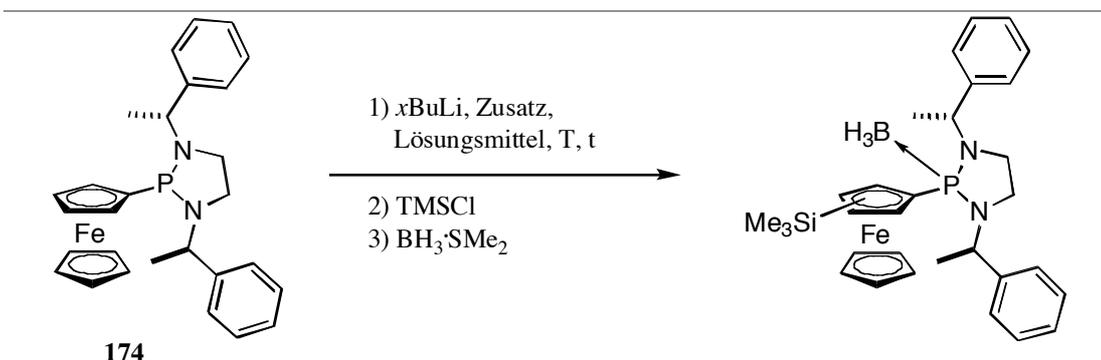
Lithiierungsversuche mit 174



99 mg (0.20 mmol) **174BH₃** wurden in 3.0 ml abs. Morpholin nach Entgasen ü.N. bei 80 °C entschützt, im HV eingengt, der Rückstand in 5 ml abs. Pentan suspendiert, unter Schutzgas filtriert und mit abs. Pentan gewaschen. Nach Einengen des Filtrats im HV und Lösen in 2.0 ml abs. DEE wurden nach AAV 13 (ohne Zusatz) sowie AAV 14 (TMEDA) die

Lithierungs- / Silylierungsreaktionen durchgeführt. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben folgende Beobachtungen (s. **Tabelle 8.9**).

Tabelle 8.9: Lithierungen von **174** und anschließender Reaktion mit TMSCl^{Ω}



Etg.	LM	$x\text{BuLi}$ (eq.)	T [°C]	t [min]	Bemerkungen
1	DEE	t (1.0)	- 25	180	100% Edukt
2*	DEE	t (1.0)	- 78	60	100% Edukt

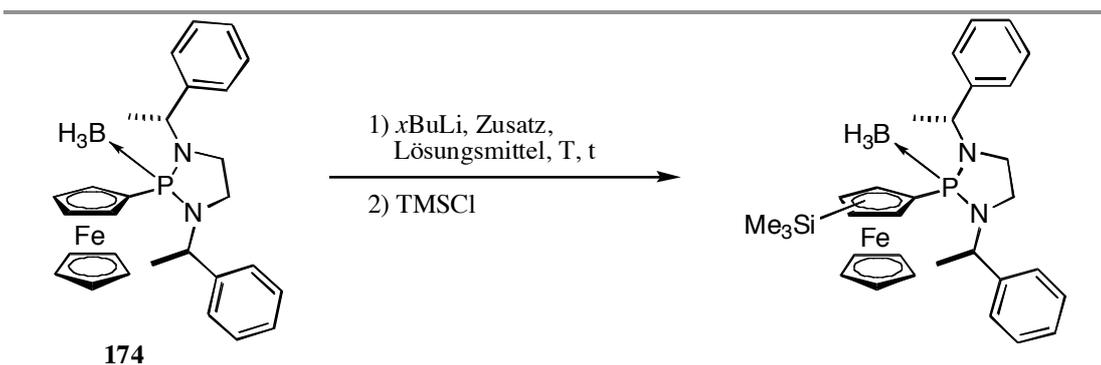
^{\Omega}) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren.

*⁾ 1.0 eq. TMEDA zugegeben.

Lithierungsversuch mit 174BH_3

99 mg (0.20 mmol) 174BH_3 wurden in 2.0 ml abs. DEE in Analogie zu AAV 13 (ohne Zusatz) mit $t\text{BuLi}$ und TMSCl umgesetzt. NMR-spektroskopische Untersuchung ergab folgende Produktzusammensetzung (s. **Tabelle 8.10**).

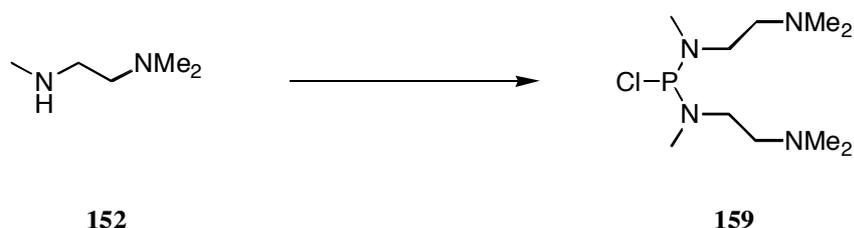
Tabelle 8.10: Lithierung von 174BH_3 und anschließender Reaktion mit TMSCl^{Ω}



Etg.	LM	$x\text{BuLi}$ (eq.)	T [°C]	t [min]	Bemerkungen
1	DEE	t (0.96)	- 25	180	100% Edukt

^{\Omega}) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren.

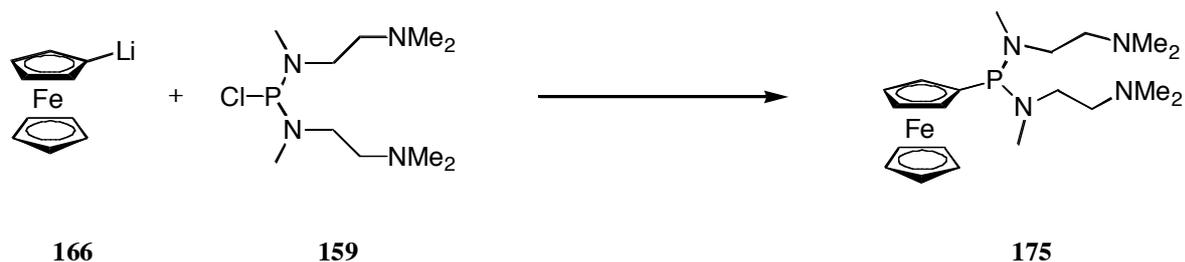
***N*¹-(Chlor(*N*¹-(*N*¹, *N*², *N*²-trimethylethan-1,2-diamino))phosphino)-*N*¹, *N*², *N*²-trimethylethan-1,2-diamin (**159**)**



In Analogie zu Herstellung von **164** wurden aus 1.48 ml (11.4 mmol, 2.1 eq.) *N,N',N''*-Trimethylethylendiamin **152** in 70 ml abs. THF, 8.6 ml (11.2 mmol, 2.05 eq.) einer 1.3M Lösung von *s*BuLi in Cyclohexan/Hexan (92:8) sowie aus 0.47 ml (5.4 mmol) PCl₃ in 140 ml abs. THF das Chlorphosphin **159** hergestellt. Aufgrund dessen Unlöslichkeit in C₆D₆ konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden; es wurde direkt als Gemisch aus **159** und LiCl weiter verwendet.

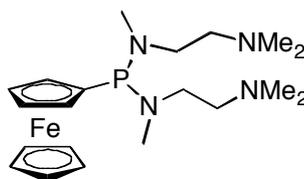
C₁₀H₂₆ClN₄P (268.77 g/mol).

***N*¹-(Ferrocenyl(*N*¹,*N*²,*N*²-trimethylethan-1,2-diamino))phosphino)-*N*¹,*N*²,*N*²-trimethylethan-1,2-diamin (**175**)**



1.09 g (5.9 mmol) Ferrocen wurde nach AAV 11 mit 83 mg (0.70 mmol, 0.13 eq.) KO^{*t*}Bu in 50 ml abs. THF und 7.70 ml (11.6 mmol, 2.0 eq.) einer 1.5M Lösung von *t*BuLi in Pentan monolithiiert und die vorgekühlte Lösung von **159** (5.4 mmol, 0.93 eq.[§]) in 30 ml abs. DEE zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde ü.N. auf RT erwärmt, die überstehende Lösung abdekantiert und das Filtrat im HV eingengt. Nach erneutem Lösen in abs. Pentan, Filtration unter Schutzgas und Einengen im HV erhielt man 1.5 g oranges Oel, zu gleichen Mengen bestehend aus Ferrocen und **175** (42 % Ausbeute). Davon wurden 221 mg (0.4 mmol **175**) zur Analyse entnommen, in 3 ml abs. Toluol gelöst, auf 0 °C abgekühlt und mit 0.11 ml (1.1 mmol, 3.6 eq. bzgl. **175**) einer 10.0M BMS-Lsg. versetzt. Nach 2 Stunden Rühren bei RT, Einengen im HV sowie chromatographischer Reinigung an Kieselgel (Ø = 2 cm, L = 15 cm, Hexan/EE (2:1)) konnten 152 mg **175BH₃** als oranges Oel gewonnen werden.

[§]) in der Annahme, dass das Amin mit PCl₃ zu 100% zu **xxx764** umgesetzt wurde. Mit LiCl verunreinigt.

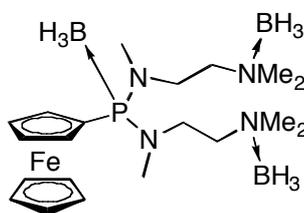


175

$C_{20}H_{35}FeN_4P$ (418.34 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): 4.42-4.39 (m, 2H, FcC-H); 4.22 (s, 5H, FcC-H); 4.21-4.17 (m, 2H, FcC-H); 3.38-3.19 (m, 4H, CH_2 -N); 2.62 (d, $^3J_{HP} = 5.3$ Hz, 6H, CH_3 -N); 2.53-2.44 (m, 2H, CH_2 -N); 2.42-2.33 (m, 2H, CH_2 -N); 2.19 (s, 12H, CH_3 -N).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 93.9 (s).


 175BH₃

$C_{20}H_{44}B_3FeN_4P$ (459.84 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): 4.30 (td, $^3J = J_{HP} = 1.8$ Hz, 2H, FcC-H); 4.25 (s, 5H, FcC-H); 4.14 (td, $^3J = 1.8$ Hz, $J_{HP} = 1.5$ Hz, 2H, FcC-H); 3.54-3.32 (m, 4H, CH_2 -N); 2.80-2.60 (m, 4H, CH_2 -N); 2.50-1.90 (m, 6H, BH_3 -N); 2.38 (d, $^3J_{HP} = 8.4$ Hz, 6H, CH_3 -N); 2.21 / 2.18 (s, 12H, CH_3 -N); 1.65-1.00 (m, 3H, BH_3 -P).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): 74.0 (d, $^1J_{CP} = 85$ Hz, 1C, FcC-P); 72.3 (d, $J_{CP} = 11$ Hz, 2C, FcC-H); 71.3 (d, $J_{CP} = 8.1$ Hz, 2C, FcC-H); 70.2 (s, 5C, FcC-H); 62.1 (d, $^3J_{CP} = 3.1$ Hz, 2C, CH_2 -N); 52.3 / 51.8 (s, 4C, CH_3 -N); 45.6 (d, $^2J_{CP} = 7.3$ Hz, 2C, CH_2 -N); 35.2 (s, 2C, CH_3 -N).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 94.6 (q, $^1J_{PB} = 94$ Hz).

IR (NaCl, v/cm^{-1}): 3098w, 2996w, 2940m, 2815w, 1461m, 1414w, 1387w, 1342w, 1308w, 1235w, 1170s, 1137m, 1107w, 1070m, 982m, 918w, 875w, 826m, 752w, 735m, 642w, 620w, 499m, 463w.

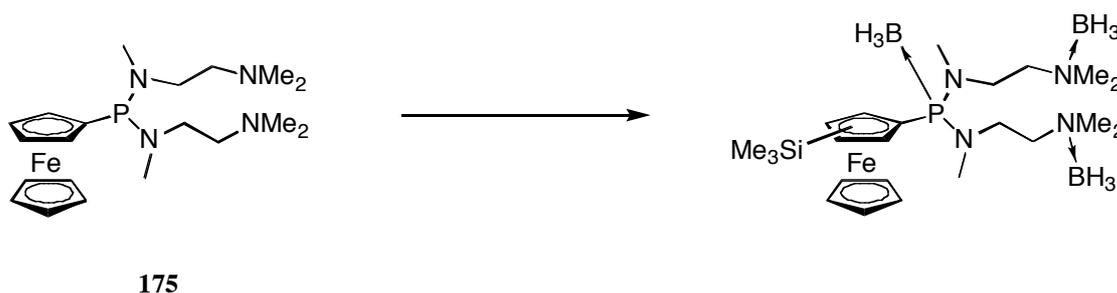
MS (FAB, NBA): 461 (5), 460 ($[M+H]^+$, 19), 459 (18), 447 (16), 446 (21), 445 (11), 432 (9), 431 (22), 331 (11), 317 (36), 218 (10), 217 (82), 216 (12), 113 (100), 58 (29).

(FAB, NBA + KCl): 499 ($[M+K]^+$, 3), 485 ($[M-BH_3+K]^+$, 1).

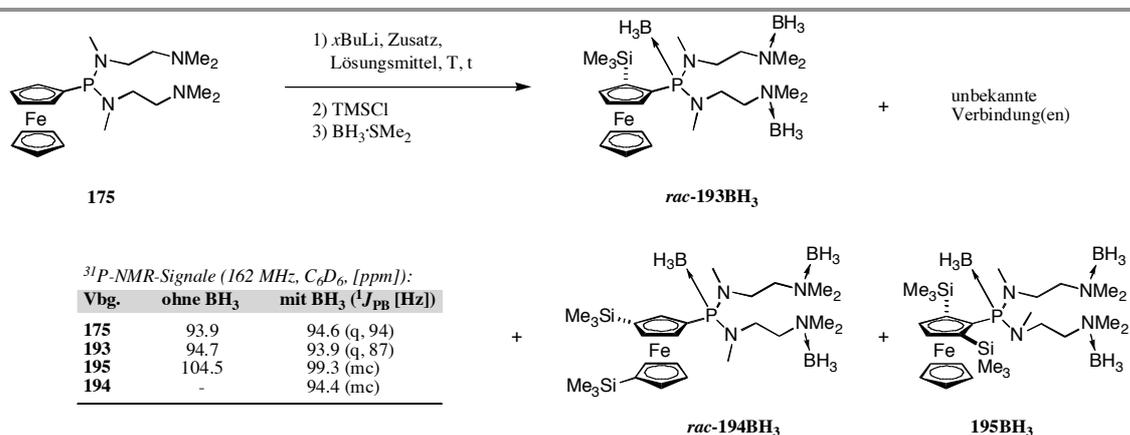
DC: $R_f = 0.18$ (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

EA ber.: C 52.24, H 9.64, N 12.18;

gef.: C 49.29, H 8.84, N 11.89.

Lithiierungsversuche mit **175**


In Analogie zu *AAV 13* (ohne Zusatz) und *AAV 17* (*KOtBu*) wurden 0.14 mmol **175** in 1.0 ml abs. LM mit *x*BuLi-Lsg. sowie mit TMSCl umgesetzt und mit BMS-Lsg. in die geschützte Form überführt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel mit Hexan/EE (3:1) oder Trennung an einer *Merck* PSC-Fertigplatte mit Hexan/EE (2:1) als Laufmittel erhielt man die folgenden Produktzusammensetzungen (s. **Tabelle 8.11**).

Tabelle 8.11: Lithiierungsversuche von **175** und anschließender Derivatisierung mit TMSCl²


Etg.	LM	<i>x</i> BuLi (eq.)	T [°C]	t [min]	<i>rac</i> -193BH ₃	195BH ₃	<i>rac</i> -194BH ₃	unbek. Vbg.	175BH ₃
1	DEE	<i>n</i> (1.0)	- 25	120	44%	-	-	-	56%
2	DEE	<i>s</i> (1.0)	- 25	120	83%	-	-	-	17%
3^s	DEE	<i>s</i> (1.2)	- 25	120	ca. 77% [#] (33% [±])	ca. 20% [#] (15% [±])	-	ca. 3% [#]	-
4	DEE	<i>t</i> (1.1)	- 25	120	ca. 80% [#]	ca. 10% [#]	-	ca. 10% [#]	-

5^f	THF	<i>t</i> (2.0)	- 78	60	-	-	ca. 50%[#] (13% ^z)	ca. 50% [#]	-
----------------------	-----	----------------	------	----	---	---	---	-------------------------	---

^z) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren vorgenommen.

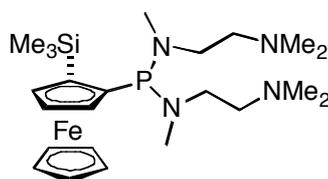
^s) 1.6 mmol Ansatz; Mischfraktion erhalten, die aus weiteren 27% **rac-193BH₃** und 3% **195BH₃** besteht.

[#]) Exakte Bestimmung wurde durch Ueberlagerung mehrerer Signale erschwert.

^a) Isoliertes Produkt.

^f) 2.0 eq. KO^tBu zugesetzt.

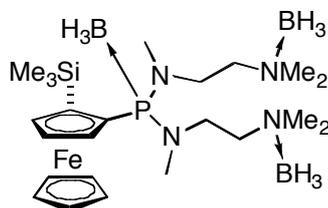
rac-(N¹-(2-(Trimethylsilyl)ferrocenyl)(N¹-(N¹,N²,N²-trimethylethan-1,2-diamino))-phosphino)-N¹,N²,N²-trimethylethan-1,2-diamin-Triboran (rac-193BH₃**)**



rac-193

C₂₃H₄₃FeN₄PSi (490.52 g/mol).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆, δ/ppm): 94.7 (s).



rac-193BH₃

C₂₃H₅₂B₃FeN₄PSi (532.02 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 4.32 (s, 5H, FcC-H); 4.30-4.25 (m, 2H, FcC-H); 4.19-4.15 (m, 1H, FcC-H); 3.70-3.61 (m, 2H, CH₂-N); 3.61-3.51 (m, 1H, CH₂-N); 3.43 (ddd, ²J_{HP} = 18 Hz, ²J = 13 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH₂-N); 2.90-2.80 (m, 3H, CH₂-N); 2.72 (td, ²J = 12 Hz, ³J = 5.1 Hz, 1H, CH₂-N); 2.60-2.00 (m, 6H, BH₃-N); 2.34 (d, ³J_{HP} = 7.4 Hz, 3H, CH₃-N); 2.29 (s, 3H, CH₃-N); 2.25 (s, 6H, CH₃-N); 2.12 (s, 3H, CH₃-N); 2.11 (d, ³J_{HP} = 8.6 Hz, 3H, CH₃-N); 1.90-1.00 (m, 3H, BH₃-P); 0.43 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆): 80.3 (d, J_{CP} = 10 Hz, 1C, FcC-H); 77.6 (d, ¹J_{CP} = 88 Hz, 1C, FcC-P(1)); 76.4 (d, J_{CP} = 8.1 Hz, 1C, FcC-H); 74.0 (d, ²J_{CP} = 19 Hz, 1C, FcC-Si(2)); 72.2 (d, J_{CP} = 6.5 Hz, 1C, FcC-H); 70.4 (s, 5C, FcC-H); 62.2 (s, 1C, CH₂-N); 61.1 (d, ³J_{CP} = 4.2 Hz, 1C, CH₂-N); 52.7 / 52.0 / 51.2 (s, 1C / 1C / 2C, CH₃-N); 46.2 (d, ²J_{CP} = 8.4 Hz, 1C, CH₂-N); 45.6 (d, ²J_{CP} = 6.5 Hz, 1C, CH₂-N); 36.7 (d, ²J_{CP} = 4.2 Hz, 1C, CH₃-N); 35.9 (d, ²J_{CP} = 1.9 Hz, 1C, CH₃-N); 1.89 (s, 3C, Si(CH₃)₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 93.9 (q, ¹J_{PB} = 87 Hz).

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3097w, 2997m, 2949m, 2897m, 2815w, 1459m, 1406s, 1309s, 1246m, 1169s, 1137m, 1071m, 997s, 971s, 839s, 755m, 687m, 501m, 438m.

MS (FAB, NBA): 533 (3), 532 ($[\text{M}]^+$, 7), 531 (6), 519 (5), 518 (8), 517 (4), 504 (6), 503 (14), 502 (4), 403 (9), 389 (17), 290 (12), 289 (58), 288 (8), 287 (7), 113 (100), 112 (23), 73 (20), 72 (13), 58 (73).

(FAB, NBA + KCl): 571 ($[\text{M}+\text{K}]^+$, 3).

DC: $R_f = 0.49$ (Hexan/EE (1:1), UV_{254} , Kieselgel).

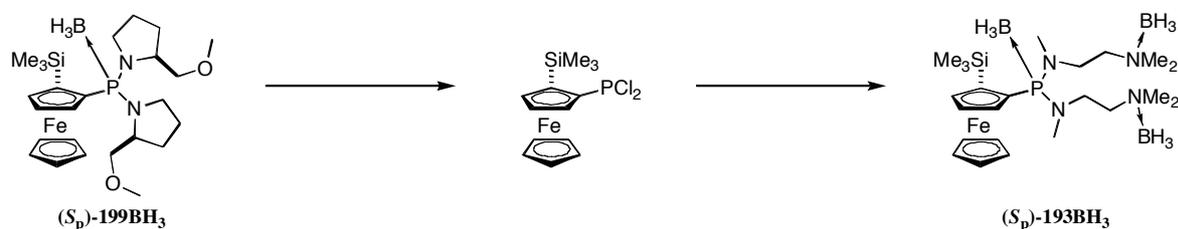
Smp.: 59-61 °C.

EA ber.: C 51.92, H 9.85, N 10.53;

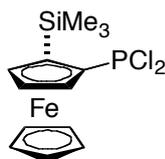
gef.: C 52.26, H 9.86, N 10.36.

HPLC (OD-H, Heptan:EtOH (99:1), 20 °C, 0.5 ml/min, Probe in Heptan:EtOH (8:1) aufgenommen): $t_R (R_p) = 47.7$ min, $t_R (S_p) = 56.8$ min;

(S_p)-(N^1 -(2-(Trimethylsilyl)ferrocenyl(N^1 -(N^1,N^2,N^2 -trimethylethan-1,2-diamino))-phosphino)- N^1,N^2,N^2 -trimethylethan-1,2-diamin-Triboran ((S_p)-193BH₃))



Analog zu den Synthesen von **169** und **164** wurden 35 mg (65 μmol) (S_p)-**199BH₃**, mit 3.0 ml abs. Morpholin, 0.39 ml (0.39 mmol, 6.0 eq.) einer 1.0M HCl-Lsg. in DEE, 18 μl (0.14 mmol, 2.1 eq.) N,N',N' -Trimethylethylendiamin, 53 μl (0.13 mmol, 2.1 eq.) einer 2.5M Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan sowie 30 μl (0.30 mmol, 4.6 eq.) einer 10.0M BMS-Lsg. umgesetzt. Nach Reinigung an einer Merck PSC-Fertigplatte mit Hexan/EE (2:1) wurden 7.5 mg (22%) (S_p)-**193BH₃** als oranger Feststoff erhalten.

