

**Neue Phosphor-Pyridin-Liganden
für die
Iridium-katalysierte enantioselektive Hydrierung**

Inauguraldissertation

zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Stefan Kaiser

aus

Oberkirch / Luzern

Basel 2005



Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag von

Prof. Dr. Andreas Pfaltz

Prof. Dr. Wolf-Dietrich Woggon

Basel, den 05.07.2005

Prof. Dr. Hans-Jakob Wirz

Dekan

*Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet*

*QUIDQUID AGIS,
PRUDENTER AGAS ET RESPICE FINEM.*

[Gesta Romanorum]

Meinem geschätzten Doktorvater Prof. Dr. Andreas Pfaltz möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen für die Aufnahme in den Arbeitskreis und sein mir entgegengebrachtes Vertrauen, seine Unterstützung sowie die vielen Freiheiten, welche mir bei der Bearbeitung des gestellten Themas gewährt wurden.

An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Den Mitgliedern des ganzen Arbeitskreises danke ich für die anregenden Diskussionen und das gute Arbeitsklima, speziell zu erwähnen sind die derzeitigen und früheren Kollegen aus dem Labor 204.

Ein grosser Dank geht an Sonja Mayer, deren Diplomarbeit Eingang in diese Arbeit gefunden hat. Ebenfalls haben zahlreiche Studenten im Rahmen von Praktikas bei der Synthese verschiedener Verbindungen geholfen.

Für die Bestimmung der analytischen Daten danke ich den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen des Departements Chemie der Universität Basel. Verschiedene NMR-Experimente wurden von Dr. Daniel Häussinger, Dr. Valentin Köhler, Dr. Klaus Kulicke, Dr. Clément Mazet, Dr. Frederik Menges und Axel Franzke aufgenommen. Dr. Heinz Nadig führte die EI- und FAB-Messungen durch. Dr. Cara Humphrey und Christian Markert kümmerten sich um die ESI-MS-Messungen. Die Elementaranalysen wurden von Werner Kirsch gemessen. Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Markus Neuburger durchgeführt, der mir zusammen mit Dr. Silvia Schaffner bei der Strukturverfeinerung tatkräftig zur Seite stand.

Bei Dr. Sigmund Gunzenhauser und Andreas Pfiffner sowie Maurus Maier, Andreas Koller, Francis Cabrera und Manuel Hermida von der Werkstatt bedanke ich mich für wertvolle Tipps und Lösungen technischer Probleme.

Dr. Valentin Köhler, Axel Franzke und Remo Stohler bin ich zu speziellem Dank verpflichtet, da sie in stundenlanger Arbeit um die Durchsicht dieses Manuskripts besorgt waren.

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 2002 bis Juni 2005 am Departement Chemie der Universität Basel durchgeführt. Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem SCHWEIZER NATIONALFONDS, der Förderagentur für Innovation (KTI) und der Universität Basel.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	i
Zusammenfassung	
Summary	
Allgemeiner Teil	1
1 Einleitung	1
1.1 Chiralität	1
1.2 Enantioselektive Hydrierung funktionalisierter Alkene	2
2 Synthese von Pyridin abgeleiteter P,N-Liganden und deren Iridium-Komplexe	6
2.1 Phosphinite	6
2.2 Phosphine	18
3 Synthese substituierter Furane und Benzofurane	23
3.1 Benzofurane	23
3.2 Furane	25
4 Iridium-katalysierte enantioselektive Hydrierung	27
4.1 Enantioselektive Hydrierung von unfunktionalisierten Alkenen	31
4.1.1 (<i>E</i>)-1,2-Diphenylpropen	31
4.1.2 (<i>E</i>)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten	34
4.1.3 (<i>Z</i>)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten	36
4.1.4 2-(4'-Methoxyphenyl)-1-buten	39
4.1.5 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin	41
4.1.6 2-(4'-Methoxyphenyl)-3-methyl-2-buten	44
4.2 Temperaturabhängigkeit der Hydrierung	49
4.2.1 (<i>E</i>)-1,2-Diphenylpropen	50
4.2.2 (<i>E</i>)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten	51
4.2.3 (<i>Z</i>)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten	52
4.3 Enantioselektive Hydrierung von (<i>E</i>)-2-Methyl-3-phenyl-2-propenol	53
4.4 Enantioselektive Hydrierung von α,β -ungesättigten Estern	57
4.4.1 (<i>E</i>)-3-Phenyl-2-butensäureethylester	58
4.4.2 (<i>E</i>)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäureethylester	60
4.4.3 (<i>E</i>)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester	62
4.4.4 (<i>Z</i>)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester	64
4.4.5 (<i>E</i>)-2-Methyl-2-butensäurebenzylester	66
4.4.6 (<i>E</i>)-3,4,4-Trimethyl-2-pentensäureethylester	68
4.5 Enantioselektive Hydrierung von <i>N</i> -(1-Phenylethyliden)-anilin	70

4.6	<i>Enantioselektive Hydrierung von Flavenderivaten</i>	74
4.6.1	Hydrierung von 2-Phenyl-4 <i>H</i> -chromen (Flaven)	75
4.6.2	Hydrierung von 2- <i>p</i> -Tolyl-4 <i>H</i> -chromen	76
4.6.3	Hydrierung von 2-(4'-Bromphenyl)-4 <i>H</i> -chromen	77
4.6.4	Hydrierung von 6-Chlor-2-(4'-chlorphenyl)-4 <i>H</i> -chromen	79
4.6.5	Hydrierung von 7-Methoxy-2-phenyl-4 <i>H</i> -chromen	80
4.7	<i>Enantioselektive Hydrierung von Furan- und Benzofuranderivaten</i>	81
4.7.1	2-Methylbenzofuran	83
4.7.2	3-Methylbenzofuran	85
4.7.3	Hydrierung von 2-(4'-Phenylbutyl)-furan	87
4.7.4	Hydrierung von 2-(4'-Phenyl-but-1'-enyl)-furan	90
4.7.5	Hydrierung von 2,5-Bis-(4'-Phenylbutyl)-furan	91
4.7.6	Hydrierung von Benzofuran-2-carbonsäureethylester	95
4.7.7	Hydrierung von Benzofuran-3-carbonsäureethylester	96
4.7.8	Hydrierung von Furan-2-carbonsäureethylester	97
4.7.9	Hydrierung von Furan-3-carbonsäureethylester	97
4.7.10	Hydrierung von 3-Furan-2'-yl-propionsäureethylester	98
5	Röntgenstrukturen	102
6	Ausblick	116
	Experimenteller Teil	118
7	Allgemeines	118
8	Synthesen der Ligandenvorläufer	121
8.1	<i>Allgemeine Synthesevorschrift für die Hydrierung von Chinolinderivaten zu 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinderivaten bei 3.5 bar Wasserstoffdruck</i>	121
8.2	<i>Synthesevorschrift für Pyridinderivate</i>	123
9	Ligandensynthesen	169
9.1	<i>Allgemeine Synthesevorschrift für Phosphoramine</i>	169
9.2	<i>Allgemeine Synthesevorschrift für Diaryl-Phosphinite</i>	172
9.3	<i>Allgemeine Synthesevorschrift für Dialkyl-Phosphinite</i>	183
9.4	<i>Allgemeine Synthesevorschrift für Arylphosphinoxide</i>	188
9.5	<i>Phosphinylborane</i>	192
9.6	<i>Phosphine</i>	194
10	Komplexsynthesen	197
10.1	<i>Allgemeine Synthesevorschrift für Ir-BAr_F-Komplexe</i>	197
10.2	<i>Allgemeine Synthesevorschrift für Ir-PF₆-Komplexe</i>	228
10.3	<i>Diverse Komplexe</i>	231
11	Substratsynthesen	233
12	Katalysen	254

Anhang	A-1
1 Röntgenstrukturanalysen	A-1
Literaturverzeichnis	L-1

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström (10^{-10} m)
abs.	absolut
Ac	Acetyl
Ar	aryl
BAr _F	Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat
Bn	Benzyl
br	breit
c	Konzentration
COD	1,5-Cyclooctadien
conv.	Umsatz
Cy	Cyclohexyl
d	Doublett
<i>de</i>	Diastereomerenüberschuss
dest.	destilliert
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
EE	Essigsäureethylester
eq.	Äquivalent
ESI	Elektrosprayionisation
FID	Flammenionisationsdetektor, free induction decay
FTIR	Fouriertransformationsinfrarotspektrometer
ges.	gesättigt
Hz	Hertz
<i>i</i>	iso
J_{XY}	Kopplungskonstante zwischen Kern X und Y
Kat.; cat.	Katalysator; katalytisch
Konfig.	Konfiguration
konz.	Konzentriert
LM	Lösungsmittel
M	mega
M	molar (mol l^{-1})
M ⁺	Molekülion
mc	Multiplett zentriert (NMR)
MTO	Methyltrioxorhenium
<i>n</i>	normal
n.b.	nicht bestimmt
NMR	Kernresonanzspektroskopie
<i>o</i>	ortho
<i>o</i> Tol	<i>ortho</i> -Tolyl
Ph	Phenyl
PHOX	Phosphinoocazolin
ppm	parts per million (10^{-6})
Py	Pyridin
q	Quartett
rac.	racemisch
R _f	Retentionsfaktor

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
<i>t</i> Bu	<i>tert.</i> -Butyl
<i>tert.</i>	tertiär
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
THF	Tetrahydrofuran
TOF	turnover frequency
TON	turnover number
t_R	Retentionszeit

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Synthese für neue P,N-Liganden entwickelt, die sich von Pyridin ableiten. Die Sequenz erlaubte es, nicht nur die Ringgröße, sondern auch das Substitutionsmuster in der Pyridineinheit einfach zu variieren. Die elektronischen Eigenschaften wurden durch die Einführung von Aryl- oder Alkylsubstituenten an der Phosphoreinheit verändert (*Abbildung 1*).

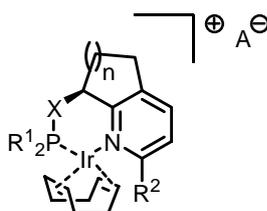


Abbildung 1: Variationsmöglichkeiten der neuen Katalysatoren.

Die aus der Umsetzung mit $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ resultierenden kationischen Iridium(I)-Komplexe zeigten neben hervorragenden Aktivitäten auch exzellente Selektivitäten in der Iridium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von unfunctionalisierten Olefinen. Die erzielten Enantiomerenüberschüsse waren vergleichbar und in einigen Fällen sogar höher als jene, die mit diversen Phosphinoxazolin-Liganden erhalten wurden (*Abbildung 2*).

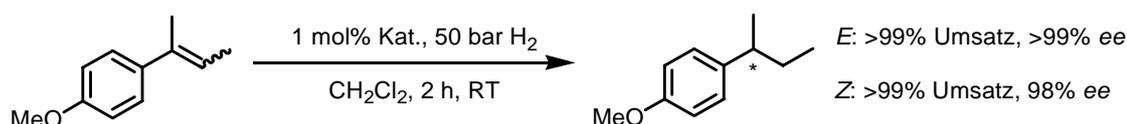


Abbildung 2: Katalytische Reduktion vom *E*- und *Z*-Substrat.

Die Anwendbarkeit der neu entwickelten Katalysatoren wurde auf substituierte Furane und Benzofurane ausgeweitet. Dabei konnten Tetrahydrofuran- respektive Dihydrobenzofuran-Derivate mit Selektivitäten von über 90% *ee* mittels asymmetrischer Hydrierung erhalten werden (*Abbildung 3*).

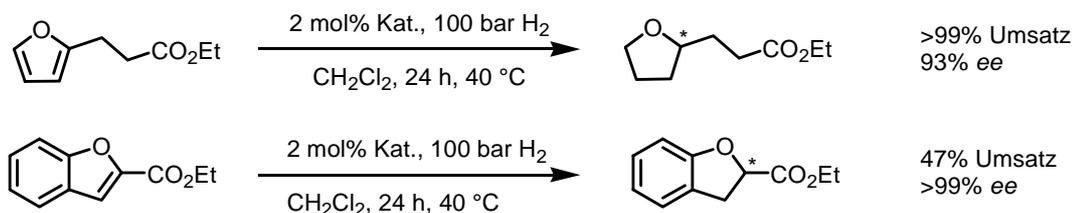


Abbildung 3: Hydrierung von Furan- und Benzofuranderivaten.

Summary

We herein report the synthesis and application of novel P,N-ligands derived from pyridine. The modularity of the new ligands is reflected in their synthesis. Both ring size and substitution pattern of the pyridine moiety are easily varied. The electronic properties of the ligands are tunable in the phosphorus introduction step, by using either an aryl- or an alkylphosphine (*Figure 1*).

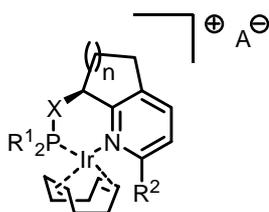


Figure 1: Possible variations of the catalyst.

In using this new ligand type in catalytic hydrogenation for a range of unfunctionalized olefins, we observed excellent conversions and enantioselectivities. The results are comparable, and in some cases even better, than those induced by chiral phosphino-oxazolines (*Figure 2*).

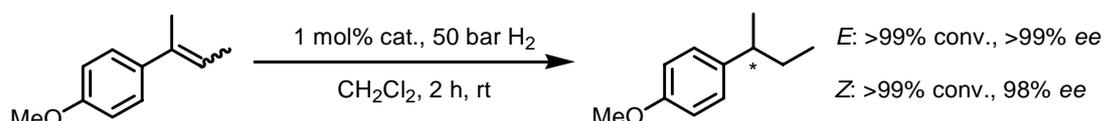


Figure 2: Catalytic reduction of *E*- and *Z*-substrate.

The scope of this catalyst type was extended to include the reduction of substituted furans and benzofurans. For the first time, tetrahydrofuran- and dihydrobenzofuran-derivatives were synthesized by an enantioselective hydrogenation reaction with selectivities of over 90% *ee* (*Figure 3*).

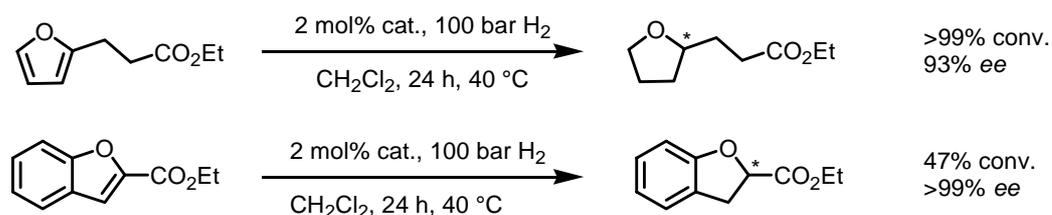


Figure 3: Hydrogenation of furan- and benzofuran-derivatives.

Allgemeiner Teil

1 Einleitung

1.1 Chiralität

Die Hände eines Menschen scheinen beim ersten Anblick gleich zu sein. Sie verhalten sich wie Bild und Spiegelbild und können aber nicht zur Deckung gebracht werden. Auch in der Chemie gibt es Verbindungen, die in zwei verschiedenen, spiegelbildlich gebauten Formen auftreten. Für diese Eigenschaft wurde der Begriff der Chiralität (*cheir*, griech.: Hand) eingeführt. Im Laufe der Jahre gewann die Chiralität immer mehr an Bedeutung, als man zu verstehen begann, dass zwei Enantiomere völlig unterschiedliche Wirkungen auf den Organismus haben können. Als Beispiel sei hier die Gruppe der Triazol-Fungizide erwähnt, welche wichtige Ergosterol-Biosynthese-Inhibitoren sind.^[1] Die biologische Aktivität von 1-(2,4-Dichlorphenyl)-4,4-dimethyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-1-penten-3-ol (**1**) ist ausschliesslich auf das (*E*)-Isomer **1a** konzentriert.^[2] Ob der Wirkstoff als Fungizid oder Wachstumshemmer fungiert, hängt von der Stereochemie am C3 ab. Das (*R*)-Enantiomer **1b** wirkt als Fungizid, das (*S*)-Enantiomer **1c** als Pflanzenwachstumshemmer. Die Wirkung beruht auf der Blockierung der Cytochrom P-450-abhängigen C14-Demethylierung von Lanosterol, welches als Zwischenprodukt in der Steroidsynthese von Pilzen auftritt.^[3] Die wachstumshemmende Funktion beruht auf der Blockierung der Cytochrom P-450-abhängigen Oxidation der Methylgruppe am C4 von Kauren, einem Zwischenprodukt bei der Biosynthese von Gibberellin.^[3]

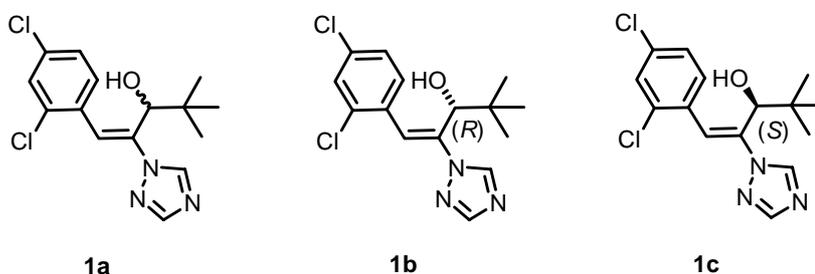


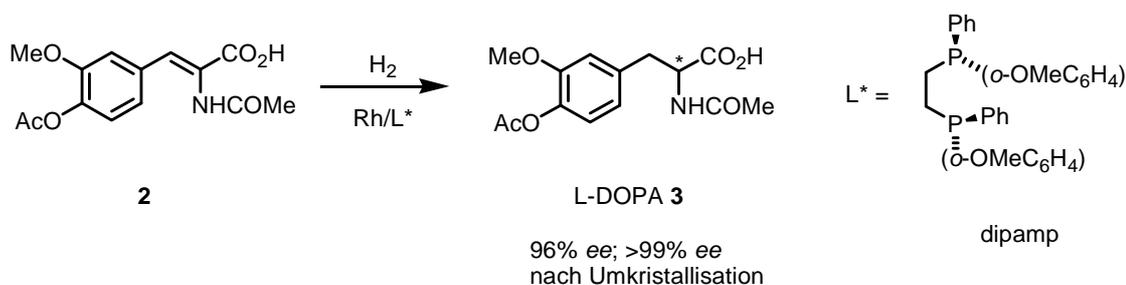
Abbildung 4: 1-(2,4-Dichlorphenyl)-4,4-dimethyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-1-penten-3-ol (**1**) aus der Gruppe der Triazol-Fungizide.

Dasselbe Konzept lässt sich nicht nur auf den pflanzlichen Organismus anwenden, sondern ist bei allen Lebewesen allgemein gültig. Grund dafür sind die Enzyme, welche chirale, aktive

Taschen besitzen und somit Wirkstoffe selektiv erkennen können. Durch die Herstellung von optisch reinen Wirkstoffen in der pharmazeutischen Industrie können einerseits antagonistische Wirkungen der enantiomeren Substanzen vermieden werden, andererseits wird der Körper mit inaktiven Substanzen weniger belastet, da nicht mehr das Racemat eingesetzt werden muss. Es lassen sich grob vier Wege unterscheiden, wie man zu enantiomerenreinen Verbindungen gelangen kann. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von natürlich vorkommenden chiralen Verbindungen aus dem *chiral pool*. Eine weit häufiger eingesetzte Variante ist die *Racematspaltung*. In den letzten Jahren gewannen *enzymatische* und *mikrobiologische, asymmetrische Reaktionen* an Bedeutung. Die vierte Gruppe ist die *enantioselektive Synthese*, welche sich wiederum unterteilen lässt in die klassische Synthese mit chiralen Auxiliaren und in die asymmetrische Katalyse.^[4-8] Letztere ist Gegenstand intensiver Forschung und birgt ökonomisch wie synthetisch grosses Potential.

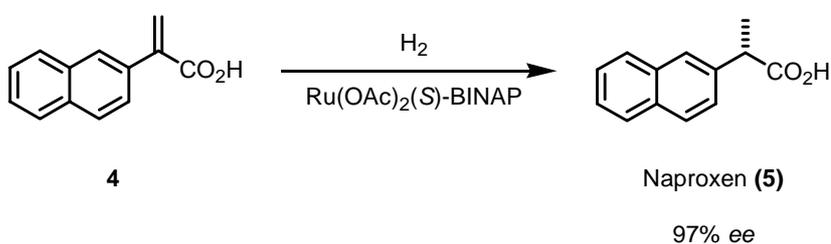
1.2 *Enantioselektive Hydrierung funktionalisierter Alkene*

1966 berichtete Wilkinson über einen homogenen Hydrierkatalysator $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$,^[9] der in der Lage war, unter milden Reaktionsbedingungen olefinische Doppelbindungen mit molekularem Wasserstoff zu reduzieren. Horner^[10] und Knowles^[11] ersetzten Triphenylphosphin durch ein chirales Phosphin. Dies erlaubte, die Produkte mit moderaten Enantioselektivitäten herzustellen. Ein Meilenstein in der Entwicklung war die Verwendung von zweizähligen chiralen C_2 -symmetrischen Diphosphinliganden (DIOP) auf der Basis von Weinsäure, welche von Kagan eingeführt wurden. Die kationischen $\text{Rh}(\text{I})$ -DIOP-Komplexe ergaben ausgezeichnete Enantiomerenüberschüsse in der Hydrierung von Dehydroaminosäuren zu den entsprechenden Aminosäure-Derivaten.^[12,13] Die erste industriell genutzte asymmetrische Übergangsmetall-katalysierte Reaktion in einem grosstechnischen Prozess war die Hydrierung eines α -Acylaminoacrylsäure-Derivates (**2**). Dies stellte den Schlüsselschritt in der Synthese des gegen die Parkinson'sche Krankheit wirkenden Medikaments L-DOPA (**3**) dar (*Schema 1*).^[14]



Schema 1: Rhodium-katalysierte L-DOPA-Synthese.

Die Übergangsmetalle, welche mit geeigneten Liganden Hydrieraktivität zeigten, waren nicht auf Rhodium beschränkt. Mit den von Noyori entwickelten Ruthenium(II)-BINAP-Komplexen können α,β -ungesättigte Carbonsäuren **4** mit ausgezeichneten Enantioselektivitäten zu den gesättigten Produkten **5** umgesetzt werden. Das entzündungshemmende Medikament Naproxen (**5**) konnte mit einem Enantiomerenüberschuss von 97% erhalten werden (Schema 2).^[15] All diese Beispiele haben gemeinsam, dass die Substrate eine zusätzliche funktionelle Gruppe aufweisen, welche während des Katalysezyklus an das Metallzentrum koordinieren kann. Dies ist notwendig, um akzeptable Umsätze und gute Enantioselektivitäten zu erreichen. Für mechanistische Aspekte der Rhodiumkatalyse sei hier auf die Arbeiten von Halpern verwiesen.^[16-18]

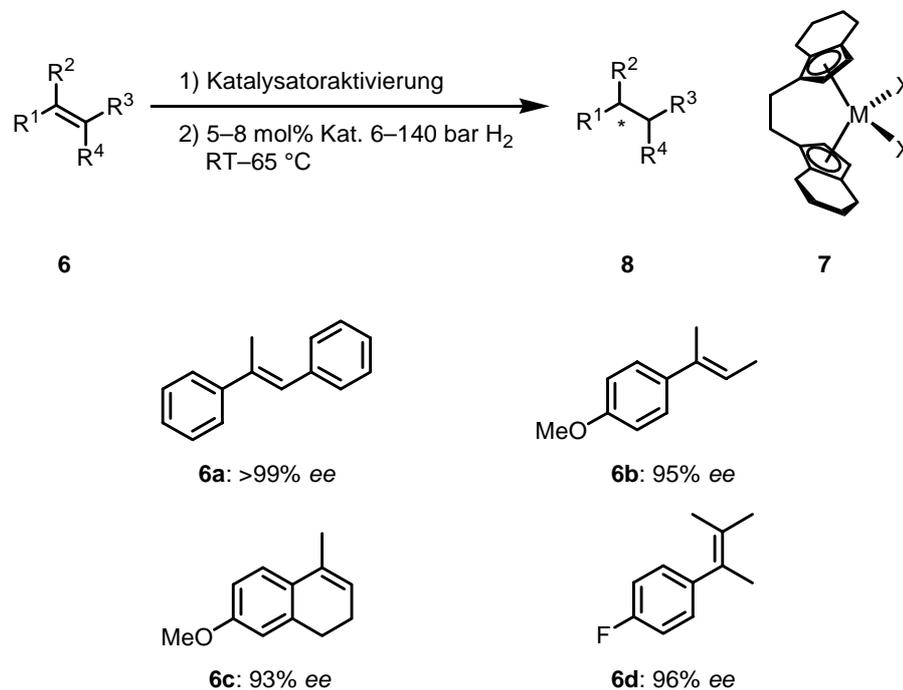


Schema 2: Ruthenium-katalysierte Synthese von Naproxen (**5**).

1.3 *Enantioselektive Hydrierung unfunktionalisierter Alkene*

Unfunktionalisierte Olefine **6** werden mit Rhodium- und Ruthenium-Katalysatoren nur mit ungenügenden Enantioselektivitäten hydriert.^[19] Mit der Einführung chiraler Ziegler-Natta-ähnlicher Metallocene **7** früher Übergangsmetalle konnte ein Durchbruch verzeichnet werden. In der Hydrierung von tri- und tetrasubstituierten Alkenen **6** wurden mit dem C_2 -symmetrischen Ethylenbis-(tetrahydroindenyl)-titanocen-1,1'-binaphthyl-2,2'-diolat (**7a**) von Brintzinger^[20] resp. dem Dimethyl-ethylenbis-(tetrahydroindenyl)-zirconocen (**7b**) von Buchwald^[21,22] gute Enantiomerenüberschüsse erzielt. Der Nachteil dieser Katalysatoren ist

die geringe Aktivität, weshalb neben relativ grossen Katalysatormengen auch lange Reaktionszeiten in Kauf genommen werden müssen (*Schema 3*).



Schema 3: Enantioselective Hydrierung von tri- und tetrasubstituierten Olefinen **6** mit Metallocenen **7**.

1.4 Zielsetzung

Phosphin-Oxazoline sind in der asymmetrischen Katalyse weit verbreitet.^[23] Werden sie mit $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ koordiniert, so entstehen potente Hydrierkatalysatoren für unfunktionale Alkene **6**.^[24-35] Bis heute können eine grosse Anzahl von unfunktionierten Alkenen **6** mit beachtlichen Umsätzen und Enantiomerenüberschüssen zu den entsprechenden Alkanen **8** hydriert werden. Diese Ergebnisse lassen aber immer noch Raum für eine mögliche Selektivitätssteigerung.

Mit der Entwicklung von Liganden, welche auf Pyridine und Chinoline zurückgehen, wurde in der Arbeitsgruppe Pfaltz ein Strukturmotiv gewählt, welches jenem von Crabtree's $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PCy}_3)(\text{Py})]\text{PF}_6$ (**9**) sehr ähnlich ist.^[36] Der Unterschied bestand darin, dass ein chiraler zweizähliger Ligand verwendet wurde. Nicole Zimmermann synthetisierte Phosphinderivate **10** und William Drury änderte die elektronischen Eigenschaften der Liganden, indem er Phosphinite **11** herstellte.^[37]

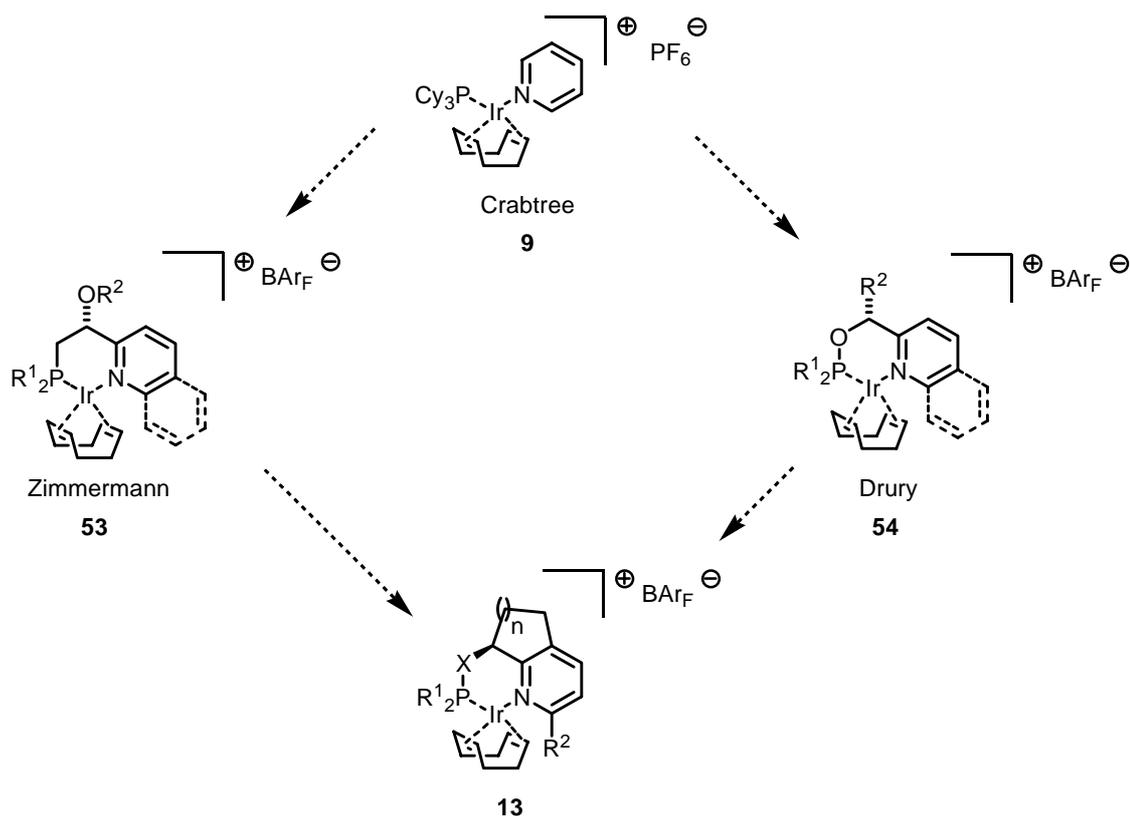


Abbildung 5: Ligandenentwicklung und Variationsmöglichkeiten.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die bereits vorhandenen Pyridinliganden **10** und **11** weiterentwickelt werden. Es sollte untersucht werden, welche Einflüsse starre bicyclische Ligandenrückgrate mit unterschiedlich grossen anellierten Ringen und verschiedenen Substituenten α zum Stickstoff auf die Hydrieraktivität und Selektivität haben. Die elektronischen Eigenschaften der Liganden **12** sollten durch Aryl- und Alkylsubstituenten am Phosphoratom variiert werden (*Abbildung 5*).