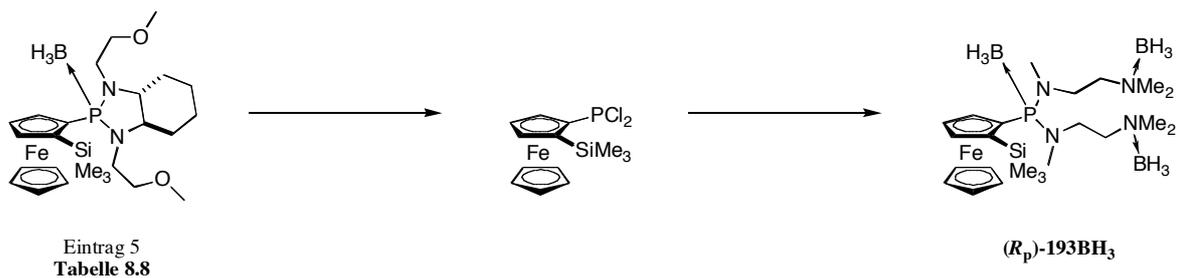


$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{FePSi}$ (359.08 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): 4.80-4.77 (m, 1H, FcC-H); 4.26 (t, $^3J = 5.0$ Hz, 1H, FcC-H); 4.13-4.10 (m, 1H, FcC-H); 3.94 (s, 5H, FcC-H); 0.26 (d, $^5J_{\text{HP}} = 1.8$ Hz, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

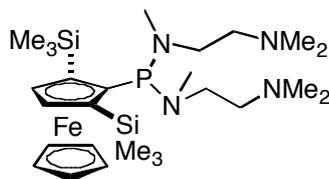
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 164.6 (s).

(R_p)-(N¹-(2-(Trimethylsilyl)ferrocenyl(N¹-(N¹,N²,N²-trimethylethan-1,2-diamino))-phosphino)-N¹,N²,N²-trimethylethan-1,2-diamin-Triboran ((R_p)-193BH₃)



In Analogie zur Herstellung von (S_p)-**193BH₃**, wurden 0.10 mmol vom Rohmaterial aus Eintrag 5 (s. **Tabelle 8.8**) mit 2.0 ml abs. Morpholin, 0.62 ml (0.6 mmol, 6.0 eq.) einer 1.0M HCl-Lsg. in DEE, 28 μ l (0.21 mmol, 2.1 eq.) *N,N,N'*-Trimethylethylendiamin, 82 μ l (0.21 mmol, 2.1 eq.) einer 2.5M Lösung von *n*BuLi in Hexan und 36 μ l (0.36 mmol, 3.6 eq.) einer 10.0M BMS-Lsg. zur Reaktion gebracht. Es wurden 29 mg (55%) (R_p)-**193BH₃** als oranger Feststoff mit > 99% *ee* erhalten (Bestimmung des Enantiomerenüberschusses siehe **Kapitel 5**).

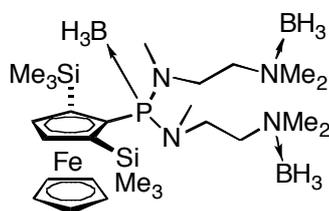
(N¹-(2,5-Bis(trimethylsilyl)ferrocenyl(N¹-(N¹,N²,N²-trimethylethan-1,2-diamino))-phosphino)-N¹,N²,N²-trimethylethan-1,2-diamin-Triboran (195BH₃)



195

C₂₆H₅₁FeN₄PSi₂ (562.70 g/mol).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 104.5 (s).



195BH₃

C₂₆H₆₀B₃FeN₄PSi₂ (604.20 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 4.44-4.38 (m, 2H, FcC-H); 4.34 (s, 5H, FcC-H); 3.80-3.66 (m, 2H, CH₂-N); 3.55-3.40 (m, 2H, CH₂-N); 2.88-2.77 (m, 4H, CH₂-N); 2.60-2.00 (m, 6H, BH₃-N); 2.29 / 2.17 (s, 12H, CH₃-N); 2.26 (d, ³J_{HP} = 7.8 Hz, 6H, CH₃-N); 1.90-1.00 (m, 3H, BH₃-P); 0.43 (s, 18H, Si(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): 83.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 100$ Hz, 1C, FcC-P(1)); 83.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, 2C, FcC-H(3 und 4)); 79.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 18$ Hz, 2C, FcC-Si(2 und 5)); 71.8 (s, 5C, FcC-H); 61.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, 2C, $\text{CH}_2\text{-N}$); 52.7 / 51.2 (s, 4C, $\text{CH}_3\text{-N}$); 47.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, 2C, $\text{CH}_2\text{-N}$); 38.1 (s, 2C, $\text{CH}_3\text{-N}$); 3.6 (s, 6C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 99.3 (mc).

IR (KBr, v/cm^{-1}): 2951w, 1459w, 1248w, 1171m, 1114w, 1070w, 974w, 881w, 832s, 758w.

MS (FAB, NBA): 605 (2), 604 ($[\text{M}]^+$, 5), 603 (5), 590 (6), 576 (4), 475 (11), 461 (7), 374 (7), 362 (14), 361 (49), 113 (79), 112 (18), 73 (67), 72 (25), 58 (100).

(FAB, NBA + KCl): 643 ($[\text{M}+\text{K}]^+$, 2).

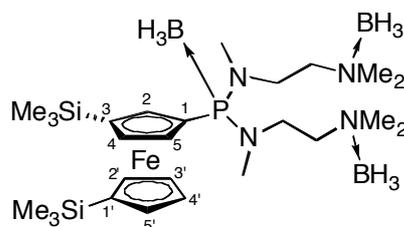
DC: $R_f = 0.60$ (Hexan/EE (1:1), UV_{254} , Kieselgel).

Smp.: 153-155 °C.

EA ber.: C 51.68, H 10.01, N 9.27;

gef.: C 51.98, H 9.72, N 9.10.

rac-(N^1 -(3,1'-Bis(trimethylsilyl)ferrocenyl)(N^1 -(N^1,N^2,N^2 -trimethylethan-1,2-diamino))-phosphino)- N^1,N^2,N^2 -trimethylethan-1,2-diamin-Triboran (*rac*-194 BH_3)



rac-194 BH_3

$\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{B}_3\text{FeN}_4\text{PSi}_2$ (604.20 g/mol).

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): 4.85-4.81 (m, 1H, FcC-H(4')); 4.63-4.59 (m, 1H, FcC-H(5')); 4.59-4.55 (m, 1H, FcC-H(5)); 4.45-4.40 (m, 1H, FcC-H(2)); 4.38-4.34 (m, 1H, FcC-H(3')); 4.24-4.20 (m, 1H, FcC-H(4)); 4.05-4.01 (m, 1H, FcC-H(2')); 3.64-3.33 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 2.76-2.56 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 2.60-2.00 (m, 6H, $\text{BH}_3\text{-N}$); 2.39 (d, $^3J_{\text{HP}} = 8.3$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 2.38 (d, $^3J_{\text{HP}} = 8.3$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 2.14 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 2.12 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 2.10 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 2.00-1.20 (m, 3H, $\text{BH}_3\text{-P}$); 0.28 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(1')$); 0.22 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(3)$).

NOE: 4.85-4.81 \leftrightarrow 4.45-4.40;

2.00-1.20 \leftrightarrow 4.85-4.81, 4.63-4.59, 4.59-4.55, 4.45-4.40;

0.28 \leftrightarrow 4.63-4.59, 4.59-4.55, 4.24-4.20, 4.05-4.01;

0.22 \leftrightarrow 4.45-4.40, 4.38-4.34, 4.24-4.20, 4.05-4.01 ppm.

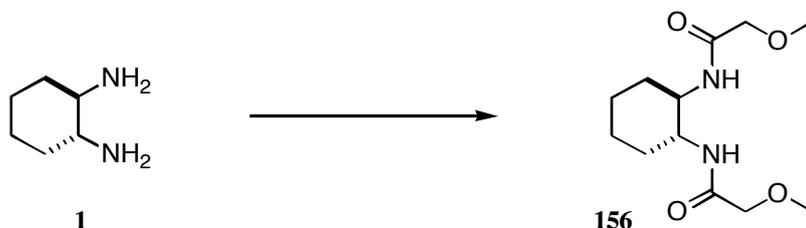
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): 77.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 84$ Hz, 1C, FcC-P(1)); 76.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.7$ Hz, 2C, FcC-Si(3)); 76.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10$ Hz, 1C, FcC-H(2)); 76.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.4$ Hz, 1C, FcC-H(4)); 75.7 (s, 1C, FcC-H(5')); 75.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11$ Hz, 1C, FcC-H(5)); 75.0 (s, 1C, FcC-Si(1')); 74.3 (s, 1C, FcC-H(2')); 74.1 (s, 1C, FcC-H(4')); 72.9 (s, 1C, FcC-H(3')); 62.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, 1C, $\text{CH}_2\text{-N}$); 62.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, 1C, $\text{CH}_2\text{-N}$); 52.6 / 52.5 / 51.8 / 51.6 (s, 4C, $\text{CH}_3\text{-N}$); 45.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz, 1C, $\text{CH}_2\text{-N}$); 45.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.4$ Hz, 1C, $\text{CH}_2\text{-N}$); 35.1 (s, 1C, $\text{CH}_3\text{-N}$); 35.0 (s, 1C, $\text{CH}_3\text{-N}$); 0.1 (s, 3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(1')$); -0.1 (s, 3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(3)$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 94.4 (mc).

IR (NaCl, ν/cm^{-1}): 3080w, 2997m, 2952s, 2816w, 1455s, 1434m, 1306m, 1248m, 1203m, 1166m, 1138m, 1076m, 1039m, 1019m, 983m, 900m, 871m, 753m, 693m, 632m, 500m, 466w.

DC: $R_f = 0.37$ (Hexan/EE (2:1), UV_{254} , Kieselgel).

(1*R*,2*R*)-2-Methoxy-*N*-[(2-methoxyacetyl)amino]-cyclohexyl]-acetamid (156)



1.50 g (13.1 mmol) (1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan **1** wurden in 120 ml abs. Toluol gelöst, 5.1 ml (37.0 mmol, 2.8 eq.) Et_3N zugegeben und die Reaktionslösung auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe einer Lösung von 2.47 ml (27.0 mmol, 2.1 eq.) 2-Methoxyacetylchlorid in 5 ml abs. Toluol wurde das Reaktionsgemisch für 4h zum Rückfluss erhitzt, anschliessend über Celite filtriert und das Filtrat im RV eingeeengt. Das Rohprodukt wurde in DCM/Hexan umkristallisiert und man erhielt 3.01 g (89 %) **156** als weissen Feststoff⁹.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (258.31 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 6.69 (br s, 2H, NH); 3.87 / 3.77 (d, $^2J = 15$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 3.78-3.70 (m, 2H, CH-N); 3.37 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O}$); 2.10-2.00 (m, 2H, CH_2); 1.80-1.70 (m, 2H, CH_2); 1.38-1.20 (m, 4H, CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 169.9 (s, 2C, C=O); 71.8 (s, 2C, $\text{CH}_2\text{-O}$); 59.2 (s, 2C, $\text{CH}_3\text{-O}$); 52.6 (s, 2C, CH-N); 32.2 (s, 2C, CH_2); 24.6 (s, 2C, CH_2).

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3296s, 3071w, 2988w, 2933m, 2855m, 1648s, 1540s, 1457m, 1324m, 1200s, 1111s, 986m, 955w, 680w, 539w.

MS (FAB, NBA): 260 (13), 259 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 170 (19), 90 (21), 89 (11), 81 (17), 45 (94).

(FAB, NBA + KCl): 297 ($[\text{M}+\text{K}]^+$, 19).

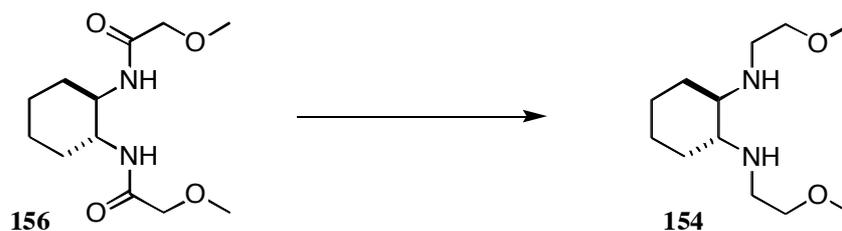
Smp.: 128-130 °C.

EA ber.: C 55.80, H 8.58, N 10.84, O 24.77;

gef.: C 55.84, H 8.42, N 10.79, O 24.95.

$[\alpha]_D^{20} = +64.3$ ($c = 2.80$, CHCl_3).

(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(methoxyethyl)cyclohexan-1,2-diamin (154)



1.18 g (31 mmol, 4.3 eq.) LiAlH_4 wurden in 60 ml abs. THF für 10 min zum Rückfluss erhitzt und anschliessend über Nacht bei RT gerührt. Zu diesem Reaktionsgemisch wurden 1.85 g (7.2 mmol) **156** portionenweise zugegeben und für 3 d zum Rückfluss erhitzt. Nach vorsichtiger Zugabe von 10 ml dest. Wasser, Filtration über Celite, Trocknen über K_2CO_3 , Einengen im RV sowie fraktionierter Destillation erhielt man 1.30 g (79 %) **154** als farbloses Öl⁹.

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (230.35 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): 3.45-3.30 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 3.13 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O}$), 2.88 / 2.61 (mc, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 2.20-2.10 (m, 2H, CH-N); 2.05-1.90 / 1.65-1.50 / 1.20-1.05 / 1.05-0.85 (m, 8H, CH_2); 1.85 (br s, 2H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): 73.2 (s, 2C, $\text{CH}_2\text{-O}$); 62.0 / 58.4 (s, 4C, CH-N und $\text{CH}_3\text{-O}$); 46.9 (s, 2C, $\text{CH}_2\text{-N}$); 32.0 / 25.4 (s, 4C, CH_2).

IR (KBr, v/cm^{-1}): 3309m, 2976m, 2922s, 1456s, 1392m, 1355m, 1306w, 1269m, 1233m, 1195s, 1116s, 1019w, 982w, 963m, 915w, 849m, 811m, 749m.

MS (FAB, NBA): 232 (13), 231 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 156 (40), 81 (16), 59 (18).

(FAB, NBA + KCl): 269 ($[\text{M}+\text{K}]^+$, 5).

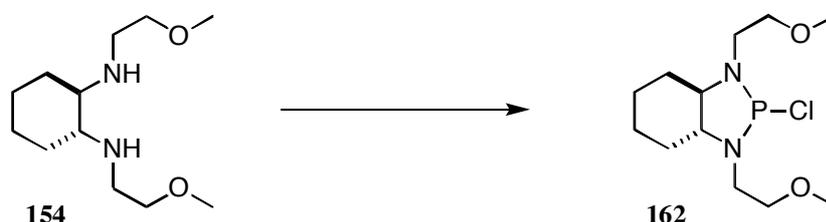
Sdp.: 140-150 °C / 0.1 bis 0.2 mbar.

EA ber.: C 62.57, H 11.38, N 12.16;

gef.: C 62.41, H 11.16, N 12.02.

$[\alpha]_D^{20} = -104.6$ ($c = 1.71$, CHCl_3).

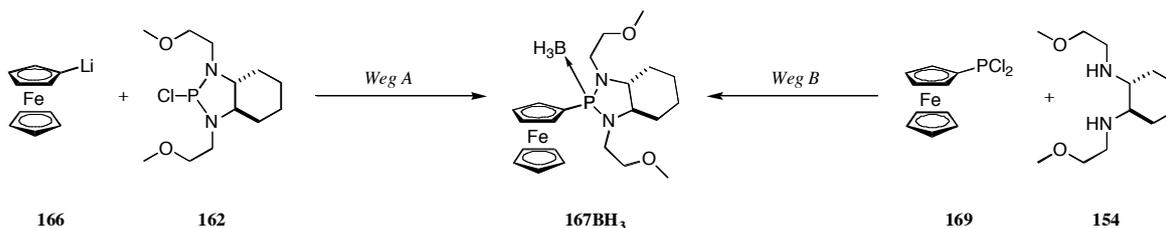
(3*aR*,7*aR*)-2-Chlor-octahydro-1,3-bis(2-methoxyethyl)-1*H*-benzo[*d*][1,3,2]diazaphosphol (162**)**



Nach AAV 10 wurden 4.20 g (18.2 mmol) **154** in 300 ml abs. THF mit 15.4 ml (38.5 mmol, 2.1 eq.) einer 2.5M Lösung von *n*BuLi in Hexan und anschliessend mit 3.60 ml (41.3 mmol, 2.26 eq.) PCl_3 zu **162** umgesetzt. Nach dem Abdestillieren des LM erhielt man ein Gemisch aus **162** und LiCl als hellgelbes, zähflüssiges Öl, welches direkt weiter umgesetzt wurde.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{P}$ (294.76 g/mol).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): 173.7 (s).

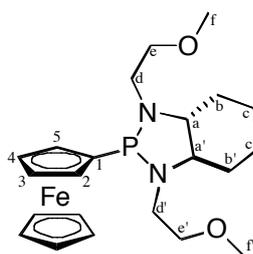
(3aR,7aR)-Octahydro-1,3-bis(2-methoxyethyl)-2-ferrocenyl-1H-benzo[d][1,3,2]diazaphosphol-Boran (167BH₃)

Synthese-Weg A:

Ferrocenyllithium **166**, hergestellt nach AAV 11 aus 3.63 g (19 mmol) Ferrocen, 262 mg (2.3 mmol, 0.13 eq.) KOtBu in 180 ml abs. THF sowie 24.5 ml (37 mmol, 2.0 eq.) einer 1.5M Lösung von *t*BuLi in Pentan, wurde mit 20 ml abs. Pentan suspendiert und anschliessend bei -78°C mit der vorgekühlten, hellgelben Suspension bestehend aus **162** (18 mmol, 0.94 eq.[§]) in 50 ml abs. DEE versetzt. Das nun hellorange, trübe Reaktionsgemisch liess man ü.N. auf RT erwärmen, filtrierte den entstandenen Niederschlag ab und gab bei 0°C 2.2 ml (22 mmol, 1.2 eq. bzgl. **162**) einer 10.0M Boran-Dimethylsulfid-Lösung hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei RT gerührt. Chromatographische Reinigung an neutralem Alox ($\varnothing = 7$ cm, L = 7 cm, Hexan/EE (10:1)) ergab nach Trocknen im HV 4.31 g (52 %) **167BH₃** als dunkelroten Feststoff.

[§]) in der Annahme, dass das Diamin mit PCl_3 zu 100% zu **162** umgesetzt wurde. Mit LiCl verunreinigt.

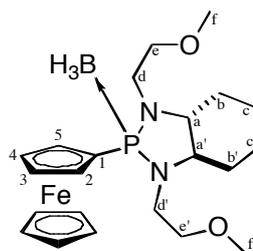
Synthese-Weg B:

Aus 374 mg (1.0 mmol) **168BH₃**, 5.0 ml abs. Morpholin sowie 5.0 ml (10 mmol, 10 eq.) einer 2.0M HCl-Lsg. in DEE wurde nach AAV 18 Dichlorferrocenylphosphin **169** dargestellt. Anschliessend wurde dies in Analogie zur Synthese von **168** mit 0.28 ml (2.1 mmol, 2.1 eq.) abs. TEA in 6 ml abs. DEE und 205 mg (0.9 mmol, 0.9 eq.) **154** sowie 0.12 ml (1.2 mmol, 1.2 eq.) einer 10.0M BMS-Lsg. zu **167BH₃** umgesetzt. Nach chromatographischer Reinigung an Alox N ($\varnothing = 3$ cm, L = 10 cm, Hexan/EE (5:1)) erhielt man 190 mg (46 % bzgl. Diamin) **167BH₃** als dunkelroten Feststoff.


167

$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{FeN}_2\text{O}_2\text{P}$ (444.33 g/mol).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 104.1 (s).



167BH₃

C₂₂H₃₆BF_eN₂O₂P (458.17 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 4.62-4.58 (m, 1H, FcC-H(2/3/4/5)); 4.24 (s, 5H, FcC-H); 4.20-4.17 (m, 1H, FcC-H(2/3/4/5)); 4.17-4.12 (m, 1H, FcC-H(2/3/4/5)); 4.10-4.07 (m, 1H, FcC-H(2/3/4/5)); 3.80-3.67 (m, 2H, 1'CH₂-O(e) und 1'CH₂-N (d)); 3.60-3.54 (m, 1H, CH₂-O(e)); 3.48-3.27 (m, 3H, 2'CH₂-O(e') und 1'CH₂-N(d)); 3.22-3.09 (m, 1H, CH₂-N(d')); 3.15 / 3.07 (s, 6H, CH₃-O(f und f')); 2.78-2.61 (m, 2H, 1'CH₂-N(d') und 1'CH-N(a)); 2.40-2.32 (m, 1H, CH-N(a')); 2.15-1.20 (m, 3H, BH₃); 2.10-2.02 (m, 1H, CH₂(b)); 1.80-1.72 (m, 1H, CH₂(b')); 1.54-1.40 (m, 2H, CH₂(c und c')); 1.08-0.84 (m, 4H, CH₂(b, b', c und c')).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆): 73.5 (d, ³J_{CP} = 2.7 Hz, 1C, CH₂-O(e)); 72.7 (d, ³J_{CP} = 4.6 Hz, 1C, CH₂-O(e')); 73.2 (d, J_{CP} = 18 Hz, 1C, FcC-H(2/3/4/5)); 72.3 (d, J_{CP} = 8.0 Hz, 1C, FcC-H(2/3/4/5)); 70.7 (d, J_{CP} = 5.4 Hz, 1C, FcC-H(2/3/4/5)); 70.2 (d, J_{CP} = 1.9 Hz, 1C, FcC-H(2/3/4/5)); 70.1 (s, 5C, FcC-H); 66.4 (s, 1C, CH-N(a)); 63.8 (d, ²J_{CP} = 2.3 Hz, 1C, CH-N(a')); 58.7 / 58.6 (s, 2C, CH₃-O(f und f')); 45.5 (d, ²J_{CP} = 10 Hz, 1C, CH₂-N(d)); 42.6 (d, ²J_{CP} = 4.6 Hz, 1C, CH₂-N(d')); 30.2 (d, ³J_{CP} = 4.2 Hz, 1C, CH₂(b)); 29.3 (d, ³J_{CP} = 7.3 Hz, 1C, CH₂(b')); 24.5 / 24.4 (s, 2C, CH₂(c und c')); FcC-P(1) nicht sichtbar.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 104.7 (mc).

IR (NaCl, ν/cm⁻¹): 3098w, 3049w, 2934s, 2864s, 1449m, 1413w, 1387w, 1367w, 1323w, 1305w, 1266s, 1169s, 1116s, 1063s, 1026s, 1007s, 962m, 926m, 900w, 824s, 766m, 737s, 703m, 647m.

MS (FAB, NBA): 459 (16), 458 ([M]⁺, 41), 457 (15), 445 (26), 444 (65), 443 (11), 260 (10), 259 (82), 257 (12), 218 (13), 217 (100), 216 (16), 186 (10).

(FAB, NBA + KCl): 497 ([M+K]⁺, 6).

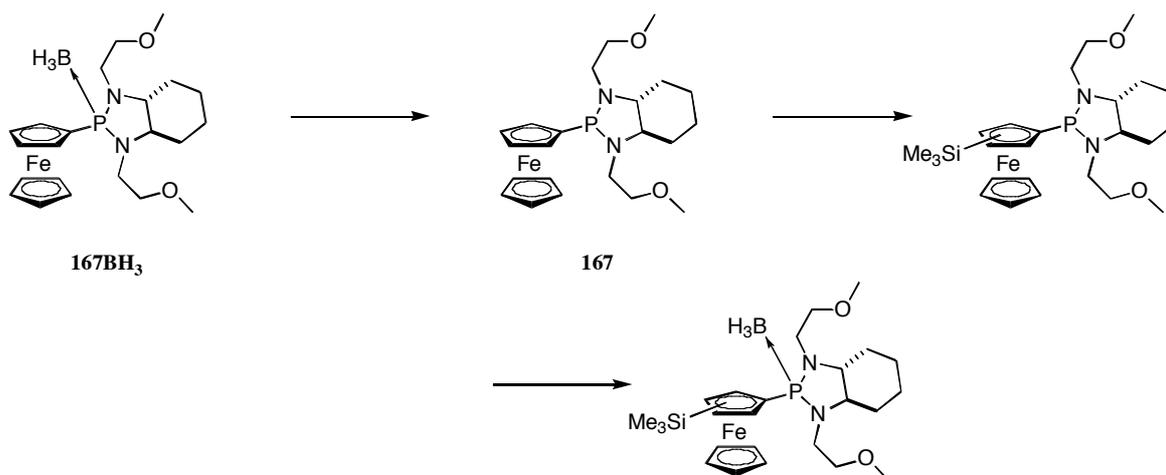
DC: R_f = 0.42 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Alox N).

Smp.: 76-77 °C.

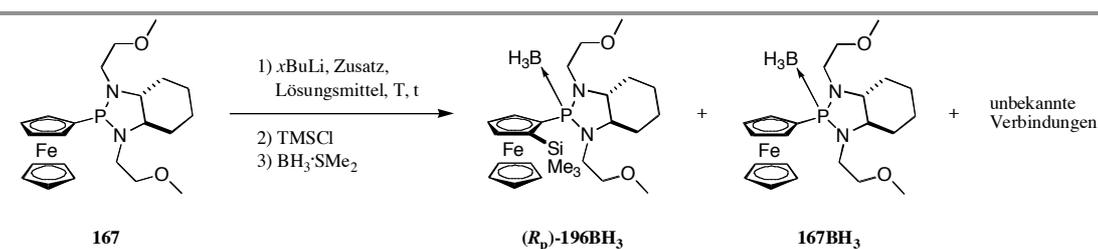
EA ber.: C 57.67, H 7.92, N 6.11, O 6.98;

gef.: C 57.64, H 7.83, N 5.97, O 6.92.

[α]_D²⁰ = - 135.6 (c = 0.83, CHCl₃).

Lithierungsversuche mit **167**


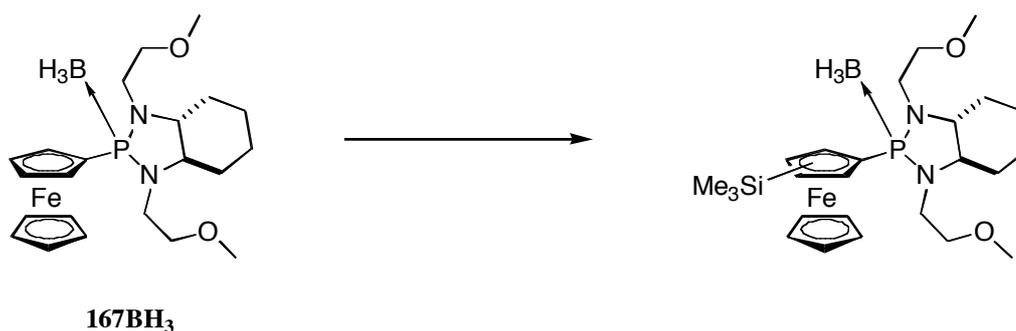
0.15 mmol **167BH₃** wurden in 2.0 ml abs. Morpholin nach Entgasen ü.N. auf 100 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf RT, Abdestillieren des Morpholins im HV und Filtration unter Argon mit abs. Pentan über Celite wurde in Analogie zu *AAV 13 (ohne Zusatz)* weiterverfahren. Man erhielt folgende Produktzusammensetzungen (s. **Tabelle 8.12**).

Tabelle 8.12: Lithierungen von **167** und anschließender Reaktion mit TMSCl^Ω


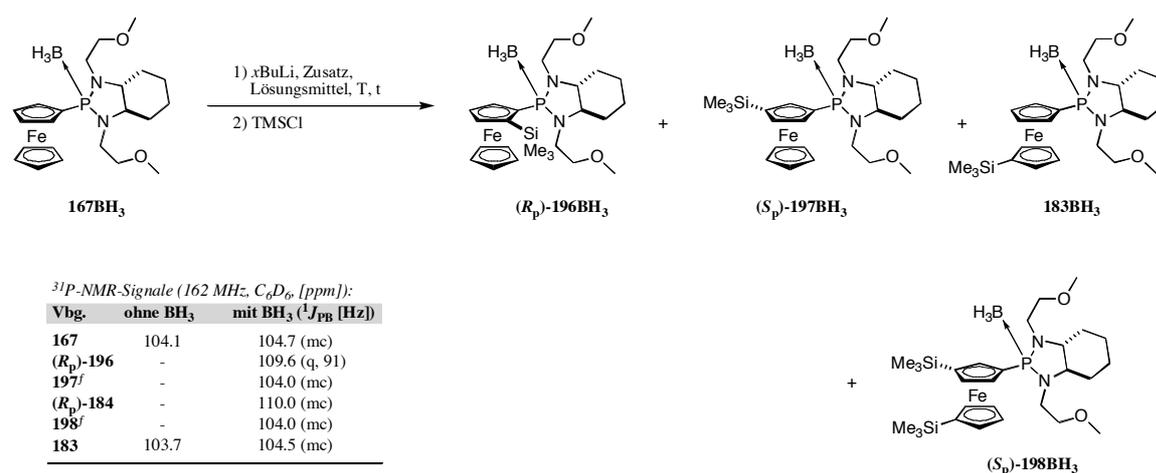
Etg. #	LM	<i>x</i> BuLi (eq.)	T [°C]	t [min]	Bemerkungen
1	DEE	<i>n</i> (2.0)	0	180	nur Ringöffnung beobachtet
2	DEE	<i>s</i> (1.1)	- 30	180	Ringöffnung und 167 , kein <i>o</i> L-Produkt
3	DEE	<i>s</i> (2.0)	- 30	180	hauptsächlich Ringöffnung; <i>o</i> L möglich
4	DEE	<i>t</i> (1.1)	- 30	180	wenig <i>o</i> L-Produkt, neben 167 , Ringöffnung und neuen, unbekanntem Verbindungen

^Ω) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren.

[#]) Alle nach Rkt. mit *x*BuLi mit 1.2 bis 3.4 eq. BMS-Lsg. versetzt.

Lithiierungsversuche mit **167BH₃**


In Analogie zu den AAV 13 (ohne Zusatz), 14 (TMEDA) und 16 (LiCl) wurden zwischen 0.10 und 0.33 mmol **167BH₃** in 1.0 bis 4.0 ml abs. LM eingesetzt. Anschliessende Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 1.5$ cm, L = 10 cm, Hexan/EE (7:1)) oder chromatographische Trennung mittels einer Merck PSC-Fertigplatte (Hexan/EE (2:1)) ergab die folgenden Produktzusammensetzungen (s. **Tabelle 8.13**).

Tabelle 8.13: Lithierungen von **167BH₃** und anschliessender Reaktion mit TMSCl²


Etg.	LM	xBuLi (eq.)	T [°C]	t [min]	(R _p)- 196BH ₃	197BH ₃	183BH ₃	198BH ₃	167BH ₃
1	\$	n (1.0)	0	180	-	-	-	-	100%
2	\$	n (2.0)	0	180	-	-	-	-	100%
3	TBME	s (1.0)	-30/0	60/60	-	-	-	-	100%
4	DEE	n (1.0)	0	180	24%	-	-	-	76%
5*	DEE	n (1.1)	-25/0	45/75	18%	5%	4%	-	73%
6*	DEE	n (2.0)	0	180	53%	-	-	-	47%
7[#]	DEE	n (4.0)	0	120	81%	-	-	-	19%

8	DEE	<i>n</i> (4.0)	0	180	93%	-	-	-	7%
9	DEE	<i>s</i> (1.0)	0	120	>99% ⁺	-	-	-	-
10	DEE	<i>s</i> (2.0)	- 30	240	69%	-	-	-	17%*
11[#]	DEE	<i>s</i> (2.0)	0	120	74%	-	-	-	26%
12	DEE	<i>s</i> (4.0)	- 30	90	>99% (81% [⊗])	-	-	-	-
13[#]	DEE	<i>s</i> (4.0)	- 30	150	80%	-	-	-	6%*
14	DEE	<i>t</i> (1.0)	0	180	-	-	-	-	100%
<hr/>									
15	THF	<i>s</i> (1.0)	- 30	120	-	26% [§]	4%	7% [§]	63%
16[*]	THF	<i>t</i> (2.0)	- 78	100	-	‡	‡	-	-

NMR-Versuch mit lithiiertem **167BH₃**:

17^f	DEE	<i>s</i> (1.1)	- 30	120	57%	-	-	-	43%
-----------------------	-----	----------------	------	-----	-----	---	---	---	-----

^Ω) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren.

^f) Gilt für beide Diastereomere.

[§]) Lösungsmittelgemisch aus TBME und Pentan (1:1).

^{*}) Eintrag 5: 1.1 eq. TMEDA eingesetzt; Eintrag 6: 2.0 eq. LiCl zugesetzt; Eintrag 11: 1.0 eq. LiCl zugesetzt; Eintrag 16: 0.13 eq. KO^tBu eingesetzt.

[#]) Nach einer Stunde 1.0 ml abs. Pentan zugegeben.

⁺) Diastereoselektivität (> 99%) nach Abspaltung des chiralen Auxiliars über den Enantiomerenüberschuss bestimmt (s. **Kapitel 5**).

[⊗]) Lösung rührte nicht richtig; restliche 14% sind eine unbekanntes Verbindung mit ³¹P-NMR-Signal bei 124.9 ppm.

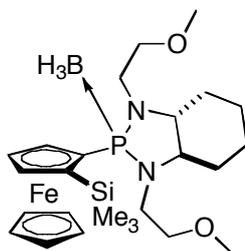
[‡]) Isoliertes Produkt.

[§]) Das Verhältnis von (*R_p*)- zu (*S_p*)-**198BH₃** und auch dasjenige von (*R_p*)- zu (*S_p*)-**197BH₃** ist ca. 3:4.

[⊖]) (*R_p*)- und (*S_p*)-**197BH₃** und **183BH₃** treten im Verhältnis von ca. 3:1:1 auf; der Rest besteht aus (*R_p*)- und (*S_p*)-**198BH₃** (im Verhältnis von ca. 4:3); wegen Signalüberlagerungen konnte das Verhältnis mono- zu disilylierten Produkten nicht bestimmt werden.

[⊙]) Bei - 30 °C im HV eingeengt, 3 Mal mit je 3 ml vorgekühltem abs. Pentan gereinigt und im HV getrocknet. Anschliessend bei - 30 °C mit 0.7 ml in abs. *d*₈-Toluol gelöst, während ca. 4 h zwischen - 98 und - 32 °C NMR-Messungen durchgeführt. Danach mit 1.6 eq. TMSCl zugegeben und ü.N. auf RT erwärmt.

(3*aR*,7*aR*,*R_p*)-Octahydro-1,3-bis(2-methoxyethyl)-2-(2-(trimethylsilyl)ferrocenyl)-1*H*-benzo-[*d*][1,3,2]diazaphosphol-Boran ((*R_p*)-196BH₃)



(*R_p*)-196BH₃

C₂₅H₄₄BF_eN₂O₂PSi (530.34 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 5.24-5.19 (m, 1H, FcC-H); 4.38-4.33 (m, 1H, FcC-H); 4.24-4.17 (m, 1H, FcC-H); 4.18 (s, 5H, FcC-H); 4.02-3.93 (m, 1H, CH₂/CH-N); 3.75-3.67 (m, 1H, CH₂/CH-N); 3.60-3.44 (m, 2H, CH₂/CH-N); 3.20-2.96 (m, 4H, CH₂/CH-N); 3.16 / 3.01 (s, 6H, CH₃-O); 2.91-2.77 (m, 2H, CH₂/CH-N); 2.21-2.12 (m, 1H, CH₂); 2.10-1.10 (m, 3H, BH₃); 1.98-1.88 (m, 1H, CH₂); 1.60-1.44 (m, 2H, CH₂); 1.27-1.14 (m, 1H, CH₂); 1.10-0.95 (m, 3H, CH₂); 0.37 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆): 81.8 (d, *J*_{CP} = 24 Hz, 1C, FcC-H); 80.7 (d, *J*_{CP} = 7.7 Hz, 1C, FcC-H); 79.8 (d, ¹*J*_{CP} = 41 Hz, 1C, FcC-P(1)); 74.2 (d, *J*_{CP} = 10 Hz, 1C, FcC-H); 72.7 (d, ³*J*_{CP} = 2.7 Hz, 1C, CH₂-O); 72.1 (s, 1C, FcC-Si(2)); 72.0 (s, 1C, CH₂-O); 70.4 (s, 5C, FcC-H); 65.1 (d, ²*J*_{CP} = 1.5 Hz, 1C, CH-N); 63.1 (s, 1C, CH-N); 58.7 / 58.6 (s, 2C, CH₃-O); 45.2 (d, ²*J*_{CP} = 9.2 Hz, 1C, CH₂-N); 42.2 (d, ²*J*_{CP} = 5.8 Hz, 1C, CH₂-N); 29.3 (d, ³*J*_{CP} = 6.9 Hz, 1C, CH₂); 28.3 (d, ³*J*_{CP} = 5.4 Hz, 1C, CH₂); 24.8 / 24.7 (s, 2C, CH₂); 2.3 (s, 3C, Si(CH₃)₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 109.6 (q, ¹*J*_{PB} = 91 Hz).

IR (NaCl, ν/cm⁻¹): 3098w, 2932s, 2865s, 1450w, 1248m, 1156m, 1116s, 1060m, 1005m, 958m, 925w, 897w, 832s, 761m, 642w, 441w.

MS (FAB, NBA): 531 ([M+H]⁺, 11), 530 (22), 529 (8), 517 (31), 516 (62), 290 (21), 289 (98), 260 (14), 259 (100), 243 (13), 73 (33).

(FAB, NBA + KCl): 569 ([M+K]⁺, 7).

DC: R_f = 0.60 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

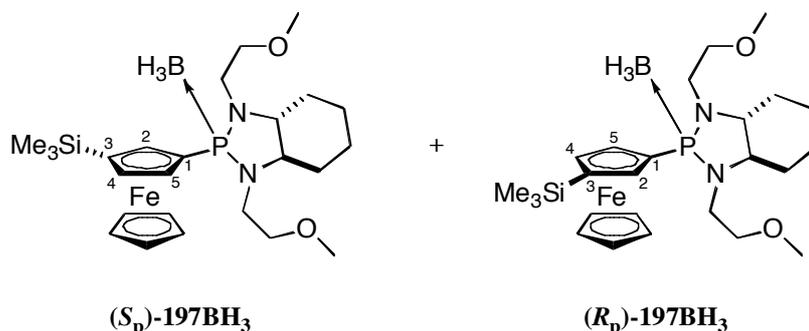
Smp.: 71-73 °C.

EA ber.: C 56.62, H 8.36, N 5.28;

gef.: C 56.80, H 8.32, N 5.13.

[α]_D²⁰ = - 82.4 (c = 1.13, CHCl₃).

(3*aR*,7*aR*,*S_p*)- und (3*aR*,7*aR*,*R_p*)-Octahydro-1,3-bis(2-methoxyethyl)-2-(3-(trimethylsilyl)-ferrocenyl)-1*H*-benzo[*d*][1,3,2]diazaphosphol-Boran ((*S_p*)- und (*R_p*)-197BH₃)



C₂₅H₄₄BFen₂O₂PSi (530.34 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): charakteristische Signale sind: 4.72-4.69 (m, 1H, FcC-H(2)); 4.42-4.39 (m, 1H, FcC-H(5)); 4.31 (s, 5H, FcC-H); 4.20-4.17 (m, 1H, FcC-H(4)); 3.16 / 3.03 (s, 6H, CH₃-O); 0.19 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

NOE: 4.72-4.69 ↔ 3.20, 2.20-0.90, 0.19;

4.42-4.39 ↔ 4.20-4.17, 3.20, 2.40;

0.19 ↔ 4.72-4.69, 4.20-4.17 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 104.0 (mc).

DC: R_f = 0.55 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

C₂₅H₄₄BFen₂O₂PSi (530.34 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): charakteristische Signale sind: 4.80-4.78 (m, 1H, FcC-H(5)); 4.33-4.28 (m, 1H, FcC-H(2)); 4.31 (s, 5H, FcC-H); 4.20-4.17 (m, 1H, FcC-H(4)); 3.16 / 3.04 (s, 6H, CH₃-O); 0.21 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

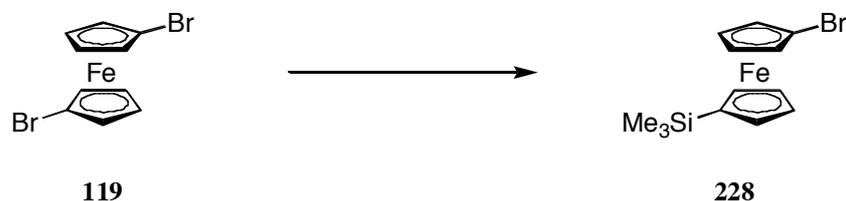
NOE: 4.80-4.78 ↔ 4.20-4.17, 3.20, 2.20-0.90;

0.21 ↔ 4.33-4.28, 4.20-4.17 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 104.0 (mc).

DC: R_f = 0.55 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

1-Brom-1'-trimethylsilyl-ferrocen (228)



Nach AAV II wurden aus 1.72 g (5.0 mmol) 1,1'-Dibromferrocen **119** in 20 ml abs. THF und 1.98 ml (4.95 mmol, 0.99 eq.) einer 2.5M Lösung von *n*BuLi in Hexan das lithiierte Intermediat dargestellt und nach 30 min bei -25 °C mit TMSCl gequench. Bei RT wurde mit drei Millilitern dest. H₂O hydrolysiert, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und anschliessend im RV eingengt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel (Ø = 4 cm, L = 12 cm, Hexan) ergab 1.56 g (92%) **228** als dunkelorangees Oel.

$C_{13}H_{17}BrFeSi$ (337.11 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): 4.24 (t, $^3J = ^4J = 1.9$ Hz, 2H, FcC-H); 4.22 (t, $^3J = ^4J = 1.8$ Hz, 2H, FcC-H); 3.97 (t, $^3J = ^4J = 1.8$ Hz, 2H, FcC-H); 3.75 (t, $^3J = ^4J = 1.9$ Hz, 2H, FcC-H); 0.21 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): 78.2 (s, 1C, FcC-Br); 74.0 (s, 1C, FcC-Si); 75.9 / 74.2 / 70.6 / 67.2 (s, 8C, FcC-H); -0.1 (s, 3C, $Si(CH_3)_3$).

IR (NaCl, ν/cm^{-1}): 3087w, 2953m, 2894w, 1409m, 1382w, 1365w, 1351m, 1301w, 1248s, 1164s, 1152m, 1036m, 1009w, 902m, 872m, 835s, 811s, 754m, 692w, 630m, 499m, 486m, 431m.

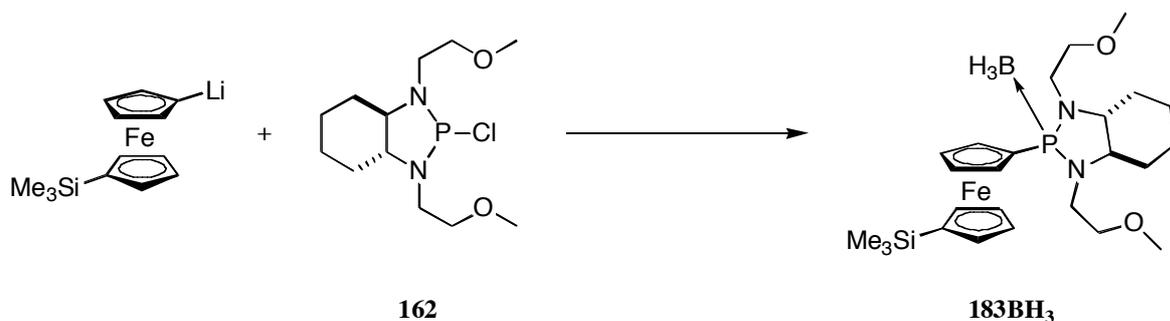
MS (EI, 70 eV, RT): 340 (5), 339 (20), 338 ($[M+H]^+$, 97), 337 (21), 336 (100), 321 (9), 242 (12), 241 (16), 199 (13), 184 (13), 121 (37), 73 (33).

DC: $R_f = 0.72$ (Hexan/EE (2:1), UV_{254} , Kieselgel).

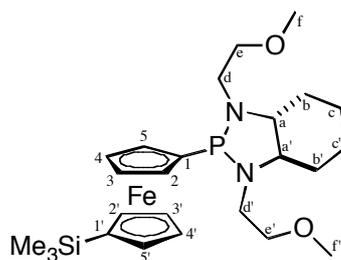
EA ber.: C 46.32, H 5.08;

gef.: C 46.56, H 5.05.