Die neu entwickelten Katalysatoren **13** sollten in der Hydrierung von unfunktionalisierten Olefinen **6** getestet werden und anschliessend in der enantioselektiven Hydrierung von neuen Substratklassen wie zum Beispiel substituierte Furane **14** und Benzofurane **15** eingesetzt werden.

2 Synthese von Pyridin abgeleiteter P,N-Liganden und deren Iridium-Komplexe

Im Folgenden sind die Synthesen beschrieben, welche den getrennten modularen Zugang zu Phosphiniten und Phosphinen erlauben. Die unterschiedlichen Substanzklassen sind alle von substituierten Pyridinen abgeleitet.

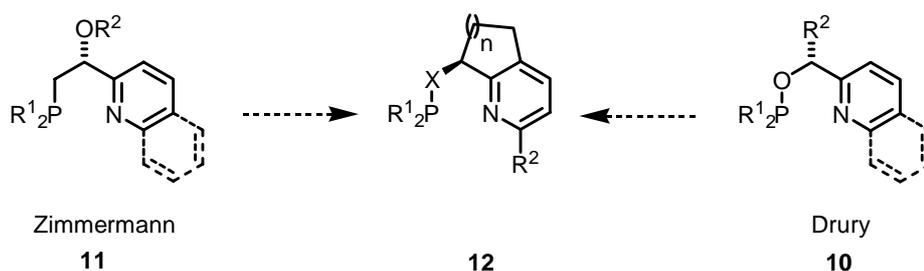
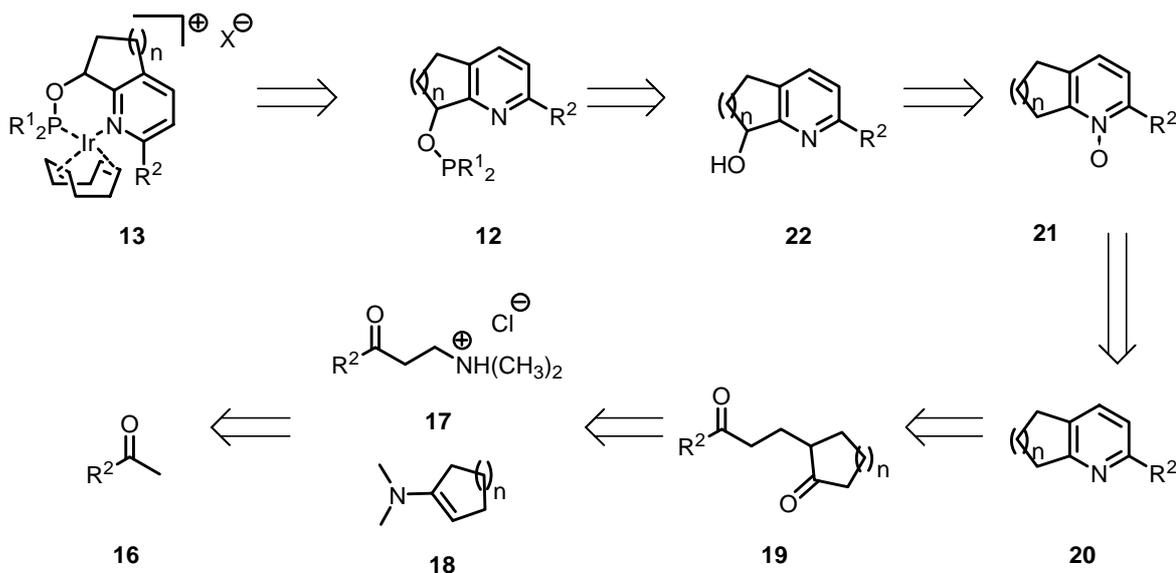


Abbildung 6: Weiterentwicklung der Pyridin-Liganden.

2.1 Phosphinite

2.1.1 Retrosynthetische Betrachtung

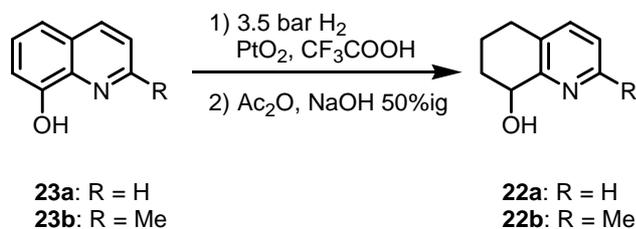
Der Zugang zu einer grossen Ligandenbibliothek ist dann gewährleistet, wenn wiederholt dieselben Syntheseschritte benutzt werden können, aber eine Vielfalt an Ausgangsstoffen eingesetzt werden können. In *Schema 4* ist die Retrosynthese aufgezeigt, welche den Zugang zu unterschiedlich substituierten Pyridin-Phosphinit-Iridium-Komplexen **13** ermöglichen sollte. Ein Keton **16** kann in einer Mannich-Reaktion zu einem β -Aminoketonhydrochlorid **17** umgesetzt werden. Dieses reagiert mit einem Enamin **18**, welches die Grösse des anellierten Ringes im Bicyclus festlegt, zu einem 1,5-Diketon **19**. Die anschliessende Cyclisierungsreaktion zum Pyridin **20** erfolgt mit Hydroxylammoniumhydrochlorid als Stickstoffquelle. Nach der Oxidation des Pyridins **20** zum *N*-Oxid **21** und anschliessender Boekelheide-Reaktion und Hydrolyse wird der Alkohol **22** erhalten. Nach der Einführung des Phosphorsubstituenten und anschliessender Komplexierung mit dem Metall entstehen die gewünschten Komplexe **13**.



Schema 4: Retrosynthese der Pyridin-Phosphinite **12**.

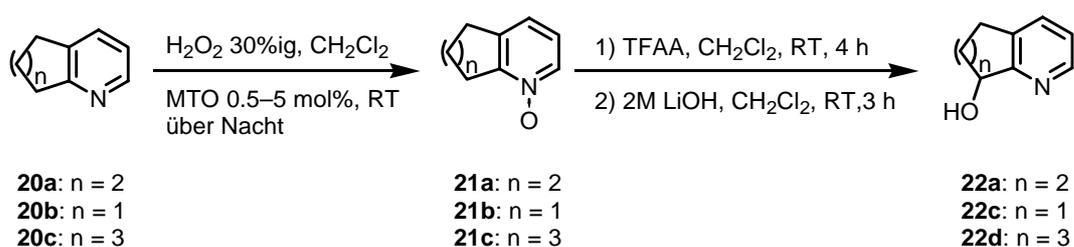
2.1.2 Darstellung der racemischen Alkohole

Die Synthese der Liganden **12a–c** basierend auf dem unsubstituierten 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**), die sich nur in der Phosphiniteinheit unterscheiden, wurde bereits in der Diplomarbeit entwickelt.^[38] Dieselbe Route konnte für die Herstellung von 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (**22b**) verwendet werden. Wie von Vierhapper beschrieben, waren die Ausbeuten bei der Hydrierung des nicht heteroaromatischen Ringes schlecht, wenn zum einen Substituenten an der C6- oder C8-Position am Chinolin vorhanden waren und zum anderen Alkylsubstituenten am Pyridinteil fehlten.^[39-41] In der Tat konnte mit der genannten Synthesvariante (*Schema 5*), welche eine aufwendige Reinigungsprozedur erforderte nur 27% vom 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) und 13% des 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (**22b**) isoliert werden.



Schema 5: Syntheseroute zum 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) und 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (**22b**).

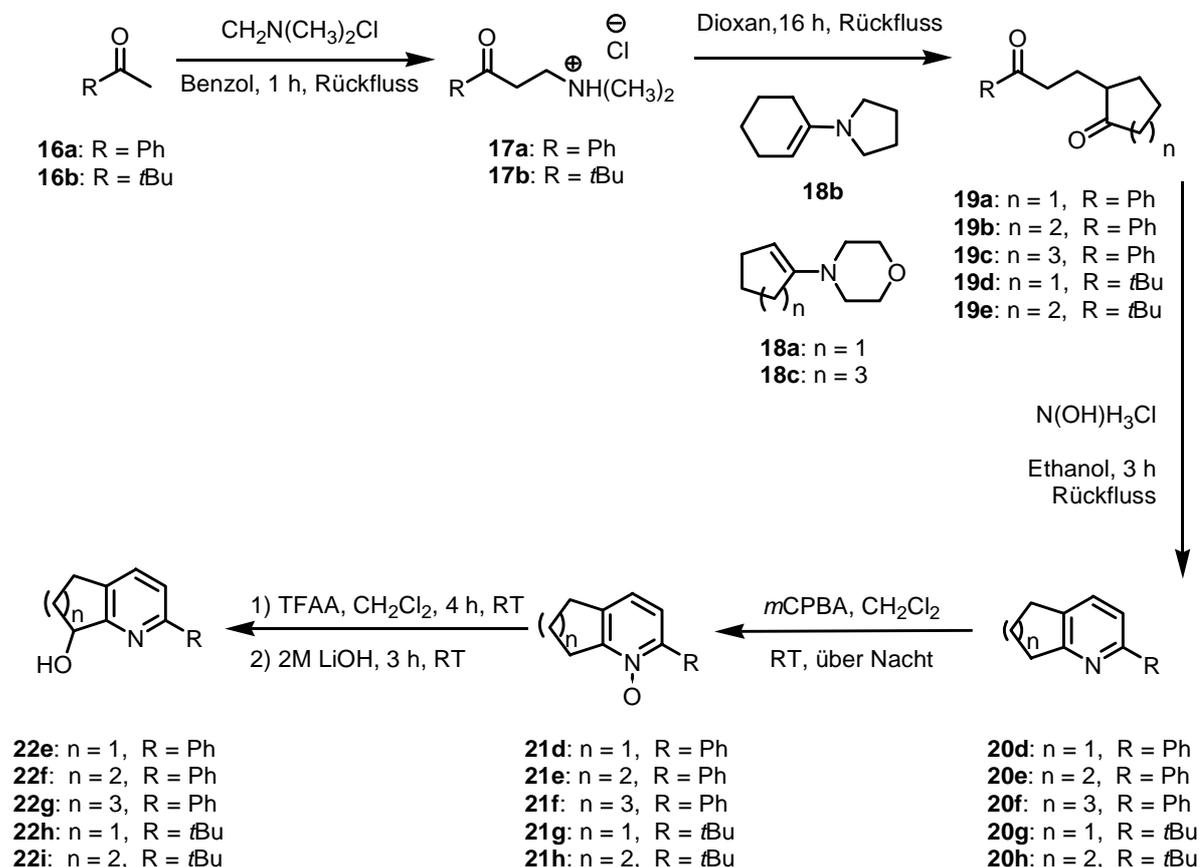
Ein weit effizienterer Syntheseweg war eine Boekelheide-Reaktion (*Schema 6*).^[42-44] Bei dieser Reaktion wurde ein *N*-Oxid **21**, welches in α -Position eine Alkylgruppe trägt mit einem Säureanhydrid zum Acetat umgelagert. Das kommerziell erhältliche 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin (**20a**) wurde mit Methyltrioxorhenium als Katalysator und 30%iger Wasserstoffperoxidlösung quantitativ zum *N*-Oxid **21** umgesetzt,^[45] wodurch 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin-*N*-Oxid (**21a**) in reiner Form erhalten wurde. Das Produkt konnte je nach Bedarf nochmals in Diethylether umkristallisiert werden. Führte man die Reaktion in einem Massstab über 15.0 mmol 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin (**20a**) durch, so wurde das Reaktionsgemisch immer braun und die Ausbeuten verschlechterten sich. Die Boekelheide-Reaktion führte man mit Trifluoressigsäureanhydrid durch, wobei das intermediär entstehende Trifluoracetat nicht isoliert wurde, sondern direkt mit 2 M Lithiumhydroxidlösung in Dichlormethan zum 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) umgesetzt wurde.^[42-44] Die Ausbeuten lagen um rund 40% höher als bei der Synthese über eine heterogene Hydrierung. Ebenfalls nach diesem Schema konnten 6,7-Dihydro-5*H*-[1]pyridin-*N*-Oxid (**21b**) und 6,7,8,9-Tetrahydro-5*H*-cyclohepta[b]-pyridin-*N*-Oxid (**21c**) erhalten werden, wobei nur 0.5 mol% Methyltrioxorhenium benötigt wurden. Führte man die Boekelheide-Umlagerung bei 6,7,8,9-Tetrahydro-5*H*-cyclohepta[b]-pyridin-*N*-Oxid (**21c**) mit Trifluoressigsäureanhydrid und die anschliessende Verseifung mit Lithiumhydroxid durch, so wurde nur Eliminierungsprodukt, Keton und 6,7,8,9-Tetrahydro-5*H*-cyclohepta[b]-pyridin (**20c**) isoliert. Besser geeignet war Essigsäureanhydrid für die Umlagerungsreaktion und Natronlauge für die Esterhydrolyse.^[46-48]



Schema 6: Boekelheide-Reaktion und Transformation von Pyridinderivaten **20a–c** zum Alkohol **22a,c,d**.

Schema 7 zeigt den Syntheseweg zu den trisubstituierten Pyridinalkoholen **22**. In einer Mannichreaktion mit *N,N*-Dimethyl-methyleniminiumchlorid wurde Acetophenon (**16a**) beziehungsweise 3,3-Dimethyl-2-butanon (**16b**) zum β -Aminoketonhydrochlorid **17** umgesetzt.^[49] *N,N*-Dimethyl-methyleniminiumchlorid löste sich unter Erhitzen am Rückfluss langsam auf, und das reine Produkt **17** fiel nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 82% bis 86% aus. Die 1,5-Diketone **19** wurden durch α -

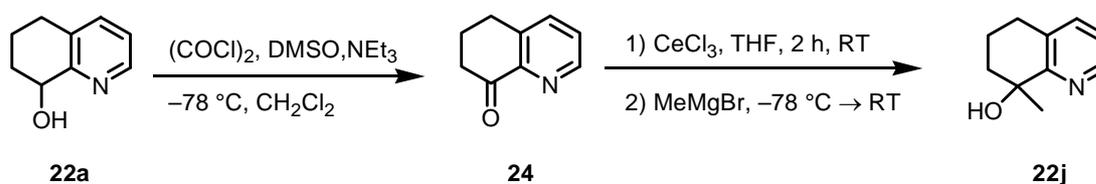
Funktionalisierung der entsprechenden als Enamine **18** maskierten cyclischen Ketone erhalten.^[50,51] Die trisubstituierten Pyridine **20** entstanden nach der Cyclisierungsreaktion in kochendem Ethanol unter Verwendung von Hydroxylaminhydrochlorid in guten Ausbeuten.^[51,52]



Schema 7: Reaktionssequenz zu den trisubstituierten Pyridinalkoholen **22e–i**.

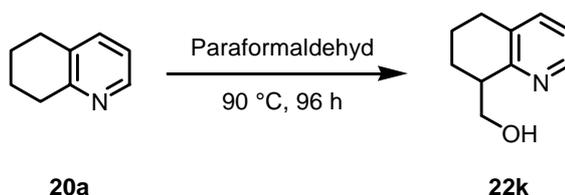
Die Oxidation des Stickstoffes zum *N*-Oxid **21** war bei höher substituierten Pyridinen **20d–h** mit Methyltrioxorhenium als Katalysator und 30%iger Wasserstoffperoxidlösung erfolglos. Daher musste auf *meta*-Chlorperbenzoesäure zurückgegriffen werden. Die *N*-Oxide **21d–h** konnten ebenfalls unter milden Reaktionsbedingungen und nach säulenchromatographischer Reinigung als farblose Feststoffe in Ausbeuten zwischen 70% und 87% erhalten werden. Die Boekelheide-Reaktion mit Trifluoressigsäureanhydrid und die anschließende Verseifung mit Lithiumhydroxid führte bei 2-Phenyl-6,7,8,9-tetrahydro-5*H*-cyclohepta[*b*]pyridin-*N*-Oxid (**21f**) nicht zum gewünschten Alkohol **22g** sondern zum Eliminierungsprodukt.^[42-44] Deshalb führte man die Umlagerungsreaktion und die darauffolgende Hydrolyse mit Essigsäureanhydrid und Natronlauge durch.^[46-48]

Um den sterischen Anspruch im Liganden **12** weiter zu vergrössern, kommen nicht nur Substituenten am Pyridinring in Frage sondern auch im anellierten gesättigten Ring. Dabei bietet sich die C8-Position an. Die Überführung des Alkohols **22a** in ein Keton **24** und anschliessende Grignardreaktion liesse einen tertiären Alkohol **22j** entstehen. Mittels einer Swern-Oxidation konnte 8-Carbonyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**24**) mit >90% erhalten werden (*Schema 8*).^[53,54] Oxidationen mit Pyridiniumchlorchromat sowie aktiviertem Mangandioxid schlugen fehl, da wahrscheinlich das Produkt als Ligand an das Metall koordiniert, und daher nie isoliert werden konnte. Verwendete man für die Grignardreaktion anstelle von Methylmagnesiumbromid und Certrichlorid, Methyllithium und andere Lewisäuren wie Trifluorboran oder Lithiumbromid, so konnte maximal 20% Produkt **22j** isoliert werden. Nach zweitägiger kontinuierlicher Extraktion mit Dichlormethan konnte das gewünschte Produkt **22j** mit einer Ausbeute von 58% isoliert werden.



Schema 8: Synthese zum 8-Hydroxy-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22j**).

Es wurden nicht nur die Ringgrösse des gesättigten anellierten Ringes und der sterische Anspruch am Pyridin sowie am stereogenen Zentrum variiert, sondern auch die Grösse des chelatisierenden Ringes. Dies wurde gemäss einer Synthesvariante von Bodo erreicht.^[55] Bei der Reaktion wurde 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin (**20a**) in reinem Paraformaldehyd in einer verschlossenen Youngampulle bei 90°C während 96 Stunden gerührt, wobei das Produkt **22k** mit einer Ausbeute von 32% isoliert werden konnte und nicht umgesetztes Edukt **20a** wiedergewonnen werden konnte (*Schema 9*).



Schema 9: Darstellung von 8-Hydroxymethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22k**).

2.1.3 Trennung der racemischen Alkohole in die Enantiomere

Mit den in *Kapitel 2.1.2* beschriebenen Methoden konnten die Alkohole **22** nur als Racemate gewonnen werden. *Abbildung 7* gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Systeme, welche zur Auftrennung der Racemate in die einzelnen Enantiomere dienen sollten.

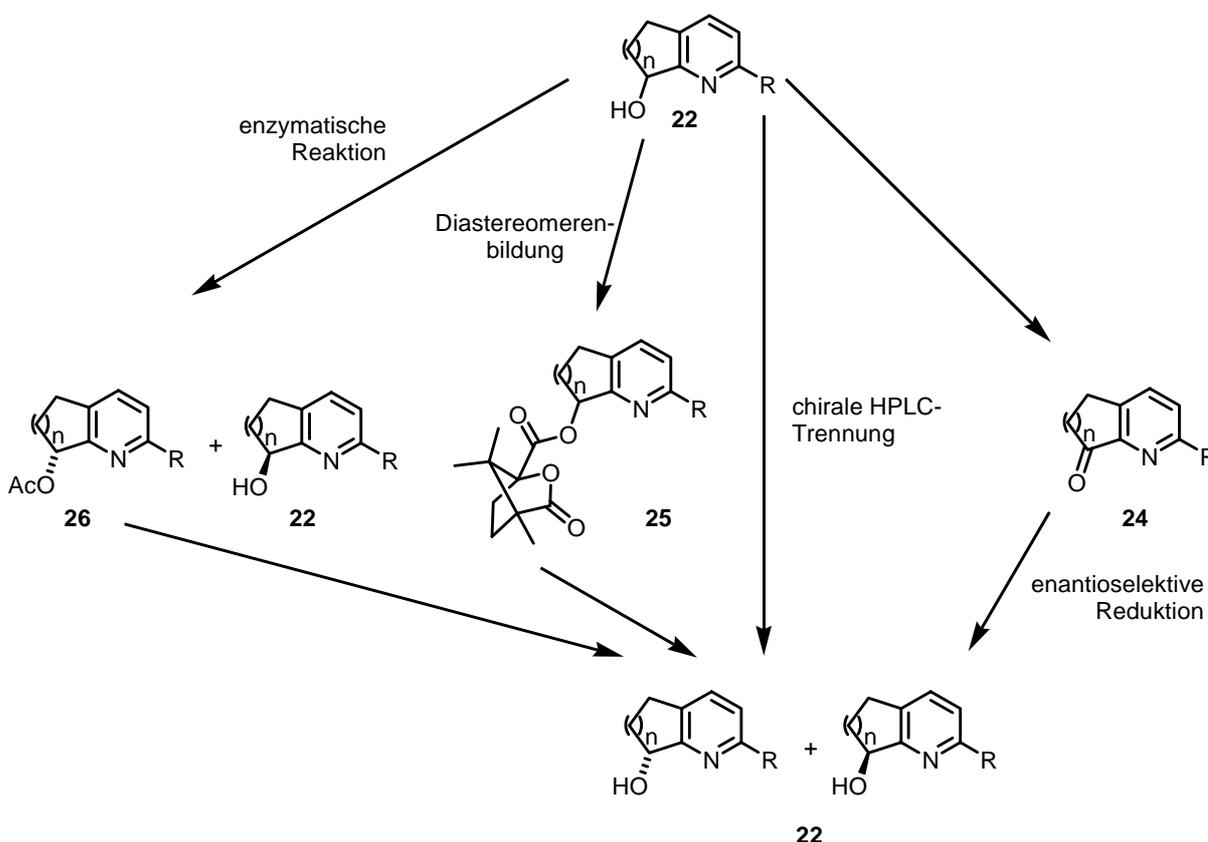
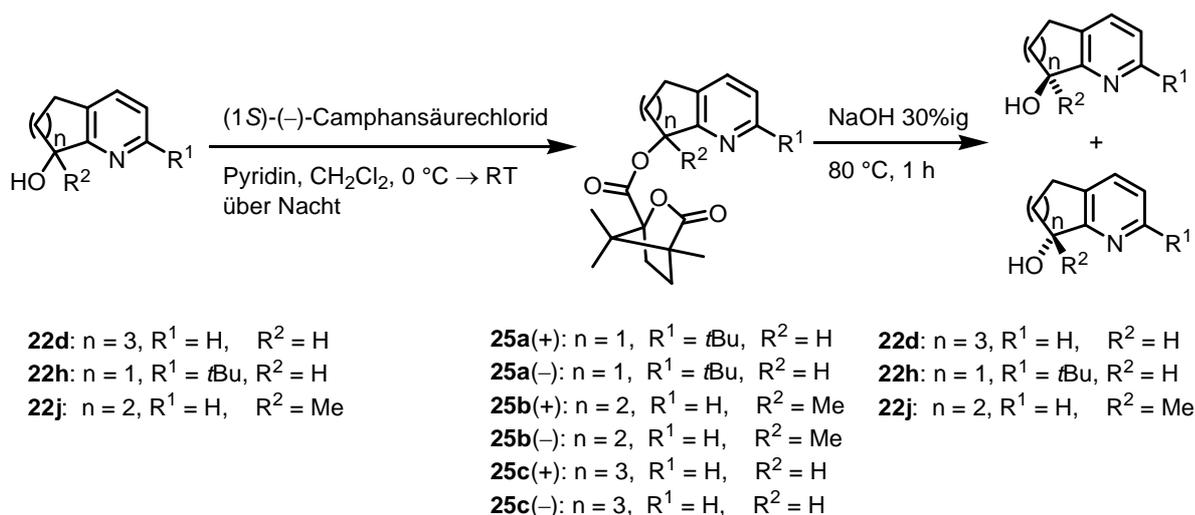


Abbildung 7: Trennung eines Racemates in die Enantiomere.

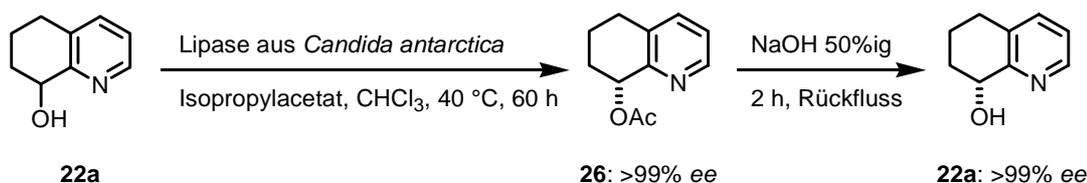
Der einfachste Weg zu den enantiomerenreinen Alkoholen führte über die Trennung des Racemats auf einer semipreparativen chiralen HPLC-Säule, wodurch der Zugang zu beiden Enantiomeren von **22a-c,e-g,i** und **22k** ermöglicht wurde. Bei **22d,h** und **22j** konnte keine ausreichende Trennung der Enantiomeren mit der HPLC-Technik erreicht werden, daher wurden diese in Diastereomerenpaare **25** überführt.



Schema 10: Synthese von Camphansäurederivaten **25**.

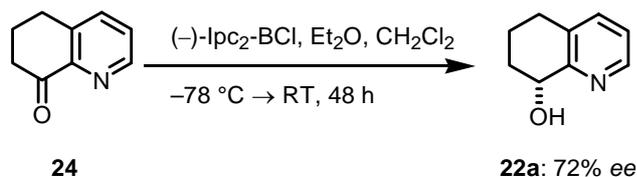
Die Wahl des chiralen Auxiliars fiel auf (1*S*)-(-)-Camphansäurechlorid und nicht auf (1*S*)-Campher-10-sulfonylchlorid wie früher,^[38] da nur die Camphansäurederivate **25** alle mit Natronlauge wieder zu den Alkoholen **22d,h** und **22j** verseift werden konnten, was bei den Sulfonaten nicht gelang. Die Trennung der Camphansäurederivate **25a–c** durch Umkristallisation erwies sich als schwierig und gelang in keinem Fall. Eine ausreichende Trennung der Diastereomere von **25a** konnte durch säulenchromatographische Reinigung erhalten werden. Bei **25b** und **25c** wurde nur eine ungenügende Trennung erreicht. Abhilfe schuf dabei die chirale semipreparative HPLC, mit der das Gemisch getrennt werden konnte.

Enzymatische Reaktionen sind eine weit verbreitete Methode der Racematspaltung. Es lag daher nahe, 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) einer enzymatisch katalysierten Acetylierung zu unterwerfen. Aus Arbeiten von Uenishi ging hervor, dass immobilisierte Lipase aus *Candida antarctica* selektiv nur ein Enantiomer von Pyridinalkoholen zu acetylieren vermag.^[56,57] In der Tat erlaubte dieses Enzym die Umsetzung von (*R*)-(-)-8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) zum (*R*)-(+)-8-Acetyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**26**) mit einem Enantiomerenüberschuss von >99% (*Schema 11*). Die Schwierigkeit in der Reaktionsführung bestand allerdings darin, den Zeitpunkt von 50% Umsatz zu bestimmen. Dies wurde mittels GC-Analytik und Dodecan als internem Standard versucht, was aber nicht exakt gelang. Daher wies das verbleibende (*S*)-(+)-8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) einen Enantiomerenüberschuss von 64% auf.



Schema 11: Enzymatische Acetylierung von 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**).

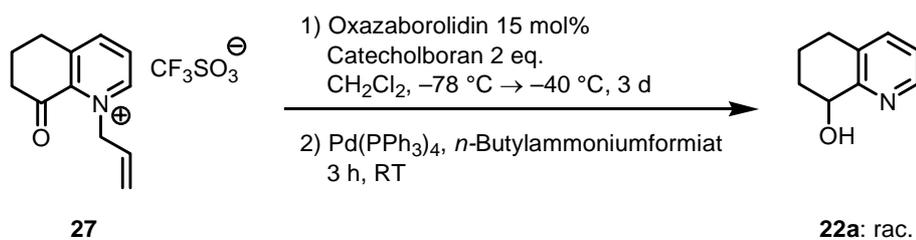
Im Rahmen dieser Arbeit wurden zusätzlich zwei weitere Varianten durchgeführt, um zu optisch reinen Pyridinalkoholen **22** zu gelangen. Beide bedienten sich der Reduktion eines prochiralen Ketons **24**. In *Schema 12* ist die enantioselective Reduktion von 8-Carbonyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**24**) mittels (–)-Chloro-diisopinocampheylboran ($\text{Ipc}_2\text{-BCl}$) dargestellt, welche auf Brown zurückgeht.^[58,59] Er konnte zeigen, dass dieses Verfahren auch für die Reduktion von heteroaromatischen Alkylketonen geeignet war. Der einzige Nachteil bestand darin, dass zwei Äquivalente des Boranreagens verwendet werden mussten, da das erste Äquivalent an den Stickstoff des Pyridinringes koordinierte.