(3aR,7aR)-Octahydro-1,3-bis(2-methoxyethyl)-2-(1'-(trimethylsilyl)ferrocenyl)-1H-benzo[d]-[1,3,2]diazaphosphol-Boran (183BH₃)



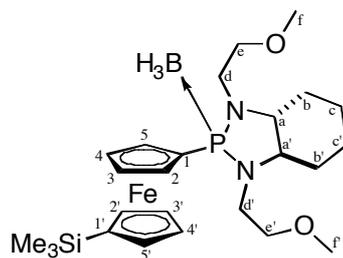
Nach AAV 11 wurden 316 mg (0.93 mmol) **228** in 4.0 ml abs. THF mittels 0.37 ml (0.92 mmol, 0.99 eq.) einer 2.5M Lösung von *n*BuLi in Hexan lithiiert. Dazu gab man bei -78 °C eine Lösung von 2-Chlordiazaphospholidin **162** in 6.0 ml abs. THF, welches in Analogie zur Synthese von **168** aus 0.55 ml (3.9 mmol, 4.2 eq.) abs. TEA in 6.0 ml abs. Toluol, 0.17 ml (1.9 mmol, 2.1 eq.) PCl_3 und 213 mg (0.92 mmol, 0.99 eq.) **154** in 8.0 ml abs. Toluol hergestellt wurde. Man liess das Reaktionsgemisch ü.N. auf RT erwärmen und destillierte das LM im HV ab. Anschliessend wurde der Rückstand in 6.0 ml abs. Toluol bei 0 °C mit 0.11 ml (1.1 mmol, 1.2 eq.) einer 10.0M BMS-Lösung versetzt. Nach zwei Stunden bei RT wurde die Lösung eingeeengt und man erhielt nach chromatographischer Reinigung an neutralem Alox ($\varnothing = 3$ cm, L = 10 cm, Hexan/EE (10:1)) und nachfolgendem Trocknen im HV 140 mg (29 %) **183BH₃**, als orangen Feststoff.



183

$C_{25}H_{41}FeN_2O_2PSi$ (516.51 g/mol).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 103.7 (s).



183BH₃

$C_{25}H_{44}BFeN_2O_2PSi$ (530.34 g/mol).

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): 4.65 (mc, 1H, FcC-H(4'/3')); 4.63 (mc, 1H, FcC-H(5)); 4.61 (mc, 1H, FcC-H(3'/4')); 4.28-4.25 (m, 1H, FcC-H(5'/2')); 4.24-4.20 (m, 2H, FcC-H(2 und 4)); 4.19-4.16 (m, 1H, FcC-H(3)); 4.15-4.12 (m, 1H, FcC-H(2'/5')); 3.78 (mc, 1H, CH₂-O(e)); 3.68 (mc, 1H, CH₂-N (d)); 3.58 (mc, 1H, CH₂-O(e)); 3.46 (mc, 1H, CH₂-N(d)); 3.42 (mc, 1H, CH₂-O(e')); 3.28 (mc, 1H, CH₂-O(e')); 3.12 (mc, 1H, CH₂-N(d')); 2.78-2.65 (m, 2H, 1·CH₂-N(d') und 1·CH-N(a)); 2.42-2.33 (m, 1H, CH-N(a')); 3.15 / 3.07 (s, 6H, CH₃-O(f und f')); 2.12-2.05 (m, 1H, CH₂(b)); 1.90-1.20 (m, 3H, BH₃); 1.80-1.71 (m, 1H, CH₂(b')); 1.49 (mc, 1H, CH₂(c')); 1.45 (mc, 1H, CH₂(c)); 1.05 (mc, 1H, CH₂(c')); 1.01 (mc, 1H, CH₂(b')); 0.95 (mc, 1H, CH₂(b)); 0.85 (mc, 1H, CH₂(c)); 0.25 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

NOE: 4.63 ↔ 3.42, 3.28, 3.12, 2.78-2.65;

4.24-4.20 ↔ 2.42-2.33, 0.95;

3.78 ↔ 4.65, 4.61, 4.24-4.20, 2.78-2.65;

3.68 ↔ 4.65, 4.61, 2.08;

3.58 ↔ 4.65, 4.61, 2.08;

3.46 ↔ 4.65, 4.61, 4.25, 4.13;

2.78-2.65 ↔ 2.42-2.33, 1.80-1.71;

0.25 ↔ 4.63, 4.25, 4.24-4.20, 4.17, 4.13 ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): 75.2 (d, $^1J_{CP}$ = 48 Hz, 1C, FcC-P(1)); 75.2 (s, 1C, FcC-H(5'/2')); 74.0 (s, 1C, FcC-H(2'/5')); 73.8 (s, 1C, FcC-H(4'/3')); 73.8 (d, $^3J_{CP}$ = 2.0 Hz, 1C, CH₂-O(e)); 73.7 (s, 1C, FcC-H(3'/4')); 73.7 (s, 1C, FcC-Si(1')); 73.4 (d, J_{CP} = 18 Hz, 1C, FcC-H(5)); 72.8 (d, $^3J_{CP}$ = 4.8 Hz, 1C, CH₂-O(e')); 72.6 (d, J_{CP} = 7.8 Hz, 1C, FcC-H(2/4)); 71.2 (d, J_{CP} = 8.4 Hz, 1C, FcC-H(3)); 69.9 (d, J_{CP} = 2.0 Hz, 1C, FcC-H(4/2)); 66.0 (s, 1C, CH-N(a)); 63.8 (d, $^2J_{CP}$ = 2.3 Hz, 1C, CH-N(a')); 58.7 / 58.6 (s, 2C, CH₃-O(f und f')); 45.3 (d, $^2J_{CP}$ = 10 Hz, 1C, CH₂-N(d')); 42.6 (d, $^2J_{CP}$ = 4.8 Hz, 1C, CH₂-N(d)); 29.9 (d, $^3J_{CP}$ = 4.4 Hz, 1C, CH₂(b)); 29.3 (d, $^3J_{CP}$ = 7.7 Hz, 1C, CH₂(b')); 24.6 / 24.5 (s, 2C, CH₂(c und c')); -0.1 (s, 3C, Si(CH₃)₃).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 104.5 (mc).

IR (NaCl, ν/cm^{-1}): 3092w, 3077w, 2933s, 2877m, 2863s, 1449m, 1413w, 1384w, 1363m, 1329w, 1304w, 1248s, 1165s, 1117s, 1062m, 1037s, 1030s, 1007m, 962m, 926m, 902m, 831s, 755m, 737m, 703w, 645m, 578w, 492m.

MS (FAB, NBA): 532 (8), 531 ([M+H]⁺, 21), 530 (42), 529 (15), 518 (12), 517 (39), 516 (76), 515 (13), 290 (17), 289 (82), 288 (12), 287 (10), 260 (13), 259 (100), 258 (7), 257 (17), 73 (33).

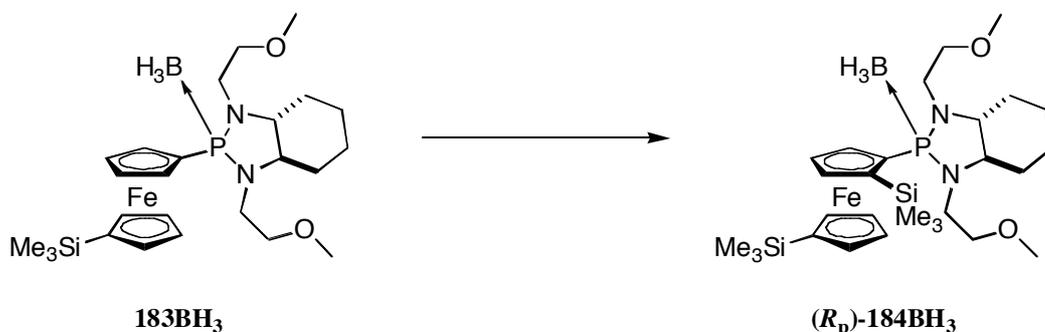
(FAB, NBA + KCl): 569 ([M+K]⁺, 8).

DC: R_f = 0.57 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

EA ber.: C 56.62, H 8.36, N 5.28;

gef.: C 56.87, H 8.29, N 5.26.
 $[\alpha]_D^{20} = -94.5$ (c = 0.76, CHCl₃).

(3*aR*,7*aR*,*R_p*)-Octahydro-1,3-bis(2-methoxyethyl)-2-(2,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocenyl)-1*H*-benzo[*d*][1,3,2]diazaphosphol-Boran ((*R_p*)-184BH₃)



51 mg (0.10 mmol) **183BH₃** wurden in Analogie zu Eintrag 5 (**Tabelle 8.9**) bei -78 °C in 2.0 ml abs. DEE mit 310 µl (0.40 mmol, 4.0 eq.) einer 1.3M Lösung von *s*BuLi in Cyclohexan/Hexan (92:8) und anschliessend mit 62 µl (0.46 mmol, 4.6 eq.) TMSCl umgesetzt. Nach chromatographischer Reinigung mit Hilfe einer *Merck* PSC-Fertigplatte (Hexan/EE (2:1)) erhielt man 5 mg (8%) (***R_p*-184BH₃**), sowie 17 mg **183BH₃**. (Anhand der stereoselektiven *ortho*-Lithiierung von **167BH₃** wurde diese Konfiguration angenommen).

C₂₈H₅₂BFeN₂O₂PSi₂ (602.53 g/mol).

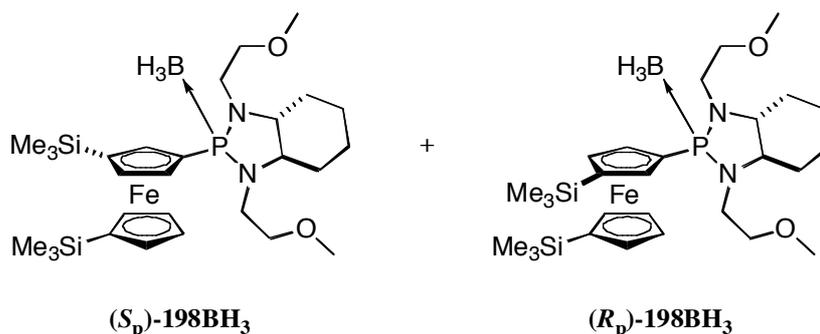
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 5.35-5.30 / 4.82-4.77 / 4.52-4.47 / 4.47-4.40 / 4.31-4.26 / 4.00-3.94 (m, 1H / 1H / 1H / 2H / 1H / 1H, FcC-H); 4.10-4.00 / 3.80-3.71 / 3.65-3.49 / 3.23-2.97 / 2.97-2.83 (m, 1H / 1H / 2H / 4H / 2H, CH₂-N, CH₂-O und CH-N); 3.17 / 3.01 (s, 6H, CH₃-O); 2.26-2.18 / 2.00-1.91 / 1.60-1.42 / 1.14-0.96 (m, 1H / 1H / 3H / 3H, CH₂); 2.19-0.80 (m, 3H, BH₃); 0.41 (s, 9H, Si(CH₃)₃(2)); 0.25 (s, 9H, Si(CH₃)₃(1')).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆): 81.8 (d, *J*_{CP} = 25 Hz, 1C, FcC-H); 80.6 (d, *J*_{CP} = 7.3 Hz, 1C, FcC-H); 75.8 / 74.4 / 73.6 / 73.0 (s, 4C, FcC-H); 74.6 (d, *J*_{CP} = 10 Hz, 1C, FcC-H); 74.0 (s, 1C, FcC-Si(1')); 72.4 (d, ³*J*_{CP} = 2.7 Hz, 1C, CH₂-O); 71.7 (s, 1C, CH₂-O); 64.8 / 62.9 (s, 2C, CH-N); 58.5 / 58.4 (s, 2C, CH₃-O); 45.0 (d, ²*J*_{CP} = 9.2 Hz, 1C, CH₂-N); 42.0 (d, ²*J*_{CP} = 5.4 Hz, 1C, CH₂-N); 29.1 (d, ³*J*_{CP} = 7.3 Hz, 1C, CH₂); 27.9 (d, ³*J*_{CP} = 5.4 Hz, 1C, CH₂); 24.6 / 24.5 (s, 2C, CH₂); 2.0 (s, 3C, Si(CH₃)₃(2)); -0.3 (s, 3C, Si(CH₃)₃(1')); FcC-P (1) und FcC-Si(2) nicht sichtbar.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 110.0 (mc).

DC: R_f = 0.63 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

(3aR,7aR,R_p)- und (3aR,7aR,S_p)-Octahydro-1,3-bis(2-methoxyethyl)-2-(3,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocenyl)-1H-benzo[d][1,3,2]diazaphosphol-Boran ((S_p)- und (R_p)-198BH₃)



C₂₈H₅₂BF₂FeN₂O₂PSi₂ (602.53 g/mol).

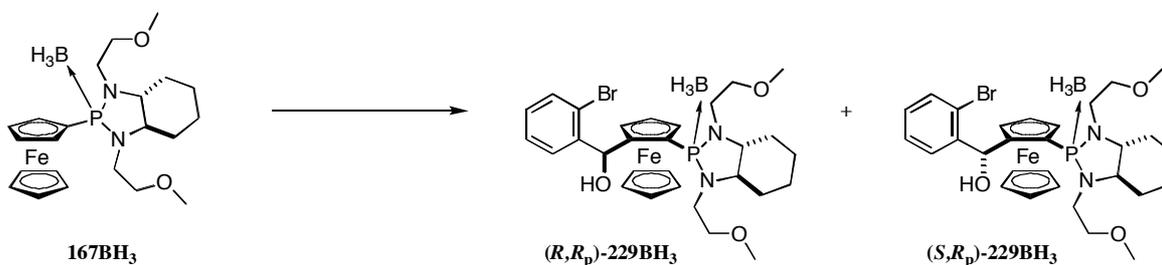
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): charakteristische Signale sind: 3.15 / 3.14 / 3.03 / 3.02 (s, CH₃-O); 0.34 / 0.28 / 0.24 / 0.21 (s, Si(CH₃)₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 104.0 (mc).

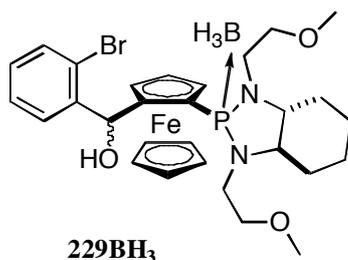
DC: R_f = 0.62 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

(R,R_p)-(2-Bromphenyl)(2-((3aR,7aR)-hexahydro-1,3-bis(2-methoxyethyl)-1H-benzo[d]-[1,3,2]diazaphosphol-2(3H)-yl)ferrocen)methanol-Boran ((R,R_p)-229BH₃) und

(S,R_p)-(2-Bromphenyl)(2-((3aR,7aR)-hexahydro-1,3-bis(2-methoxyethyl)-1H-benzo[d]-[1,3,2]diazaphosphol-2(3H)-yl)ferrocen)methanol-Boran ((S,R_p)-229BH₃)



Nach der AAV 13 (ohne Zusatz) zur *ortho*-Lithierung wurden eine Lösung von 459 mg (1.0 mmol) **167BH₃** in 10 ml abs. DEE bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.85 ml (1.1 mmol, 1.1 eq.) einer 1.3M Lösung von *s*BuLi in Cyclohexan/Hexan (92:8) versetzt, die Reaktionslösung anschliessend für 2h bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und 0.14 ml (1.2 mmol, 1.2 eq.) 2-Brombenzaldehyd in 5 ml abs. DEE langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf RT ü.N. wurde mit sat. NH₄Cl-Lsg. hydrolysiert, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit sat. NaCl-Lsg. gewaschen. Trocknen über MgSO₄ sowie Einengen im RV ergab ein (73:27)-Gemisch der Diastereomere, welches durch chromatographische Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 3\text{ cm}$, L = 15 cm, Pentan:DEE (2:1)) getrennt werden konnten. Man erhielt 314 mg (49 %) Hauptprodukt sowie 125 mg (19 %) Nebenprodukt von **229BH₃** als dunkelorange Kristalle.



Hauptprodukt:

C₂₉H₄₁BBrFeN₂O₃P (643.18 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 7.88 (d, ³J = 7.4 Hz, 1H, ArC-H); 7.37 (d, ³J = 7.4 Hz, 1H, ArC-H); 7.13 (t, ³J = 7.4 Hz, 1H, ArC-H); 6.85 (t, ³J = 7.4 Hz, 1H, ArC-H); 5.98 (s, 1H, OH); 5.37-5.26 (m, 1H, FcC-H); 4.91-4.83 (m, 1H, FcC-H); 4.39 (s, 5H, FcC-H); 4.10-3.93 (m, 1H, CH₂/CH-N); 4.07-4.00 (m, 1H, FcC-H); 3.76-3.63 (m, 1H, CH₂/CH-N); 3.66 (s, 1H, CH-O); 3.58-3.48 (m, 1H, CH₂/CH-N); 3.40-3.30 (m, 1H, CH₂/CH-N); 3.24-3.01 (m, 3H, CH₂/CH-N); 3.00-2.87 (m, 1H, CH₂/CH-N); 2.78-2.67 (m, 1H, CH₂/CH-N); 2.58-2.48 (m, 1H, CH₂/CH-N); 3.19 / 3.05 (s, 6H, CH₃-O); 2.02-1.92 (m, 1H, CH₂); 2.00-1.10 (m, 3H, BH₃); 1.90-1.80 (m, 1H, CH₂); 1.50-1.30 (m, 3H, CH₂); 1.02-0.80 (m, 3H, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆): 142.5 (s, 1C, ArC-CHOH); 132.2 / 129.4 / 129.0 / 127.2 (s, 4C, ArC-H); 123.4 (s, 1C, ArC-Br); 94.9 (s, 1C, FcC-CHOH); 77.1 (d, J_{CP} = 23 Hz, 1C, FcC-H); 75.2 (d, J_{CP} = 5.0 Hz, 1C, FcC-H); 72.0 (d, ³J_{CP} = 6.1 Hz, 1C, CH₂-O); 71.9 (d, ³J_{CP} = 3.5 Hz, 1C, CH₂-O); 71.8 (d, ¹J_{CP} = 39 Hz, 1C, FcC-P); 70.6 (s, 5C, FcC-H); 70.1 (d, J_{CP} = 10 Hz, 1C, FcC-H); 69.6 (s, 1C, CH-O); 68.6 (s, 1C, CH-N); 64.4 (d, ²J_{CP} = 1.9 Hz, 1C, CH-N); 58.8 (s, 2C, CH₃-O); 49.4 (d, ²J_{CP} = 8.0 Hz, 1C, CH₂-N); 42.7 (d, ²J_{CP} = 4.6 Hz, 1C, CH₂-N); 30.1 (d, ³J_{CP} = 8.0 Hz, 1C, CH₂); 29.7 (d, ³J_{CP} = 5.8 Hz, 1C, CH₂); 24.7 / 24.2 (s, 2C, CH₂).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 113.0 (mc).

IR (NaCl, v/cm⁻¹): 2933s, 2866m, 1447m, 1366w, 1322w, 1266w, 1218w, 1198w, 1147w, 1116s, 1060w, 1020m, 1004m, 961w, 922w, 900w, 825m, 754m, 737s, 704w, 678w, 637w, 482w.

MS (FAB, NBA): 645 (10), 644 (20), 643 ([M]⁺, 15), 642 (20), 630 (17), 629 (10), 628 (16), 613 (7), 611 (7), 549 (13), 401 (14), 400 (14), 399 (15), 398 (12), 260 (13), 259 (100), 257 (19), 199 (27), 183 (19), 59 (13).

(FAB, NBA + KCl): 683 (3), 682 ([M+K]⁺, 2), 681 (3).

DC: R_f = 0.24 (Pentan:DEE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

EA ber.: C 54.16, H 6.42, N 4.36;

gef.: C 53.97, H 6.19, N 4.05.

[α]_D²⁰ = - 212 (c = 0.29, CHCl₃).

Nebenprodukt:

C₂₉H₄₁BBrFeN₂O₃P (643.18 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 7.58 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, ArC-H); 7.41 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, ArC-H); 6.99 (td, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, ArC-H); 6.75 (td, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, ArC-H); 6.50 (d, ³J = 3.4 Hz, 1H, OH); 5.05-4.99 (m, 1H, FcC-H); 4.35 (d, ³J = 3.4 Hz, 1H, CH-O); 4.22 (s, 5H, FcC-H); 4.12 (td, J = 2.5 Hz, J_{HP} = 2.0 Hz, 1H, FcC-H); 4.08-4.04 (m, 1H, FcC-H); 4.03-3.85 (m, 2H, CH₂-O); 3.77-3.65 (m, 2H, CH₂-O); 3.27-2.98 (m, 5H, CH₂/CH-N); 3.21 / 2.93 (s, 6H, CH₃-O); 2.86-2.77 (m, 1H, CH₂/CH-N); 2.18-2.09 (m, 1H, CH₂); 2.10-1.20 (m, 3H, BH₃); 1.90-1.81 (m, 1H, CH₂); 1.58-1.32 (m, 3H, CH₂); 1.10-0.86 (m, 3H, CH₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): 143.8 (s, 1C, ArC-CHOH); 133.0 / 130.7 / 129.2 / 127.1 (s, 4C, ArC-H); 123.4 (s, 1C, ArC-Br); 91.8 (s, 1C, FeC-CHOH); 77.9 (d, $J_{\text{CP}} = 24$ Hz, 1C, FeC-H); 73.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 37$ Hz, 1C, FeC-P); 72.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, 1C, $\text{CH}_2\text{-O}$); 72.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, 1C, $\text{CH}_2\text{-O}$); 72.1 (d, $J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, 1C, FeC-H); 71.6 (d, $J_{\text{CP}} = 10$ Hz, 1C, FeC-H); 71.4 (s, 5C, FeC-H); 70.0 (s, 1C, CH-O); 66.6 (s, 1C, CH-N); 62.4 (s, 1C, CH-N); 58.8 / 58.5 (s, 2C, $\text{CH}_3\text{-O}$); 45.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.8$ Hz, 1C, $\text{CH}_2\text{-N}$); 41.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz, 1C, $\text{CH}_2\text{-N}$); 29.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, 1C, CH_2); 28.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.8$ Hz, 1C, CH_2); 24.7 / 24.4 (s, 2C, CH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 108.2 (mc).

IR (NaCl, v/cm^{-1}): 2934s, 2866m, 1448m, 1363w, 1322w, 1266w, 1219w, 1200w, 1148w, 1116s, 1061w, 1018m, 1005m, 962w, 923w, 901w, 825m, 753m, 737s, 705w, 678w, 637w, 483w.

MS (FAB, NBA): 644 (11), 643 ($[\text{M}]^+$, 7), 642 (11), 630 (9), 629 (6), 628 (9), 613 (6), 612 (2), 611 (6), 549 (10), 401 (10), 400 (5), 399 (10), 260 (13), 259 (100), 257 (21), 199 (30), 183 (24), 59 (22).

(FAB, NBA + KCl): 683 (3), 682 ($[\text{M}+\text{K}]^+$, 1), 681 (3).