Schema 12: Enantioselective Reduktion von 8-Carbonyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**24**) mit (–)-Chloro-diisopinocampheylboran.

(*R*)-(–)-8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) konnte mit einem Enantiomerenüberschuss von 72% und einer Ausbeute von 84% erhalten werden. Die Erhöhung des Enantiomerenüberschusses auf über 99% aus dem optisch angereicherten Öl durch Umkristallisation war nicht möglich.

Eine ebenfalls weitverbreitete Synthese in der organischen Chemie ist die Corey-Itsuno-Reaktion, welche katalytische Mengen an Oxazaborolidinen verwendet.^[60,61] Obwohl Martine Keenan beobachtet hatte, dass bei der Reduktion von Pyridinalkylketonen nahezu racemische Alkohole generiert wurden,^[62] versuchte man trotzdem eine Variante mit allylgeschütztem Stickstoff, welche in *Schema 13* dargestellt ist.^[63]



Schema 13: Selektive Reduktion von allylgeschütztem 8-Carbonyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**27**) mit Oxazaborolidin.

Die Methode war nicht sehr erfolgreich. Zunächst musste das Stickstoffatom des Pyridins geschützt werden. Das dabei entstandene Ammoniumsalz **27** war einerseits schwierig zu reinigen, und andererseits musste die Allylschutzgruppe nach beendeter Reaktion mit einem Palladiumkatalysator und *n*-Butylammoniumformiat als Wasserstoffquelle entfernt werden.

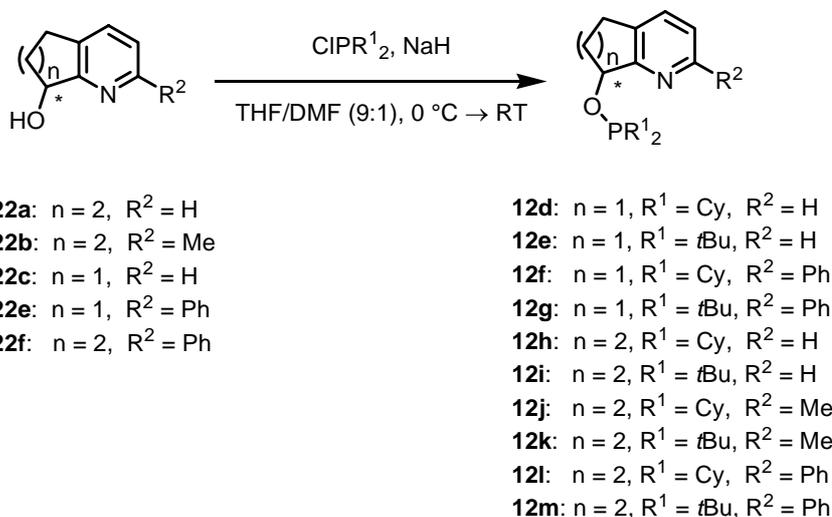
Eine weitere Möglichkeit, zu optisch reinen Alkoholen ausgehend von Ketonen zu gelangen, wäre die Übergangsmetall-katalysierte Transferhydrierung, wie sie von Noyori beschrieben worden ist.^[64,65] Die Anwendbarkeit der obgenannten Transferhydrierung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

2.1.4 Phosphinitysynthesen

Die Phosphinitysynthese erwies sich als tückisch. Die allgemeine Synthesevorschrift für Oxazolinphosphinite konnte nicht benutzt werden,^[27,29] da die Verwendung von *n*-Butyllithium und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin zu einer Teilracemisierung der Benzylposition führte. Es musste also eine mildere Base gefunden werden, welche den Alkohol **22** deprotonierte, ohne das benzyliche Proton zu abstrahieren. Natriumhydrid schien diese Kriterien zu erfüllen, denn die Zugabe eines Äquivalents der Hydridbase bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung des Alkohols **22** in einem THF/DMF-Gemisch (9 : 1) bewirkte keine Teilracemisierung, was HPLC-Analysen des mit Trimethylsilan abgefangenen Produkts bewiesen.

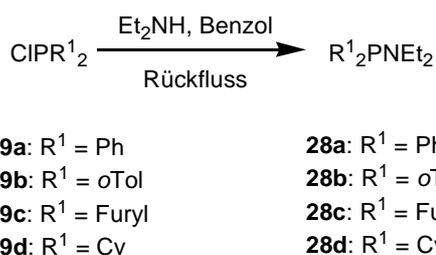
In *Schema 14* ist die Synthese der Alkylphosphinite **12d–m** dargestellt. Die Zugabe eines Äquivalents Natriumhydrid zu einer Lösung des Alkohols **22a–c,e** und **22f** und des Chlorphosphins im Lösungsmittelgemisch erfolgte bei $0\text{ }^\circ\text{C}$. Die Reaktionszeiten bei Raumtemperatur variierten von mehreren Stunden bis zu einigen Tagen. Mit dieser Synthese konnte eine grosse Vielfalt an Cyclohexyl- und *tert.*-Butylphosphiniten **12d–m** erhalten

werden. Da die Alkylphosphinite **12d–m** sehr oxidationsempfindlich sind, wurden sie nur filtriert und direkt zu den Iridium-Komplexen **13a–j** umgesetzt.



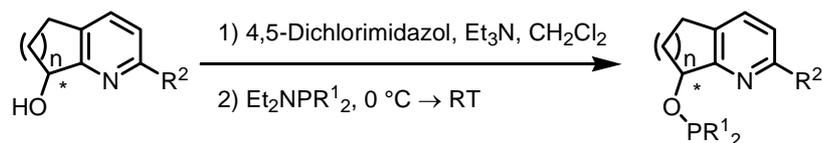
Schema 14: Darstellung der Alkylphosphinite **12d–m**.

Arylphosphinite **12a–c** und **12n–ab** konnten nicht auf dieselbe Art und Weise hergestellt werden. Es konnte wiederholt der Pyridinalkohol **22a–k** reisoliert werden und zudem zeigte das ^{31}P -NMR keine Produktbildung sondern nur Chlorphosphin und Phosphordimere. Somit musste ein anderer Syntheseweg für die Herstellung von Diarylphosphiniten **12a–c** und **12n–ab** gefunden werden.



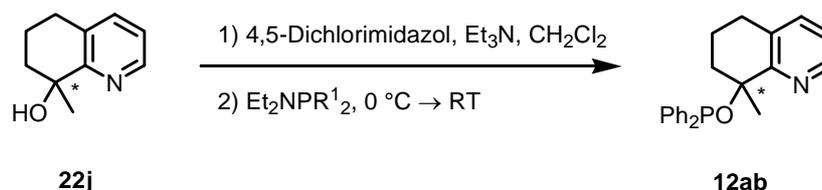
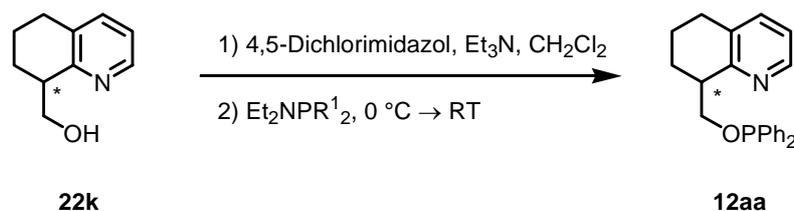
Schema 15: Synthese der Phosphoramine **28**.

Die Lösung dieses Problems lag in einer Reaktion, welche in den späten 50er Jahren entdeckt wurde, und heute in der Synthese von Oligonukleotiden eine breite Anwendung findet. Dabei benützt man Amide **28** von trivalenten Phosphorsäuren als Phosphorylierungsreagenzien für Nucleophile mit Protonendonorengruppen.^[66]



22a: $n = 2, R^2 = H$
22b: $n = 2, R^2 = Me$
22c: $n = 1, R^2 = H$
22d: $n = 3, R^2 = H$
22e: $n = 1, R^2 = Ph$
22f: $n = 2, R^2 = Ph$
22g: $n = 3, R^2 = Ph$
22h: $n = 1, R^2 = tBu$
22i: $n = 2, R^2 = tBu$

12a: $n = 2, R^1 = Ph, R^2 = H$
12b: $n = 2, R^1 = oTol, R^2 = H$
12c: $n = 2, R^1 = Furyl, R^2 = H$
12n: $n = 1, R^1 = Ph, R^2 = H$
12o: $n = 1, R^1 = oTol, R^2 = H$
12p: $n = 1, R^1 = Ph, R^2 = Ph$
12q: $n = 1, R^1 = oTol, R^2 = Ph$
12r: $n = 1, R^1 = Ph, R^2 = tBu$
12s: $n = 2, R^1 = Ph, R^2 = Me$
12t: $n = 2, R^1 = oTol, R^2 = Me$
12u: $n = 2, R^1 = Ph, R^2 = Ph$
12v: $n = 2, R^1 = oTol, R^2 = Ph$
12w: $n = 2, R^1 = Ph, R^2 = tBu$
12x: $n = 3, R^1 = Ph, R^2 = H$
12y: $n = 3, R^1 = Ph, R^2 = Ph$
12z: $n = 3, R^1 = oTol, R^2 = Ph$



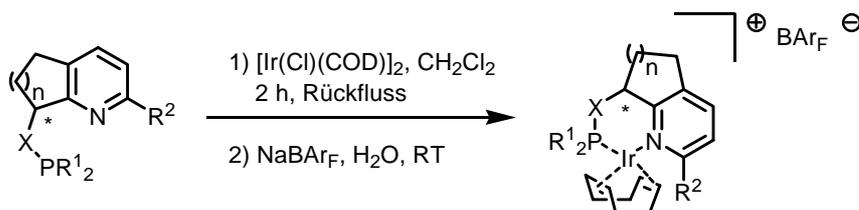
Schema 16: Synthese der Arylphosphinite **12a–c** und **12n–ab**.

Die Phosphoramine **28** wurden durch Rühren des Chlorphosphins **29** mit Diethylamin in Benzol erhalten.^[67] Die Zugabe der Phosphoramine **28a–c** zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von Pyridinalkohol **22a–k**, 4,5-Dichlorimidazol und Triethylamin in Dichlormethan liess die gewünschte Phosphorylierung ablaufen. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die Mischung für mehrere Stunden bis Tage gerührt, bis das ³¹P-NMR vollständigen Umsatz zeigte. Die so erhaltenen Arylphosphinite **12a–c** und **12n–ab** (Schema 16) konnten säulenchromatographisch vom Phosphoramin **28a–c** abgetrennt und gereinigt werden, bevor sie zu den entsprechenden Iridium-Komplexen **13k–v** umgesetzt wurden. Der Versuch Dicyclohexylphosphinite **12d,f,h,j** und **12l** nach dem oben beschriebenen Syntheseweg

herzustellen, gelang auch nach einer Reaktionszeit von 5 Tagen nicht. Somit konnte keine einheitliche Syntheseroute für Alkyl- **12d–m** und Arylphosphinite **12a–c** und **12n–ab** gefunden werden.

2.1.5 Komplexsynthesen

Die Komplexierung der verschiedenen Phosphinite **12** mit $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ wurde nach der literaturbekannten Syntheseroute durchgeführt.^[24] Man legte den Iridiumvorläufer in Dichlormethan gelöst vor und tropfte den ebenfalls in Dichlormethan gelösten Liganden **12** zu. Den Anionenaustausch von Chlorid zu Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat wurde mit NaBAR_F vorgenommen. Die so erhaltenen Komplexe **13** konnten säulenchromatographisch gereinigt werden und an der Luft für die Katalysereaktionen eingewogen werden. Es empfahl sich aber, die orangen bis roten Iridium-Komplexe **13** im Kühlschrank und unter Argon zu lagern. Speziell das Furylderivat **13p** zersetzte sich auch unter diesen Bedingungen.



12a: n = 2, X = O, R ¹ = Ph, R ² = H	13a: n = 1, X = O, R ¹ = Cy, R ² = H
12b: n = 2, X = O, R ¹ = oTol, R ² = H	13b: n = 1, X = O, R ¹ = tBu, R ² = H
12c: n = 2, X = O, R ¹ = Furyl, R ² = H	13c: n = 1, X = O, R ¹ = Cy, R ² = Ph
12d: n = 1, X = O, R ¹ = Cy, R ² = H	13d: n = 1, X = O, R ¹ = tBu, R ² = Ph
12e: n = 1, X = O, R ¹ = tBu, R ² = H	13e: n = 2, X = O, R ¹ = Cy, R ² = H
12f: n = 1, X = O, R ¹ = Cy, R ² = Ph	13f: n = 2, X = O, R ¹ = tBu, R ² = H
12g: n = 1, X = O, R ¹ = tBu, R ² = Ph	13g: n = 2, X = O, R ¹ = Cy, R ² = Me
12h: n = 2, X = O, R ¹ = Cy, R ² = H	13h: n = 2, X = O, R ¹ = tBu, R ² = Me
12i: n = 2, X = O, R ¹ = tBu, R ² = H	13i: n = 2, X = O, R ¹ = Cy, R ² = Ph
12j: n = 2, X = O, R ¹ = Cy, R ² = Me	13j: n = 2, X = O, R ¹ = tBu, R ² = Ph
12k: n = 2, X = O, R ¹ = tBu, R ² = Me	13k: n = 1, X = O, R ¹ = Ph, R ² = H
12l: n = 2, X = O, R ¹ = Cy, R ² = Ph	13l: n = 1, X = O, R ¹ = oTol, R ² = H
12m: n = 2, X = O, R ¹ = tBu, R ² = Ph	13m: n = 1, X = O, R ¹ = oTol, R ² = Ph
12n: n = 1, X = O, R ¹ = Ph, R ² = H	13n: n = 2, X = O, R ¹ = Ph, R ² = H
12o: n = 1, X = O, R ¹ = oTol, R ² = H	13o: n = 2, X = O, R ¹ = oTol, R ² = H
12q: n = 1, X = O, R ¹ = oTol, R ² = Ph	13p: n = 2, X = O, R ¹ = Furyl, R ² = H
12s: n = 2, X = O, R ¹ = Ph, R ² = Me	13q: n = 2, X = O, R ¹ = Ph, R ² = Me
12t: n = 2, X = O, R ¹ = oTol, R ² = Me	13r: n = 2, X = O, R ¹ = oTol, R ² = Me
12u: n = 2, X = O, R ¹ = Ph, R ² = Ph	13s: n = 2, X = O, R ¹ = Ph, R ² = Ph
12v: n = 2, X = O, R ¹ = oTol, R ² = Ph	13t: n = 2, X = O, R ¹ = oTol, R ² = Ph
12x: n = 3, X = O, R ¹ = Ph, R ² = H	13u: n = 3, X = O, R ¹ = Ph, R ² = H
12aa: n = 2, X = CH ₂ O, R ¹ = Ph, R ² = H	13v: n = 2, X = CH ₂ O, R ¹ = Ph, R ² = H

Schema 17: Komplexierung der Phosphinite **12** mit $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$.

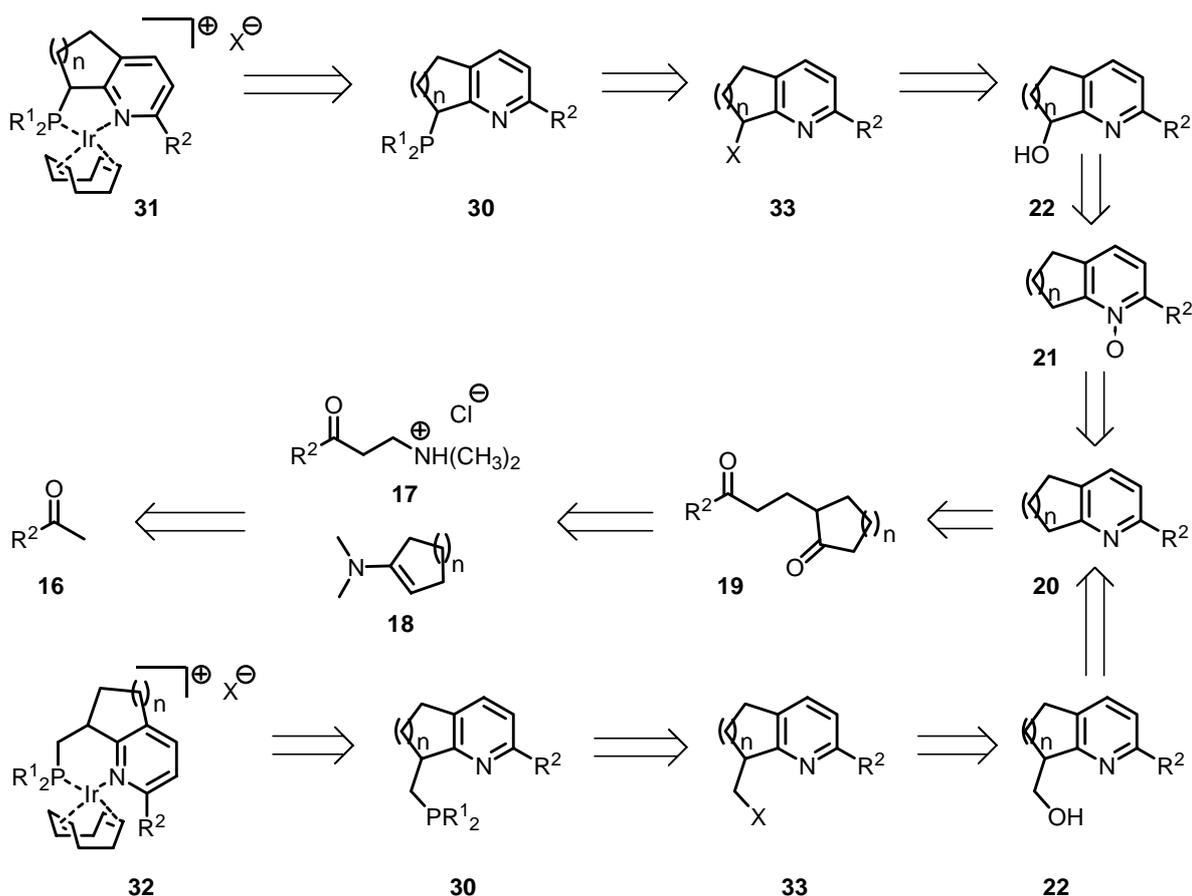
Keine Phosphinit-Iridium-Komplexe konnten von den Liganden **12p,r,w,y,z** und **12ab** erhalten werden. Grund dafür ist wahrscheinlich eine zu grosse sterische Hinderung, so dass das Metall nicht koordiniert werden konnte. Im Falle von **12p** konnte der homoleptische Komplex $[\text{IrL}_2][\text{BAr}_\text{F}]$ isoliert und mittels ESI-MS nachgewiesen werden.

2.2 *Phosphine*

Im Rahmen ihrer Diplomarbeit befasste sich Sonja Mayer mit der Ausarbeitung einer Synthese von Phosphinliganden **30**, die nach Komplexierung mit $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ einen Fünfringchelat **31** ausbildeten (*Schema 18*).^[68] Dieses Konzept konnte anschliessend auf Sechsringchelate **32** übertragen werden.

2.2.1 *Retrosynthetische Betrachtung*

Der synthetische Zugang zu den Phosphinen **30** ist demjenigen der Phosphinite **12** ähnlich (*Schema 4*). Es wird nur ein zusätzlicher Schritt benötigt, um aus dem Alkohol **22** eine bessere Abgangsgruppe für den folgenden Angriff des Phosphorreagens zu erzeugen. Zudem besteht die Möglichkeit, auf der Stufe des Pyridins **20** den Zugang zu einem Fünfringchelat **31** oder einem Sechsringchelat **32** zu erhalten. Das Fünfringchelat **31** erzeugt man durch die Substitution des Alkohols **22** zu einer besseren Abgangsgruppe **33**, welche anschliessend mit der Phosphorspezies zum Phosphin **30** reagieren kann. Wird Paraformaldehyd mit dem Pyridin **20** umgesetzt, so wird derjenige Alkohol **22** erhalten, welcher nach Substitution durch eine bessere Abgangsgruppe **33** und anschliessender Reaktion mit dem Phosphorreagens ein Sechsringchelat **32** bildet (*Schema 18*).



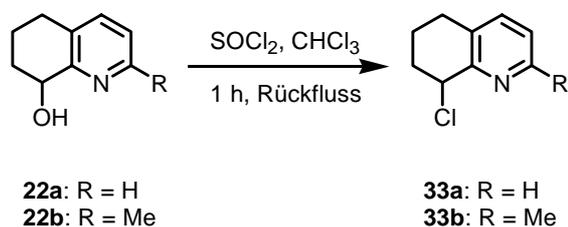
Scheme 18: Retrosynthese der Pyridin-Phosphine **30**.

2.2.2 Substitution der Hydroxyfunktion im Ligandenvorläufer

Die Art der Substitutionsreaktion des benzylichen Alkohols in 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) durch eine andere Gruppe war bis zum Beginn der Diplomarbeit von Sonja Mayer noch ungeklärt. Bei 1-(Phenyl)-ethylhalogeniden verläuft die Reaktion vorwiegend über einen S_N1 -Mechanismus, weshalb die Substitution nicht stereospezifisch ist. Um zu enantiomerenreinen Liganden zu kommen, musste der racemische Ligandenvorläufer auf einer späteren Stufe in die Enantiomere getrennt werden und nicht schon vor der Substitutionsreaktion.^[69,70] Erst kürzlich wurde in einer Publikation von Uenishi berichtet, dass optisch reine 1-(2-Pyridinyl)-ethyl-methansulfonate nach einem S_N2 -Mechanismus unter Inversion der Konfiguration reagieren.^[71]

Aus Arbeiten von Uenishi ging ebenfalls hervor, dass das Mesylat ausgehend vom 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) *in situ* gebildet wurde, aber zu reaktiv war, und während der Aufarbeitung zum 8-Chlor-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**33a**) weiterreagierte.^[57,72] Die Untersuchungen zeigten, dass die Isolierung von Triflat-, Tosylat- und Mesylatderivaten

nicht möglich war. Man isolierte immer nur Spuren vom 8-Chlor-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**33a**).^[68] Somit schien der einzig gangbare Weg über das Chlorid zu führen.



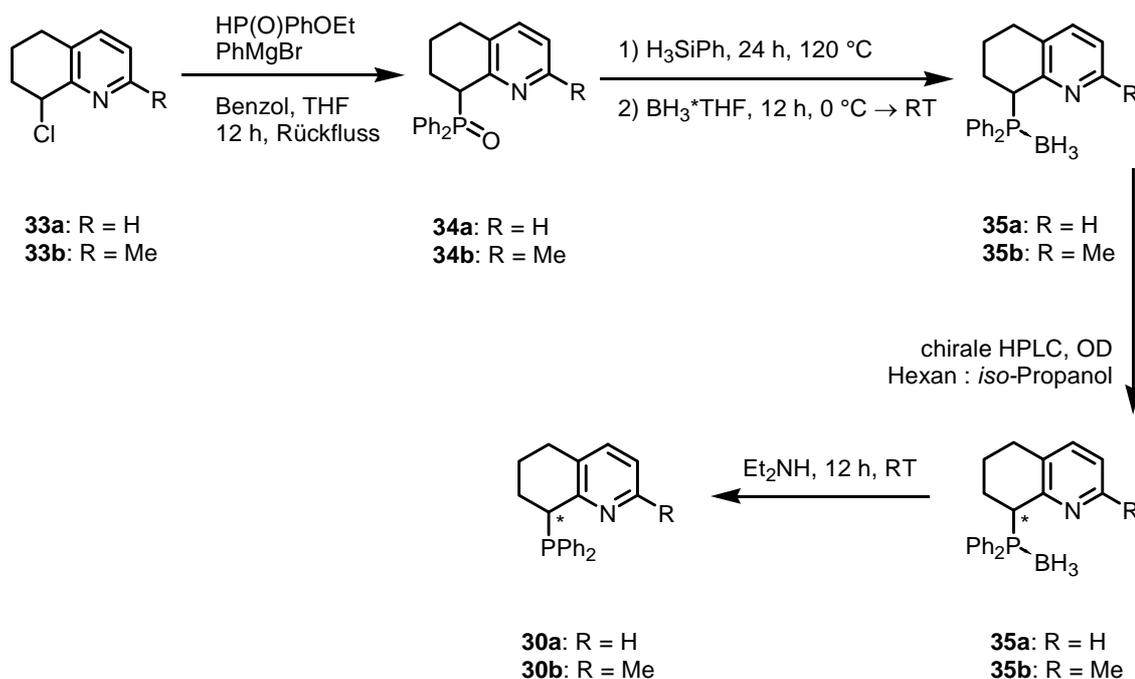
Schema 19: Synthese der Chloride **33**.

Zu einer Lösung aus Thionylchlorid in Chloroform wurde der in Chloroform gelöste Pyridinalkohol **22a** und **22b** getropft. Nach einstündigem Erhitzen der Reaktionslösung am Rückfluss, konnte das Chlorid in Ausbeuten von 53% **33a** respektive 90% **33b** isoliert werden (*Schema 19*).

Für die Darstellung von 8-Chlormethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**33c**) wurde enantiomerenreines 8-Hydroxymethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22k**) in der analogen Reaktion eingesetzt, wie in *Schema 19* dargestellt. In diesem Falle blieb die Gefahr einer Racemisierung aus, da die Substitutionsreaktion nicht am stereogenen Zentrum durchgeführt wurde.

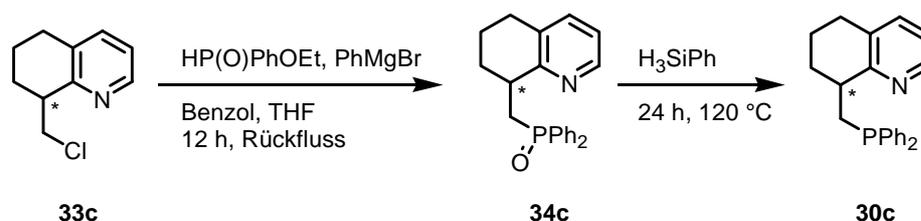
2.2.3 Phosphinsynthese

In *Schema 20* ist die Syntheseroute zu den 8-Diphenylphosphinyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-Derivaten (**30a** und **30b**) aufgezeigt. Ethylphenylphosphinat und Phenylmagnesiumbromid wurden zum Grignardreagens umgesetzt. Die anschließende Grignard-Reaktion führte zu den farblosen kristallinen Phosphinoxiden **34a** und **34b**.^[73] Nach der Reduktion des Phosphinoxids **34a** und **34b** in reinem Monophenylsilan bei 120 °C wurde das Phosphin **30a** und **30b** erhalten. Man schützte es wegen seiner Oxidationsempfindlichkeit direkt mit Boran-THF-Komplex.^[74] Die Ausbeuten lagen für **35a** bei 64% und für **35b** bei 80%. Das racemische Boranaddukt **35** konnte mittels chiraler semipreparativer HPLC in die Enantiomere getrennt werden. Der freie Ligand **30a** und **30b** entstand nach der Entschützung mit Diethylamin.



Scheme 20: Syntheschema für 8-Diphenylphosphinyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-Derivate (**30a** und **30b**).

Bevor der aufwendigere Weg nach *Schema 20* besprochen wurde, versuchte man in einstufigen Synthesen, den Phosphorsubstituenten einzuführen. All diese Versuche schlugen fehl. Die Reaktion von 8-Chlor-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**33a**) mit Kaliumdiphenylphosphid liess Diphenylphosphin, Diphenylphosphinoxid und Phosphorkupplungsprodukte entstehen. Vorlagerung einer Finkelstein-Reaktion durch Zugabe von *tert.*-Butylammoniumiodid resultierte ebenfalls nicht in der Produktbildung (**30a**). Diphenylphosphin mit Chlorid **33a** reagierte gar nicht. Zugabe von Diphenylchlorphosphin (**29a**) zur lithiierten 8-Chlor-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-Spezies resultierte in der Bildung von Diphenylphosphinoxid und Phosphordimeren, welche mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten. Chinolin-*N*-Oxide **21** mit einer Alkylgruppe in der C2-Position können selektiv mit *n*-Butyllithium in der Benzylposition deprotoniert werden. Die anschliessende elektrophile Substitution mit Diphenylchlorphosphin (**29a**) gelang nicht.^[75]

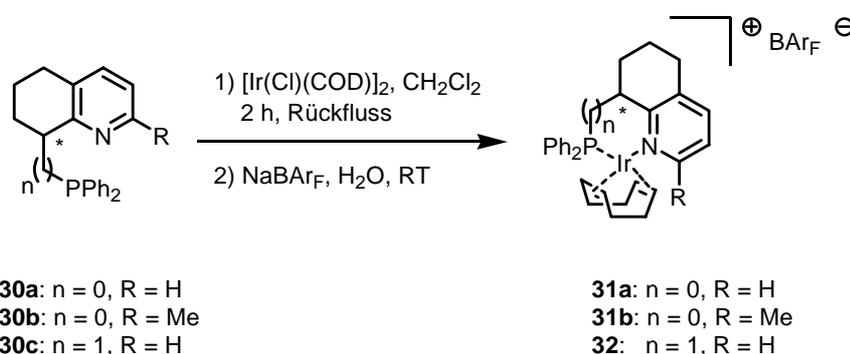


Scheme 21: Darstellung von 8-(Diphenylphosphinylmethyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**30c**).

Aufgrund der oben beschriebenen Erkenntnisse wurde für die Synthese von 8-(Diphenylphosphinylmethyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**30c**) direkt die Route über das Phosphinoxid **34c** gewählt (Schema 21).^[73] Nach der Isolation des Phosphinoxids **34c** wurde es mit Monophenylsilan zum enantiomerenreinen Phosphin **30c** reduziert. Führt man die Substitutionsreaktion zwischen (*R*)-(-)-*p*-Toluolsulfonsäure-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-8-ylmethylester (**36**) mit Kaliumdiphenylphosphid durch, so konnte das oxidierte Produkt **34c** in geringen Ausbeuten von 22% erhalten werden.

2.2.4 Komplexsynthesen

Die Phosphin-Iridium-Komplexe **31** und **32** wurden wie in Kapitel 2.1.5 erwähnt hergestellt. Die Fünfringchelate **31** konnten ebenfalls säulenchromatographisch gereinigt werden. Sie waren jedoch labiler als die Sechsringchelatanaloga **32**. Einzig Komplex **31b** musste in Benzol hergestellt werden, da er sich in Dichlormethan innert Sekunden zersetzte, was an der Farbänderung von orange nach hellgelb zu erkennen war.



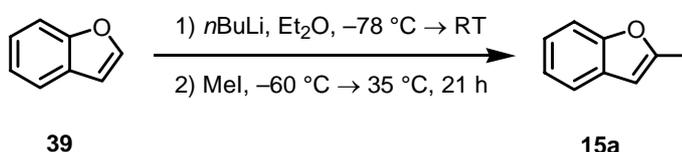
Schema 22: Darstellung der Phosphin-Iridium-Komplexe **31** und **32**.

3 Synthese substituierter Furane und Benzofurane

Bettina Wüstenberg befasste sich im Verlauf ihrer Doktorarbeit mit heteroaromatisch substituierten Olefinen.^[76] Würde der Heteroaromat von substituierten Benzofuranen **15** und Furanen **14** enantioselektiv hydriert, so erhielte man einen einfachen Zugang zu chiralen Dihydrobenzofuranen **37** und Tetrahydrofuranen **38**. Diese Stoffklasse hat eine grosse Bedeutung in der Chemie (*Kapitel 4.7*). Im Folgenden werden die Synthesen der diversen neuen Substrate diskutiert.

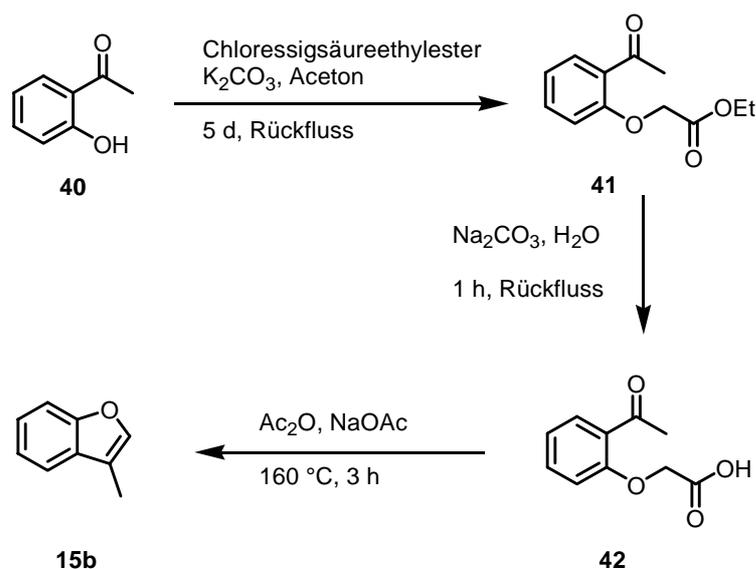
3.1 Benzofurane

2-Methyl- und 3-Methylbenzofuran (**15a** und **15b**) wurden als alkylsubstituierte Benzofurane **15** gewählt. Durch Ortholithiierung am C2 des Cumarons (**39**) und anschliessende Umsetzung mit Methyljodid konnte 2-Methylbenzofuran (**15a**) erhalten werden (*Schema 23*).^[77] Die Trennung von Produkt **15a** und Edukt **39** verlief nicht optimal, so musste nach einer Destillation noch eine säulenchromatographische Reinigung durchgeführt werden.



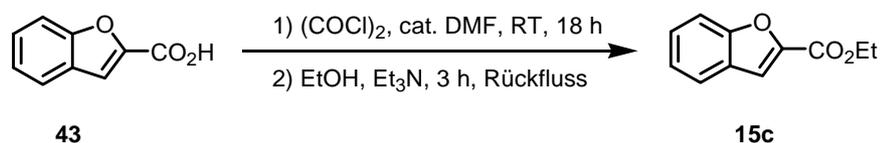
Schema 23: Darstellung von 2-Methylbenzofuran (**15a**).

Eine dreistufige Synthesesequenz führte zum 3-Methylbenzofuran (**15b**) in einer Gesamtausbeute von 40%. Nach der Etherbildung von 2-Hydroxyacetophenon (**40**) mit Chloressigsäureethylester wurde die Esterfunktion in der Seitenkette von (2-Acetylphenoxy)-essigsäureethylester (**41**) mit Natriumcarbonat zur Säure **42** hydrolysiert. Die intramolekulare Aldolkondensation gefolgt von einer spontanen Decarboxylierung bei 160 °C baute den fünfgliedrigen Heterocyclus von 3-Methylbenzofuran (**15b**) auf (*Schema 24*).^[78]



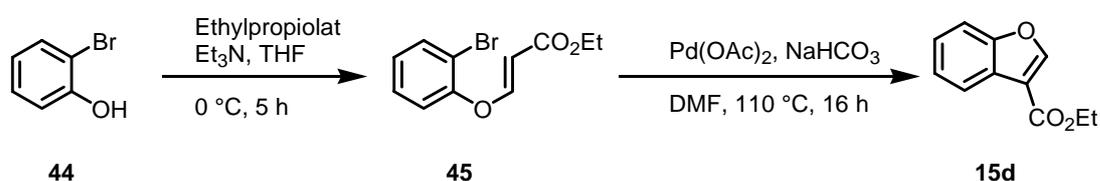
Schema 24: Reaktionssequenz zum 3-Methylbenzofuran (**15b**).

Neben aliphatisch substituierten Benzofuranen **15a** und **15b** wurden auch solche mit Estersubstituenten **15c** und **15d** synthetisiert. An diesen könnten nach einer erfolgreichen enantioselektiven Hydrierung weitere chemische Transformationen vollzogen werden. Aus Benzofuran-2-carbonsäure (**43**) und Oxalylchlorid wurde in Gegenwart einer katalytischen Menge *N,N*-Dimethylformamid *in situ* das Säurechlorid hergestellt, welches anschliessend in Ethanol zum Benzofuran-2-carbonsäureethylester (**15c**) umgesetzt wurde (*Schema 25*).



Schema 25: Synthese von Benzofuran-2-carbonsäureethylester (**15c**).

Der Zugang zu den C3 substituierten Benzofuranen **15d** erfolgte wie bei **15b** über eine mehrstufige Synthesesequenz.^[79] Im ersten Schritt wurde mittels einer Michaeladdition aus Bromphenol (**44**) und Ethylpropiolat ein aromatischer Enolether **45** hergestellt. Die intramolekulare Heck-Reaktion von 3-(2-Bromphenoxy)-acrylsäureethylester (**45**) ergab nur 41% Produkt **15d** (*Schema 26*).

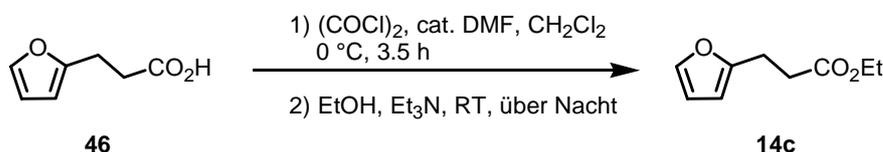


Schema 26: Syntheseroute zum Benzofuran-3-carbonsäureethylester (**15d**).

3.2 *Furane*

Furan-2-carbonsäureethylester (**14a**) und Furan-3-carbonsäureethylester (**14b**) waren kommerziell erhältlich. Furan-2-carbonsäureethylester (**14a**) musste aber vor dem Gebrauch in der Katalyse durch Sublimation gereinigt werden.

Um einen homologen um zwei Methyleneinheiten verlängerten Ester **14c** zu Furan-2-carbonsäureethylester (**14a**) in der Hydrierung zu testen, wurde 3-Furan-2'-yl-propionsäureethylester (**14c**) aus 3-Furan-2'-yl-propionsäure (**46**) hergestellt. Das intermediäre Säurechlorid wurde nicht isoliert, sondern direkt mit Ethanol verestert (*Schema 27*).

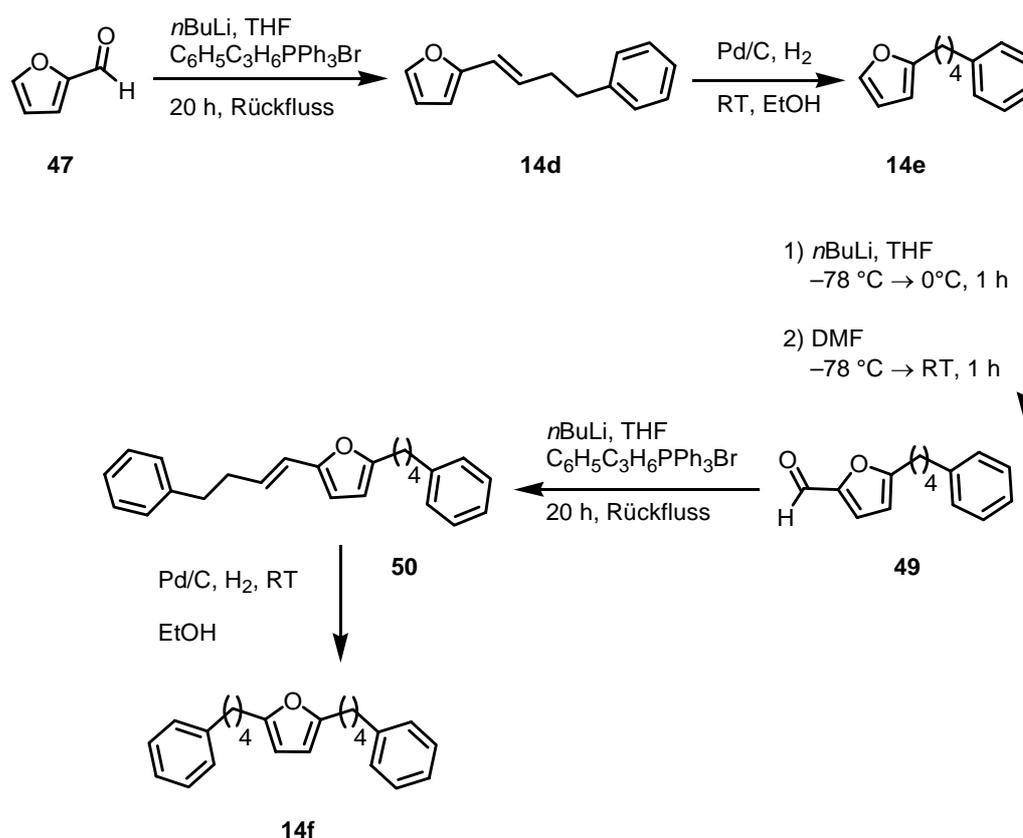


Schema 27: Synthese von 3-Furan-2'-yl-propionsäureethylester (**14c**).

Campbell und Lipshutz beschrieben die Synthese von C2-substituierten Furanen mit Enolen oder Aldehyden und Difuranylcyanocupraten.^[80] Sie konnten zeigen, dass Difuranylcyanocuprate weder mit Alkylbromiden noch Alkyljodiden in synthetisch brauchbaren Ausbeuten reagieren. Zweifache Ortholithiierung von Furan zum Furyl-2,5-dicarbaldehyd gelang ebenfalls nicht.^[81] Es konnten nur Spuren des Dialdehyds erhalten werden. Daher scheint der beste synthetische Zugang zu mono- und disubstituierten Alkylfuranen über eine Wittig-Reaktion zu gehen.

Furfural (**47**) konnte mit dem Phosphor-Ylid von Triphenyl-(3-phenylpropyl)-phosphoniumbromid (**48**) in einer Wittig-Reaktion zum 2-(4'-Phenyl-1'-enyl)-furan (**14d**) umgesetzt werden (*Schema 28*). Nach der heterogenen Hydrierung der exocyclischen Doppelbindung mit Palladiumhydroxid auf Aktivkohle erhielt man 2-(4'-Phenylbutyl)-furan (**14e**) in einer Gesamtausbeute von 81%. Um einen weiteren Phenylbutylsubstituenten *ortho* zum Heteroatom im Furan einzuführen, musste zuerst 5-(4'-Phenylbutyl)-furan-2-carbaldehyd (**49**) hergestellt werden. Dies wurde mit *n*-Butyllithium und anschliessendem Abfangen der Lithiumspezies mit *N,N*-Dimethylformamid erreicht. Die nachfolgende Wittig-Reaktion verlief mit 95% Ausbeute exzellent, nur die katalytische Hydrierung von 2-(4'-Phenylbut-1'-enyl)-5-(4'-phenylbutyl)-furan (**50**) zum 2,5-Bis-(4'-phenylbutyl)-furan (**14f**) schmälerte mit

45% die Gesamtausbeute auf 29%. An dieser Stelle ist zu bemerken, dass substituierte Furanen und im Speziellen solche mit konjugierten Doppelbindungen wie **14d** und **50** oxidations- und lichtempfindlich sind. Dies konnte anhand einer intensiven Gelbverfärbung und Zersetzung zu einem zähflüssigen Öl beobachtet werden. Daher wurde die Synthesvariante von 2-(4'-Phenyl-1'-enyl)-furan (**14d**) direkt zu 5-(4'-Phenyl-1'-enyl)-furan-2-carbaldehyd mit anschließender Wittig-Reaktion zu 2,5-Bis-(4'-phenylbut-1'-enyl)-furan und Reduktion der exocyclischen Doppelbindungen am Schluss verworfen.



Schema 28: Synthese von mono- und disubstituierten Furanen.

Die Analytik für die Umsatz- und Enantiomerenüberschussbestimmung wurde mit den racemischen Dihydrobenzofuranen **37** und Tetrahydrofuranen **38** etabliert. Dazu hydrierte man die Substrate **14** und **15** mit Palladiumhydroxid auf Aktivkohle in Ethanol bei Raumtemperatur und einem bar Wasserstoffdruck.

4 Iridium-katalysierte enantioselektive Hydrierung

Als Crabtree 1976 über einen auf Iridium basierenden Übergangsmetallkomplex **9** berichtete, welcher in der Lage war, mit ausreichender Aktivität nicht nur tri- sondern auch tetrasubstituierte unfunctionalisierte Olefine **6** katalytisch zu hydrieren, eröffnete er damit ein interessantes Forschungsgebiet (*Abbildung 8*).^[36,82] Bis dahin galten Iridiumkomplexe als katalytisch inaktiv.^[83] Der Crabtree Katalysator $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PCy}_3)(\text{Py})]\text{PF}_6$ (**9**) fand in der Folge zahlreiche Anwendungen in der organischen Synthese. Allerdings vergingen etwa 20 Jahre, bis analoge chirale Komplexe entwickelt wurden.^[84-86]

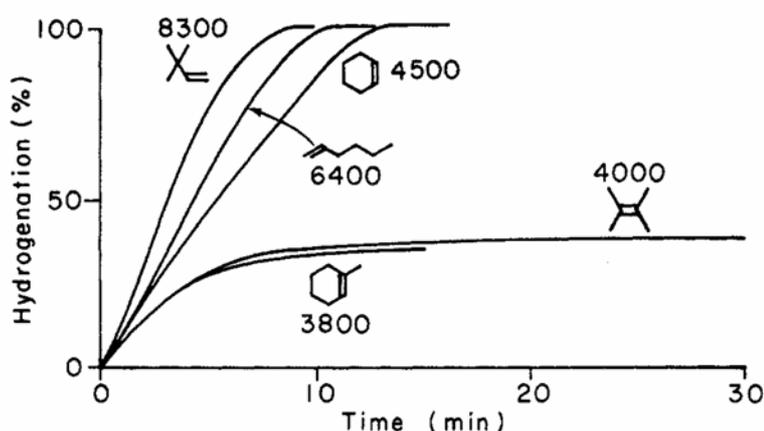


Abbildung 8: Wasserstoffabsorptionskurven für die Hydrierung verschiedener Alkene (0.5 M) mit $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PCy}_3)(\text{Py})]\text{PF}_6$ (**9**) (0.5 mM) in CH_2Cl_2 bei Normaldruck und 0°C . Die Zahlen beziehen sich auf die maximale TOF.¹

Iridium-PHOX-Komplexe erwiesen sich als äusserst erfolgreiche Hydrierkatalysatoren.^[24] Nicht nur die erreichten Enantiomerenüberschüsse im Produkt, welche durch den zweizähligen chiralen Liganden induziert wurden, sondern auch die katalytische Aktivität waren ausgezeichnet. Angespornt von den vielversprechenden Resultaten entwickelten in der Folgezeit verschiedene Arbeitsgruppen zahlreiche P,N-Liganden für die Iridium-katalysierte Hydrierung, welche sich alle durch ihren modularen Aufbau auszeichnen. Dabei können durch die Wahl geeigneter Substituenten die sterischen und elektronischen Eigenschaften des jeweiligen Liganden verändert und den Substraten angepasst werden. Beispiele für solche Liganden sind in *Abbildung 9* dargestellt.

¹ Abbildung aus R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331-337.^[36]

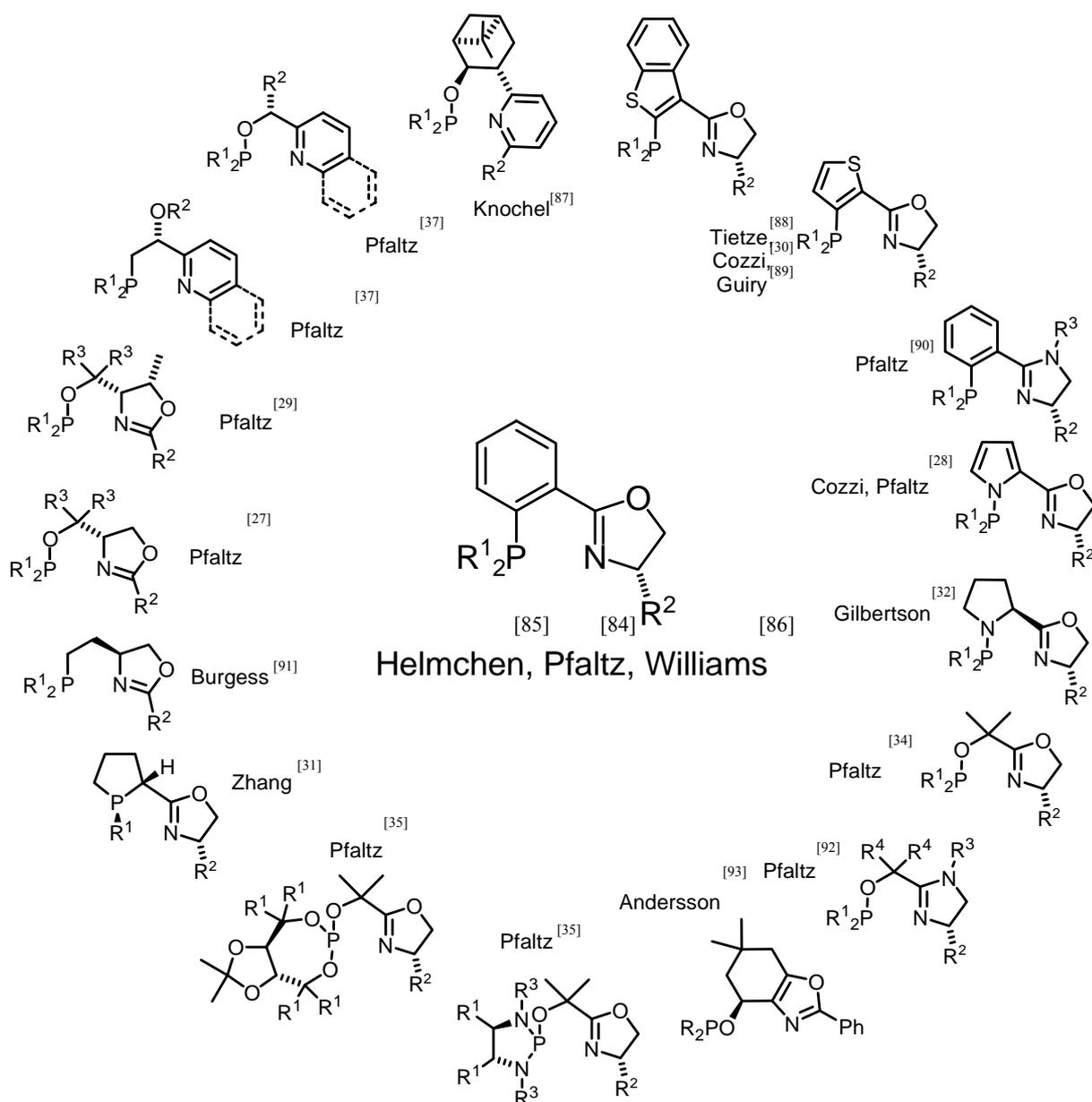
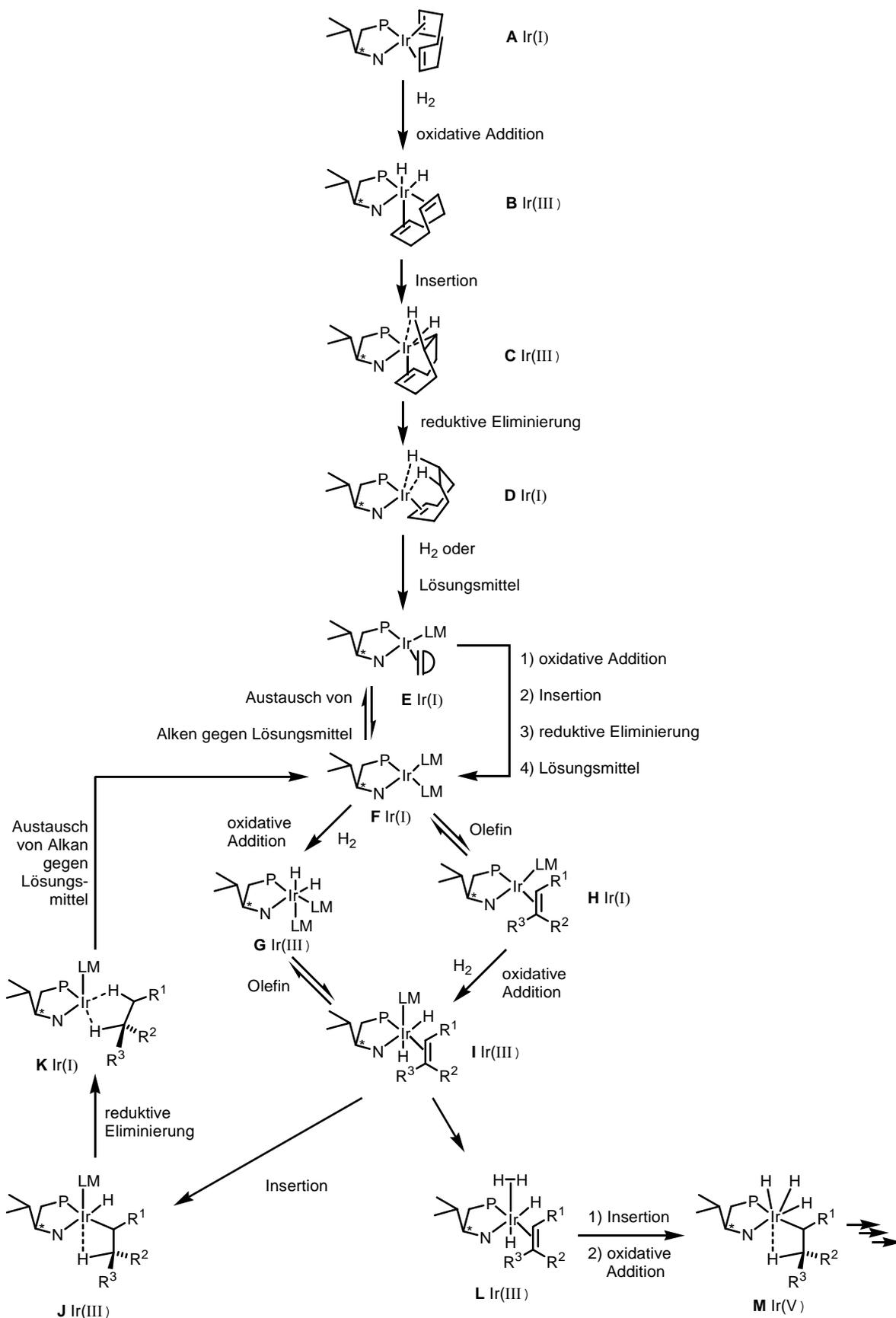


Abbildung 9: Ausgewählte Beispiele von P,N-Liganden für die asymmetrische Iridium-katalysierte Hydrierung.

Neben empirischen Versuchen die Katalysatoren durch Strukturvariationen leistungsfähiger zu machen, wurden auch mechanistische Untersuchungen begonnen, um einen rationaleren Zugang zur Ligandenentwicklung zu erhalten. Obwohl der Mechanismus noch nicht geklärt ist, konnten möglicherweise am Katalysezyklus beteiligte Intermediate spektroskopisch nachgewiesen werden. Crabtrees Beobachtungen aus NMR-Studien und Experimenten mit Dihydrido-Olefin-Iridium- sowie Solvento-Iridium-Komplexen^[94-97] führten zur Postulierung eines Katalysezyklus, welcher über Iridium(I/III)-Intermediate verläuft,^[94] wie dies bei der Rhodium-katalysierten Hydrierung der Fall ist.^[16] Im Gegensatz dazu postulierten Andersson und Brandt einen Iridium(III/V)-Cyclus basierend auf einem sehr vereinfachten Rechenmodell, bei dem jegliche sterische Hinderung ausser Acht gelassen wurde, da die

Liganden- sowie die Substratstruktur stark reduziert wurden.^[98] Chen berichtete über den Nachweis von Iridium(I/III)-Komplexen mittels ESI-MS. Hinweise auf einen Iridium(III/V)-Mechanismus konnten durch Deuterierungsexperimente, die ebenfalls mittels ESI-MS durchgeführt wurden, nicht erhalten werden.^[99]

Während sich Sebastian Smidt im Verlaufe seiner Doktorarbeit mit ¹H-NMR-Studien befasste,^[100] führte Clément Mazet im Rahmen seines Postdoktorats *ab initio* Berechnungen von Hydrid- und Solventokomplexen durch.^[101] Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen und weitere Berechnungen mit Substrat-Katalysator-Komplexen sind zur Zeit im Gange. Dabei liegt das Augenmerk auf dem bereits von Crabtree postulierten Iridium(I/III)-Mechanismus.^[94] In *Schema 29* ist ein möglicher Katalysecyclus dargestellt. Durch selektive oxidative Addition von Wasserstoff *trans* zum Stickstoffatom an den Katalysatorvorläufer **A** wird die Iridium(III)-Spezies **B** erzeugt. Diese wurde mittels NMR-Methoden charakterisiert und stellt bei *ab initio* Berechnungen das energetische Minimum der vier isomeren Komplexe dar. Nach der Insertion zu **C** und anschliessender reduktiver Eliminierung entsteht **D**. Durch Koordination eines Lösungsmittelmoleküls bildet sich der Komplex **E**. Nun kann Cycloocten entweder durch ein weiteres Lösungsmittelmolekül ersetzt werden und es wird dabei Iridium(I)-Komplex **F** gebildet, der einen möglichen Startpunkt des Katalysecyclus darstellt, oder aber die verbleibende Doppelbindung wird wie in den Schritten zuvor reduziert. Die Bildung des Schlüsselintermediates **I**, in welchem die Chiralität des Hydrierproduktes festgelegt wird, kann auf zwei Arten erfolgen. Nach der selektiven oxidativen Addition von Wasserstoff *trans* zum Stickstoffatom entsteht der Iridium(III)-Komplex **G**, der ebenfalls NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Die Anlagerung eines Olefins führt anschliessend zum Intermediat **I** (Dihydrid-Route). Die zweite Variante besteht in der Anlagerung eines Olefins an das Metallzentrum unter Bildung von **H** und anschliessender oxidativen Addition von Wasserstoff (Alken-Route). Verhält sich der Diwasserstoff in Komplex **L** wie ein Lösungsmittelmolekül, so läuft der Katalysecyclus über einen Iridium(I/III)-Mechanismus ab. Nach der Insertion zu **J** und anschliessender reduktiver Eliminierung entsteht der Iridium(I)-Komplex **K**.



Schema 29: Möglicher Katalysezyklus der Iridium-katalysierten Hydrierung.²

² Der Katalysezyklus wird nur anhand von einem der 32 möglichen Stereomere diskutiert. Der Ausgangskomplex A ist +1 geladen. Die Ladung und das Anion wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

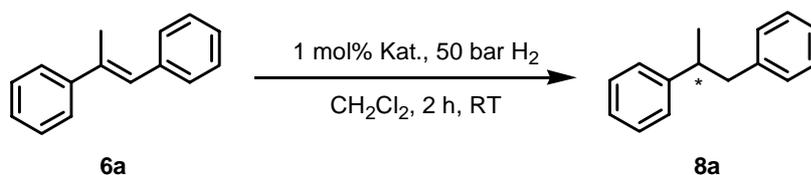
Das Intermediat **F** wird durch Dissoziation des Alkans und erneute Anlagerung eines Lösungsmittelmoleküls regeneriert. Wird hingegen der Diwasserstoff in Komplex **L** nach dem Insertionschritt durch eine spontane oxidative Addition ans Metallzentrum gebunden, so entsteht das Intermediat **M**, und ein formaler Iridium(III/V)-Cyclus wird möglich, wie ihn Brandt und Andersson ohne experimentelle Beweise postulieren.^[98,102]

4.1 *Enantioselektive Hydrierung von unfunktionalisierten Alkenen*

In den folgenden Kapiteln werden die Resultate der Hydrierungen unfunktionalisierter Alkene **6** mit den in dieser Arbeit neu entwickelten bicyclischen Pyridin-Phosphinit-Katalysatoren **13** **31** und **32** zusammengefasst.