DC: $R_f = 0.10$ (Pentan:DEE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

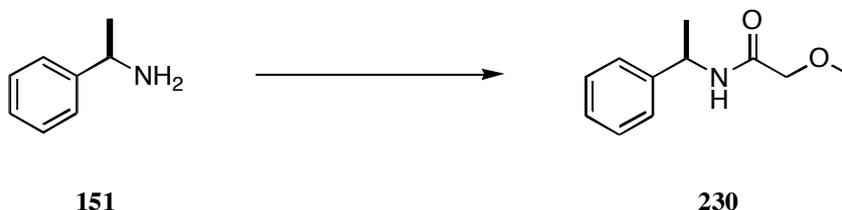
Smp.: 108-110 °C.

EA ber.: C 54.16, H 6.42, N 4.36;

gef.: C 54.30, H 6.29, N 4.23.

$[\alpha]_D^{20} = -90.4$ (c = 0.66, CHCl_3).

2-Methoxy-*N*-((*R*)-1-phenylethyl)acetamid (230)



In Analogie zur Synthese von **156** wurden 3.8 ml (30 mmol) (*R*)-Phenylethylamin **151** in 120 ml abs. Toluol und 5.9 ml (42 mmol, 1.4 eq.) TEA gelöst. Unter Eiskühlung wurde eine Lösung von 2.9 ml (32 mmol, 1.05 eq.) 2-Methoxyacetylchlorid in 5 ml abs. Toluol langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde ü.N. zum Rückfluss erhitzt, anschliessend über Celite filtriert und im RV eingengt. Umkristallisation aus DCM/Pentan ergab 5.47 g (94%) **230** als farblosen Feststoff.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (193.24 g/mol).

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): 7.19-7.13 (m, 2H, ArC-H); 7.13-7.08 (m, 2H, ArC-H); 7.04 (tt, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, ArC-H); 6.59 (br s, 1H, NH); 5.33 (dq, $^3J = ^3J = 7.3$ Hz, 1H, CH); 3.68 / 3.58 (d, $^2J = 15$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 2.78 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$); 1.21 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): 167.5 (s, 1C, C=O); 143.8 / 128.6 / 127.2 / 126.3 (s, 1C / 2C / 1C / 2C, ArC-H); 72.1 (s, 1C, $\text{CH}_2\text{-O}$); 58.1 (s, 1C, $\text{CH}_3\text{-O}$); 47.9 (s, 1C, CH); 21.6 (s, 1C, CH_3).

IR (KBr, v/cm^{-1}): 3327s, 3086w, 3031m, 2976m, 2940m, 2887m, 2832m, 1653s, 1529s, 1494s, 1450s, 1359m, 1328m, 1305m, 1278m, 1254m, 1196s, 1117s, 1021m, 983m, 912w, 788w, 755m, 700s, 618m, 575m, 540m, 512m.

MS (FAB, NBA): 195 (11), 194 ($[M+H]^+$, 100), 105 (37), 90 (26), 45 (13).

(FAB, NBA + KCl): 232 ($[M+K]^+$, 37).

DC: $R_f = 0.44$ (EE, UV_{254} , Kieselgel).

Smp.: 61-62 °C.

EA ber.: C 68.37, H 7.82, N 7.25, O 16.56;

gef.: C 68.12, H 7.83, N 7.20, O 16.59.

$[\alpha]_D^{20} = +97.7$ ($c = 0.94$, $CHCl_3$).

(R)-N-(2-Methoxyethyl)-1-phenylethanamin (155)



Analog zur Synthesevorschrift von **154** wurden 5.35 g (28 mmol) **230** mit 2.26 g (60 mmol, 2.2 eq.) $LiAlH_4$ in 120 ml abs. THF zu **155** umgesetzt. Kugelrohrdestillation bei 0.1 bis 0.2 mbar und 80-85 °C ergaben 3.10 g (63 %) **155** als farbloses Oel.

$C_{11}H_{17}NO$ (179.26 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): 7.36-7.32 (m, 2H, ArC-H); 7.24-7.19 (m, 2H, ArC-H); 7.11 (tt, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1H, ArC-H); 3.62 (q, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, CH-N); 3.26 (t, $^3J = 5.2$ Hz, 2H, CH_2 -O); 3.08 (s, 3H, CH_3 -O); 2.65-2.52 (m, 2H, CH_2 -N); 1.56 (br s, 1H, NH); 1.21 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, CH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): 146.7 (s, 1C, ArC(*ipso*)); 128.7 / 127.9 / 127.1 (s, 2C / 1C / 2C, ArC-H); 72.6 (s, 1C, CH_2 -O); 58.8 / 58.4 (s, 2C, CH-N und CH_3 -O); 47.8 (s, 1C, CH_2 -N); 25.1 (s, 1C, CH_3).

IR ($NaCl$, cm^{-1}): 3344w, 3025w, 2971m, 2925m, 2887m, 2829m, 1492m, 1450m, 1390w, 1369w, 1351w, 1306w, 1232w, 1190m, 1114s, 1026w, 902w, 839w, 762s, 701s, 597w, 534w.

MS (FAB, NBA): 181 (10), 180 ($[M+H]^+$, 100), 134 (27), 105 (88), 77 (12), 76 (14).

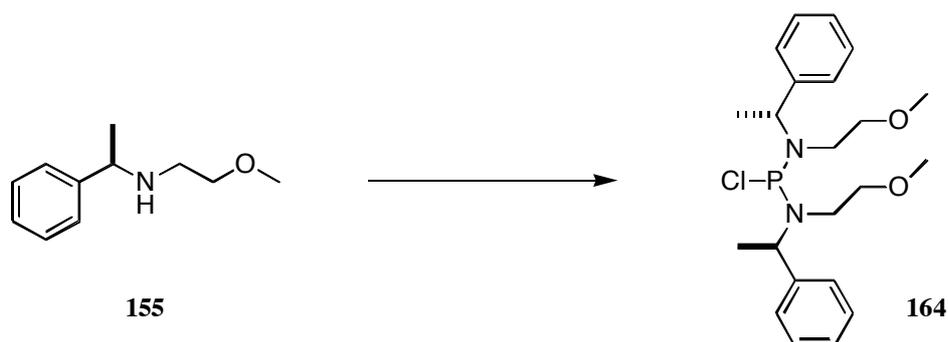
DC: $R_f = 0.22$ (EE, UV_{254} , Kieselgel).

Sdp.: 80-85 °C / 0.1-0.2 mbar.

EA ber.: C 73.70, H 9.56, N 7.81, O 8.92;

gef.: C 73.65, H 9.64, N 7.83, O 9.18.

$[\alpha]_D^{20} = +38.0$ ($c = 1.79$, $CHCl_3$).

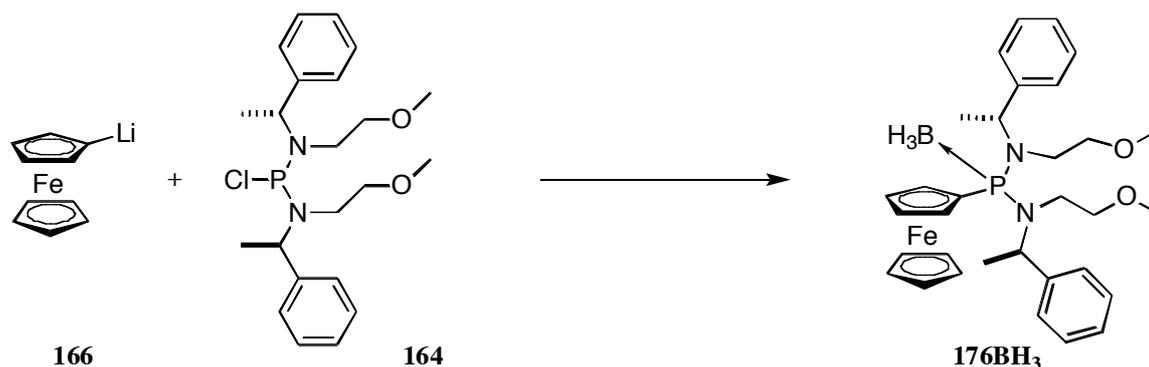
(1*R*)-*N*-(((*R*)-*N*-(2-methoxyethyl)-1-phenylethylamino)chlorphosphino)-*N*-(2-methoxyethyl)-1-phenylethanamin (164)


8.56 ml (11.1 mmol, 2.05 eq.) einer 1.3M Lösung von *s*BuLi in Cyclohexan/Hexan (92:8) wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von 2.04 g (11.4 mmol, 2.1 eq.) **155** in 70 ml abs. THF getropft und anschliessend bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 20 min gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die braun-orange Reaktionsmischung langsam zu einer Lösung von 0.47 ml (5.4 mmol, 1.0 eq.) PCl_3 in 140 ml abs. THF gegeben, ü.N. auf RT erwärmt und im HV eingengt. Man erhielt ein Gemisch aus **164** und LiCl als hellgelben Feststoff, welcher direkt weiter umgesetzt wurde.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{P}$ (422.93 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_8 -Toluol): 7.55-7.50 (m, 2H, ArC-H); 7.39-7.19 (m, 8H, ArC-H); 4.96-4.82 (m, 2H, CH-N); 3.67-3.14 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-O}/\text{CH}_2\text{-N}$); 3.23 / 3.11 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O}$); 1.77 (d, $^3J = 7.1\text{ Hz}$, 3H, CH_3); 1.64 (d, $^3J = 7.1\text{ Hz}$, 3H, CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, d_8 -Toluol): 145.2 (s).

(1*R*)-*N*-((Ferrocenyl)((*R*)-*N*-(2-methoxyethyl)-1-phenylethylamino)phosphino)-*N*-(2-methoxyethyl)-1-phenylethanamin-Boran (176BH₃)


Aus 1.07 g (5.8 mmol) Ferrocen, 81 mg (0.71 mmol, 0.13 eq.) $\text{KO}t\text{Bu}$ in 50 ml abs. THF und 7.70 ml (11.6 mmol, 2.0 eq.) einer 1.5M Lösung von *t*BuLi in Pentan wurde nach AAV // Ferrocen lithiiert und anschliessend mit abs. Pentan gereinigt. Die auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von **164** (5.4 mmol, 0.94 eq.^s) in 30 ml abs. DEE zugetropft. Das Reaktionsgemisch liess man ü.N. auf RT erwärmen und tropfte anschliessend bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.65 ml (6.5 mmol, 1.2 eq. bzgl. **164**) einer 10.0M BMS-Lösung zu. Nach 2 h bei RT, Einengen im HV sowie chromatographischer Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 5\text{ cm}$, $L = 10\text{ cm}$, Hexan/EE (4:1)) wurden 2.04 g (3.5 mmol, 64 %) **176BH₃** als oranges Oel isoliert.

^{s)} in der Annahme, dass das Diamin mit PCl_3 zu 100% zu **164** umgesetzt wurde. Mit LiCl verunreinigt.

$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{BFeN}_2\text{O}_2\text{P}$ (586.33 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): 7.60 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, ArC-H); 7.48 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, ArC-H); 7.24-7.13 (m, 4H, ArC-H); 7.13-7.05 (m, 2H, ArC-H); 5.56 (qd, $^3J = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 3.8$ Hz, 1H, CH-N); 5.42 (qd, $^3J = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 3.5$ Hz, 1H, CH-N); 4.68 (s, 1H, FcC-H); 4.64 (s, 1H, FcC-H); 4.29 (s, 5H, FcC-H); 4.10-4.04 (m, 2H, FcC-H); 3.45-3.20 (m, 5H, CH_2); 3.02-2.88 (m, 2H, CH_2); 2.96 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$); 2.88-2.76 (m, 1H, CH_2); 2.85 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$); 2.50-1.40 (m, 3H, BH_3); 1.53 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3); 1.43 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): 143.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, 1C, ArC-H); 142.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, 1C, ArC-H); 128.2 / 128.2 / 128.2 / 128.1 (s, 8C, ArC-H); 127.1 / 127.0 (s, 2C, ArC-H); 75.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 87$ Hz, 1C, FcC-P); 72.7 (d, $J_{\text{CP}} = 11$ Hz, 1C, FcC-H); 72.6 (d, $J_{\text{CP}} = 10$ Hz, 1C, FcC-H); 70.8 (d, $J_{\text{CP}} = 7.7$ Hz, 1C, FcC-H); 72.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, 1C, $\text{CH}_2\text{-O}$); 72.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, 1C, $\text{CH}_2\text{-O}$); 70.6 (d, $J_{\text{CP}} = 7.7$ Hz, 1C, FcC-H); 70.5 (s, 5C, FcC-H); 58.1 / 58.0 (s, 2C, $\text{CH}_3\text{-O}$); 55.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.8$ Hz, 1C, CH-N); 54.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz, 1C, CH-N); 43.3 / 43.2 (s, 2C, $\text{CH}_2\text{-N}$); 18.9 / 18.1 (s, 2C, CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): 95.3 (mc).

IR (NaCl , v/cm^{-1}): 2980m, 2927m, 1494m, 1453s, 1373m, 1199m, 1154s, 1111s, 990m, 945s, 824m, 766m, 700s, 649w, 499m.

MS (FAB, NBA): 587 (9); 586 ($[\text{M}]^+$, 22), 585 (12), 572 (14), 395 (25), 394 (90), 290 (9), 244 (19), 217 (33), 105 (100).

(FAB, NBA + KCl): 625 ($[\text{M}+\text{K}]^+$, 4).

DC: $R_f = 0.43$ (Hexan/EE (2:1), UV_{254} , Kieselgel).

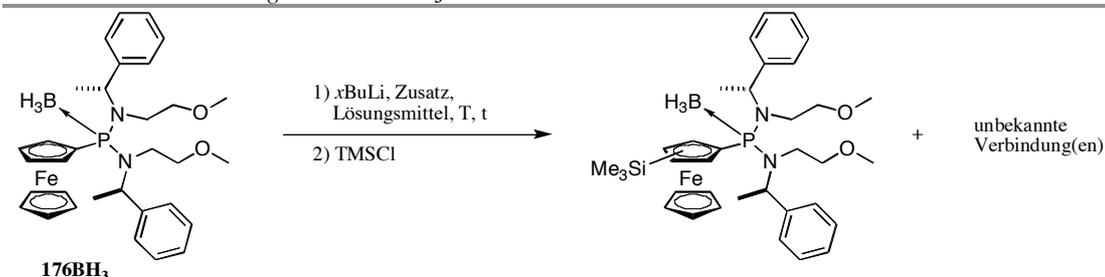
EA ber.: C 65.55, H 7.56, N 4.78;

gef.: C 65.86, H 7.95, N 4.83.

$[\alpha]_D^{20} = +56.8$ ($c = 2.13$, CHCl_3).

Lithierungsversuche mit **176BH₃**

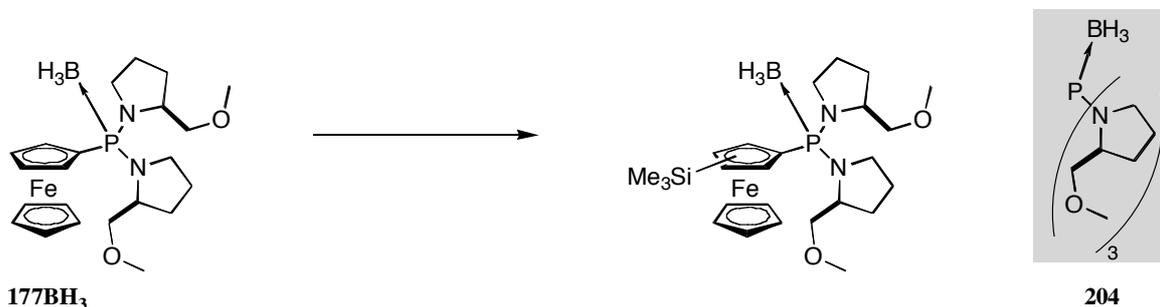
In Analogie zu AAV 13 (ohne Zusatz), 14 (TMEDA) und 17 (KOtBu) wurden 100 μmol **176BH₃** in 1.0 ml abs. LM umgesetzt. NMR-spektroskopische Analyse der Rohprodukte ergab folgende Produkt-zusammensetzungen (s. **Tabelle 8.14**).

Tabelle 8.14: Lithierungen von **176BH₃** und anschliessender Reaktion mit TMSCl²


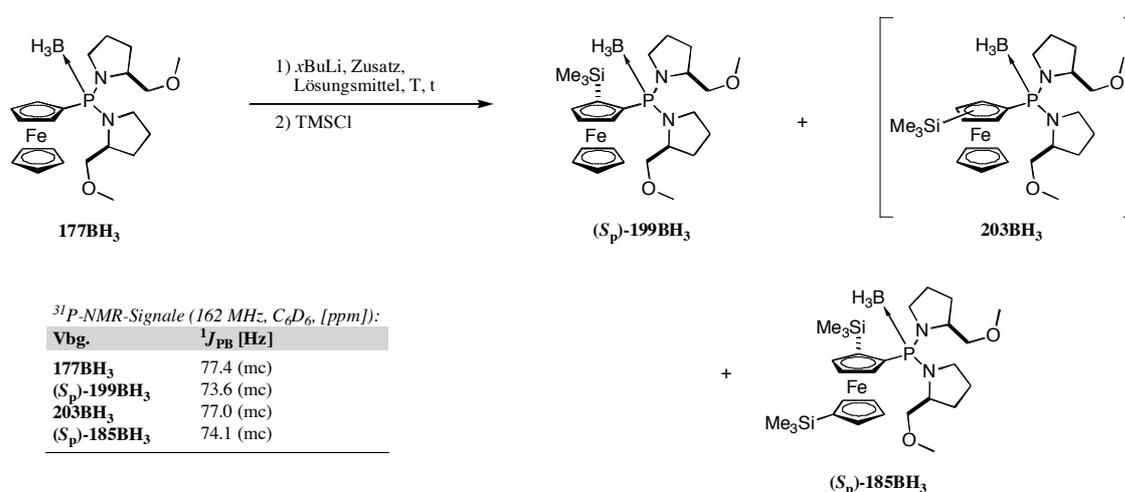
Etg.	LM	<i>x</i> BuLi (eq.)	T [°C]	t [min]	Bemerkungen
1	DEE	<i>n</i> (1.1)	0	150	100% Edukt 176BH₃
2	DEE	<i>s</i> (1.1)	- 25	150	100% Edukt 176BH₃
3	DEE	<i>t</i> (1.1)	- 25	140	> 98% Edukt 176BH₃
4*	THF	<i>n</i> (1.1)	-25/0	45/75	> 98% Edukt 176BH₃
5*	THF	<i>t</i> (2.0)	- 78	60	geringer Umsatz; neue, unbekannte Produkte

²⁾ Quantifizierung anhand der Intensitäten in ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren.

* Eintrag 4: 1.1 eq. TMEDA zugesetzt; Eintrag 5: 1.0 eq. KOtBu zugesetzt.

 Lithierungsversuche mit **177BH₃**


Nach AAV 13 (ohne Zusatz) wurden 90 μmol **177BH₃** (mit 14.3% **204** verunreinigt) in 1.0 ml abs. LM bei -78 °C mit *x*BuLi-Lsg. versetzt, bei verschiedenen Temperaturen (T) eine festgelegte Dauer (t) lithiiert und anschliessend mit TMSCl gequencht. Chromatographische Trennung mit Hilfe einer Merck PSC-Fertigplatte mit Hexan/EE (2:1) ergab die jeweiligen silylierten Produkte. Desweiteren erhielt man anhand NMR-spektroskopischer Messungen folgende Produktzusammensetzungen (s. **Tabelle 8.15**).

Tabelle 8.15: Lithierungen von 177BH_3^f und anschließender Reaktion mit $\text{TMSCl}^{\text{f}2}$


Etg.	LM	$x\text{BuLi}$ (eq.)	T [°C]	t [min]	Meth.	$(S_p)\text{-}$ 199BH_3	203BH_3	$(S_p)\text{-}$ 185BH_3	177BH_3
1	TBME/ P^f	s (1.3)	- 40	120	a	18%	19%	-	63%
2	TBME/ H^f	s (1.1)	- 40	120	a	65%	-	-	35%
3	TBME/ H^f	s (1.2)	0	180	a	-	-	-	100%
4	TBME/ H^f	s (1.3)	0	180	a	$^{31}\text{P-Signale bei 113.3 ppm}^{\text{f}}$			94%
5	TBME	s (1.3)	- 30	120	a	$^{31}\text{P-Signale bei 113.3 ppm}^{\text{f}}$			75%
6	DEE	s (1.1)	- 30	135	a	60%	-	1%	39%
7	DEE	s (1.2)	- 30	120	a	93%	-	7%	-
8	DEE	s (1.2)	- 30	120	b	80%	-	6%	14%
9	DEE	s (1.2)	- 30	70	c	80%	-	6%	14%
10	DEE	s (1.2)	- 30	120	d	93%	-	7%	-
11	DEE	s (1.3)	0	120	a	66% (47% $^{\text{z}}$)	12%	8%	14%
12	DEE	s (4.0)	0	120	a^+	-	-	> 80%$^{\text{o}}$	-
13	THF	s (1.3)	- 30	120	a		•		x
14	THF	t (2.0) *	- 78	60	a		§		x

 Kristallisations- und NMR-Versuche mit lithiiertem 177BH_3 :

15	DEE	s (1.3)	- 30	120	A	78%	2%	4%	16%
16	DEE	s (1.1)	- 30	120	B	57%	12%	-	31%
17	DEE	s (1.1)	- 30	120	C	-	26%	-	74%
18	DEE	s (1.1)	- 30	120	D	24%	9%	-	67%
19	DEE	s (1.1)	- 30	135	E	40%	13%	-	47%
20	DEE	s(0.96)	- 30	120	F	36%	-	-	64%

^{f)} Mit 14.3% **204** verunreinigt (³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 87.4 (mc)); konnte weder durch Umkristallisation noch durch chromatographische Reinigung an Kieselgel entfernt werden; wurde bei der Quantifizierung nicht berücksichtigt.

^{g)} Quantifizierung anhand der Intensitäten in ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren.

^{h)} Beides (1:1)-Gemische.

ⁱ⁾ im ¹H-NMR wurde kein TMS-Signal, dafür ein CH₃O-Signal, 4 einzelne FcC-H sowie das Signal des unteren, unsubstituierten Cp-Ringes beobachtet; eine Prolin-Einheit wurde vermutlich trotz des BH₃-Schutzes des Phosphoratoms durch einen *s*Butyl-Rest ausgetauscht; unverständlich blieb jedoch, warum anschliessend keine Silylgruppe in der α -Position eingeführt wurde.

^{j)} Isoliertes Produkt.

^{k)} Mit 4.6 eq. TMSCl umgesetzt.

^{l)} Die restlichen Verbindungen sind neue, unbekannte Produkte.

^{m)} Neue ³¹P-Signale bei 77 ppm; im Vergleich zu Eintrag 7 sind die Hauptverbindungen gleich, jedoch die Quantitäten verschieden; viele unbekannte Produkte sind entstanden, welche nicht **203BH₃** entsprechen; chromatographische Reinigung führte zu keiner Trennung; aufgrund der Komplexität des Gemisches ist keine genaue Aussage bzgl. der entstandenen Verbindungen möglich.