4.1.1 *(E)*-1,2-Diphenylpropen (**6a**)

Bei der Hydrierung von *(E)*-1,2-Diphenylpropen (**6a**) konnten Enantiomerenüberschüsse von 68% bis >99% erzielt werden. Fünf Katalysatoren **13d**, **h**, **j**, **m** und **13t** zeigten eine Selektivität von >99%. Wurden die Phenylsubstituenten am Phosphoratom durch *ortho*-Tolylgruppen ersetzt, konnte eine Zunahme des Enantiomerenüberschusses beobachtet werden. Dasselbe traf auch für den Austausch von Cyclohexyl- gegen *tert.*-Butylsubstituenten zu. Die Abnahme der Anzahl der Methylengruppen im anellierten Ring von fünf zu vier nach drei führte zu einer Steigerung der Selektivität. Die Einführung eines zusätzlichen sterischen Elementes am C2 im Liganden erhöhte die Werte weiter. Doch konnte bei der Hydrierung mit Methyl- und Phenylsubstituenten in 2-Position am Pyridinring eine Abnahme des Umsatzes beobachtet werden.


Tabelle 1: Hydrierergebnisse von (*E*)-1,2-Diphenylpropen (**6a**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13k (<i>R</i>)	Ph	81	83 (<i>R</i>)
2		13l (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	93	85 (<i>R</i>)
3		13a (<i>R</i>)	Cy	>99	92 (<i>R</i>)
4		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	>99	96 (<i>R</i>)
5		13m (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	>99 (<i>R</i>)
6		13c (<i>R</i>)	Cy	>99	96 (<i>R</i>)
7		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	>99 (<i>S</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
 c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 2: Hydrierergebnisse von (*E*)-1,2-Diphenylpropen (**6a**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13n (<i>S</i>)	Ph	>99	91 (<i>S</i>)
2		13o (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	>99	95 (<i>S</i>)
3		13e (<i>R</i>)	Cy	>99	92 (<i>R</i>)
4		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	92 (<i>S</i>)
5		13p (<i>S</i>)	Furyl	>99	89 (<i>S</i>)
6		13q (<i>R</i>)	Ph	8	68 (<i>R</i>)
7		13r (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	45	95 (<i>R</i>)
8		13g (<i>S</i>)	Cy	93	99 (<i>S</i>)
9		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	>99 (<i>S</i>)
10		13s (<i>S</i>)	Ph	4	92 (<i>S</i>)
11		13t (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	20	>99 (<i>S</i>)
12		13i (<i>R</i>)	Cy	28	84 (<i>R</i>)
13		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	47	>99 (<i>S</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
 c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 3: Hydrierergebnisse von (*E*)-1,2-Diphenylpropen (**6a**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13u (<i>S</i>)	Ph	97	94 (<i>S</i>)
2		13v (<i>R</i>)	Ph	>99	92 (<i>R</i>)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Die Enantiomerenüberschüsse der Phosphin-Iridium-Komplexe **31** und **32** blieben mit maximal 88% unter jenen der Phosphinite **13** (Tabelle 4). Die Katalysatoren mit den Fünfringchelaten **31a** und **31b** zeigten lediglich eine schlechte Selektivität.

Tabelle 4: Hydrierergebnisse von (*E*)-1,2-Diphenylpropen (**6a**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		32 (<i>S</i>)	Ph	>99	88 (<i>S</i>)
2		31a (<i>S</i>)	Ph	>99	6 (<i>S</i>)
3		31b (<i>S</i>)	Ph	6	53 (<i>S</i>)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

4.1.2 (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6b**)

(*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6b**) konnte mit fast allen Katalysatoren **13**, **31** und **31** vollständig zum Alkan **8b** umgesetzt werden. Die erreichten Enantiomerenüberschüsse lagen zwischen 68% und >99%. Es konnte auch hier eine Zunahme der Selektivität beim Wechsel von Phenyl- zu *ortho*-Tolylsubstituenten und bei der Einführung von *tert.*-Butyl- anstelle von Cyclohexylphosphiniten beobachtet werden. Bei der Verwendung von Alkylphosphiniten als Liganden wurde der bisher beste Enantiomerenüberschuss gemessen (Tabelle 5, **13d**, Nr. 7).

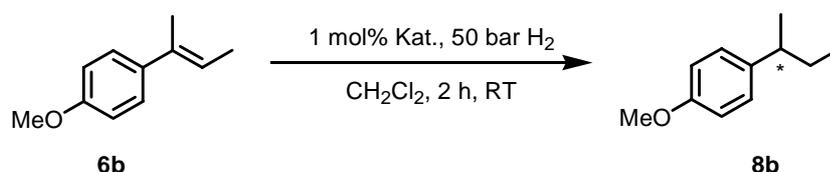


Tabelle 5: Hydrierergebnisse von (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6b**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13k (<i>R</i>)	Ph	>99	78 (<i>R</i>)
2		13l (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	74 (<i>R</i>)
3		13a (<i>R</i>)	Cy	>99	68 (<i>R</i>)
4		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	>99	72 (<i>R</i>)
5		13m (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	> 99 (<i>R</i>)
6		13c (<i>R</i>)	Cy	>99	97 (<i>R</i>)
7		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	> 99 (<i>S</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 6: Hydrierergebnisse von (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6b**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	<i>ee</i> [%] ^{c)}
1		13n (<i>R</i>)	Ph	>99	82 (<i>R</i>)
2		13o (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	>99	83 (<i>S</i>)
3		13e (<i>R</i>)	Cy	>99	70 (<i>R</i>)
4		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	75 (<i>S</i>)
5		13p (<i>S</i>)	Furyl	>99	71 (<i>S</i>)
6		13q (<i>R</i>)	Ph	>99	86 (<i>R</i>)
7		13r (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	97 (<i>R</i>)
8		13g (<i>S</i>)	Cy	>99	95 (<i>S</i>)
9		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	97 (<i>S</i>)
10		13s (<i>S</i>)	Ph	>99	96 (<i>S</i>)
11		13t (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	>99	>99 (<i>S</i>)
12		13i (<i>R</i>)	Cy	>99	89 (<i>R</i>)
13		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	96 (<i>S</i>)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 7: Hydrierergebnisse von (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6b**).

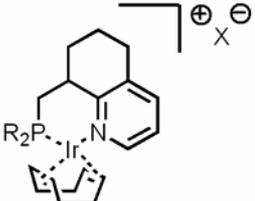
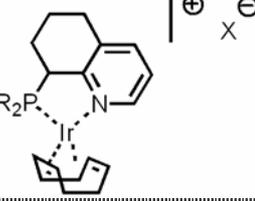
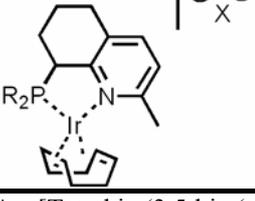
Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	<i>ee</i> [%] ^{c)}
1		13u (<i>S</i>)	Ph	>99	82 (<i>S</i>)
2		13v (<i>R</i>)	Ph	>99	69 (<i>R</i>)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Die Katalysatoren **31a** und **31b** generierten 2-(4'-Methoxyphenyl)-butan (**8b**) als annähernd racemisches Produkt. Hingegen konnten bei der Verwendung von **32** 82% *ee* erreicht werden (Tabelle 8).

Tabelle 8: Hydrierergebnisse von (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6b**).

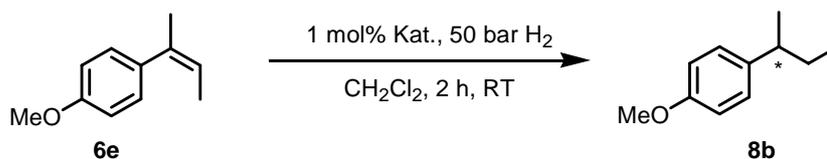
Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		32 (<i>S</i>)	Ph	>99	82 (<i>S</i>)
2		31a (<i>S</i>)	Ph	>99	11 (<i>S</i>)
3		31b (<i>S</i>)	Ph	2	8 (<i>R</i>)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

4.1.3 (*Z*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6e**)

Die Reduktion von (*Z*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6e**) zu 2-(4'-Methoxyphenyl)-butan (**8b**) verlief zumeist vollständig und mit Selektivitäten von bis zu 98% (*Tabelle 9*, **13m**, Nr. 5). Die Alkylphosphinitliganden zeigten schlechtere Enantiomerenüberschüsse als die entsprechenden Arylphosphinite.

**Tabelle 9:** Hydrierergebnisse von (Z)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6e**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13k (<i>R</i>)	Ph	>99	78 (<i>S</i>)
2		13l (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	67 (<i>S</i>)
3		13a (<i>R</i>)	Cy	>99	25 (<i>S</i>)
4		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	>99	36 (<i>S</i>)
5		13m (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	98 (<i>S</i>)
6		13c (<i>R</i>)	Cy	>99	92 (<i>S</i>)
7		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	57 (<i>R</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

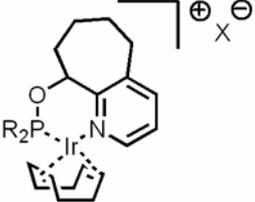
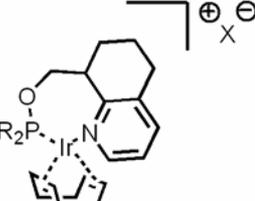
Tabelle 10: Hydrierergebnisse von (Z)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6e**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13n (<i>S</i>)	Ph	>99	83 (<i>R</i>)
2		13o (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	>99	79 (<i>R</i>)
3		13e (<i>R</i>)	Cy	>99	55 (<i>S</i>)
4		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	58 (<i>R</i>)
5		13p (<i>S</i>)	Furyl	>99	70 (<i>R</i>)
6		13q (<i>R</i>)	Ph	>99	91 (<i>S</i>)
7		13r (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	96 (<i>S</i>)
8		13g (<i>S</i>)	Cy	>99	85 (<i>R</i>)
9		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	79 (<i>R</i>)
10		13s (<i>S</i>)	Ph	>99	87 (<i>R</i>)
11		13t (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	>99	95 (<i>R</i>)
12		13i (<i>R</i>)	Cy	>99	23 (<i>S</i>)
13		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	22 (<i>R</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

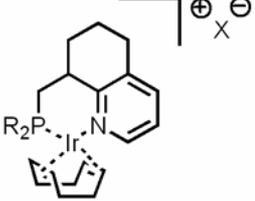
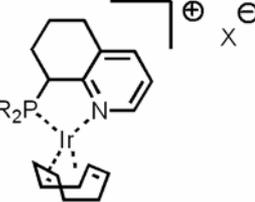
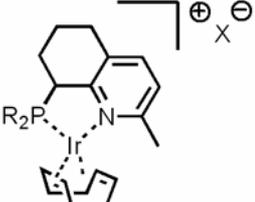
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 11: Hydrierergebnisse von (Z)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6e**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13u (<i>S</i>)	Ph	>99	84 (<i>R</i>)
2		13v (<i>R</i>)	Ph	>99	76 (<i>S</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 12: Hydrierergebnisse von (Z)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6e**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		32 (<i>S</i>)	Ph	>99	67 (<i>R</i>)
2		31a (<i>S</i>)	Ph	>99	10 (<i>R</i>)
3		31b (<i>S</i>)	Ph	97	11 (<i>R</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Der Sechsringchelatekomplex **32** mit dem Phosphinliganden war mit 67% *ee* besser als die Fünfringchelate **31a** und **31b** mit fast racemischem Produkt.

4.1.4 2-(4'-Methoxyphenyl)-1-buten (6f)

Das terminale Alken **6f** zeigte bezüglich der Hydrierreaktion eine sehr hohe Aktivität. In den meisten Fällen konnte das Produkt **8b** schon noch 30 Minuten unter Normaldruck in moderaten Enantiomerenüberschüssen erhalten werden. Wurde der sterische Anspruch des Liganden zu gross (*Tabelle 14*, **13i,j** und **13s,t**, Nr.10–13), konnte nach dieser Reaktionszeit immer noch Startmaterial **6f** detektiert werden. Im Allgemeinen zeigte sich wieder, dass die *ortho*-Tolylsubstituenten bessere Selektivitäten lieferten als Phenylsubstituenten und *tert.*-Butyl- bessere als Cyclohexylgruppen.

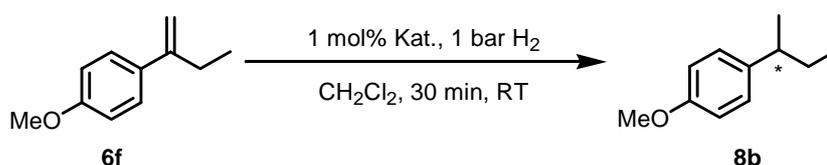


Tabelle 13: Hydrierergebnisse von 2-(4'-Methoxyphenyl)-1-buten (**6f**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13k (<i>R</i>)	Ph	>99	49 (<i>S</i>)
2		13l (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	52 (<i>S</i>)
3		13a (<i>R</i>)	Cy	>99	35 (<i>S</i>)
4		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	>99	63 (<i>S</i>)
5		13m (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	80 (<i>S</i>)
6		13c (<i>R</i>)	Cy	>99	66 (<i>S</i>)
7		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	74 (<i>R</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 14: Hydrierergebnisse von 2-(4'-Methoxyphenyl)-1-buten (**6f**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13n (<i>S</i>)	Ph	>99	38 (<i>R</i>)
2		13o (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	>99	46 (<i>R</i>)
3		13e (<i>R</i>)	Cy	>99	57 (<i>S</i>)
4		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	80 (<i>R</i>)
5		13p (<i>S</i>)	Furyl	>99	43 (<i>R</i>)
6		13q (<i>R</i>)	Ph	88	49 (<i>S</i>)
7		13r (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	57 (<i>S</i>)
8		13g (<i>S</i>)	Cy	>99	56 (<i>R</i>)
9		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	68 (<i>R</i>)
10		13s (<i>S</i>)	Ph	4	27 (<i>R</i>)
11		13t (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	20	78 (<i>R</i>)
12		13i (<i>R</i>)	Cy	51	37 (<i>S</i>)
13		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	87	43 (<i>R</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 15: Hydrierergebnisse von 2-(4'-Methoxyphenyl)-1-buten (**6f**).

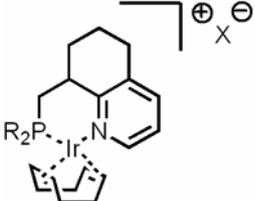
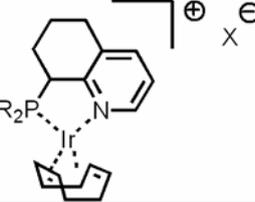
Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13u (<i>S</i>)	Ph	>99	31 (<i>R</i>)
2		13v (<i>R</i>)	Ph	>99	61 (<i>S</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Die Phosphinderivate **31** und **32** erwiesen sich ebenfalls als aktiv. Im Bezug auf die erzielten Enantiomerenüberschüsse blieben sie mit 15% mit Katalysator **32** und racemischem Produkt **8b** mit Katalysator **31a** jedoch deutlich unter den Resultaten, die mit Phosphinitliganden erreicht werden konnten (Tabellen 13–15).

Tabelle 16: Hydrierergebnisse von 2-(4'-Methoxyphenyl)-1-buten (**6f**).

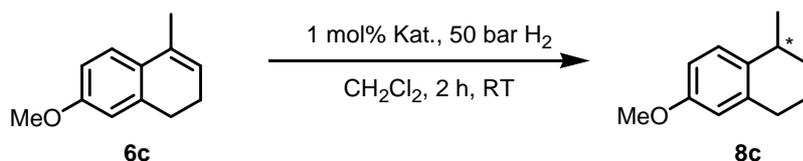
Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		32 (<i>S</i>)	Ph	>99	15 (<i>R</i>)
2		31a (<i>S</i>)	Ph	>99	rac.

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

4.1.5 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin (**6c**)

6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin (**6c**) konnte mit fast allen Katalysatoren **13**, **31** und **32** vollständig zum Produkt **8c** umgesetzt werden. Die erzielten Enantiomerenüberschüsse lagen im Bereich von 21–92%. In den *Tabellen 17* und *18* kann ebenfalls der allgemeine Trend festgestellt werden, dass *ortho*-Tolyl- und *tert.*-Butylgruppen am Phosphoratom höhere Selektivitäten lieferten als Phenyl- und Cyclohexylsubstituenten. Mit 92% *ee* war **13d** für die neue Ligandenklasse der selektivste Katalysator (*Tabelle 17*, Nr. 7).


Tabelle 17: Hydrierergebnisse von 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin (**6c**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13k (<i>R</i>)	Ph	>99	55 (<i>S</i>)
2		13l (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	69 (<i>S</i>)
3		13a (<i>R</i>)	Cy	>99	21 (<i>S</i>)
4		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	>99	25 (<i>S</i>)
5		13m (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	87 (<i>S</i>)
6		13c (<i>R</i>)	Cy	>99	88 (<i>S</i>)
7		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	92 (<i>R</i>)

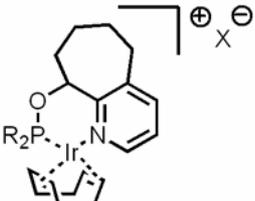
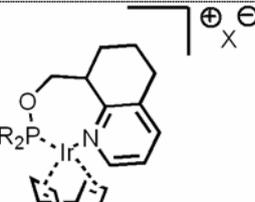
a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 18: Hydrierergebnisse von 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin (**6c**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13n (<i>S</i>)	Ph	>99	78 (<i>R</i>)
2		13o (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	>99	65 (<i>R</i>)
3		13e (<i>R</i>)	Cy	>99	45 (<i>S</i>)
4		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	39 (<i>R</i>)
5		13p (<i>S</i>)	Furyl	>99	60 (<i>R</i>)
6		13q (<i>R</i>)	Ph	>99	85 (<i>S</i>)
7		13r (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	88 (<i>S</i>)
8		13g (<i>S</i>)	Cy	>99	78 (<i>R</i>)
9		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	83 (<i>R</i>)
10		13s (<i>S</i>)	Ph	97	68 (<i>R</i>)
11		13t (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	>99	87 (<i>R</i>)
12		13i (<i>R</i>)	Cy	97	58 (<i>S</i>)
13		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	95	79 (<i>R</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

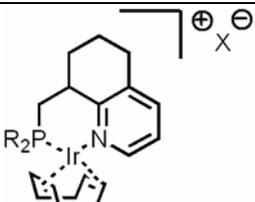
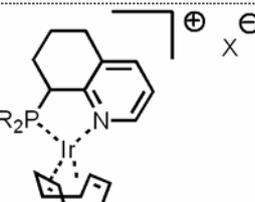
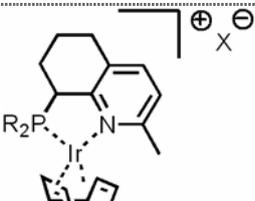
Tabelle 19: Hydrierergebnisse von 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin (**6c**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13u (<i>S</i>)	Ph	>99	76 (<i>R</i>)
2		13v (<i>R</i>)	Ph	>99	66 (<i>S</i>)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Die Phosphinliganden sind den Phosphiniten in Bezug auf die Enantioselektivitäten mit maximal 53% generiert durch den Katalysator **32** unterlegen.

Tabelle 20: Hydrierergebnisse von 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin (**6c**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		32 (<i>S</i>)	Ph	>99	53 (<i>R</i>)
2		31a (<i>S</i>)	Ph	>99	20 (<i>R</i>)
3		31b (<i>S</i>)	Ph	8	9 (<i>R</i>)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

4.1.6 2-(4'-Methoxyphenyl)-3-methyl-2-buten (6g)

Bei der Hydrierung von 2-(4'-Methoxyphenyl)-3-methyl-2-buten (**6g**) waren 2 mol% Katalysator **13**, **31** und **32** notwendig, um vollen Umsatz für selbst sterisch wenig anspruchsvolle Liganden zu erreichen. Bei den methyl- und phenylsubstituierten Derivaten nahm der Umsatz ab. Höhere Umsätze wurden bei elektronenreicheren Phosphiniten detektiert. Die Enantioselektivitäten blieben in moderaten Bereichen. Die höchste Enantioselektivität (68% *ee*) in dieser Ligandenklasse wurde mit **13d** (Tabelle 21, Nr. 7) erhalten. Berücksichtigt man aber noch den erreichten Umsatz, so sticht **13e** (Tabelle 22, Nr. 3) mit 64% Enantiomerenüberschuss hervor.

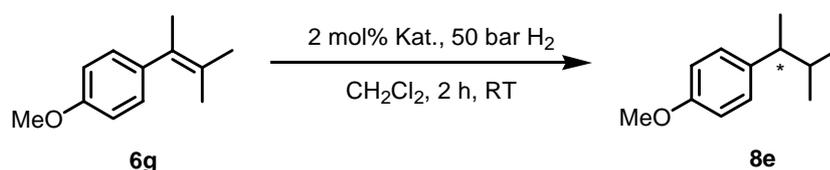


Tabelle 21: Hydrierergebnisse von 2-(4'-Methoxyphenyl)-3-methyl-2-buten (**6g**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	<i>ee</i> [%] ^{b)}
1		13k (<i>R</i>)	Ph	>99	12 (+)
2		13l (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	98	29 (+)
3		13a (<i>R</i>)	Cy	>99	55 (-)
4		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	>99	38 (-)
5		13m (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	19	5 (+)
6		13c (<i>R</i>)	Cy	33	19 (+)
7		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	50	68 (-)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler und chiraler GC.

Tabelle 22: Hydrierergebnisse von 2-(4'-Methoxyphenyl)-3-methyl-2-buten (**6g**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{b)}
1		13n (<i>S</i>)	Ph	95	rac.
2		13o (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	98	27 (+)
3		13e (<i>R</i>)	Cy	>99	64 (-)
4		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	33 (+)
5		13p (<i>S</i>)	Furyl	58	rac.
6		13q (<i>R</i>)	Ph	17	20 (+)
7		13r (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	25	18 (+)
8		13g (<i>S</i>)	Cy	56	27 (-)
9		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	51 (-)
10		13s (<i>S</i>)	Ph	4	21 (-)
11		13t (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	5	31 (-)
12		13i (<i>R</i>)	Cy	18	10 (+)
13		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	10	53 (-)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler und chiraler GC.

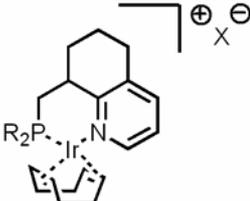
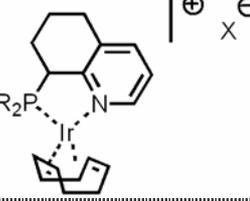
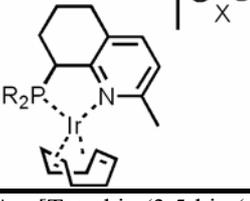
Tabelle 23: Hydrierergebnisse von 2-(4'-Methoxyphenyl)-3-methyl-2-buten (**6g**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{b)}
1		13u (<i>S</i>)	Ph	20	rac.
2		13v (<i>R</i>)	Ph	95	45 (-)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler und chiraler GC.

Phosphin-Iridium-Komplexe **31** und **32** ergaben annähernd racemisches 2-(4'-Methoxyphenyl)-3-methylbutan (**8e**).

Tabelle 24: Hydrierergebnisse von 2-(4'-Methoxyphenyl)-3-methyl-2-buten (**6g**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{b)}
1		32 (<i>S</i>)	Ph	>99	6 (+)
2		31a (<i>S</i>)	Ph	98	7 (+)
3		31b (<i>S</i>)	Ph	0	n.d.

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler und chiraler GC.

4.1.7 Diskussion

Nicole Zimmermann beschrieb in ihrer Doktorarbeit dass mit Pyridin- und Chinolin-Phosphin-Komplexen **51a** (*Abbildung 10*) bei der Hydrierung von (*E*)-1,2-Diphenylpropen (**6a**) Enantiomerenüberschüsse von bis zu maximal 95% erreicht werden konnten.^[103] Die Aktivität der unterschiedlichen Chinolinderivate **51** zeigte einen grossen Schwankungsbereich. William Drury erzielte mit einem Pyridin-Alkylphosphinit-Komplex **52a** (*Abbildung 10*) bei vollem Umsatz einen Enantiomerenüberschuss von 97%.^[37] Mit den Komplexen **13**, **31** und **32** der neuen bicyclischen Liganden konnten ausgezeichnete Selektivitäten von über 99% *ee* erzielt werden (*Tabelle 2*). Vor allem das anellierte Fünfring-Sechsring-System **13a–d** und **13 k–m** erwies sich als überaus erfolgreich.

Bei der Hydrierung von (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6b**) und (*Z*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6e**) hatten die Produkte, wie dies früher mit anderen Katalysatoren beobachtet worden war, auch mit den in dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren **13**, **31** und **32** die entgegengesetzte absolute Konfiguration am asymmetrischen Kohlenstoffatom. Die schlechten bis moderaten Enantioselektivitäten, die mit Nicole Zimmermanns Komplexen **51** erzielt werden konnten, wurden durch die Weiterentwicklung zu den Phosphiniten **52** von William Drury klar verbessert.^[37,103] Der Enantiomerenüberschuss konnte für (*E*)-2-(4'-

Methoxyphenyl)-2-buten (**6b**) von 73% unter Verwendung von **51b** auf 87% unter Verwendung von **52b** gesteigert werden. (*Z*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6e**) wurde mit **51c** mit einem Enantiomerenüberschuss von 62% hydriert. Unter Verwendung von **52b** konnte der Enantiomerenüberschuss auf 90% gesteigert werden. Eine weitere Verbesserung in der Stereodifferenzierung brachten wiederum die bicyclischen Systeme **13**, **31** und **32**. (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6b**) konnte unter Verwendung des Katalysators **13d** mit einer Selektivität von über 99% vollständig umgesetzt werden (Tabelle 5, Nr. 7). Das anspruchsvollere (*Z*)-Substrat **6e** konnte mit Katalysator **13m** mit einem Enantiomerenüberschuss von 98% hydriert werden (Tabelle 9, Nr. 5).

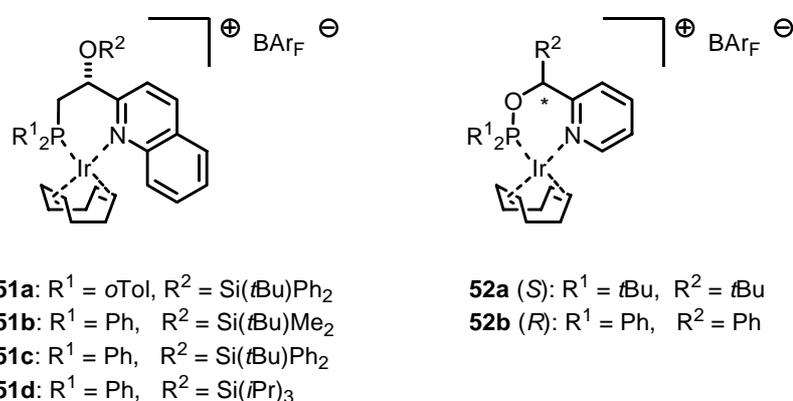


Abbildung 10: Chinolinphosphin- und Pyridinphosphinit-Komplexe **51** und **52**.

Ein direkter Vergleich von Nicole Zimmermanns Komplexen **51** in der Hydrierung von 2-(4'-Methoxyphenyl)-1-buten (**6f**) mit jenen, welche in dieser Arbeit beschrieben sind, ist nicht möglich, da unterschiedliche Reaktionsbedingungen gewählt wurden.

6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin (**6c**) konnte mit Nicole Zimmermanns Pyridin-Phosphin-Komplexen **51** lediglich mit geringen Selektivitäten hydriert werden. Die Chinolinderivate ergaben bessere Ergebnisse, doch konnte kein vollständiger Umsatz erhalten werden. Mit 78% *ee* unter Verwendung von **51d** lag deren Wert deutlich unter den 92% *ee*, welcher mit Katalysator **13d** erzielt wurde (Tabelle 17, Nr. 7).^[103] Die Enantioselektivitäten von William Drury blieben mit maximal 77% unter Verwendung von **52b**^[104] im Bereich, welcher auch mit den Chinolin-Phosphin-Komplexen **51** erhalten wurde.

Das tetrasubstituierte Alken **6g** konnte mit einem Pyridin-Phosphinit-Komplex **52a** von William Drury mit einer beachtlichen Selektivität von 81% *ee* reduziert werden.^[37] Die

bicyclischen Systeme **13**, **31** und **32** aus den *Tabellen 21–24* generierten allesamt schlechtere Enantiomerenüberschüsse.

Vergleicht man die Ergebnisse, welche mit den Phosphinen **51** von Nicole Zimmermann erhalten wurden, mit den Resultaten der Hydrierungen, in denen die Komplexe **13**, **31** und **32** der neuartigen Liganden aus dieser Arbeit eingesetzt wurden, so erzielte man überall die besseren Enantiomerenüberschüsse ausser im Falle der Reduktion von 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin (**6c**).

Bereits Jörg Blankenstein stellte im Verlauf seiner Doktorarbeit fest, dass die elektronischen Eigenschaften der Phosphinite besser auf die Substratklasse der unfunktionierten Alkene **6** zugeschnitten sind, als jene der entsprechenden Phosphine.^[27] Diese allgemeine Aussage konnte mit den neuen bicyclischen Pyridin-Liganden bestätigt werden. Vergleicht man den Phosphinit-Komplex **13n** mit dem analogen Phosphin-Komplex **32**, welcher dieselben Substituenten trägt, so waren bei jeweils vollständigen Umsätzen die Enantiomerenüberschüsse für **13n** identisch oder höher (*Abbildung 11*).

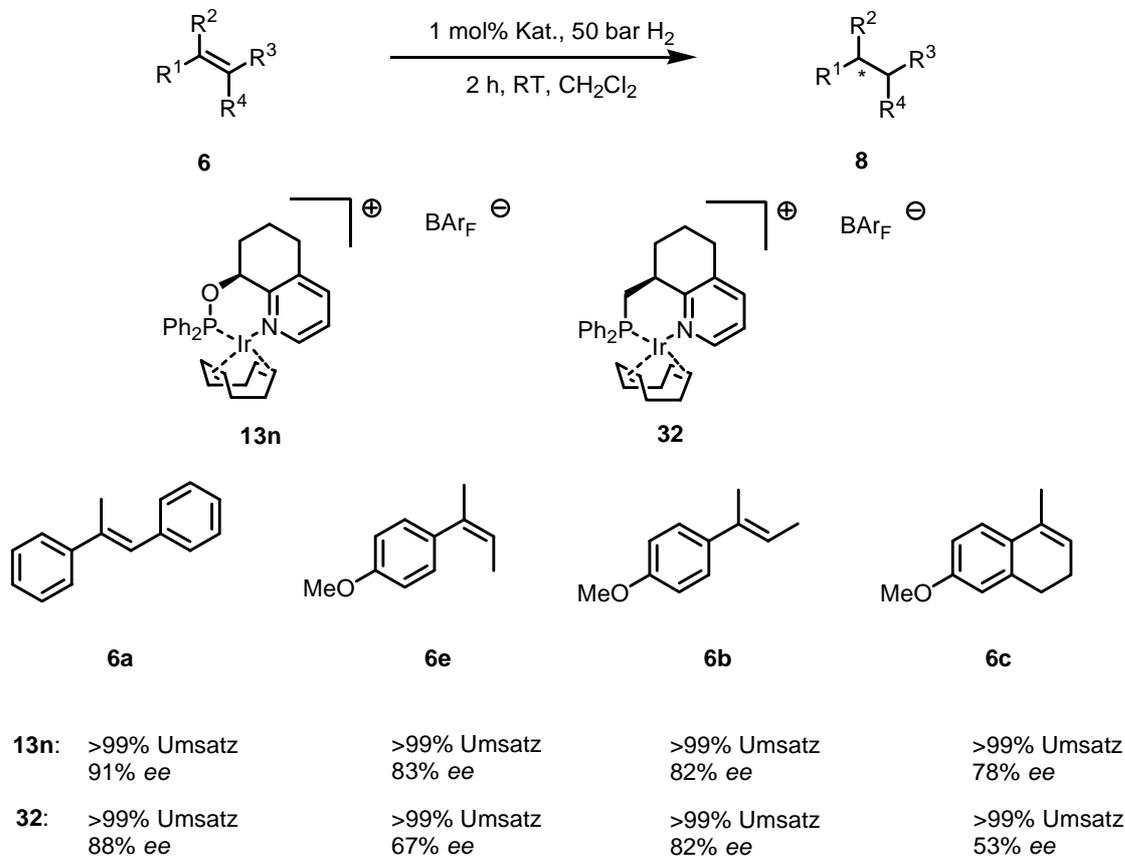


Abbildung 11: Vergleich der Hydrierresultate von Phosphinit-Komplex **13n** mit Phosphin-Komplex **32**.

Um Vergleiche mit etablierten Katalysatoren zu ziehen, wurden ThrePHOX-Derivate **53**^[29,105] und ein Tetrahydrobenzoxazolderivat **54**^[93] wie sie in *Abbildung 12* dargestellt sind, herangezogen.

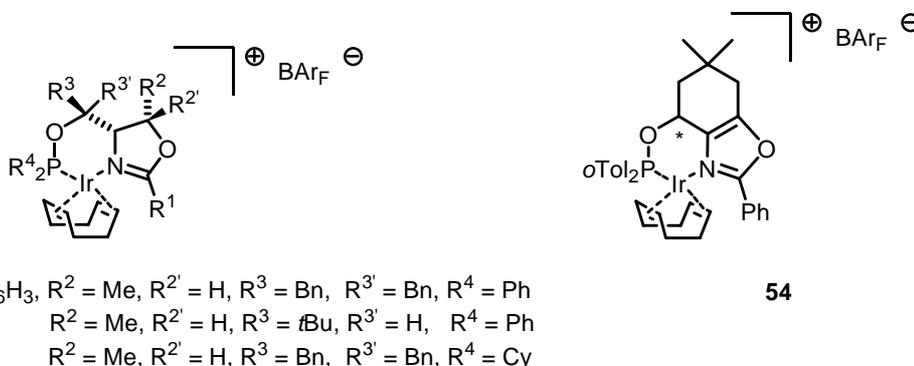


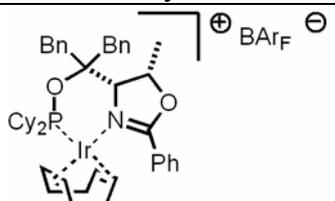
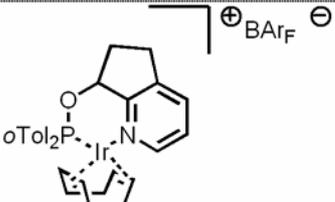
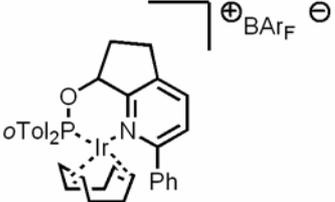
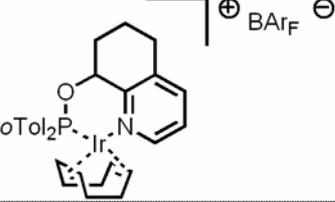
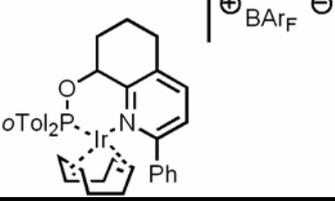
Abbildung 12: ThrePHOX- und Tetrahydrobenzoxazolderivate als Iridium-Komplexe **53** und **54**.

Bei der Hydrierung von (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6b**) ergab **53a** mit über 99% einen vergleichbar hohen Enantiomerenüberschuss wie **13d** und **13m** (*Tabelle 5*, Nr 5 und 6). Der von Andersson entwickelte Katalysator **54** erreichte mit 96% *ee* eine geringere Stereodifferenzierung. Das klar beste Resultat bei der Hydrierung von (*Z*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6e**) wurde mit dem bicyclischen Phosphor-Pyridin-Iridium-Komplex **13m** erhalten (*Tabelle 9*, Nr. 5). Das ThrePHOX-Derivat **53b** erreichte einen leicht geringeren Enantiomerenüberschuss (94%). Katalysator **13m** hydrierte 2-(4'-Methoxyphenyl)-1-buten (**6f**) mit einer Selektivität von 80% *ee*. ThrePHOX **53c** und das Tetrahydrobenzoxazolderivat **54** waren für dieses Substrat mit 94% *ee* respektive 97% *ee* die selektiveren Katalysatoren. 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin (**6c**) wurde durch Komplex **13d** in einem Enantiomerenüberschuss von 92% gebildet. Dieses Ergebnis liegt in der Mitte jener Ergebnisse, welche durch **53b** (88% *ee*) und **54** (94% *ee*) erhalten wurden.

4.2 Temperaturabhängigkeit der Hydrierung

In Zusammenarbeit mit Chemspeed Ltd. konnten mit Hilfe eines vollautomatisierten Systems (Accelerator SLT106 Synthesizer) Hydrierungen mit verschiedenen Katalysatoren **53c**, **13l,m,o** und **13t** und Substraten **6a,b** und **6e** bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden.^[106]

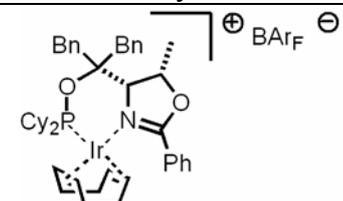
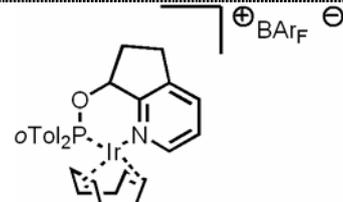
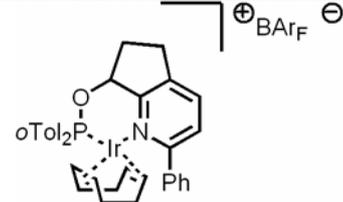
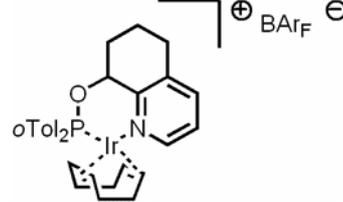
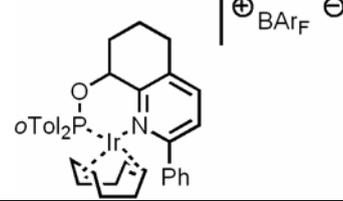
4.2.1 (*E*)-1,2-Diphenylpropen (**6a**)Tabelle 25: Hydrierergebnisse von (*E*)-1,2-Diphenylpropen (**6a**).

Nr.	Katalysator	Referenzwert ^{a)}	0 °C	RT	40 °C
1	 53c	Umsatz [%] ^{b)} ee [%] ^{c)}	>99 >99	>99 >99	>99 >99
2	 13l	Umsatz [%] ^{b)} ee [%] ^{c)}	93 85	>99 85	>99 88
3	 13m	Umsatz [%] ^{b)} ee [%] ^{c)}	>99 >99	78 >99	>99 >99
4	 13o	Umsatz [%] ^{b)} ee [%] ^{c)}	>99 95	80 96	>99 95
5	 13t	Umsatz [%] ^{b)} ee [%] ^{c)}	20 >99	7 >99	55 97

a) Konventionelle Hydrierung in einem Autoklaven unter Standardbedingungen. b) Bestimmung mittels achiraler GC. c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Hinsichtlich der Hydrierung von (*E*)-1,2-Diphenylpropen (**6a**) erhielt man in der Reaktion im Parallelsyntheseautomaten bei Raumtemperatur dieselben Ergebnisse wie bei konventioneller Reaktionsführung im Autoklaven. Die Katalysatoraktivitäten von **13l,m,o** und **13t** (Tabelle 25, Nr. 2–5) waren bei 0 °C leicht vermindert. Im Falle von **13l** konnte bei Erhöhung der Reaktionstemperatur von 0 °C über Raumtemperatur auf 40 °C zudem eine leichte Selektivitätssteigerung von 83% *ee* auf 88% *ee* beobachtet werden.

4.2.2 (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6b**)Tabelle 26: Hydrierergebnisse von (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6b**).

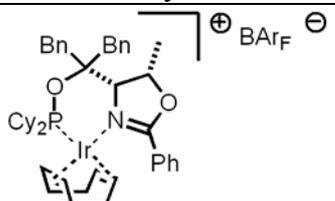
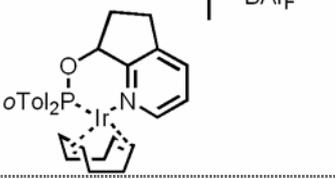
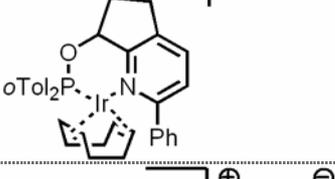
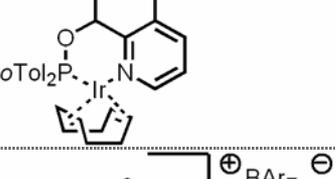
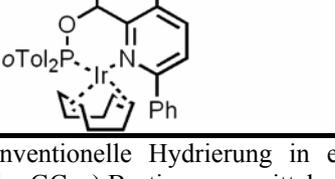
Nr.	Katalysator	Referenzwert ^{a)}	0 °C	RT	40 °C
1	 53c	Umsatz [%] ^{b)} ee [%] ^{c)}	>99 99	>99 97	>99 98
2	 13l	Umsatz [%] ^{b)} ee [%] ^{c)}	>99 74	0 n.d.	>99 58
3	 13m	Umsatz [%] ^{b)} ee [%] ^{c)}	>99 >99	>99 >99	>99 99
4	 13o	Umsatz [%] ^{b)} ee [%] ^{c)}	>99 83	>99 70	>99 78
5	 13t	Umsatz [%] ^{b)} ee [%] ^{c)}	>99 >99	>99 >99	>99 99

a) Konventionelle Hydrierung in einem Autoklaven unter Standardbedingungen. b) Bestimmung mittels achiraler GC. c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Bei der Hydrierung von (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6b**) mit **13l** und **13o** erzielte man bei der konventionellen Reaktionsführung im Autoklaven höhere Enantiomerenüberschüsse. Eine Aktivitätseinbusse bei 0 °C konnte nur für **13l** nachgewiesen werden. Bei **13l** und **13o** konnte eine Selektivitätssteigerung bei Erhöhung der Reaktionstemperatur beobachtet werden (Tabelle 26, Nr. 2 und 4).

4.2.3 (Z)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (6e)

Tabelle 27: Hydrierergebnisse von (Z)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (6e).

Nr.	Katalysator	Referenzwert ^{a)}	0 °C	RT	40 °C	
1	 53c	Umsatz [%] ^{b)} <i>ee</i> [%] ^{c)}	>99 72	>99 60	>99 71	>99 73
2	 13l	Umsatz [%] ^{b)} <i>ee</i> [%] ^{c)}	>99 67	7 32	>99 56	>99 68
3	 13m	Umsatz [%] ^{b)} <i>ee</i> [%] ^{c)}	>99 98	>99 >99	>99 98	>99 99
4	 13o	Umsatz [%] ^{b)} <i>ee</i> [%] ^{c)}	>99 79	>99 45	>99 78	>99 84
5	 13t	Umsatz [%] ^{b)} <i>ee</i> [%] ^{c)}	>99 95	64 99	75 97	93 75

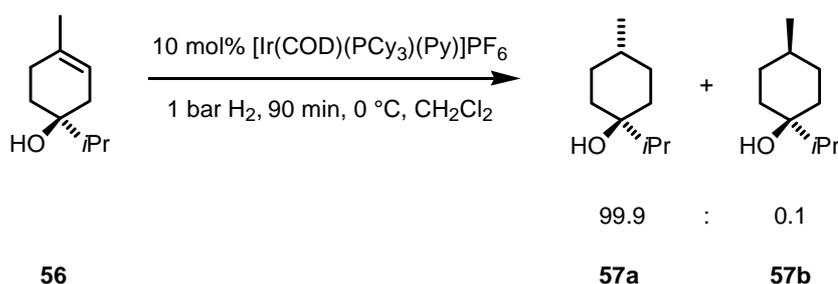
a) Konventionelle Hydrierung in einem Autoklaven unter Standardbedingungen. b) Bestimmung mittels achiraler GC. c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Wie schon bei (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6b**) in *Tabelle 26* wurde mit **13l** (*Tabelle 27*, Nr. 2) bei konventioneller Reaktionsführung im Autoklaven ein höherer Enantiomerenüberschuss gemessen. Bei den restlichen Hydrierungen von (*Z*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten (**6e**) stimmten die Ergebnisse, welche mit dem Syntheseroboter erhalten wurden, mit jenen der konventionellen Reaktionsführung im Autoklaven überein. Bei tiefen Temperaturen verloren die Katalysatoren **13l** und **13t** an Hydrieraktivität. Interessant ist die entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit der Katalysatoren **53c**, **13l** und **13o** sowie **13t** bezüglich der Enantiomerenüberschüsse. Bei **53c**, **13l** und **13o** konnte eine Zunahme des Enantiomerenüberschusses bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung festgestellt werden. **13t**

verhielt sich jedoch genau umgekehrt. Bei 0 °C ergab Katalysator **13m** (Tabelle 27, Nr. 3) mit vollständigem Umsatz und einem Enantiomerenüberschuss von >99% das beste Ergebnis, welches je für dieses Substrat erhalten werden konnte.

4.3 *Enantioselektive Hydrierung von (E)-2-Methyl-3-phenyl-2-propenol (55)*

Aus den Arbeiten von Crabtree^[107] geht hervor, dass $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PCy}_3)(\text{Py})]\text{PF}_6$ (**9**) nicht nur drei- oder vierfachsubstituierte Alkene (**6**) zu hydrieren vermag, sondern auch Olefine mit einer zusätzlichen chelatisierenden funktionellen Gruppe wie Alkohole, Ester oder Carbonyle.^[108,109] Der chirale Alkohol (*S*)-Terpinen-4-ol (**56**) konnte diastereoselektiv in einem Verhältnis von 1000:1 zum *trans*-Alkohol **57a** umgesetzt werden (Schema 30). Die Aktivität des Katalysators **9** wurde aber durch die zusätzliche Koordination des Alkohols ans Iridiumatom verringert. Obwohl keine absoluten Energiewerte für die Bindungsstärke zwischen Olefinen beziehungsweise Alkoholen und Iridium verfügbar sind, konnten durch Konkurrenzexperimente mit koordinierenden Kosolvenzien eine Abnahme der relativen Hydriergeschwindigkeit nachgewiesen werden (*t*BuOH > EtOAc > Me₂CO > *i*PrOH > EtOH > MeCN > NEt₃).^[9,94,95,110-112] Die Deaktivierung des Katalysators durch koordinierende funktionelle Gruppen wird im Falle von Allylalkoholen durch die bidentate Koordination der OH-Gruppe und der C=C-Doppelbindung kompensiert, was lokal zu einer erhöhten Substratkonzentration führt.



Schema 30: Homogene Hydrierung von (*S*)-Terpinen-4-ol (**56**).

Daher sollte es möglich sein, eine sehr gute Stereodifferenzierung bei der Reduktion von prochiralen Allyl- und Homoallylalkoholen zu erreichen. Zum einen wird das Substrat durch die Koordination ans Metallzentrum vororientiert, und zum anderen kann durch die Wahl eines geeigneten chiralen Liganden eine Umgebung erzeugt werden, welche gute Enantioselektivitäten ermöglicht.^[113] Deshalb wurden die neuen Phosphor-Pyridin-Komplexe

13, **31** und **32** in der selektiven Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propenol (**55**) untersucht.

Sowohl mit 1 mol% als auch mit 4 mol% Katalysatorbeladung **13**, **31** und **32** konnte der Allylalkohol **57** zumeist vollständig reduziert werden. Auffallend ist, dass die Enantiomerenüberschüsse bei der Verwendung von 1 mol% Katalysatorbeladung **13**, **31** und **32** leicht höher waren als mit 4 mol%. *ortho*-Tolyl- und *tert.*-Butylphosphinite waren selektiver als die entsprechenden Phenyl- und Cyclohexylderivate. Die besten Katalysatoren **13m** und **13v** vermochten (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propenol (**55**) mit einem Enantiomerenüberschuss von 97% zu hydrieren (Tabellen 28 und 30).

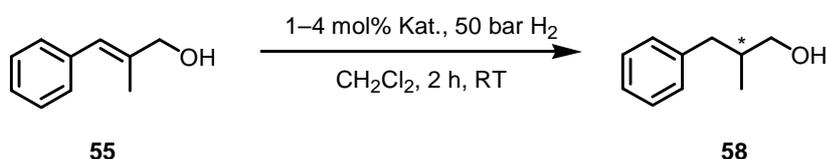


Tabelle 28: Hydrierergebnisse von (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propenol (**55**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b,d)}	<i>ee</i> [%] ^{c,d)}
1		13k (<i>R</i>)	Ph	30 / >99	83 / 85 (–)
2		13l (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99 / >99	92 / 91 (–)
3		13a (<i>R</i>)	Cy	>99 / >99	55 / 36 (–)
4		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	>99 / >99	80 / 58 (–)
5		13m (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99 / >99	97 / 95 (–)
6		13c (<i>R</i>)	Cy	>99 / >99	90 / 75 (–)
7		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99 / >99	96 / 91 (+)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC. d) Verwendung von 1 mol% bzw. 4 mol% Katalysatorbeladung.

Tabelle 29: Hydrierergebnisse von (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propenol (**55**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b,d)}	ee [%] ^{c,d)}
1		13n (<i>R</i>)	Ph	26 / >99	89 / 68 (-)
2		13o (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	>99 / >99	94 / 94 (+)
3		13e (<i>R</i>)	Cy	>99 / >99	60 / 58 (-)
4		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99 / >99	78 / 76 (+)
5		13p (<i>S</i>)	Furyl	>99 ^{e)}	93 (+)
6		13q (<i>R</i>)	Ph	>99 / >99	82 / 84 (-)
7		13r (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99 / >99	90 / 88 (-)
8		13g (<i>S</i>)	Cy	>99 / >99	67 / 61 (+)
9		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99 / >99	71 / 70 (+)
10		13s (<i>S</i>)	Ph	64 / >99	65 / 52 (+)
11		13t (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	>99 / >99	90 / 78 (+)
12		13i (<i>R</i>)	Cy	>99 / >99	rac. / rac.
13		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99 / >99	62 / 66 (+)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC. d) Verwendung von 1 mol% bzw. 4 mol% Katalysatorbeladung.

e) Verwendung von 4 mol% Katalysatorbeladung.

Tabelle 30: Hydrierergebnisse von (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propenol (**55**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b,d)}	ee [%] ^{c,d)}
1		13u (<i>S</i>)	Ph	>99 / >99	87 / 82 (+)
2		13v (<i>R</i>)	Ph	>99 / >99	97 / 92 (-)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC. d) Verwendung von 1 mol% bzw. 4 mol% Katalysatorbeladung.

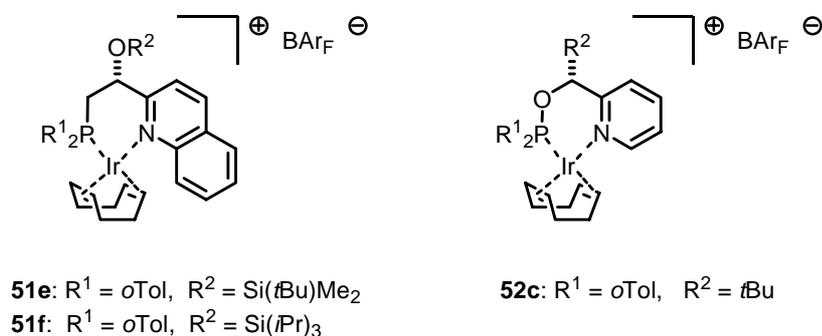
Komplex **32** zeigte mittlere Enantiomerenüberschüsse unter Verwendung von 1 mol% und 4 mol% Katalysatorbeladung. Die Fünfringchelate **31a** und **31b** lieferten nur moderate Selektivitäten bei 4 mol% Katalysatorbeladung (*Tabelle 31*).

Tabelle 31: Hydrierergebnisse von (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propenol (**55**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b,d)}	<i>ee</i> [%] ^{c,d)}
1		32 (<i>S</i>)	Ph	>99 / >99	79 / 80 (+)
2		31a (<i>S</i>)	Ph	>99 ^{e)}	39 (+)
3		31b (<i>S</i>)	Ph	14 ^{e)}	34 (+)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
 c) Bestimmung mittels chiraler HPLC. d) Verwendung von 1 mol% bzw. 4 mol% Katalysatorbeladung.
 e) Verwendung von 4 mol% Katalysatorbeladung.

Die Pyridin- und Chinolin-Phosphin-Iridium-Komplexe **51**, welche im Rahmen der Doktorarbeit von Nicole Zimmermann synthetisiert und untersucht worden sind (*Abbildung 13*), ergaben zum Teil sehr gute Enantiomerenüberschüsse von bis zu 94% unter Verwendung von 2 mol% Katalysatorbeladung **51e** respektive **51f** und 100 bar Wasserstoffdruck.^[103] Diese Resultate sind besser als jene mit dem auf 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin basierenden Phosphin-Iridium-Komplexe **32**. Dieser (*Tabelle 31*, Nr. 1) erreichte maximal 79% *ee* bei 50 bar Wasserstoffdruck und 1 mol% Katalysatorbeladung.

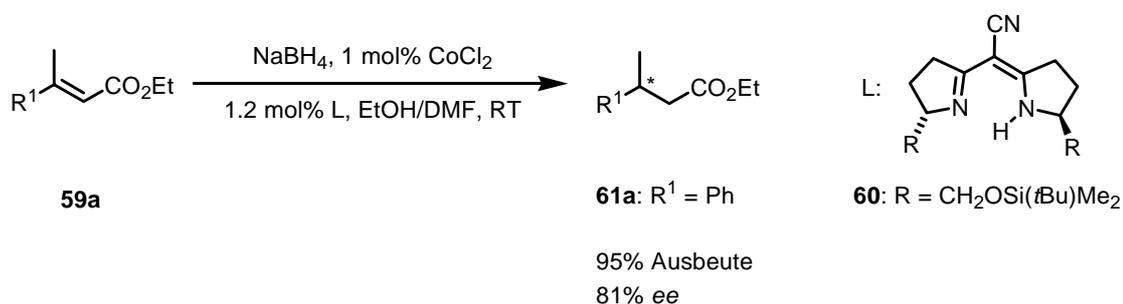

Abbildung 13: Chinolinphosphin- und Pyridinphosphin-Komplexe **51** und **52**.

Mit den Phosphinitanaloga von William Drury **52** (*Abbildung 13*) konnten ebenfalls sehr gute Selektivitäten von bis zu 96% *ee* bei vollem Umsatz erzielt werden.^[104] Insgesamt lagen die

Selektivitäten mit den in dieser Arbeit vorgestellten Katalysatoren **13**, **31** und **32** in einem ähnlichen Bereich wie bei den von Nicole Zimmermann **51**^[103] und William Drury **52**^[104] untersuchten Iridium-Komplexen, wobei mit den Katalysatoren **13m** und **13v** (Tabellen 29 und 30) mit 97% die bisher höchsten Enantiomerenüberschüsse für dieses Substrat erhalten wurden.

4.4 Enantioselective Hydrierung von α,β -ungesättigten Estern

α -(Acylamino)-acrylsäuren^[14] **2** und α,β -ungesättigte Carbonsäuren^[15] **4** können mit Rhodium- beziehungsweise Ruthenium-Katalysatorsystemen mit hoher Enantioselectivität hydriert werden. Die Umsetzung α,β -ungesättigter Carbonsäureester **59** ergibt mit Ausnahme der Itaconsäureester^[114-116] schlechte Ergebnisse.^[19,117] Eine Möglichkeit für die enantioselective Reduktion dieser Substrate **59** besteht in der Verwendung von Cobalt-Semicorrin-Systemen **60**, die in der Arbeitsgruppe Pfaltz entwickelt wurden, welche Natriumborhydrid als Reagens verwenden.^[118-122]



Schema 31: Cobalt-Semicorrin-Komplexe **60** in der asymmetrischen Reduktion von α,β -ungesättigten Carbonsäureestern **59**.

In den letzten Jahren wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen über den Einsatz von P,N-Liganden in der Iridium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von α,β -ungesättigten Carbonsäureestern **59** berichtet.^[31-33,37,87,93,123] Lipshutz verwendete eine Kupfer-katalysierte 1,4-Hydrosilylierungsreaktion, um die ungesättigten Ester **59** zu reduzieren.^[124]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene α,β -ungesättigte Ester **59** in der Iridium-katalysierten Hydrierung getestet, um zu sehen, ob die Phosphor-Pyridin-Komplexe **13** und **32** sich ebenfalls für diese Substratklasse eignen.

4.4.1 (*E*)-3-Phenyl-2-butensäureethylester (**59a**)

(*E*)-3-Phenyl-2-butensäureethylester (**59a**) konnte unter Verwendung von 1 mol% wie auch 4 mol% Katalysatorbeladung zumeist vollständig zum Produkt **61a** reduziert werden (Tabellen 32–35). Eine Ausnahme stellten hierbei die Derivate **13s,t** und **13 i,j** dar. In den meisten Fällen konnte eine Steigerung der Selektivität bei der Reduktion der Katalysatormenge beobachtet werden. *ortho*-Tolyl- und *tert.*-Butylsubstituenten in der Phosphiniteinheit gaben die besseren Enantiomerenüberschüsse im Vergleich zu Phenyl- und Cyclohexylgruppen. Im Vergleich gaben Alkylphosphinitliganden die bessere asymmetrische Induktion. Mit Katalysator **13d** (Tabelle 32, Nr. 7) konnte das beste Resultat mit einem Enantiomerenüberschuss von über 99% für die Reduktion von **59a** erhalten werden.