ⁿ⁾ Edukt und *ortho*-substituiertes Produkt nachweisbar, doch nicht genauer quantifizierbar.

^{o)} Zusätzlich mit 1.0 eq. KO^tBu versetzt und anschliessend mit 4.6 eq. TMSCl silyliert.

^{p)} Neue ³¹P-Signale bei 77 ppm; im ¹H-NMR-Spektrum sind sieben neue TMS-Signale zwischen 0.31 und 0.21 ppm ersichtlich, und auch drei neue Signale zwischen 0.55 und 0.45 ppm; daneben sind Cp-Signale von drei noch intakten Cp-Ringen zu sehen (bei 4.34 / 4.33 und 4.30 ppm); alle weiteren Ferrocen-Signale treten zwischen 5.10 und 4.00 ppm auf; chromatographische Reinigung führte zu keiner Trennung; aufgrund der Komplexität des Gemisches ist keine genaue Aussage bzgl. der entstandenen Verbindungen möglich, hingegen entsprechen diese Produkte nicht **203BH₃**, und es scheint, als dass dabei kaum **199BH₃**, sowie **185BH₃**, entstanden sind.

^{q)} Ohne Verunreinigung mit **204**.

Methoden:

a) Bei der jeweiligen Temperatur mit 1.6 eq. TMSCl versetzt und ü.N. auf RT erwärmt.

b) Bei - 30 °C im HV eingengt, bei - 30 °C in vorgekühltem abs. DEE suspendiert und anschliessend mit TMSCl versetzt.

c) Analog zu b, bei 0 °C in vorgekühltem abs. DEE gelöst und anschliessend mit TMSCl versetzt.

d) In Analogie zu b, bei 0 °C in vorgekühltem abs. Toluol gelöst und mit TMSCl versetzt.

A) Bei - 30 °C im HV eingengt, 3 Mal mit je 3 ml vorgekühltem abs. Pentan gereinigt und im HV getrocknet. Anschliessend bei 0 °C in 1.0 ml gekühltem abs. DEE gelöst, nach 5 min gleich verfahren wie bei a; führte zur erfolgreichen Entfernung von **204**.

B) Analog zu A, doch bei 0 °C in abs. Toluol gelöst, mit abs. Pentan überschichtet und für 6 d bei - 18 °C umzukristallisieren versucht, danach mit TMSCl versetzt.

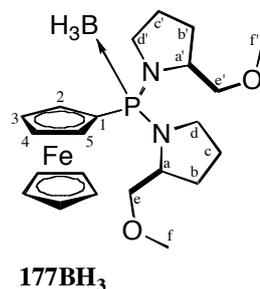
C) Gleich wie A, bei 0 °C in abs. *d₈*-Toluol gelöst, während 6 h zwischen - 98 und + 12 °C sowie ü.N. bei + 12 °C NMR-Spektren aufgenommen, danach TMSCl zugegeben.

D) Analog zu A, bei - 30 °C in abs. *d₁₀*-DEE suspendiert, während 9 h zwischen - 32 und + 4 °C NMR-Messungen durchgeführt, in Anschluss daran TMSCl zugetropft.

E) Analog zu A, aus abs. Pentan während 21 d bei - 18 °C umzukristallisieren versucht, anschliessend mit TMSCl umgesetzt.

F) wie b, anschliessend in 7.0 ml abs. Pentan und 1.0 eq. TMEDA suspendiert und ü.N. auf 40 °C erhitzt; nach Einengen im HV, Auflösen des Rückstandes in abs. DEE wurde TMSCl zugegeben.

(S)-2-Methoxymethyl-1-(((S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin-1-yl)(ferrocenyl)phosphino)-pyrrolidin-Boran (177BH₃)



C₂₂H₃₆BF_eN₂O₂P (458.16 g/mol).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): 4.44-4.41 (m, 1H, FcC-H(2)); 4.41-4.38 (m, 1H, FcC-H(5)); 4.30 (s, 5H, FcC-H); 4.27-4.19 (m, 2H, CH-N(a und a')); 4.12-4.08 (m, 2H, FcC-H(3 und 4)); 3.55 (dd, ²J = 9.1 Hz, ⁴J_{HP} = 3.6 Hz, 1H, CH₂(e)); 3.33 (dd, ²J = 9.1 Hz, ⁴J_{HP} = 8.2 Hz, 1H, CH₂(e)); 3.31 (dd, ²J = 9.2 Hz, ⁴J_{HP} = 3.8 Hz, 1H, CH₂(e')); 3.22 (dd, ²J = 9.2 Hz, ⁴J_{HP} = 7.2 Hz, 1H, CH₂(e')); 3.21-3.14 (m, 1H, CH₂-N(d)); 3.20 / 3.12 (s, 6H, CH₃-O(f und f')); 3.04-2.97 (m, 1H, CH₂-N(d)); 2.97-2.90 (m, 1H, CH₂-N(d')); 2.90-2.82 (m, 1H, CH₂-N(d')); 2.00-1.95 (m, 1H, CH₂(b)); 2.00-1.20 (m, 3H, BH₃); 1.82 (mc, 1H, CH₂(b')); 1.78 (mc, 1H, CH₂(b)); 1.73 (mc, 1H, CH₂(c)); 1.70 (mc, 1H, CH₂(b')); 1.59 (mc, 1H, CH₂(c')); 1.58 (mc, 1H, CH₂(c)); 1.41 (mc, 1H, CH₂(c')).

NOE: 4.44-4.41 ↔ 2.97-2.90;

4.41-4.38 ↔ 3.21-3.14, 3.04-2.97;

3.55 ↔ 3.20, 2.90-2.82;

3.22 ↔ 1.70;

2.00-1.95 ↔ 3.33;

2.00-1.20 ↔ 4.44-4.38, 4.27-4.19 ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): 76.3 (s, 1C, CH₂-O(e/e')); 76.3 (d, ³J_{CP} = 2.3 Hz, 1C, CH₂-O(e'/e)); 75.7 (d, ¹J_{CP} = 94 Hz, 1C, FcC-P(1)); 72.8 (d, ²J_{CP} = 7.9 Hz, 1C, FcC-H(5)); 72.1 (d, ²J_{CP} = 14 Hz, 1C, FcC-H(2)); 70.7 (d, ³J_{CP} = 8.6 Hz, 1C, FcC-H(4)); 70.3 (d, ³J_{CP} = 7.5 Hz, 1C, FcC-H(3)); 70.3 (s, 5C, FcC-H); 59.0 (d, ²J_{CP} = 6.9 Hz, 1C, CH-N(a/a')); 58.9 (d, ²J_{CP} = 6.9 Hz, 1C, CH-N(a'/a)); 58.8 / 58.7 (s, 2C, CH₃-O(f und f')); 48.7 (d, ²J_{CP} = 1.6 Hz, 1C, CH₂(d')); 48.3 (d, ²J_{CP} = 2.0 Hz, 1C, CH₂(d)); 29.6 (d, ³J_{CP} = 4.4 Hz, 1C, CH₂(b)); 29.0 (d, ³J_{CP} = 5.8 Hz, 1C, CH₂(b')); 25.4 (d, ³J_{CP} = 4.8 Hz, 1C, CH₂(c/c')); 25.3 (d, ³J_{CP} = 4.0 Hz, 1C, CH₂(c'/c)).

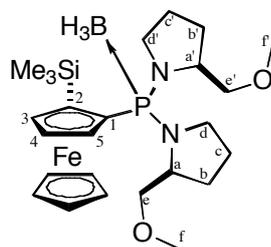
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 77.4 (mc).

(202 MHz, C₆D₆): 80.3 (mc).

¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, C₆D₆): -37.2 (d, ¹J_{BP} = 80 Hz).

DC: R_f = 0.47 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

(*S,S*_p)-2-Methoxymethyl-1-(((*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin-1-yl)(2-(trimethylsilyl)ferrocenyl)phosphino)pyrrolidin-Boran ((*S*_p)-199BH₃)



(*S*_p)-199BH₃

C₂₅H₄₄BF₂FeN₂O₂PSi (530.34 g/mol).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): 4.63-4.52 (m, 1H, CH-N(a)); 4.55-4.52 (m, 1H, FcC-H(5)); 4.42 (s, 5H, FcC-H); 4.32-4.24 (m, 1H, CH-N(a')); 4.29 (t, ³J = 2.3 Hz, 1H, FcC-H(4)); 4.27-4.24 (m, 1H, FcC-H(3)); 3.65 (dd, ²J = 9.0 Hz, ⁴J_{HP} = 3.3 Hz, 1H, CH₂(e)); 3.45 (t = dd, ²J = ⁴J_{HP} = 8.6 Hz, 1H, CH₂(e)); 3.29 / 3.07 (s, 6H, CH₃-O(f und f')); 3.28 (dd, ²J = 9.2 Hz, ⁴J_{HP} = 6.5 Hz, 1H, CH₂(e')); 3.23 (dd, ²J = 9.2 Hz, ⁴J_{HP} = 3.3 Hz, 1H, CH₂(e')); 3.10-3.00 (m, 2H, CH₂-N(d)); 2.75-2.67 (m, 1H, CH₂-N(d')); 2.64-2.58 (m, 1H, CH₂-N(d')); 2.05 (mc, 1H, CH₂(b)); 2.00-1.20 (m, 3H, BH₃); 1.85-1.72 (m, 2H, CH₂(b')); 1.81-1.70 (m, 1H, CH₂(b)); 1.78 (mc, 1H, CH₂(c)); 1.65 (mc, 1H, CH₂(c')); 1.59 (mc, 1H, CH₂(c)); 1.44 (mc, 1H, CH₂(c')); 0.45 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

NOE: 4.55-4.52 ↔ 4.29, 3.65, 3.45;

2.05 ↔ 3.65, 3.45;

0.45 ↔ 4.32-4.24, 4.27-4.24, 2.64-2.58, 1.85-1.72, 1.44 ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): 81.1 (d, ¹J_{CP} = 101 Hz, 1C, FcC-P(1)); 79.8 (d, ³J_{CP} = 10 Hz, 1C, FcC-H(3)); 77.2 (d, ²J_{CP} = 7.5 Hz, 1C, FcC-H(5)); 76.9 (br s, 1C, CH₂-O(e)); 76.4 (br s, 1C, CH₂-O(e')); 73.4 (d, ²J_{CP} = 21 Hz, 1C, FcC-H(2)); 71.7 (d, ³J_{CP} = 6.4 Hz, 1C, FcC-H(4)); 70.5 (s, 5C, FcC-H); 59.4 (d, ²J_{CP} = 8.3 Hz, 1C, CH-N(a)); 59.0 (d, ²J_{CP} = 7.3 Hz, 1C, CH-N(a')); 58.8 / 58.6 (s, 2C, CH₃-O(f und f')); 49.2 (d, ²J_{CP} = 3.5 Hz, 1C, CH₂(d')); 48.3 (d, ²J_{CP} = 2.9 Hz, 1C, CH₂(d)); 29.4 (d, ³J_{CP} = 4.9 Hz, 1C, CH₂(b)); 29.0 (d, ³J_{CP} = 7.7 Hz, 1C, CH₂(b')); 25.4 (d, ³J_{CP} = 4.3 Hz, 1C, CH₂(c)); 24.7 (d, ³J_{CP} = 5.9 Hz, 1C, CH₂(c')); 2.5 (s, 3C, Si(CH₃)₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 73.6 (mc).

IR (KBr, ν/cm⁻¹): 2967m, 2875m, 1507w, 1452w, 1408w, 1340w, 1300w, 1248m, 1196m, 1168m, 1111s, 1050s, 991m, 967m, 834s, 755w, 674w, 528w, 479w.

MS (FAB, NBA): 531 (12), 530 ([M]⁺, 26), 529 (13), 517 (10), 516 (24), 403 (28), 402 (100), 289 (21), 259 (13), 243 (10), 73 (38).

(FAB, NBA + KCl): 569 ([M+K]⁺, 7).

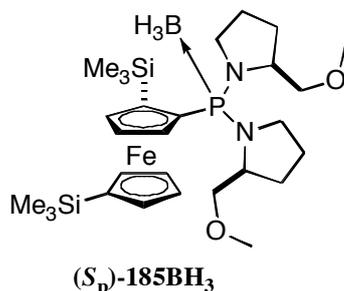
DC: R_f = 0.53 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

EA ber.: C 56.62, H 8.36, N 5.28;

gef.: C 56.77, H 8.37, N 5.14.

[α]_D²⁰ = + 24.8 (c = 0.52, CHCl₃).

(*S,S*_p)-2-Methoxymethyl-1-(((*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin-1-yl)(2,1'-bis(trimethylsilyl)-ferrocenyl)phosphino)pyrrolidin-Boran ((*S*_p)-185BH₃)

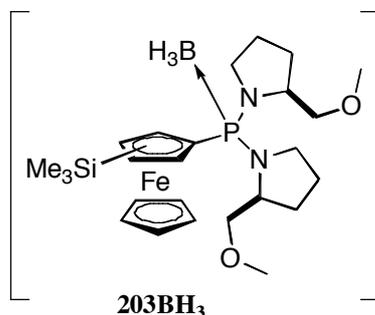


C₂₈H₅₂BFeN₂O₂PSi₂ (602.53 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 5.33-5.28 / 4.95-4.89 (m, 2H, FcC-H); 4.67-4.56 (m, 2H, FcC-H und CH-N(a/a')); 4.51-4.46 / 4.42-4.38 / 4.36-4.32 (m, 3H, FcC-H); 4.31-4.24 (m, 1H, CH-N(a'/a)); 4.14-4.11 (m, 1H, FcC-H); 3.69 (dd, ²J = 8.8 Hz, ⁴J_{HP} = 3.4 Hz, 1H, CH₂(e/e')); 3.55 (dd, ²J = 8.8 Hz, ⁴J_{HP} = 8.1 Hz, 1H, CH₂(e/e')); 3.40-3.02 (m, 4H, 2CH₂(e'/e) und 2CH₂-N(d/d')); 3.30 / 3.08 (s, 6H, CH₃-O(f und f')); 2.77-2.71 / 2.63-2.56 (m, 2H, CH₂(e'/e) / CH₂-N(d/d')); 2.09-1.29 (m, 11H, 3BH₃ und 8CH₂(b, b', c und c')); 0.49 (s, 9H, Si(CH₃)₃(2)); 0.26 (s, 9H, Si(CH₃)₃(1')).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 74.1 (mc).

203BH₃ (Stereochemie unbekannt)

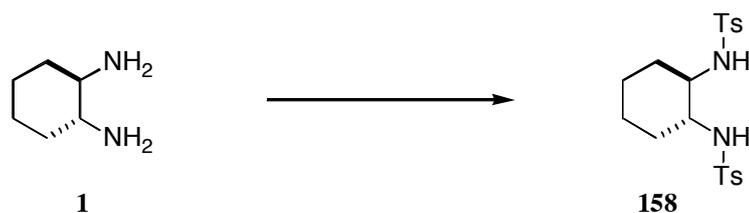


C₂₅H₄₄BFeN₂O₂PSi (530.34 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): *charakteristische Signale sind:* 4.19-4.16 (m, 1H, FcC-H); 4.42 (s, 5H, FcC-H); 3.27 / 3.17 (s, 6H, CH₃-O(f und f')); 0.20 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 77.0 (mc).

DC: R_f = 0.59 (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Kieselgel).

(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Ditosylcyclohexan-1,2-diamin (158)


1.00 g (8.8 mmol) (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan **1** wurden in 35 ml abs. DCM gelöst und auf 0° C abgekühlt. Nach etwa 15 min tropfte man 6.82 ml (39 mmol, 4.5 eq.) Diisopropylethylamin zu, rührte für weitere 10 min und versetzte das Reaktionsgemisch anschliessend mit 3.34 g (18 mmol, 2.0 eq.) Tosylchlorid. Die Reaktionslösung wurde ü.N. auf RT erwärmt, danach auf 75 ml 1.0M HCl-Lsg. in DEE gegossen und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit sat. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Einengen im RV sowie Umkristallisieren aus DCM/Hexan erhielt man 2.99 g (81%) **158** als farblosen Feststoff.

C₂₀H₂₆N₂O₄S₂ (422.57 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.75 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, ArC-H); 7.30 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, ArC-H); 4.88 (br s, 2H, NH); 2.79-2.70 (m, 2H, CH-N); 2.43 (s, 6H, CH₃); 1.88-1.82 (m, 2H, CH₂); 1.59-1.52 (m, 2H, CH₂); 1.13-1.07 (m, 4H, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): 143.6 / 137.1 (s, 4C, ArC(*ipso*)); 129.8 / 127.2 (s, 8C, ArC-H); 56.6 (s, 2C, CH-N); 33.4 / 24.2 (s, 4C, CH₂); 21.6 (s, 2C, CH₃).

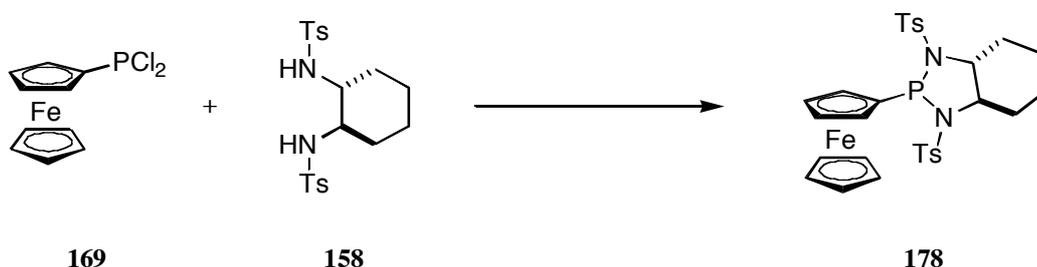
IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3278m, 3062w, 2937m, 2861w, 1598w, 1495w, 1450m, 1327s, 1210w, 1184w, 1160s, 1092s, 1020w, 970w, 903m, 838w, 814m, 735w, 706w, 665s, 572w, 548w.

MS (FAB): 423 ([M]⁺, 3).

(EI, 70 eV, *m/z*): 267 (20), 224 (11), 155 (10), 96 (100), 91 (49).

Smp.: 77-79 °C.

[α]_D²⁰ = + 9.3 (c = 0.37, CHCl₃).

(3*aR*,7*aR*)-1-Ferrocenyl-octahydro-1,3-ditosyl-1*H*-benzo[*d*][1,3,2]diazaphosphol (178)


786 mg (2.1 mmol) **168BH₃** wurden in Analogie zur Synthese von **168** mit 8.0 ml (92 mmol, 44 eq.) abs. Morpholin und 21.0 ml (21 mmol, 10 eq.) einer 1.0M HCl-Lsg. in DEE zu Dichlorferrocenylphosphin **169** umgesetzt und nach Reinigung mit abs. Pentan und Einengen im HV in 10.0 ml abs. Toluol gelöst. Bei 0°C tropfte man eine Lösung von 0.62 ml (4.4 mmol, 2.1 eq.) abs. TEA und 888 mg (2.1 mmol, 1.0 eq.) **158** in 20.0 ml abs. Toluol zu, liess das Reaktionsgemisch ü.N. bei RT rühren und engte im HV ein.

Chromatographische Reinigung an neutralem Alox ($\emptyset = 4$ cm, $L = 7$ cm, Hexan/EE (5:1 \rightarrow 2:1 \rightarrow EE)) ergab 497 mg (37%) **178** als helloranigen Feststoff.

$C_{30}H_{33}FeN_2O_4PS_2$ (636.54 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 - $CDCl_3$ (1:1)): 7.81 / 7.17 / 6.97 / 6.68 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 8H, ArC-H); 4.62-4.58 / 4.48-4.45 (m, 2H, FcC-H); 4.34 (s, 5H, FcC-H); 4.23-4.19 (m, 2H, FcC-H); 3.28-3.19 / 2.60-2.52 (m, 2H, CH-N / CH_2); 2.38-2.28 / 2.13-2.04 (m, 2H, CH_2); 2.10 / 1.98 (s, 6H, CH_3); 1.36-1.11 / 0.77-0.49 (m, 6H, CH_2).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6 - $CDCl_3$ (1:1)): 144.2 / 143.5 / 140.2 / 134.8 (s, 4C, ArC-C und ArC-SO₂); 130.0 / 129.6 / 126.8 (s, 6C, ArC-H); 128.6 (d, $^4J_{CP} = 5.4$ Hz, 2C, ArC-H); 72.6 (d, $J_{CP} = 5.4$ Hz, 1C, FcC-H); 71.3-70.9 (3d, J_{CP} nicht bestimmbar, 3C, FcC-H); 70.1 (s, 5C, FcC-H); 68.3 (d, $^2J_{CP} = 3.8$ Hz, 1C, CH-N); 63.9 (d, $^2J_{CP} = 5.7$ Hz, 1C, CH-N); 32.2 / 28.5 / 24.3 / 24.1 (s, 4C, CH_2); 21.7 / 21.5 (s, 2C, CH_3); FcC-P nicht sichtbar.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 - CD_2Cl_2 (1:1)): 94.2 (s).

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3087w, 2961w, 2928w, 2855w, 1592w, 1491w, 1447w, 1404w, 1347m, 1159s, 1091m, 1051m, 1021m, 956m, 931m, 890s, 812m, 720m, 670s, 579m, 551s, 497m, 451m, 410m.

MS (EI, 70 eV, ca. 500 °C): 638 (17); 637 (39), 636 ($[M]^+$, 100), 91 (8).

DC: $R_f = 0.51$ (Hexan/EE (2:1), UV₂₅₄, Alox N).

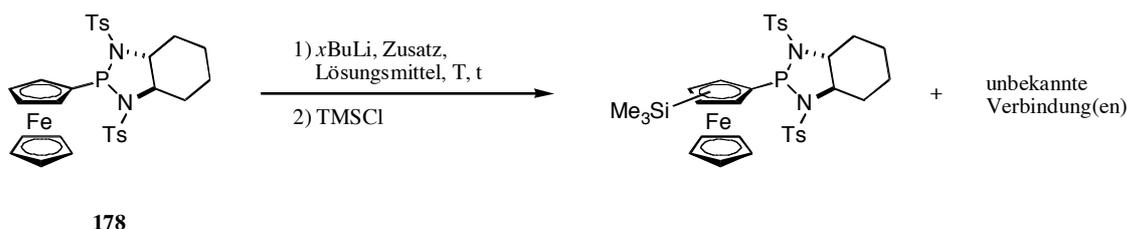
Smp: > 250 °C.

$[\alpha]_D^{20} = -40.0$ (c = 0.25, $CHCl_3$).

Lithiierungsversuche mit **178**

127 mg (0.20 mmol) **178** wurden in 3.0 ml abs. THF gelöst und in Analogie zu AAV 13 (ohne Zusatz) die Lithiierungs- / Silylierungsreaktion durchgeführt. NMR-Spektroskopische Messung ergab folgende Produktzusammensetzung (s. Tabelle 8.16).