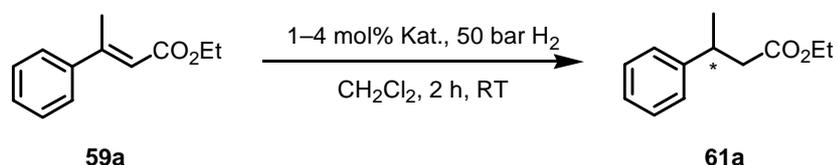


Tabelle 32: Hydrierergebnisse von (*E*)-3-Phenyl-2-butensäureethylester (**59a**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b,c)}	<i>ee</i> [%] ^{b,c)}
1		13k (<i>R</i>)	Ph	21 / >99	6 / 15 (<i>R</i>)
2		13l (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99 / >99	46 / 44 (<i>R</i>)
3		13a (<i>R</i>)	Cy	>99 / >99	91 / 86 (<i>R</i>)
4		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	>99 / >99	98 / 93 (<i>R</i>)
5		13m (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99 / >99	96 / 95 (<i>R</i>)
6		13c (<i>R</i>)	Cy	>99 / >99	95 / 89 (<i>R</i>)
7		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99 / >99	>99 / 95 (<i>S</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler und chiraler GC. c) Verwendung von 1 mol% bzw. 4 mol% Katalysatorbeladung.

Tabelle 33: Hydrierergebnisse von (*E*)-3-Phenyl-2-butensäureethylester (**59a**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b,c)}	ee [%] ^{b,c)}
1		13n (<i>R</i>) / (<i>S</i>)	Ph	24 / >99	26 (<i>R</i>) / 18 (<i>S</i>)
2		13o (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	>99 / >99	76 / 77 (<i>S</i>)
3		13e (<i>R</i>)	Cy	>99 / >99	95 / 91 (<i>R</i>)
4		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99 / >99	99 / 95 (<i>S</i>)
5		13p (<i>S</i>)	Furyl	>99 ^{d)}	71 (<i>S</i>)
6		13q (<i>R</i>)	Ph	>99 / >99	36 / 36 (<i>R</i>)
7		13r (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99 / 86	67 / 68 (<i>R</i>)
8		13g (<i>S</i>)	Cy	>99 / >99	86 / 83 (<i>S</i>)
9		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99 / >99	93 / 93 (<i>S</i>)
10		13s (<i>S</i>)	Ph	21 / 69	6 / 12 (<i>R</i>)
11		13t (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	18 / 53	43 / 40 (<i>S</i>)
12		13i (<i>R</i>)	Cy	38 / 61	60 / 52 (<i>R</i>)
13		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	64 / 93	86 / 87 (<i>S</i>)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler und chiraler GC. c) Verwendung von 1 mol% bzw. 4 mol% Katalysatorbeladung. d) Verwendung von 4 mol% Katalysatorbeladung.

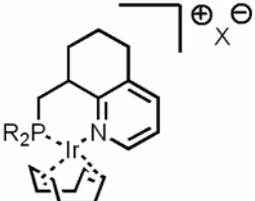
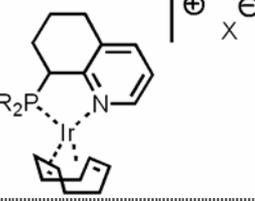
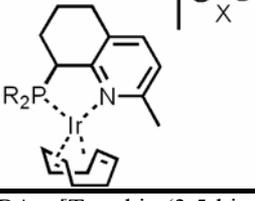
Tabelle 34: Hydrierergebnisse von (*E*)-3-Phenyl-2-butensäureethylester (**59a**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b,c)}	ee [%] ^{b,c)}
1		13u (<i>S</i>)	Ph	>99 / >99	42 / 42 (<i>S</i>)
2		13v (<i>R</i>)	Ph	>99 / >99	59 / 60 (<i>R</i>)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler und chiraler GC. c) Verwendung von 1 mol% bzw. 4 mol% Katalysatorbeladung.

Komplex **32** zeigte Selektivitäten unter Verwendung von 1 mol% respektive 4 mol% Katalysatorbeladung von 82–83% ee, während die Fünfringchelate **31a** und **31b** nahezu racemisches Produkt **61a** erzeugten.

Tabelle 35: Hydrierergebnisse von (*E*)-3-Phenyl-2-butensäureethylester (**59a**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b,c)}	ee [%] ^{b,c)}
1		32 (<i>S</i>)	Ph	>99 / >99	82 / 83 (<i>S</i>)
2		31a (<i>S</i>)	Ph	>99 ^{d)}	8 (<i>S</i>)
3		31b (<i>S</i>)	Ph	50 ^{d)}	12 (<i>R</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler und chiraler GC.
 c) Verwendung von 1 mol% bzw. 4 mol% Katalysatorbeladung. d) Verwendung von 4 mol% Katalysatorbeladung.

Die von Nicole Zimmermann untersuchten Pyridin- und Chinolin-Phosphin-Komplexe **51** erreichten in der Hydrierung von (*E*)-3-Phenyl-2-butensäureethylester (**59a**) moderate Enantioselektivitäten von 55% beziehungsweise 45% bei einer Katalysatorbeladung von 4 mol% und 100 bar Wasserstoffdruck.^[103] Der neue Phosphin-Iridium-Komplex **32** (Tabelle 35, Nr. 2) erzielte bei 50 bar und nur 1 mol% Katalysatorbeladung einen Enantiomerenüberschuss von 82% bei vollständigem Umsatz. Mit **13d** (Tabelle 32, Nr. 7) konnte (*E*)-3-Phenyl-2-butensäureethylester (**59a**) in nahezu enantiomerenreiner Form erhalten werden. Die von William Drury entwickelten Pyridinphosphinit-Komplexe **52** lieferten mit 95% ee ebenfalls gute Resultate.^[37]

4.4.2 (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2propensäureethylester (**59b**)

Die Katalysatoren **13** und **32** zeigten mit (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2propensäureethylester (**59b**) eine niedrigere Aktivität als mit dem analogen Allylalkohol **55** in der Hydrierung. In vielen Fällen konnte kein vollständiger Umsatz erzielt werden. Die Umsätze unter Verwendung der elektronenreicheren Alkylphosphinitliganden waren stets höher als jene, welche mit Arylphosphiniten erreicht wurden. Die erzielten Enantiomerenüberschüsse erreichten

maximal 69% (Tabelle 36, **13d**, Nr. 7) im Vergleich zu 97% *ee* für den Allylalkohol (Kapitel 4.3).

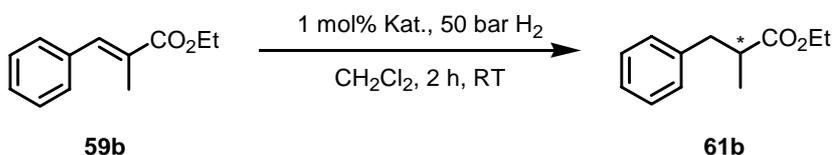


Tabelle 36: Hydrierergebnisse von (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäureethylester (**59b**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	<i>ee</i> [%] ^{b)}
1		13k (<i>R</i>)	Ph	<1	n.d.
2		13l (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	19	7 (–)
3		13a (<i>R</i>)	Cy	>99	15 (+)
4		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	>99	rac.
5		13m (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	43	11 (–)
6		13c (<i>R</i>)	Cy	>99	rac.
7		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	69 (–)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler und chiraler GC.

Tabelle 37: Hydrierergebnisse von (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäureethylester (**59b**).

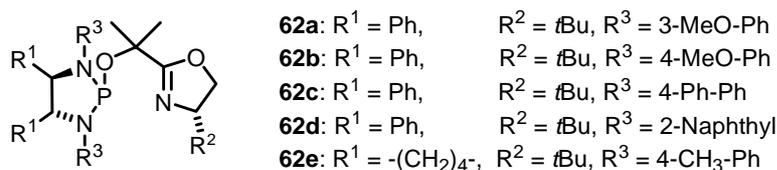
Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	<i>ee</i> [%] ^{b)}
1		13n (<i>S</i>)	Ph	4	n.d.
2		13o (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	77	19 (–)
3		13e (<i>R</i>)	Cy	>99	36 (+)
4		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	22 (–)
5		13q (<i>R</i>)	Ph	14	6 (+)
6		13r (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	26	12 (–)
7		13g (<i>S</i>)	Cy	67	18 (–)
8		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	93	14 (+)
9		13s (<i>S</i>)	Ph	3	n.d.
10		13t (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	3	n.d.
11		13i (<i>R</i>)	Cy	12	9 (+)
12		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	9	80 (–)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler und chiraler GC.

Tabelle 38: Hydrierergebnisse von (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäureethylester (**59b**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{b)}
1		13u (<i>S</i>)	Ph	53	33 (-)
2		13v (<i>R</i>)	Ph	63	32 (+)
3		32 (<i>R</i>)	Ph	>99	60 (-)

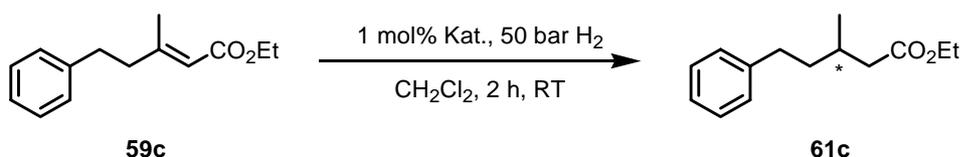
a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler und chiraler GC.

**Abbildung 14:** Von Marc Schönleber und Robert Hilgraf verwendete Diaminophosphinoxazolinliganden **62**.

Zwei Diaminophosphinoxazolinliganden **62a** und **62b**, welche von Marc Schönleber untersucht wurden,^[125] ergaben bei Umsätzen von 71% respektive 95% jeweils einen Enantiomerenüberschuss von 88% für die Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäureethylester (**59b**).^[125] Dies stellt einen deutlich besseren Wert im Vergleich zu den 69% *ee* dar, welcher mit **13d** (Tabelle 36, Nr. 7) erhalten wurde.

4.4.3 (*E*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**59c**)

Der um zwei Methylenheiten verlängerte Ester **59c** wurde ebenfalls der Iridium-katalysierten Hydrierung unterworfen. Dabei werden mit den Katalysatoren **13m** und **13d** (Tabelle 39, Nr. 5 und 7) bei vollem Umsatz Enantiomerenüberschüsse von 89% respektive 86% erreicht. Alle anderen Katalysatoren **13** und **32** lieferten das Produkt **61c** mit Selektivitäten unter 80% *ee*.

**Tabelle 39:** Hydrierergebnisse von (*E*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**59c**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13k (<i>R</i>)	Ph	20	52 (<i>R</i>)
2		13l (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	32	54 (<i>R</i>)
3		13a (<i>R</i>)	Cy	>99	50 (<i>R</i>)
4		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	>99	50 (<i>R</i>)
5		13m (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	89 (<i>R</i>)
6		13c (<i>R</i>)	Cy	>99	66 (<i>R</i>)
7		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	86 (<i>S</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 40: Hydrierergebnisse von (*E*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**59c**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13n (<i>S</i>)	Ph	26	10 (<i>R</i>)
2		13o (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	>99	65 (<i>S</i>)
3		13e (<i>R</i>)	Cy	>99	42 (<i>R</i>)
4		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	56 (<i>S</i>)
5		13q (<i>R</i>)	Ph	67	23 (<i>R</i>)
6		13r (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	96	42 (<i>R</i>)
7		13g (<i>S</i>)	Cy	>99	18 (<i>S</i>)
8		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	12 (<i>R</i>)
9		13s (<i>S</i>)	Ph	28	42 (<i>S</i>)
10		13t (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	48	74 (<i>S</i>)
11		13i (<i>R</i>)	Cy	57	41 (<i>R</i>)
12		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	63	64 (<i>S</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 41: Hydrierergebnisse von (*E*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester(**59c**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13u (<i>S</i>)	Ph	96	54 (<i>S</i>)
2		13v (<i>R</i>)	Ph	>99	43 (<i>R</i>)
3		32 (<i>R</i>)	Ph	>99	57 (<i>S</i>)

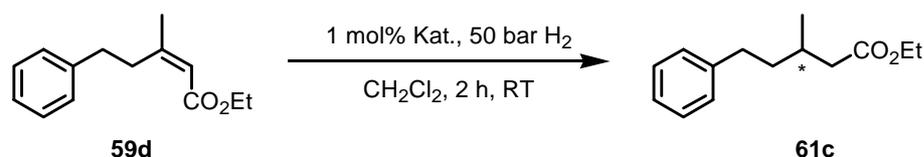
a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Für den um zwei Methylenheiten verlängerten α,β -ungesättigten Ester **59c** liegen nur Vergleichswerte für die Iridium-katalysierte enantioselektive Hydrierung unter Verwendung von Phosphinoxazolin-, Phosphinitoxazolin- und Diaminophosphinoxazolinliganden vor.^[123] Diaminophosphinoxazoline **62a** und **62c–d** von Robert Hilgraf und Marc Schönleber ergaben mit 88% ähnlich hohe Enantiomerenüberschüsse wie Katalysator **13m** in *Tabelle 36*.^[123]

4.4.4 (*Z*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**59d**)

Bei der Hydrierung von (*Z*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**59d**) konnte ebenfalls nicht immer voller Umsatz erreicht werden. Die Enantiomerenüberschüsse verbesserten sich beim Übergang von Phenyl- zu *ortho*-Tolylsubstituenten und unter Einsatz von *tert.*-Butyl- anstelle von Cyclohexylgruppen am Phosphoratom des Liganden. Auch bei diesem Substrat **59d** war **13d** mit 93% *ee* der beste Katalysator (*Tabelle 42*, Nr. 7).

**Tabelle 42:** Hydrierergebnisse von (Z)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**59d**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13k (<i>R</i>)	Ph	4	6 (<i>R</i>)
2		13l (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	69	66 (<i>S</i>)
3		13a (<i>R</i>)	Cy	62	59 (<i>S</i>)
4		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	>99	62 (<i>S</i>)
5		13m (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	80 (<i>S</i>)
6		13c (<i>R</i>)	Cy	>99	62 (<i>S</i>)
7		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	93 (<i>R</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 43: Hydrierergebnisse von (Z)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**59d**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13n (<i>S</i>)	Ph	24	48 (<i>S</i>)
2		13o (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	>99	88 (<i>R</i>)
3		13e (<i>R</i>)	Cy	73	63 (<i>S</i>)
4		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	71 (<i>R</i>)
5		13q (<i>R</i>)	Ph	49	55 (<i>S</i>)
6		13r (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	67 (<i>S</i>)
7		13g (<i>S</i>)	Cy	>99	43 (<i>R</i>)
8		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	22 (<i>R</i>)
9		13s (<i>S</i>)	Ph	24	40 (<i>R</i>)
10		13t (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	55	88 (<i>R</i>)
11		13i (<i>R</i>)	Cy	62	33 (<i>S</i>)
12		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	54	62 (<i>S</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 44: Hydrierergebnisse von (*Z*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**59d**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	<i>ee</i> [%] ^{c)}
1		13u (<i>S</i>)	Ph	>99	83 (<i>R</i>)
2		13v (<i>R</i>)	Ph	>99	75 (<i>S</i>)
3		32 (<i>R</i>)	Ph	>99	84 (<i>R</i>)

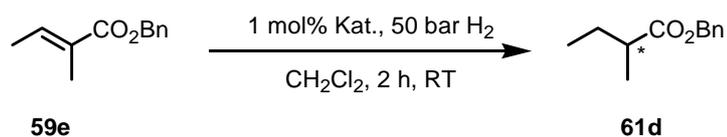
a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Die Produkte **61c** bei der Hydrierung von (*E*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**59c**) und (*Z*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**59d**) hatten die entgegengesetzte absolute Konfiguration (Tabellen 39–44). Mit dem Liganden **62b** (90% *ee*)^[125] konnte ein vergleichbares Ergebnis erhalten werden wie mit Katalysator **13d** (Tabelle 42, Nr 7).

4.4.5 (*E*)-2-Methyl-2-butensäurebenzylester (**59e**)

Katalysator **13m** (Tabelle 45, Nr. 5) ergab mit 74% *ee* bei einem Umsatz von 94% das beste Ergebnis. Die anderen Enantiomerenüberschüsse lagen alle unter 65%.

**Tabelle 45:** Hydrierergebnisse von (*E*)-2-Methyl-2-butensäurebenzylester (**59e**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{b)}
1		13k (<i>R</i>)	Ph	<1	n.d.
2		13l (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	47	22 (<i>S</i>)
3		13a (<i>R</i>)	Cy	>99	19 (<i>S</i>)
4		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	>99	33 (<i>S</i>)
5		13m (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	94	74 (<i>R</i>)
6		13c (<i>R</i>)	Cy	96	64 (<i>R</i>)
7		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	56	10 (<i>R</i>)

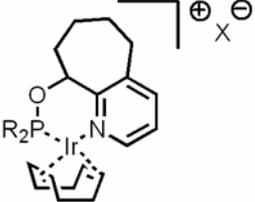
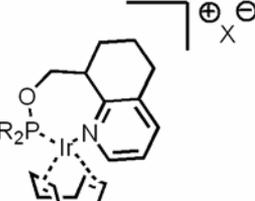
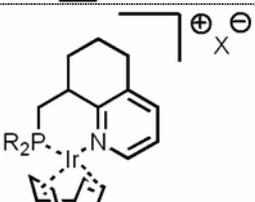
a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler und chiraler GC.

Tabelle 46: Hydrierergebnisse von (*E*)-2-Methyl-2-butensäurebenzylester (**59e**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{b)}
1		13n (<i>S</i>)	Ph	3	20 (<i>S</i>)
2		13o (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	>99	26 (<i>R</i>)
3		13e (<i>R</i>)	Cy	>99	29 (<i>S</i>)
4		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	31 (<i>R</i>)
5		13q (<i>R</i>)	Ph	48	12 (<i>R</i>)
6		13r (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	79	16 (<i>R</i>)
7		13g (<i>S</i>)	Cy	>99	35 (<i>S</i>)
8		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	38 (<i>S</i>)
9		13s (<i>S</i>)	Ph	23	7 (<i>R</i>)
10		13t (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	23	56 (<i>S</i>)
11		13i (<i>R</i>)	Cy	48	12 (<i>R</i>)
12		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	25	41 (<i>R</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler und chiraler GC.

Tabelle 47: Hydrierergebnisse von (*E*)-2-Methyl-2-butensäurebenzylester (**59e**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{b)}
1		13u (<i>S</i>)	Ph	93	21 (<i>R</i>)
2		13v (<i>R</i>)	Ph	>99	36 (<i>S</i>)
3		32 (<i>R</i>)	Ph	>99	27 (<i>R</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler und chiraler GC.

(*E*)-2-Methyl-2-butensäurebenzylester (**59e**) wurde von **13m** (Tabelle 45, Nr. 5) mit einem Enantiomerenüberschuss von 74% hydriert. Mit 72% ee bei vollständigem Umsatz erhielt man mit **62d** vergleichbare Werte.^[125]

4.4.6 (*E*)-3,4,4-Trimethyl-2-pentensäureethylester (**59f**)

Noch schwieriger als (*E*)-2-Methyl-2-butensäurebenzylester (**59e**) zu hydrieren war (*E*)-3,4,4-Trimethyl-2-pentensäureethylester (**59f**). Vollständige Umsätze wurden nur in einigen Fällen erreicht, bei denen allerdings der Enantiomerenüberschuss bei maximal 30% lag. Katalysator **13d** (Tabelle 48, Nr. 7) ergab mit 95% ee zwar die höchste Selektivität, der Umsatz betrug aber nur 39%.

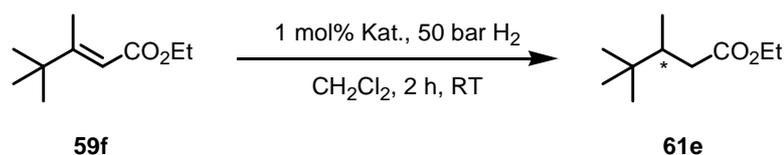


Tabelle 48: Hydrierergebnisse von (*E*)-3,4,4-Trimethyl-2-pentensäureethylester (**59f**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{b)}
1		13k (<i>R</i>)	Ph	2	10 (+)
2		13l (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	26	16(+)
3		13a (<i>R</i>)	Cy	>99	11 (–)
4		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	>99	rac.
5		13m (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	10	rac.
6		13c (<i>R</i>)	Cy	48	73 (+)
7		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	39	95 (–)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler und chiraler GC.

Tabelle 49: Hydrierergebnisse von (*E*)-3,4,4-Trimethyl-2-pentensäureethylester (**59f**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{b)}
1		13n (<i>S</i>)	Ph	8	9 (–)
2		13o (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	97	rac.
3		13e (<i>R</i>)	Cy	>99	30 (–)
4		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	26 (+)
5		13q (<i>R</i>)	Ph	24	7 (–)
6		13r (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	66	8 (+)
7		13g (<i>S</i>)	Cy	>99	26 (+)
8		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	28 (+)
9		13s (<i>S</i>)	Ph	2	12 (–)
10		13t (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	2	34 (–)
11		13i (<i>R</i>)	Cy	18	9 (+)
12		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	6	34 (–)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler und chiraler GC.

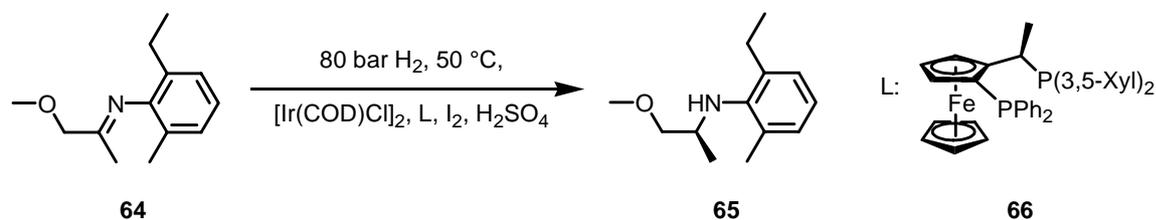
Tabelle 50: Hydrierergebnisse von (*E*)-3,4,4-Trimethyl-2-pentensäureethylester (**59f**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{b)}
1		13u (<i>S</i>)	Ph	92	16 (+)
2		13v (<i>R</i>)	Ph	>99	5 (+)
3		32 (<i>R</i>)	Ph	>99	15 (+)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler und chiraler GC.

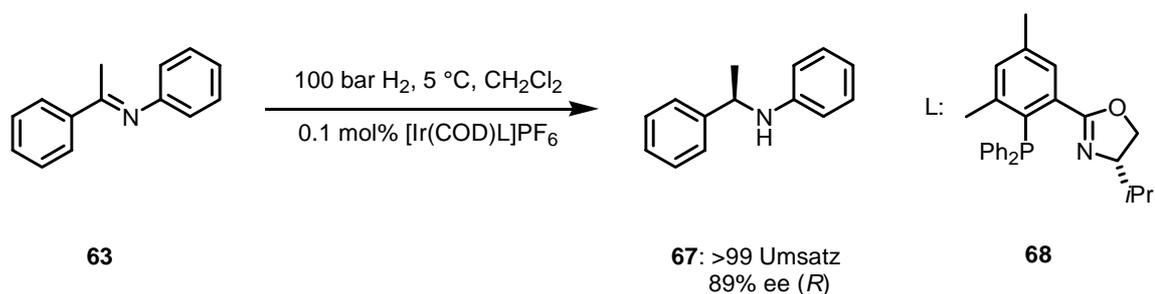
4.5 Enantioselektive Hydrierung von *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin (**63**)

Das Herbizid Dual Magnum[®] mit dem aktiven chiralen Wirkstoff (*S*)-Metolachlor (*N*-(1'-Methyl-2'-methoxyethyl)-*N*-chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin) (**64**), welches im Maisanbau Verwendung findet, wird heute von der Syngenta AG in Mengen von über 10'000 Tonnen pro Jahr in einer optischen Reinheit von etwa 80% produziert.^[126] Der Schlüsselschritt in der Synthese ist die selektive Hydrierung eines Imins **64** zum sekundären Amin **65**.^[127-130] Dabei kommt ein Iridium-Diphosphin-Komplex **66** zum Einsatz, welcher TON von 2'000'000 und TOF von bis zu 600'000 h⁻¹ erreicht (*Schema 32*).

**Schema 32:** Schlüsselschritt der Industriesynthese von (*S*)-Metolachlor (**64**).

Neben der Entwicklung der sehr erfolgreichen P,P-Iridium-Katalysatoren für die Hydrierung von cyclischen und acyclischen Iminen^[127-129,131-133] befassten sich andere Arbeitsgruppen mit der Verwendung von P,N-Liganden.^[30,134-136] Patrick Schnider bearbeitete im Verlauf seiner

Doktorarbeit intensiv das Problem der enantioselektiven Iridium-katalysierten Hydrierung von prochiralen Iminen **63** (Schema 33).^[137]

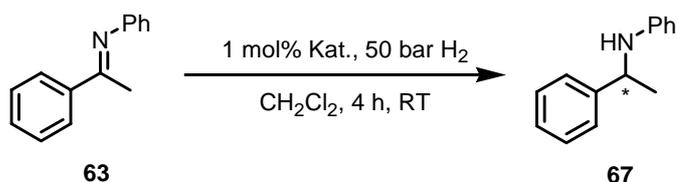


Schema 33: Hydrierung von *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin (**63**).

Buchwald bediente sich chiraler Titanocene, um zum einen Imine und zum anderen prochirale Enamine zu hydrieren.^[138,139] Eine Alternative zur Hydrierung stellt die von Lipshutz untersuchte Kupfer-katalysierte Hydrosilylierung prochiraler Imine dar.^[140]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin (**63**) als Testsubstrat mit den neuen bicyclischen Pyridin-Phosphinit-Komplexen **13** und **32** hydriert.

Nach einer Reaktionszeit von vier Stunden für die Hydrierung von *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin (**63**) wurde in den meisten Fällen quantitativ das Produkt **67** erhalten. Ausnahmen bilden hierbei die sterisch anspruchsvollen Katalysatoren **13c,d** und **13i** (Tabellen 51 und 52). Die erreichten Enantioselektivitäten bewegten sich zwischen Null und 82% ee (Tabelle 51, **13m**, Nr. 5). *ortho*-Tolylsubstituenten am Phosphoratom zeigten die beste asymmetrische Induktion.


Tabelle 51: Hydrierergebnisse von *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin (**63**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13k (<i>R</i>)	Ph	>99	rac.
2		13l (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	20 (<i>R</i>)
3		13a (<i>R</i>)	Cy	>99	46 (<i>R</i>)
4		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	>99	33 (<i>R</i>)
5		13m (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	82 (<i>S</i>)
6		13c (<i>R</i>)	Cy	7	rac.
7		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	26	rac.

 a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 52: Hydrierergebnisse von *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin (**63**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13n (<i>S</i>)	Ph	>99	16 (<i>R</i>)
2		13o (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	>99	47 (<i>R</i>)
3		13e (<i>R</i>)	Cy	>99	44 (<i>R</i>)
4		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	27 (<i>S</i>)
5		13p (<i>S</i>)	Furyl	>99	8 (<i>R</i>)
6		13q (<i>R</i>)	Ph	>99	rac.
7		13r (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	>99	8 (<i>S</i>)
8		13g (<i>S</i>)	Cy	>99	17 (<i>S</i>)
9		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	83	28 (<i>S</i>)
10		13s (<i>S</i>)	Ph	>99	32 (<i>S</i>)
11		13t (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	>99	67 (<i>R</i>)
12		13i (<i>R</i>)	Cy	4	n.d.
13		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	17 (<i>S</i>)

 a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 53: Hydrierergebnisse von *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin (**63**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13u (<i>S</i>)	Ph	>99	19 (<i>R</i>)
2		13v (<i>R</i>)	Ph	>99	11 (<i>S</i>)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Die Phosphin-Iridium-Komplexe **32** und **31** zeigten ebenfalls gute katalytische Aktivität, doch die Enantiomerenüberschüsse fielen mit höchstens 18% deutlich geringer aus (*Tabelle 54*).

Tabelle 54: Hydrierergebnisse von *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin (**63**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		32 (<i>S</i>)	Ph	>99	18 (<i>S</i>)
2		31a (<i>S</i>)	Ph	>99	rac.
3		31b (<i>S</i>)	Ph	>99	12 (<i>S</i>)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Katalysator **13m** war deutlich selektiver als jene von William Drury **52**.^[104] Die erzielte asymmetrische Induktion liegt mit 82% ee (*Tabelle 51*, Nr. 5) nur wenig unter dem besten Wert, der mit einem PHOX-Iridium-Komplex **68** erzielt wurde (98% ee, *Schema 33*).^[134]

4.6 *Enantioselektive Hydrierung von Flavenderivaten*

Aufbauend auf Teilen der Doktorarbeit von Frederik Menges^[105] befasste sich Carine Valla mit der Synthese von Flavenen **69** und deren enantioselektiver Hydrierung zu den entsprechenden Flavanen **70**.^[141] Ziel war es dabei, den Anwendungsbereich für die in der Gruppe entwickelten Iridium-Katalysatoren, welche bereits ausgezeichnete Enantioselektivitäten für Standardsubstrate lieferten,^[123] auf pharmakologisch interessante Moleküle auszuweiten.