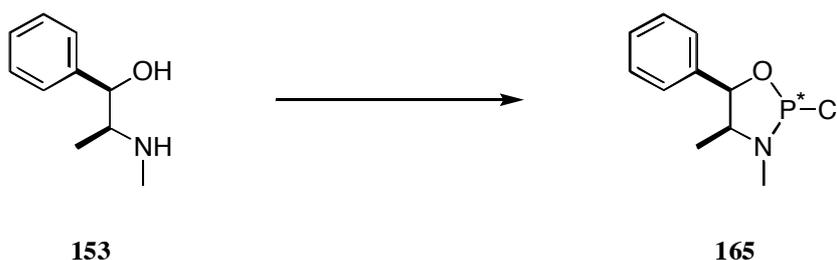
Tabelle 8.16: Lithiierung von **178** und anschliessender Reaktion mit $TMSCl^{\Omega}$



Etg.	LM	$xBuLi$ (eq.)	T [°C]	t [min]	Bemerkungen
1	THF	t (0.96)	- 25	180	100% Edukt
2 [§]	TMEDA	s (1.0)	- 25	180	wenig neue, unbekannte Verbindungen

^Ω Quantifizierung anhand der Intensitäten in 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren.

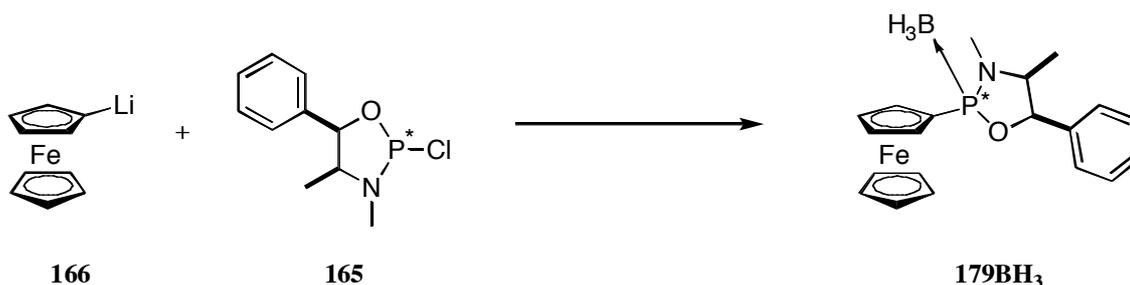
[§] In Dichormethan gelöst und anschliessend durch TMEDA ausgetauscht (s. oben).

(4*S*,5*R*)-2 -Chlor-3,4-dimethyl-5-phenyl[1,3,2]oxazaphospholidin (165)


In Analogie zur Synthese von **168** wurden aus 5.2 ml (36 mmol, 4.0 eq.) abs. TEA in 40 ml abs. Toluol, 1.15 ml (12.7 mmol, 1.4 eq.) Phosphortrichlorid sowie 1.45 g (9.1 mmol) (-)-Ephedrin **153** in 20 ml abs. Toluol **165** dargestellt, welches nach Einengen im HV als oranges Oel vorlag.

$C_{10}H_{13}ClNOP$ (229.64 g/mol).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 166.9 (s).

(4*S*,5*R*)-3,4 -Dimethyl-2-ferrocenyl-5-phenyl[1,3,2]oxazaphospholidin-Boran (179BH₃)


In Analogie zu AAV 11 wurden aus 1.81 g (9.7 mmol) Ferrocen, 131 mg (1.2 mmol, 0.13 eq.) KO t Bu in 90 ml abs. THF und 12.9 ml (19.4 mmol, 2.0 eq.) einer 1.5M Lösung von $sBuLi$ in Pentan Ferrocenyllithium **166** hergestellt, mit 0.94 eq. Chlorphosphin **165** und mit 1.2 eq. einer 10.0M BMS-Lsg. zu **179BH₃** umgesetzt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel ($\varnothing = 5$ cm, $L = 10$ cm, Hexan/EE (10:1) konnten neben einer Mischfraktion 600 mg (1.5 mmol, 17%) **179BH₃** als orange Kristalle gewonnen werden.

$C_{20}H_{25}BFeNOP$ (393.05 g/mol).

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): 7.18-7.10 / 7.09-7.03 (m, 4H / 1H, PhC-H); 5.33 (d, $^3J = 5.8$ Hz, 1H, CH-O); 4.74-4.70 / 4.38-4.34 (m, 2H, FcC-H); 4.26 (s, 5H, FcC-H); 4.13-4.10 / 4.09-4.06 (m, 2H, FcC-H); 2.93 (sept = dquin, $^3J_{HP} = 13$ Hz, $^3J = ^3J = 6.6$ Hz, 1H, CH-N); 2.41 (d, $^3J_{HP} = 9.8$ Hz, 3H, CH₃-N); 1.73 (q, $^1J_{HB} = 91$ Hz, 3H, BH₃); 0.44 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, CH₃).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): 137.6 (d, $^3J_{CP} = 6.5$ Hz, 1C, PhC(*ipso*)); 128.6 / 127.9 / 126.2 (s, 2C / 1C / 2C, PhC-H); 82.4 (d, $J_{CP} = 3.8$ Hz, 1C, FcC-H / CH-N); 75.3 (d, $J_{CP} = 21.1$ Hz, 1C, FcC-H / CH-N); 72.6 (d, $J_{CP} = 6.9$ Hz, 1C, FcC-H / CH-N); 72.4 (d, $J_{CP} = 9.6$ Hz, 1C, FcC-H / CH-N); 70.7 (s, 5C, FcC-H); 70.2 (d, $J_{CP} = 5.8$ Hz, 1C, FcC-H / CH-N); 60.4 (d, $^2J_{CP} = 3.8$ Hz, 1C, CH-O); 30.6 (d, $^2J_{CP} = 9.6$ Hz, 1C, CH₃-N); 14.7 (s, 1C, CH₃); FcC-P nicht sichtbar.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): 139.7 (q, $^1J_{\text{PB}} = 77$ Hz).

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3091w, 3028w, 2975w, 2937w, 2895w, 2811w, 1450w, 1413w, 1377w, 1347w, 1315w, 1212m, 1176s, 1115w, 1060m, 1029w, 999w, 964s, 875m, 845m, 816m, 725m, 699m, 667w, 635w, 602w, 494s, 459m.

MS (FAB, NBA): 394 (22), 393 ($[\text{M}]^+$, 76), 392 (36), 380 (30), 379 (100), 217 (67), 216 (35).

(FAB, NBA + KCl): 432 ($[\text{M}+\text{K}]^+$, 10).

DC: $R_f = 0.50$ (Hexan/EE (2:1), UV_{254} , Kieselgel).

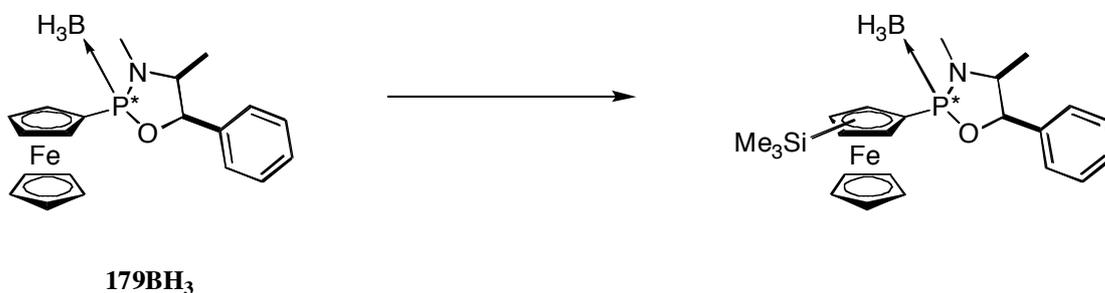
Smp.: 168-170 °C.

EA ber.: C 61.12, H 6.41, N 3.56;

gef.: C 61.12, H 6.39, N 3.58.

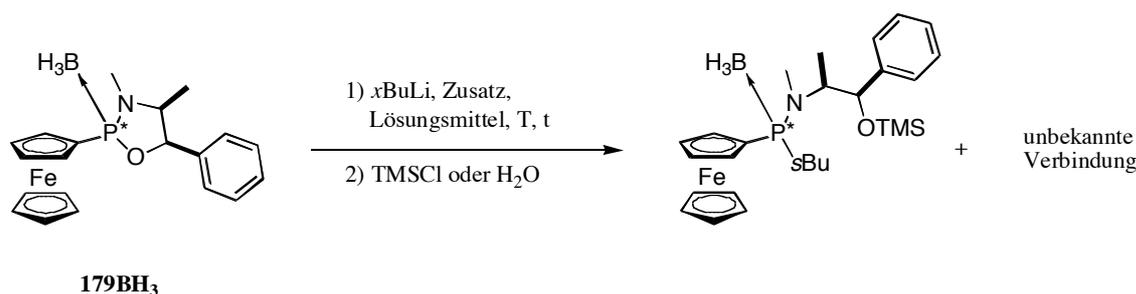
$[\alpha]_D^{20} = -422.1$ ($c = 3.12$, CHCl_3).

Lithiierungsversuche mit **179BH₃**



227 mg (0.6 mmol) **179BH₃** wurden in 3.0 ml abs. LM bei -78 °C vorgelegt und langsam $x\text{BuLi}$ zugetropft. Nach 30 min bei -78 °C liess man die Reaktionslösung auf RT erwärmen und gab anschliessend TMSCl zu und / oder hydrolysierte nach 15 min mit 2 ml dest. Wasser. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Einengen im RV wurden folgende Produktzusammensetzungen beobachtet (s. **Tab. 8.17**).

Tabelle 8.17: Lithierungen von **179BH₃** und anschliessender Reaktion mit $\text{TMSCl}^{\text{§}}$

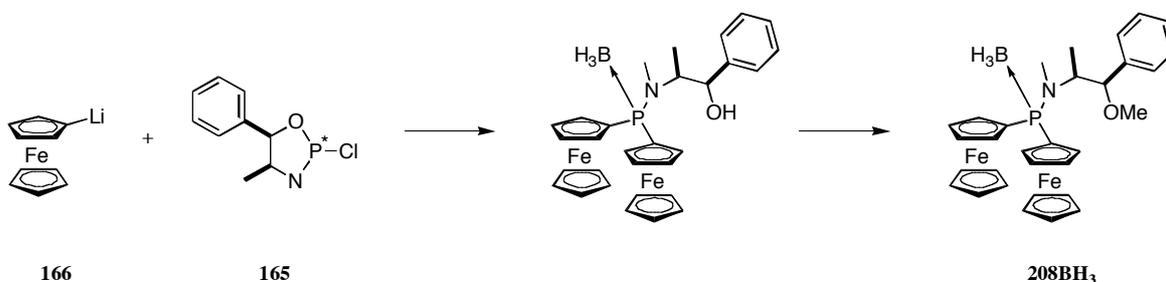


Etg.	LM	$x\text{BuLi}$ (eq.)	T [°C]	t [min]	Bemerkungen
1	DEE	s (1.0)	- 30	120	Ringöffnung; (1:1)-Diastereomergemisch
2	THF	t (1.0)	- 78 → RT	30	76% neue ^{31}P -Spezies bei 106.5 ppm [§]

^Ω) Quantifizierung anhand der Intensitäten in ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren vorgenommen; alle Reaktionen mit 2.6 eq. TMSCl gequenchet.

[§]) Nach Erwärmen auf RT mit 2.0 ml Wasser hydrolysiert.

(1*R*,2*S*)-2-(*N*-Methyl-*N*-(diferrocenylphosphino)amino)-1-phenylpropan-1-ol-Boran (208BH₃)



In Analogie zu AAV 11 wurden 1.81 g (9.7 mmol) Ferrocen mit 137 mg (1.2 mmol, 0.13 eq.) KO*t*Bu in 90 ml abs. THF und 12.9 ml (19 mmol, 2.0 eq.) einer 1.5M Lösung von *t*BuLi in Pentan monolithiiert. Anschliessend gab man das PCl-Intermediat **165**, hergestellt nach oben beschriebener Synthese aus 2.60 ml (18 mmol, 4.0 eq. bzgl. (-)-Ephedrin) abs. TEA, 0.58 ml (6.4 mmol, 1.4 eq. bzgl. (-)-Ephedrin) PCl₃ und 0.73 g (4.6 mmol) (-)-Ephedrin hinzu. Das Reaktionsgemisch liess man ü.N. auf RT erwärmen, filtrierte es unter Argon und tropfte bei 0°C 1.82 ml (18 mmol, 4.0 eq.) einer 10.0M BMS-Lsg. zu. Nach 2 h Rühren bei RT, engte man im HV ein und erhielt nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (Ø = 4 cm, L = 10 cm, H:EE (4:1)) 1.35 g (51%) des Alkohols als orangen Feststoff.

190 mg (1.6 mmol, 1.1 eq.) Natriumhydrid wurden in 3.0 ml abs. THF suspendiert und anschliessend bei RT der Alkohol zugegeben. Man liess das Reaktionsgemisch ü.N. bei RT rühren und tropfte während 40 Minuten eine Lösung von 92 µl (1.5 mmol, 0.98 eq.) MeI in 3.0 ml abs. THF zu. Nach drei Stunden bei RT wurde die Reaktionslösung auf 50 ml ges. NaCl-Lösung gegossen, die Phasen getrennt und dreimal mit DEE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man über Na₂SO₄ und destillierte das Lösungsmittel im RV ab. Chromatographische Reinigung an Kieselgel (Ø = 3 cm, L = 10 cm, H:EE (7:1)) ergab 603 mg (68%) **208BH₃** als oranges Oel.

C₃₁H₃₇BF₂NOP (593.11 g/mol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 7.59 (d, ³J = 7.5 Hz, 2H, PhC-H(*ortho*)); 7.25 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H, PhC-H(*meta*)); 7.12 (t, ³J = 7.5 Hz, 1H, PhC-H(*para*)); 4.55-4.51 / 4.50-4.40 / 4.31-4.21 (m, 1H / 1H / 2H, FcC-H); 4.42 / 4.35 / 4.10 / 4.05 (brs, 1H / 1H / 3H / 1H, FcC-H); 4.27 / 4.23 (s, 10H, FcC-H); 3.05 (s, 3H, CH₃-O); 2.64 (d, J = 12 Hz, 3H, CH₃-N); 2.40-1.40 (m, 3H, BH₃); 1.20 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆): 140.9 (s, 1C, PhC-C); 128.7 / 127.6 / 127.3 (s, 2C / 1C / 2C, PhC-H); 89.6 (d, ³J_{CP} = 3.1 Hz, 1C, CH-O); 76.0 (d, ¹J_{CP} = 17 Hz, 1C, FcC-P); 75.3 (d, ¹J_{CP} = 13 Hz, 1C, FcC-P); 73.1-72.9 (2d, J nicht bestimmbar, 2C, FcC-H); 71.9-71.7 (2d, J nicht bestimmbar, 2C, FcC-H); 71.1-70.9 (2d, J nicht bestimmbar, 2C, FcC-H); 70.5 (d, J_{CP} = 7.7 Hz, 1C, FcC-H); 70.4 / 70.3 (s, 10C, FcC-H); 70.2 (d, J_{CP} = 6.0 Hz, 1C, FcC-H); 58.3 (d, ²J_{CP} = 8.4 Hz, 1C, CH₃-N); 56.9 (s, 1C, CH₃-O); 31.3 (d, ²J_{CP} = 1.9 Hz, 1C, CH-N); 11.9 (d, ³J_{CP} = 3.1 Hz, 1C, CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): 61.8 (mc).

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3089w, 2977w, 2931m, 2879w, 2819w, 1449m, 1413w, 1372m, 1225w, 1168s, 1072s, 1022s, 960m, 876m, 820s, 745m, 701m, 658m, 625w, 462s.

MS (FAB, NBA): 593 ($[\text{M}]^+$, 18), 579 (5), 402 (26), 401 (100), 217 (18), 216 (11).

(FAB, NBA + KCl): 632 ($[\text{M}+\text{K}]^+$, 4).

DC: $R_f = 0.54$ (Hexan/EE (2:1), UV_{254} , Kieselgel).

Smp.: 57-59 °C.

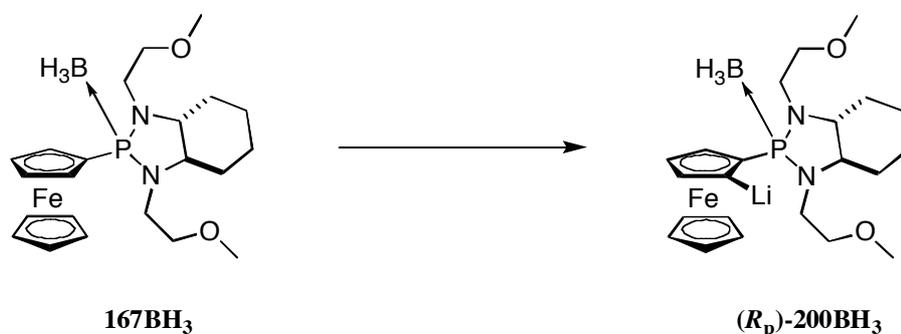
EA ber.: C 62.78, H 6.29, N 2.36;

gef.: C 62.77, H 6.26, N 2.32.

$[\alpha]_D^{20} = -24.5$ ($c = 0.73$, CHCl_3).

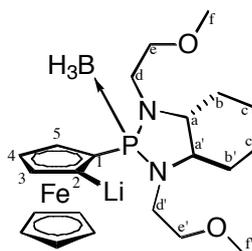
NMR-spektroskopische Untersuchungen

NMR-spektroskopische Untersuchungen am lithiierten Intermediat (R_p)-200BH₃



In Analogie zur Synthese von (S_p)-202BH₃ (s. unten) wurden 46 mg (0.10 mmol) **167BH₃** in 2.5 ml abs. DEE mit 85 μl (0.11 mmol, 1.1 eq.) einer 1.3M Lösung von *s*BuLi in Cyclohexan/Hexan (92:8) *ortho*-lithiiert. Das Reaktionsgemisch wurde im HV eingengt, der Rückstand drei Mal mit je 3 ml abs. Pentan gewaschen und im HV getrocknet. Der orange-farbene Feststoff von (R_p)-200BH₃ wurde bei -30°C in 0.7 ml abs. d_8 -Toluol gelöst. Nach dem Transfer der Lösung in ein Young[®]-NMR-Rohr, wurden die NMR-spektroskopischen Messungen (¹H und ¹³C, ³¹P, ⁷Li; HMQC, HMBC, NOESY und ROESY) zwischen -98 und -32 °C durchgeführt und die Reaktion anschliessend mit 1.6 eq. TMSCl gequencht. Man erhielt folgende Zusammensetzung: 57% (R_p)-196BH₃ sowie 43% **167BH₃**. Es konnten weder das *ortho*-substituierte Diastereomere, noch 1,1'-(**183BH₃**) oder die 1,3-Produkte ((S_p)- und (R_p)-198BH₃) nachgewiesen werden.

(3*aR*,7*aR*,*R_p*)-Octahydro-1,3-bis(2-methoxyethyl)-2-(2-(lithio)ferrocenyl)-1*H*-benzo[*d*]-[1,3,2]diazaphosphol-Boran ((*R_p*)-200BH₃)



(*R_p*)-200BH₃

C₂₂H₃₅BFeLiN₂O₂P (464.10 g/mol).

¹H-NMR (500 MHz, *d*₈-Toluol, -32 °C): 5.21 (d, ²*J*_{CP} = 31 Hz, 1H, FcC-H(5)); 4.65 (mc, 1H, FcC-H(4)); 4.19 (s, 5H, FcC-H); 4.01 (mc, 1H, CH₂-N(d)); 3.89 (mc, 1H, FcC-H(3)); 3.62 / 3.33 (mc, 2H, CH₂-O(e')); 3.21 / 2.69 (mc, 2H, CH₂-O(e)); 3.13 / 3.08 (s, 6H, CH₃-O(f und f')); 2.81 / 2.37 (mc, 2H, CH₂-N(d')); 2.49 / 2.16 (mc, 2H, CH-N(a und a')); 2.45 (mc, 1H, CH₂-N(d)); 2.00-1.10 (m, 3H, BH₃); 1.67/ 0.86 (mc, 2H, CH₂(b'/b)); 1.51 / 1.41 (mc, 2H, CH₂(b/b')); 1.35 / 0.70 (mc, 2H, CH₂(c'/c)); 2 CH₂(c/c')-Signale nicht bestimmbar.

NOE: 3.89 ↔ 3.13 ppm.

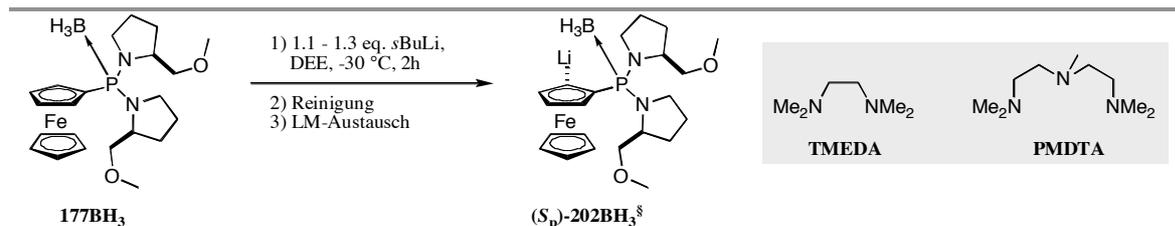
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, *d*₈-Toluol, -32 °C): 83.4 (br s, 1C, FcC-H(3)); 78.6 (d, ³*J*_{HP} = 31 Hz, 1C, FcC-H(5)); 74.3 (d, *J* nicht bestimmbar, 1C, FcC-H(4)); 73.0 (br s, 1C, CH₂-O(e')); 71.8 (br d, ³*J*_{CP} = 8.6 Hz, 1C, CH₂-O(e)); 68.9 (s, 5C, FcC-H); 68.8 (br s, 1C, CH-N(a/a')); 63.1 (br s, 1C, CH-N(a'/a)); 59.0 / 58.5 (s, 2C, CH₃-O(f und f')); 48.2 (d, ²*J*_{CP} = 8.0 Hz, 1C, CH₂-N(d)); 43.1 (br s, 1C, CH₂-N(d')); 30.6 (br d, ³*J*_{CP} = 7.0 Hz, 1C, CH₂(b'/b)); 29.3 (br d, *J* nicht bestimmbar, 1C, CH₂(b/b')); 23.0 (s, 1C, CH₂(c'/c)); 1 CH₂-Signal nicht bestimmbar; FcC-P(1) und FcC-Li(2) nicht sichtbar.

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, *d*₈-Toluol, -98 °C): 131.7 (mc, gross), 130.0 und 117.0 (mc, klein).

⁷Li{¹H}-NMR (194 MHz, *d*₈-Toluol, -98 °C): 2.28 (s), 1.48 und 1.05 (s, klein).

NMR-spektroskopische Untersuchungen am lithiierten Intermediat (*S_p*)-202BH₃

In Analogie zu AAV 13 (ohne Zusatz) wurden 53 mg (0.10 mmol, mit 14.3% **204** verunreinigt) **177BH₃** in 1.0 ml abs. DEE bei -78 °C langsam mit 86 µl (0.11 mmol, 1.1 eq.) einer 1.3M Lösung von *s*BuLi in Cyclohexan/Hexan (92:8) versetzt und anschliessend bei -30 °C für 2h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im HV abdestilliert und der Rückstand bei -30°C drei Mal mit je 3.0 ml abs. Pentan gewaschen. Nach Trocknen im HV löste man den zurückgebliebenen orangen Feststoff bei -30°C entweder in vorgekühlten 0.7 ml abs. *d*₈-Toluol oder in 0.7 ml abs. *d*₁₀-DEE auf, transferierte die Lösung in ein Young®-NMR-Rohr und führte die NMR-spektroskopischen Messungen (¹H und ¹³C, ³¹P, ⁷Li; HMQC, HMBC, NOESY und ROESY) bei verschiedenen Temperaturen durch. Nach Aufnahme der Spektren des lithiierten Intermediates wurden entweder 46 µl (0.31 mmol, 3.0 eq.) abs. TMEDA oder 11 µl (1.0 eq. bzgl. lithiiertem Intermediat) abs. PMDTA zugetropft und erneut Spektren aufgenommen. Abschliessend wurde ein Teil der Proben mit 1.6 eq. TMSCl gequencht (Stabilitäten s. **Tabelle 8.18**).

Tabelle 8.18: NMR-spektroskopische Untersuchungen am lithiierten Intermediat (S_p)-**202BH₃**^f


Etg.	R	NMR-LM	T-Bereich	Zusatz	Stabilität
1 ^o	H	d_{10} -DEE	- 32 bis + 4 °C ^h	-	bei max. +4 °C stabil über 8 h
2 ^f	H	d_8 -Toluol	- 98 bis + 12 °C	-	nach 16 h bei +12 °C zu 203BH₃ und 177BH₃ abgebaut
3	H	d_8 -Toluol	- 98 bis - 32 °C	TMEDA [*]	bei max. - 32 °C stabil für mehrere h
4	H	d_8 -Toluol	- 98 bis - 32 °C	PMDTA [*]	bei - 32 °C stabil über Nacht

^{f)} Aufgrund der auftretenden Signalverbreiterung konnten weder bei - 98 noch bei + 12 °C die ¹H- sowie die ¹³C-Signale zugeordnet werden; hingegen ergaben die Spektren der jeweiligen Heteroatom-Messungen klar strukturierte Signale (s. **Kapitel 6, Abbildung 6.8**); nach den NMR-spektroskopischen Messungen wurde die Probe mit 22 μ l (0.16 mmol, 1.6 eq.) TMSCl umgesetzt und ü.N. auf RT erwärmt, über Celite filtriert und im RV eingengt. Die anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung ergab folgende Zusammensetzung: 26% **203BH₃** sowie 74% **177BH₃**.

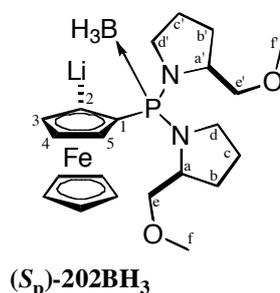
^{g)} Koordination des Lithiumions siehe unten.

^{h)} In Analogie zu ^f. Zusammensetzung nach Silylierung: 24% (S_p)-**199BH₃**, 9% **203BH₃** und 67% **177BH₃**.

^{j)} Bei einer Temperatur unterhalb von - 30 °C beginnt sich die Verbindung in Form eines Oels abzulagern; die qualitativ besten Messungen konnten bei Temperaturen zwischen - 12 und + 4 °C durchgeführt werden (s. unten).

^{k)} Eintrag 3: 3.0 eq. TMEDA zugegeben; Eintrag 4: 1.0 eq. (bzgl. lithiiertem Intermediat) PMDTA zugegeben.

(S,S_p)-2-Methoxymethyl-1-(((S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin-1-yl)(2-(lithio)ferrocenyl)-phosphino)pyrrolidin-Boran ((S_p)-202BH₃**)**



$C_{22}H_{35}BF_3LiN_2O_2P$ (464.10 g/mol).

¹H-NMR (500 MHz, d_{10} -DEE, -12 °C): 4.57 (mc, 1H, FcC-H(5)); 4.49 (mc, 1H, FcC-H(4)); 4.28 (mc, 1H, FcC-H(3)); 4.18-4.10 (m, 1H, CH-N(a/a')); 4.08 (s, 5H, FcC-H); 3.83-3.76 (m, 1H, CH-N(a'/a)); 3.54-3.45 (m, 3H, 1'CH₂(e) und 2'CH₂-N(d/d')); 3.28-3.18 (m, 1H, CH₂(e)); 3.25 / 3.12 (br s, 6H, CH₃-O(f und f')); 3.18-3.06 (m, 2H, CH₂-N(d/d'));

3.04-2.94 (m, 2H, CH₂(e')); 2.01-1.82 (m, 2H, CH₂(c/c')); 2.00-0.80 (m, 3H, BH₃); 1.88 (mc, 2H, CH₂(b/b')); 1.82-1.60 (m, 2H, CH₂(c/c')); 1.78 (mc, 2H, CH₂(b/b')).

NOE: 4.57 ↔ 3.54-3.45 ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, *d*₁₀-DEE, -12 °C): 82.6 (br d, ³J_{CP} = 26 Hz, 1C, FcC-H(3)); 76.5 (br s, 1C, CH₂-O(e/e')); 75.8 (br s, 1C, CH₂-O(e'/e)); 74.5 (br s, 2C, FcC-H(4 und 5)); 68.6 (s, 5C, FcC-H); 60.2 (d, ²J_{CP} = 3.8 Hz, 1C, CH-N(a/a')); 59.3 (br s 1C, CH-N(a'/a)); 59.1 / 58.7 (br s, 2C, CH₃-O(f und f')); 49.7 (br s, 1C, CH₂(d'/d)); 48.9 (br s, 1C, CH₂(d/d')); 30.0 (d, ³J_{CP} = 4.3 Hz, 1C, CH₂(b'/b)); 29.6 (d, ³J_{CP} = 4.3 Hz, 1C, CH₂(b/b')); 25.8 (br d, ³J_{CP} = 4.3 Hz, 1C, CH₂(c/c')); 25.4 (br d, ³J_{CP} = 4.8 Hz, 1C, CH₂(c'/c)); FcC-P(1) und FcC-Li(2) nicht sichtbar.

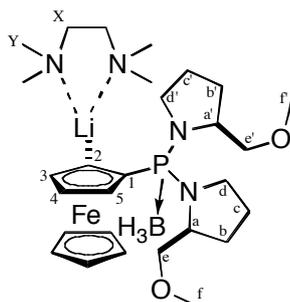
³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, *d*₁₀-DEE, +4 °C): 87.9 (mc).

(202 MHz, *d*₈-Toluol, -98 °C): 77 (mc, gross); 112 und 102 (mc, mittel); 111 und 97 sowie 87 und 84 (mc, klein).

⁷Li{¹H}-NMR (194 MHz, *d*₁₀-DEE, +4 °C): 2.3 (s).

(194 MHz, *d*₈-Toluol, -98 °C): 3.9 und 2.4 (s, gross); 3.9 und 1.0 (br s, gross); 1.2 und -0.6 (s, klein).

(*S*,*S*_p)-2-Methoxymethyl-1-(((*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin-1-yl)(2-(lithio)-ferrocenyl)-phosphino)pyrrolidin-Boran-TMEDA-Addukt ((*S*_p)-202BH₃-TMEDA)



(*S*_p)-202BH₃-TMEDA

C₂₂H₃₅BF_eLiN₂O₂P * C₆H₁₆N₂ (580.31 g/mol).

¹H-NMR (500 MHz, *d*₈-Toluol, -60 °C): 4.90 (br s, 1H, FcC-H(4)); 4.65 (br s, 1H, FcC-H(5)); 4.64 (br s, 1H, CH-N(a)); 4.52 (br s, 1H, FcC-H(3)); 4.40 (s, 5H, FcC-H); 4.04 (mc, 1H, CH-N(a')); 3.95 (dd, ²J = 8.2 Hz, ⁴J_{HP} = 2.5 Hz, 1H, CH₂(e)); 3.79 (t, ²J = ³J_{HP} = 8.0 Hz, 1H, CH₂-N(d)); 3.50 (t, ²J = ⁴J_{HP} = 8.2 Hz, 1H, CH₂(e)); 3.31 (mc, 1H, CH₂-N(d)); 3.30 / 3.12 (s, 6H, CH₃-O(f und f')); 3.14 (mc, 1H, CH₂(e')); 3.12 (mc, 1H, CH₂-N(d')); 2.97 (t, ²J = ⁴J_{HP} = 9.3 Hz, 1H, CH₂(e')); 2.84 (mc, 1H, CH₂-N(d')); 2.39 (br s, 4H, CH₂-N(TMEDA)); 2.16 (br s, 12H, CH₃-N(TMEDA)); 2.03 (mc, 1H, CH₂(c)); 2.00-0.80 (m, 3H, BH₃); 1.87 (mc, 1H, CH₂(b)); 1.73 (mc, 1H, CH₂(c)); 1.69 (mc, 1H, CH₂(b')); 1.64 (mc, 1H, CH₂(c')); 1.50 (mc, 1H, CH₂(c')); zwei CH₂(b und b') nicht eindeutig identifizierbar.

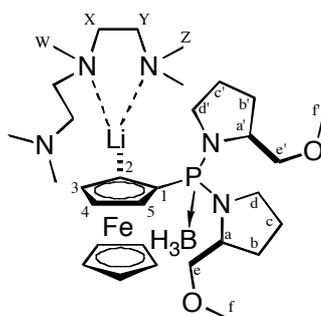
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, *d*₈-Toluol, -60 °C): 111.4 (br s, 1C, FcC-Li(2)); 81.6 (d, ¹J_{CP} = 115 Hz, 1C, FcC-P(1)); 80.9 (d, ³J_{CP} = 31 Hz, 1C, FcC-H(3)); 75.8 (s, 1C, CH₂-O(e)); 74.8 (s, 1C, CH₂-O(e')); 73.9 (d, ³J_{CP} = 4.8 Hz, 1C, FcC-H(4)); 72.8 (d, ²J_{CP} = 11 Hz, 1C, FcC-H(5)); 68.2 (s, 5C, FcC-H); 59.8 (d, ²J_{CP} = 4.8 Hz, 1C, CH-N(a)); 58.5 (br s, 1C, CH-N(a')); 58.4 / 58.2 (s, 2C, CH₃-O(f und f')); 58.2 (s, 2C, CH₂-N(TMEDA)); 48.4 (d, ²J_{CP} = 1.4 Hz, 1C, CH₂(d')); 47.7 (d, ²J_{CP} = 3.8 Hz, 1C, CH₂(d)); 46.0 (br s, 4C, CH₃-

N(TMEDA)); 29.2 (d, $^3J_{CP} = 3.8$ Hz, 1C, CH₂(b)); 29.0 (d, $^3J_{CP} = 3.8$ Hz, 1C, CH₂(b')); 25.0 (d, $^3J_{CP} = 4.3$ Hz, 1C, CH₂(c)); 24.4 (d, $^3J_{CP} = 5.8$ Hz, 1C, CH₂(c')).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, *d*₈-Toluol, -60 °C): 84.3 (mc).

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (194 MHz, *d*₈-Toluol, -60 °C): 2.2 (br s).

(*S,S*_p)-2-Methoxymethyl-1-(((*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin-1-yl)(2-(lithio)-ferrocenyl)-phosphino)pyrrolidin-Boran-PMDTA-Addukt ((*S*_p)-202BH₃-PMDTA)



(*S*_p)-202BH₃-PMDTA

C₂₂H₃₅BFeLiN₂O₂P * C₉H₂₃N₃ (637.40 g/mol).

^1H -NMR (500 MHz, *d*₈-Toluol, -32 °C): 4.84 (br s, 1H, FcC-H(4)); 4.74-4.64 (m, 1H, CH-N(a)); 4.68 (br s, 1H, FcC-H(5)); 4.44 (br s, 1H, FcC-H(3)); 4.36 (s, 5H, FcC-H); 4.18-4.10 (m, 1H, CH-N(a')); 3.95 (dd, $^2J = 8.3$ Hz, $^4J_{HP} = 3.0$ Hz, 1H, CH₂(e)); 3.77 (t, $^2J = ^3J_{HP} = 8.0$ Hz, 1H, CH₂-N(d)); 3.52 (t, $^2J = ^4J_{HP} = 8.3$ Hz, 1H, CH₂(e)); 3.37 (mc, 1H, CH₂-N(d)); 3.30 / 3.15 (s, 6H, CH₃-O(f und f')); 3.18 (mc, 1H, CH₂-N(d')); 3.08 (dd, $^2J = 9.2$ Hz, $^4J_{HP} = 3.6$ Hz, 1H, CH₂(e')); 2.97 (t, $^2J = ^4J_{HP} = 9.2$ Hz, 1H, CH₂(e')); 2.92 (mc, 1H, CH₂-N(d')); 2.52 (br s, 4H, CH₂-N(PMDTA, X)); 2.41 (br s, 4H, CH₂-N(PMDTA, Y)); 2.23 (br s, 3H, CH₃-N(PMDTA, W)); 2.22 (mc, 1H, CH₂(b)); 2.18 (br s, 6H, CH₃-N(PMDTA, Z)); 2.00-0.80 (m, 3H, BH₃); 1.91 (mc, 1H, CH₂(b)); 1.79 (mc, 1H, CH₂(c)); 1.72 (mc, 1H, CH₂(b')); 1.67 (mc, 1H, CH₂(c')); 1.52 (mc, 1H, CH₂(c')); 2 CH₂(b' und c) und 6 CH₃-N(PMDTA, Z) nicht eindeutig identifizierbar.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, *d*₈-Toluol, -32 °C): 118 (br s, 1C, FcC-Li(2)); 82.7 (d, $^1J_{CP} = 117$ Hz, 1C, FcC-P(1)); 81.0 (d, $^3J_{CP} = 31$ Hz, 1C, FcC-H(3)); 76.1 (d, $^3J_{CP} = 1.9$ Hz, 1C, CH₂-O(e)); 75.1 (br s, 1C, CH₂-O(e')); 73.3 (d, $^3J_{CP} = 5.0$ Hz, 1C, FcC-H(4)); 73.1 (d, $^2J_{CP} = 10$ Hz, 1C, FcC-H(5)); 68.1 (s, 5C, FcC-H); 59.8 (d, $^2J_{CP} = 4.8$ Hz, 1C, CH-N(a)); 58.5-58.2 (s, 1C, CH-N(a')); 58.4 / 58.3 (s, 2C, CH₃-O(f und f')); 58.0 (br s, 2C, CH₂-N(PMDTA, Y)); 56.8 (br s, 2C, CH₂-N(PMDTA, X)); 49.2 (br s, 1C, CH₂(d')); 47.9 (mc, 1C, CH₂(d)); 45.9 (s, 2C, CH₃-N(PMDTA, Z)); 45.7 (br s, 2C, CH₃-N(PMDTA, Z)); 42.9 (s, 1C, CH₃-N(PMDTA, W)); 29.2 (d, $^3J_{CP} = 3$ bis 5 Hz, 1C, CH₂(b/b')); 29.0 (d, $^3J_{CP} = 4.1$ Hz, 1C, CH₂(b'/b)); 25.1 (d, nicht bestimmbar, 1C, CH₂(c)); 24.4 (d, $^3J_{CP} = 5.5$ Hz, 1C, CH₂(c')).

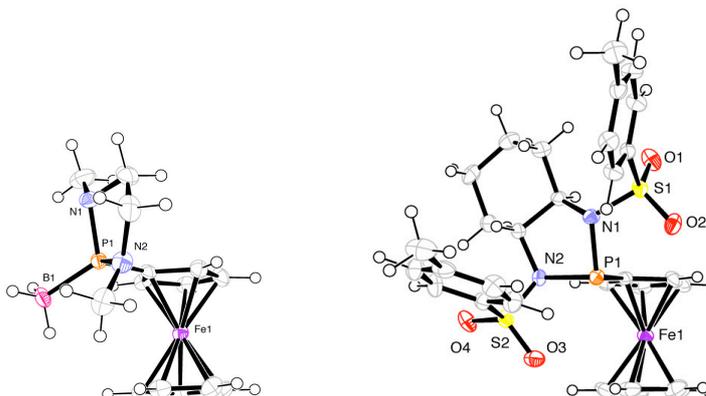
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, *d*₈-Toluol, -98 °C): 82.8 (mc).

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (194 MHz, *d*₈-Toluol, -98 °C): 1.5 (br s).

Kristallstrukturdaten

compound no.	170BH ₃	167BH ₃	177BH ₃
molecular formula	C ₁₈ H ₂₉ BFeN ₂ P	C ₂₂ H ₃₆ BFeN ₂ O ₂ P	C ₂₂ H ₃₆ BFeN ₂ O ₂ P
molecular weight [g mol ⁻¹]	421.3	458.17	458.17
description	block	plate	plate
colour	yellow	orange	orange
temperature [K]	273	173	173
crystal size (mm ³)	0.10x0.10x0.10	0.09x0.17x0.40	0.20x0.32x0.32
cell system	<i>monoclinic</i>	<i>monoclinic</i>	<i>orthorhombic</i>
space group	P 1 21/a 1	P 1 21 1	P 21 21 21
a [Å]	18.7307(9)	10.8955(3)	7.4334(10)
b [Å]	8.4437(5)	7.5420(5)	8.9592(9)
c [Å]	19.2077(11)	14.2361(10)	34.686(5)
a [°]	90	90	90
b [°]	96.553(4)	90.143(5)	90
g [°]	90	90	90
cell volume [Å ³]	3018.0(3)	1169.83(12)	2310.0(5)
Z	6	2	4
density (calc.) [g/cm ³]	1.391	1.301	1.317
abs. coefficient m [mm ⁻¹]	1.092	0.733	0.742
scan type	w	f & w	f & w
radiation type (l [Å])	Mo _{Kα} (0.71073)	Mo _{Kα} (0.71073)	Mo _{Kα} (0.71073)
F(000)	1328	488	976
q range [°]	1.067-30.00	3.057-29.987	3.258-29.073
complete to q = max. [%]	99.1	99.8	98.9
reflections measured	78821	28716	30517
independent reflections	8729	28692	30402
reflections used	3445	4502	3440
number of parameters	343	263	263
R	0.0426 (I > 3s (I))	0.0413 (I > 3s (I))	0.0412 (I > 3s (I))
wR	0.0385 (I > 3s (I))	0.0410 (I > 3s (I))	0.0402 (I > 3s (I))
goodness-of-fit on F	1.1596	1.0355	1.0224
residual dens. [e ⁻ Å ⁻³]	0.60; -1.08	0.68; -1.03	0.63; -0.84
Flack	not determined	0.043(15)	0.031(18)

compound no.	(S _p)-199BH ₃	178
molecular formula	C ₂₅ H ₄₄ BFeN ₂ O ₂ PSi	C ₃₀ H ₃₃ FeN ₂ O ₄ PS ₂
molecular weight [g mol ⁻¹]	530.35	639.56
description	plate	block
colour	orange	yellow
temperature [K]	173	193
crystal size (mm ³)	0.06x0.20x0.26	0.16x0.18x0.22
cell system	<i>triclinic</i>	<i>orthorhombic</i>
space group	P 1	P 21 21 21
a [Å]	10.1877(3)	8.7354(8)
b [Å]	11.6145(2)	17.0974(19)
c [Å]	12.3598(3)	18.958(2)
a [°]	102.6513(13)	90
b [°]	97.0002(11)	90
g [°]	96.6998(12)	90
cell volume [Å ³]	1400.74(6)	2831.4(5)
Z	2	4
density (calc.) [g/cm ³]	1.257	1.493
abs. coefficient m [mm ⁻¹]	0.662	0.777
scan type	f & w	w
radiation type (l [Å])	Mo _{Kα} (0.71073)	Mo _{Kα} (0.71073)
F(000)	568	1328
q range [°]	2.924-28.686	3.171-28.006
complete to q = max. [%]	99.8	99.8
reflections measured	14253	42220
independent reflections	14253	42129
reflections used	9704	5354
number of parameters	596	361
R	0.0335 (I > 3s (I))	0.0368 (I > 3s (I))
wR	0.0363 (I > 3s (I))	0.0415 (I > 3s (I))
goodness-of-fit on F	1.0507	0.9258
residual dens. [e ⁻ Å ⁻³]	0.38; -0.42	0.75; -0.92
Flack	0.003(9)	not determined

Tabelle 8.19: Strukturdaten von **170BH₃** und **178**


Verbindung	170BH₃[§]		178
Dihedral-Winkel θ [°] [§]	+ 1.53	+ 2.20	+ 1.22
Fe-Zentroid X _o / X _u [pm] [§]	164 / 166	164 / 164	163 / 164
Abweichung δ_p [°] [§]	- 3.52	- 3.11	- 5.6
C1-P [pm]	177.5(3)	178.5(3)	180.4(3)
P-B [pm]	189.3(4)	188.7(4)	-
P-N1 [pm]	168.1(3)	168.1(3)	176.0(2)
P-N2 [pm]	166.2(3)	166.0(3)	175.9(2)
C1-P-B [°]	112.50(16)	113.47(16)	-
C1-P-N1 [°]	106.77(14)	106.88(15)	101.52(12)
C1-P-N2 [°]	106.19(15)	106.35(16)	99.39(12)
B-P-N1 [°]	114.08(16)	114.08(16)	-
B-P-N2 [°]	120.64(17)	119.78(18)	-
N1-P-N2 [°]	94.65(15)	94.12(14)	88.43(11)
C5-C1-P-N1 [°]	+ 92.7	+ 96.6	+ 91.7
C5-C1-P-N2 [°]	- 167.7	- 163.7	- 178.6

^{§)} 2 Moleküle pro Einheitszelle.

^{§)} Erklärungen s. unter **Tabelle 5.10**.

Literatur

- (1) Perrin, D. D.; Arnarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*. ed.; Butterworth-Heinemann Ltd.: Oxford, **1988**.
- (2) Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, (14), 2923.
- (3) (a) Wagaw, S.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7240; (b) Cabanal-Duvillard, I.; Mangeney, P. *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 3877.
- (4) Futamura, S.; Zong, Z.-M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 345.
- (5) Kar, A.; Argade, N. P. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7131.
- (6) Tye, H.; Eldred, C.; Wills, M. *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 155.
- (7) Sanders, R.; Mueller-Westerhoff, U. T. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 219.
- (8) Horner, L.; Dickerhof, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1240.
- (9) Alexakis, A.; Chauvin, A.-S.; Stouvenel, R.; Vrancken, E.; Mutti, S.; Mangeney, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1171.