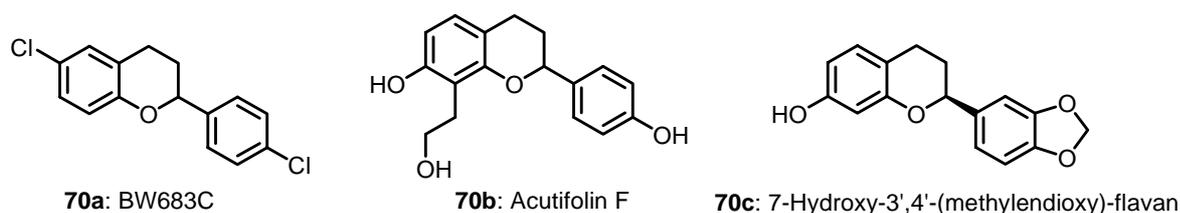
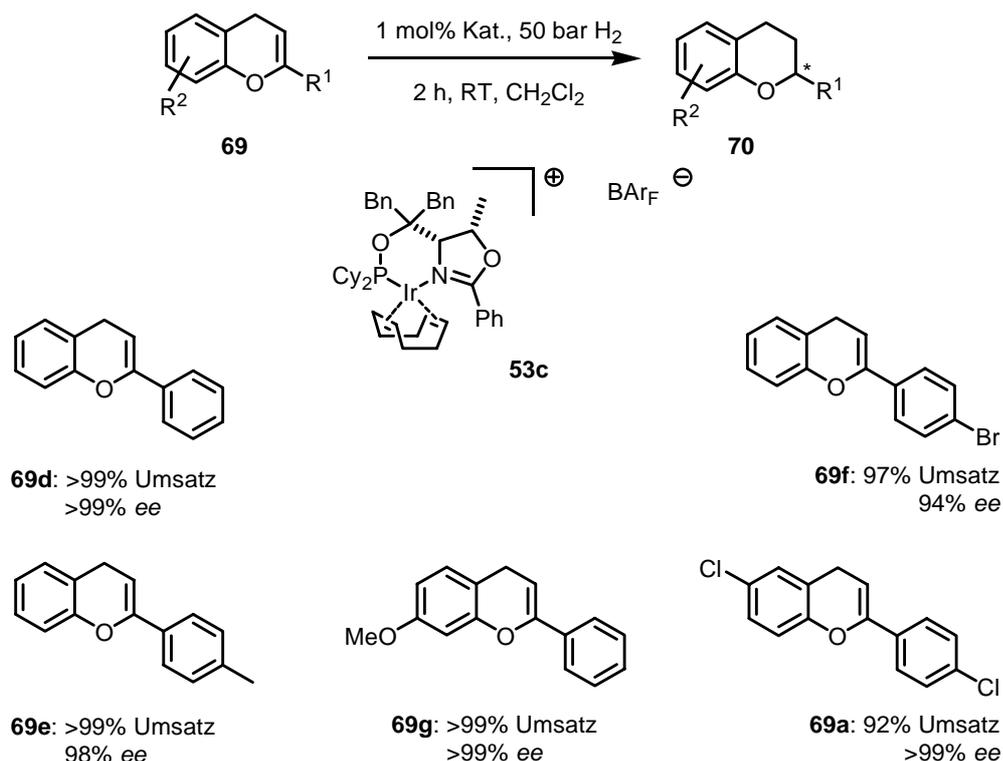


Abbildung 15: Beispiele für auf dem Chromangerüst basierende Naturstoffe und potentielle Pharmaka **70a–c**.

Die Flavaneinheit, die zur übergeordneten Gruppe der Chromane gehört,^[142,143] taucht in einer Vielzahl von Naturstoffen auf.^[144-147] Flavanderivate **70a–c** zeigen zum Teil potentielle Anwendungen als Arzneimittel (*Abbildung 15*).^[146,148-154] Aus der Rinde von *Brosimum acutifolium* (*Moraceae*) wurde Acutifolin F (**70b**) isoliert, welches in der brasilianischen Naturheilkunde unter anderem als Antirheumatikum verwendet wird.^[145] Das Fruchtrindenextrakt von *Terminalia bellerica* enthält Anteile von 7-Hydroxy-3',4'-(methylenedioxy)-flavan (**70c**), welches *in vitro* Aktivität gegen HIV-1, Malaria und Pilze aufweist.^[146] Als letztes Beispiel sei hier BW683C **70a** erwähnt, welches ebenfalls durch enantioselektive Reduktion des entsprechenden Enolethers **69a** hergestellt wurde. BW683C **70a** ist ein potentieller *in vitro*-Inhibitor für die Replikation von Rhinoviren.^[148,152]

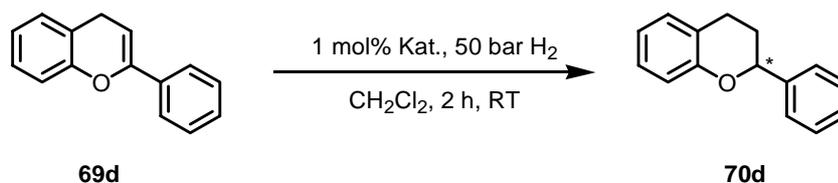


Schema 34: Hydrierergebnisse mit ThrePHOX-Liganden **53c** in der selektiven Reduktion von Flavenen **69**.

Wie aus *Schema 34* zu entnehmen ist, zeigte der auf Threonin basierende Dicyclohexylphosphinitligand **53c** in der Iridium-katalysierten Hydrierung von Flavenen **69** ausgezeichnete Selektivitäten. In fast allen Fällen konnte das Produkt **70** nahezu in enantiomerenreiner Form erhalten werden.

4.6.1 Hydrierung von 2-Phenyl-4*H*-chromen (Flaven) (**69d**)

Aus *Tabelle 55* kann ersehen werden, dass die alkylsubstituierten Phosphinite höhere Aktivität in der Hydrierung von Flavenderivat **69d** besitzen als arylsubstituierte Phosphinite (Nr. 5–9). Daher wurden in den folgenden Katalysen nur noch Alkylphosphinit-Iridium-Komplexe **13a–j** eingesetzt. Bei der Verwendung von *tert.*-Butyl- anstelle von Cyclohexylphosphiniten konnten bessere Enantiomerenüberschüsse im Produkt **70d** erhalten werden. Eine Steigerung der Selektivität konnte durch die Einführung von Substituenten am C2 des Pyridinringes im Ligandenrückgrat erreicht werden. Gleichzeitig musste dabei aber ein Aktivitätsverlust der Katalysatoren **13c,d,g,h,i** und **13j** in Kauf genommen werden.

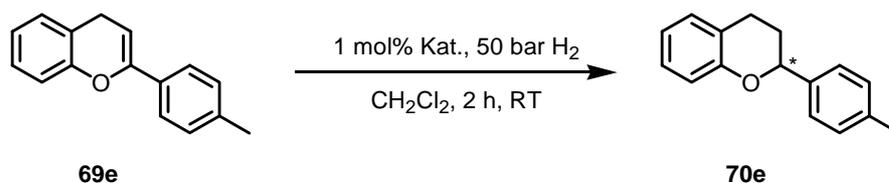
**Tabelle 55:** Hydrierergebnisse von 2-Phenyl-4*H*-chromen (Flaven) (**69d**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13a (<i>R</i>)	Cy	>99	28 (<i>R</i>)
2		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	91	21 (<i>R</i>)
3		13c (<i>R</i>)	Cy	36	91 (<i>R</i>)
4		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	67	98 (<i>S</i>)
5		13n (<i>S</i>)	Ph	22	30 (<i>S</i>)
6		13o (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	64	64 (<i>S</i>)
7		13e (<i>R</i>)	Cy	>99	32 (<i>R</i>)
8		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	46 (<i>S</i>)
9		13p (<i>S</i>)	Furyl	16	12 (<i>S</i>)
10		13g (<i>S</i>)	Cy	56	77 (<i>S</i>)
11		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	87	87 (<i>S</i>)
12		13i (<i>R</i>)	Cy	6	20 (<i>R</i>)
13		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	20	82 (<i>S</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
 c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

4.6.2 Hydrierung von 2-*p*-Tolyl-4*H*-chromen (**69e**)

Die Reduktion von elektronenreicheren Flavenderivaten **69e** zeigte denselben Trend in der Hydrierung wie das Flaven (**69d**) (Tabelle 55). Katalysator **13d** (Nr. 4) lieferte mit 97% Enantiomerenüberschuss und 85% Umsatz das beste Resultat für diese Katalysatorklasse.

**Tabelle 56:** Hydrierergebnisse von 2-*p*-Tolyl-4*H*-chromen (**69e**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13a (<i>R</i>)	Cy	>99	rac.
2		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	77	27 (<i>R</i>)
3		13c (<i>R</i>)	Cy	46	89 (<i>R</i>)
4		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	85	97 (<i>S</i>)
5		13e (<i>R</i>)	Cy	>99	rac.
6		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	98	rac.
7		13g (<i>S</i>)	Cy	86	81 (<i>S</i>)
8		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	90 (<i>S</i>)
9		13i (<i>R</i>)	Cy	3	25 (<i>R</i>)
10		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	28	89 (<i>S</i>)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
 c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

4.6.3 Hydrierung von 2-(4'-Bromphenyl)-4*H*-chromen (**69f**)

Beim elektronenärmeren 2-(4-Bomphenyl)-4*H*-chromen (**69f**) konnte kein klarer Trend erkannt werden. Die Umsätze fielen mit maximal 74% auch für die aktiveren

Alkylphosphinitliganden lediglich moderat aus. Die Enantiomerenüberschüsse bewegten sich in einem Bereich von 13–93%.

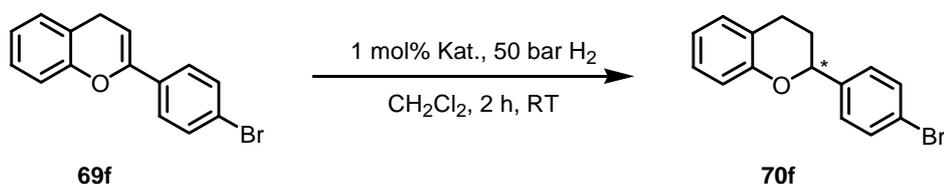


Tabelle 57: Hydrierergebnisse von 2-(4'-Bromphenyl)-4H-chromen (**69f**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13a (<i>R</i>)	Cy	50	27 (<i>R</i>)
2		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	21	13 (<i>R</i>)
3		13c (<i>R</i>)	Cy	55	82 (<i>R</i>)
4		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	59	93 (<i>S</i>)
5		13e (<i>R</i>)	Cy	61	55 (<i>R</i>)
6		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	20	41 (<i>S</i>)
7		13g (<i>S</i>)	Cy	41	78 (<i>S</i>)
8		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	74	78 (<i>S</i>)
9		13i (<i>R</i>)	Cy	5	15 (<i>R</i>)
10		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	41	84 (<i>S</i>)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

4.6.4 Hydrierung von 6-Chlor-2-(4'-chlorphenyl)-4H-chromen (69a)

Die Resultate der Hydrierung des dichlorsubstituierten Flavenderivates **69a** sind vergleichbar mit jenen aus *Tabelle 57*. Die Umsätze waren gering und nahmen mit zunehmendem sterischen Anspruch des Liganden sogar noch ab. Die Enantiomerenüberschüsse zeigten eine grosse Schwankungsbreite (rac. bis 83%).

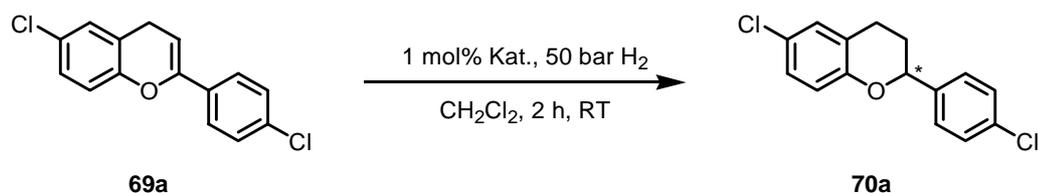


Tabelle 58: Hydrierergebnisse von 6-Chlor-2-(4'-chlorphenyl)-4H-chromen (**69a**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13a (<i>R</i>)	Cy	74	rac.
2		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	57	10 (<i>R</i>)
3		13c (<i>R</i>)	Cy	43	68 (<i>R</i>)
4		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	52	83 (<i>S</i>)
5		13e (<i>R</i>)	Cy	97	33 (<i>R</i>)
6		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	49	28 (<i>S</i>)
7		13g (<i>S</i>)	Cy	41	53 (<i>S</i>)
8		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	82	72 (<i>S</i>)
9		13i (<i>R</i>)	Cy	13	20 (<i>R</i>)
10		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	25	51 (<i>S</i>)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

4.6.5 Hydrierung von 7-Methoxy-2-phenyl-4*H*-chromen (69g)

Mit einem Umsatz von 57% und einem Enantiomerenüberschuss von 87% zeigte wiederum Katalysator **13d** (Nr. 4) das beste Resultat. Ansonsten fielen die Resultate bei der Hydrierung von 7-Methoxy-2-phenyl-4*H*-chromen (**69g**) uneinheitlich aus, und es konnte kein klarer Trend aus *Tabelle 59* herausgelesen werden.

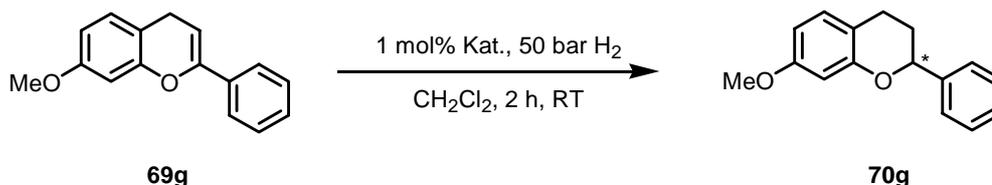


Tabelle 59: Hydrierergebnisse von 7-Methoxy-2-phenyl-4*H*-chromen (**69g**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13a (<i>R</i>)	Cy	55	31 (<i>R</i>)
2		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	39	14 (<i>R</i>)
3		13c (<i>R</i>)	Cy	38	81 (<i>R</i>)
4		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	57	87 (<i>S</i>)
5		13e (<i>R</i>)	Cy	>99	49 (<i>R</i>)
6		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	58	39 (<i>S</i>)
7		13g (<i>S</i>)	Cy	49	74 (<i>S</i>)
8		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	37	83 (<i>S</i>)
9		13i (<i>R</i>)	Cy	7	12 (<i>R</i>)
10		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	7	37 (<i>S</i>)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

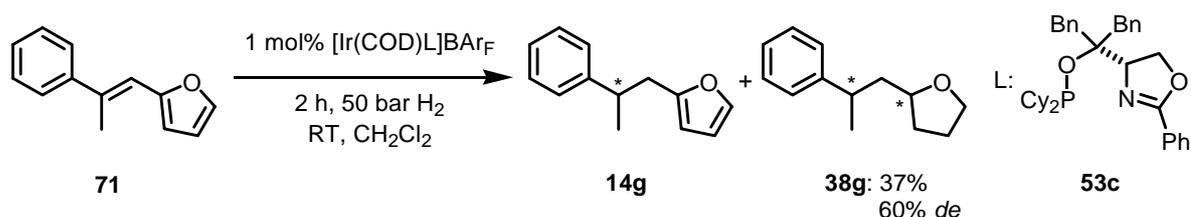
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

4.6.6 Diskussion

Abschliessend bleibt festzustellen, dass die neue Katalysatorklasse **13** Flavenderivate **69** mit guten Enantioselektivitäten zu hydrieren vermochte. Die Substrate mit Elektronendonoren an der zu reduzierenden Doppelbindung des Enoetherfragmentes lieferten bessere Resultate als solche mit Elektronenakzeptor-Gruppen. Die von den ThrePHOX-Komplexen **53c** erzielten Umsätze und Enantioselektivitäten konnten jedoch in keinem Fall verbessert werden (*Schema 34*).

4.7 Enantioselective Hydrierung von Furan- und Benzofuranderivaten

Bettina Wüstenberg stellte im Verlauf ihrer Doktorarbeit fest, dass gewisse Iridium-PHOX-Komplexe nicht nur die exocyclische Doppelbindung von Furylalkenen **71**, sondern auch den Furanring hydrieren können (*Schema 35*).^[76]



Schema 35: Hydrierung von Furylalkenen **71**.

Diese Beobachtungen eröffneten ein neues Anwendungsgebiet für Iridium-Komplexe. So sollte es möglich sein, den Zugang zu chiralen Tetrahydrofuran- **38** und Dihydrobenzofuranderivaten **37** durch asymmetrische Katalyse zu erweitern. Diese beiden Strukturelemente finden sich häufig in Naturstoffen und potentiell pharmakologisch wirksamen Substanzen (*Abbildung 16*). Lonomycin (**72**) wurde aus *Streptomyces ribosidificus* isoliert und zeigt Wirkung als ionophores Antibiotikum gegen gram-positive Bakterien einschliesslich Mycobakterien und gewisse Pilze.^[155,156] Amphidinolid T1 (**73**) ist ein zytotoxischer Makrocyclus, welcher aus den marinen Dinoflagellaten *Amphidinium* sp. (Y-56) isoliert wurde. Diese sind Symbionten des Okinawa Acoelmeeresflachwurms *Amphiscilops* spp.1.^[157-160] Rotenon (**74**) wurde aus tropischen und subtropischen Pflanzen der Familie *Leguminosae* wie zum Beispiel *Lonchocarpus* oder *Derris* isoliert. Dieser Naturstoff kann als Insektizid und Fischgift eingesetzt werden.^[161] 2-Aminoalkylcoumarane **75** wurden von Smith Kline patentiert, da sie als Antidepressiva eingesetzt werden können.^[162] J. R. Geigy AG

sicherte sich die Rechte an den heterocyclischen Carbonsäuren **76**, da diese *in vivo* nachweisbare diuretische und saluretische Wirkung zeigen. Sie können damit zur Behandlung von Ödemen und Hypertonien eingesetzt werden.^[163,164]

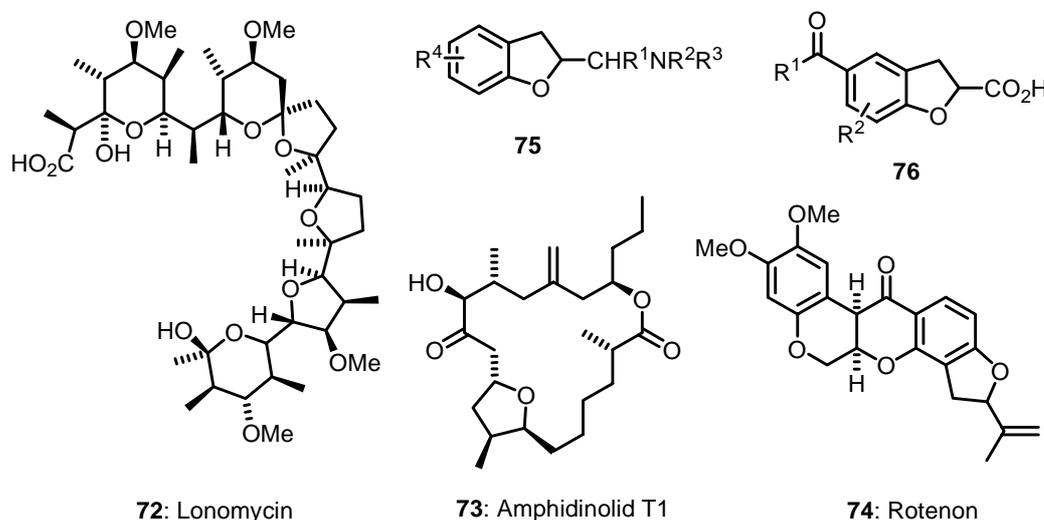


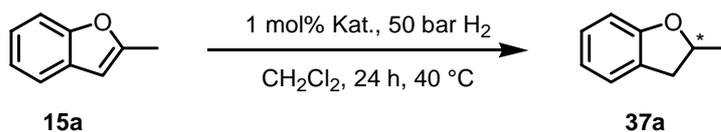
Abbildung 16: Tetrahydrofurane und Dihydrobenzofurane in Natur- und Wirkstoffen **72–76**.

Bisher sind nur wenige homogene asymmetrische Hydrierungen von Furanen bekannt. Diese beschränken sich auf Rhodium-katalysierte Reduktionen von Furfurylalkohol und Furan-2-carbonsäure. Dabei wurden nur geringe Umsätze und Enantiomerenüberschüsse von bis zu maximal 24% beobachtet.^[165]

Um die Aktivität der Iridiumkomplexe **13** und **32** mit den neuen von Pyridin abgeleiteten bicyclischen Liganden **12** zu testen, wurden zunächst 2-Methylbenzofuran (**15a**) und 3-Methylbenzofuran (**15b**) synthetisiert. Es zeigte sich, dass die Reaktionsbedingungen gegenüber den Standardbedingungen geändert werden mussten. Mit 50 bar Wasserstoffdruck und einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei 40 °C konnte der Umsatz auf annehmbare Werte gesteigert werden, ohne dass eine Verschlechterung der Selektivität beobachtet wurde. Allerdings erreichte die Aktivität der Arylphosphinit-Iridium-Komplexe **13k–v** nie jene der elektronenreicheren Alkylanaloga **13a–j**. Daher wurden in den folgenden Hydrierungen nur die *tert.*-Butyl- und Cyclohexylderivate eingesetzt. Furan und Benzofuran mit Carbonsäureestersubstituenten **14a–c** und **15c,d** wurden als weitere Substrate gewählt. Die funktionelle Gruppe kann hier als Ausgangspunkt für weiterführende Synthesen dienen.

4.7.1 2-Methylbenzofuran (**15a**)

Die ersten Hydrierungen wurden unter den Standardbedingungen (2 h, 50 bar H₂, RT) durchgeführt. Es zeigte sich jedoch, dass die Aktivität der neuen Katalysatoren **13** und **32** für diese Substratklasse ziemlich gering war. Detektierbare Umsätze konnten nur mit Alkylphosphiniten als Liganden **12d–m** erreicht werden. Diese lagen jedoch lediglich im Bereich von 2–40%. Verlängerte man die Reaktionszeit auf 24 Stunden bei RT, so stiegen die Umsätze auf Werte von 4–59%. Wurde neben der Reaktionsdauer zusätzlich noch die Temperatur auf 40 °C erhöht, stiegen die Umsätze weiter auf 11–93%. Die gemessenen Enantiomerenüberschüsse blieben unter allen Reaktionsbedingungen nahezu gleich. Die Reduktion von 2-Methylbenzofuran (**15a**) zu 2-Methyl-2,3-dihydrobenzofuran (**37a**) wurde daher bei 50 bar Wasserstoffdruck, einer Temperatur von 40 °C und einer Reaktionszeit von 24 Stunden durchgeführt. Die Resultate sind der *Tabelle 60* zu entnehmen. Auffallend ist, dass die Cyclohexylderivate durchgehend niedrigere Umsätze und geringere Enantiomerenüberschüsse als die *tert.*-Butylphosphinite ergaben. Das beste Resultat bezüglich Umsatz (93%) und Enantiomerenüberschuss (98%) wurde von Katalysator **13d** (*Tabelle 60*, Nr. 5) erreicht. Die Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 2 mol% (*Tabelle 60*, Nr. 4 und 12) führte ebenfalls nicht zu vollständigen Umsätzen. Katalysator **32** (*Tabelle 60*, Nr. 13) als Vertreter der Arylphosphan-Iridium-Komplexe war mit 17% Umsatz unter Standardbedingungen vergleichsweise aktiv. Der Enantiomerenüberschuss von 17% fiel aber gering aus.


Tabelle 60: Hydrierergebnisse von 2-Methylbenzofuran (**15a**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13a (<i>R</i>)	Cy	15	rac.
2		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	46	13 (–)
3		13c (<i>R</i>)	Cy	54	90 (–)
4		13c (<i>R</i>)	Cy	73 ^{d)}	91 (–)
5		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	93	98 (+)
6		13e (<i>R</i>)	Cy	22	rac.
7		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	70	12 (–)
8		13g (<i>S</i>)	Cy	23	8 (–)
9		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	66	6 (–)
10		13i (<i>R</i>)	Cy	<1	n.d.
11		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	11	93 (+)
12		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	26 ^{d)}	99 (+)
13		32 (<i>S</i>)	Ph	17 ^{e)}	17 (–)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
 c) Bestimmung mittels chiraler HPLC. d) 2 mol% Katalysatorbeladung. e) 2 h, 50 bar H₂, RT.

Tabelle 61: Hydrierergebnisse von 2-Methylbenzofuran (**15a**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		52a (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	81	37 (+)
2		77 (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	35	65 (-)
3		78 (<i>S</i>)	Cy	12	50 (+)
4		53c (<i>S,S</i>)	Cy	52	24 (-)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

2-Methylbenzofuran konnte mit **52a** (Tabelle 61, Nr. 1) zu 81% zum Produkt **73a** umgesetzt werden. Der Enantiomerenüberschuss lag mit 37% jedoch deutlich unter den 98%, die mit **13d** (Tabelle 60, Nr. 5) erzielt wurden.

4.7.2 3-Methylbenzofuran (**15b**)

Bei der Hydrierung von 3-Methylbenzofuran (**15b**) zu 3-Methyl-2,3-dihydrobenzofuran (**37b**) lassen sich ähnliche Trends erkennen wie in Kapitel 4.7.1. Die Arylphosphinitliganden waren unter Anwendung der Standardbedingungen bis auf drei Ausnahmen inaktiv (**13m**: 13%, 79% ee; **13l**: 13%, 82% ee und **13r**: 4%, 94% ee). Die Umsätze nahmen bei der Verlängerung der Reaktionszeit und der Erhöhung der Temperatur ebenfalls zu. Wiederum waren die *tert.*-Butyllderivate aktiver als die Cyclohexylphosphinite. Mit 92% ee und einem vollständigen Umsatz ist Katalysator **13h** (Tabelle 62, Nr. 8) klar der beste. Hinsichtlich des Enantiomerenüberschusses konnte jedoch kein klarer Trend abgelesen werden, ausser dass die von 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin abgeleiteten Liganden **12h–m** bessere Selektivitäten lieferten

als die 6,7-Dihydro-5*H*-[1]pyrindinderivate **12d–g**. Katalysator **32** (Tabelle 62, Nr. 11) lag mit 23% Umsatz und einem Enantiomerenüberschuss von 75% unter Verwendung der Standardbedingungen im Mittelfeld.

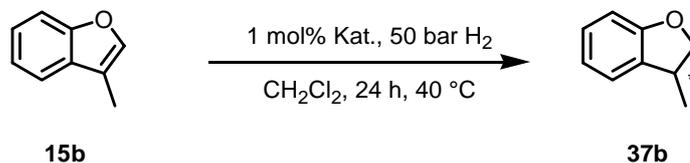


Tabelle 62: Hydrierergebnisse von 3-Methylbenzofuran (**15b**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13a (<i>R</i>)	Cy	17	70 (+)
2		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	69	74 (+)
3		13c (<i>R</i>)	Cy	78	63 (+)
4		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	47 (–)
5		13e (<i>R</i>)	Cy	15	77 (+)
6		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	78	81 (–)
7		13g (<i>S</i>)	Cy	80	91 (–)
8		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99	92 (–)
9		13i (<i>R</i>)	Cy	7	72 (+)
10		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	38	46 (–)
11		32 (<i>S</i>)	Ph	23 ^{d)}	75 (–)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC. d) 2 h, 50 bar H₂, RT.

Tabelle 63: Hydrierergebnisse von 3-Methylbenzofuran (**15b**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		52a (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	75	65 (+)
2		79 (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	20	66 (-)
3		53d (<i>S,S</i>)	Ph	7	91 (+)
4		53c (<i>S,S</i>)	Cy	76	78 (+)

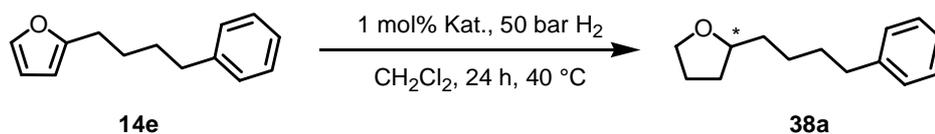
a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Die Katalysatoren **53d** und **53c** ergaben bei der Reduktion von 3-Methylbenzofuran (**15b**) einen Enantiomerenüberschuss von 91% beziehungsweise 78% (Tabelle 63, Nr. 3 und 4). Die erreichten Umsätze von 7% respektive 76% lagen deutlich unter jenem von Katalysator **13h** (Tabelle 62, Nr.8).

4.7.3 Hydrierung von 2-(4'-Phenylbutyl)-furan (**14e**)

2-(4'-Phenylbutyl)-furan (**14e**) konnte bei 50 bar Wasserstoffdruck, 40 °C und einer Reaktionsdauer von 24 Stunden mit Arylphosphinitliganden in geringen Umsätzen zum Produkt **38a** hydriert werden. Bei den Alkylphosphiniten ergaben die *tert.*-Butylderivate durchwegs höhere Umsätze. Auch bei diesem Substrat **14e** führte eine Erhöhung der Katalysatorbeladung nicht zu einem vollständigen Umsatz (Tabelle 64, Nr. 20). Betrachtet man den Umsatz und den erzielten Enantiomerenüberschuss, so sticht Komplex **13d** heraus (Tabelle 64, Nr.7).


Tabelle 64: Hydrierergebnisse von 2-(4'-Phenylbutyl)-furan (**14e**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13k (<i>R</i>)	Ph	<1	n.d.
2		13l (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	3	9 (+)
3		13a (<i>R</i>)	Cy	41	31 (+)
4		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	37	29 (+)
5		13m (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	3	13 (-)
6		13c (<i>R</i>)	Cy	23	28 (-)
7		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	84	78 (+)
8		13n (<i>S</i>)	Ph	3	rac.
9		13m (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	27	15 (-)
10		13e (<i>R</i>)	Cy	58	54 (+)
11		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	92	48 (-)
12		13q (<i>R</i>)	Ph	2	34 (-)
13		13r (<i>R</i>)	<i>o</i> Tol	8	14 (-)
14		13g (<i>S</i>)	Cy	96	20 (-)
15		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	97	26 (+)
16		13s (<i>S</i>)	Ph	<1	n.d.
17		13t (<i>S</i>)	<i>o</i> Tol	<1	n.d.
18		13i (<i>R</i>)	Cy	<1	n.d.
19		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	44	86 (+)
20		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	59 ^{d)}	86 (+)

a) X = BA_TF [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC. d) 2 mol% Katalysatorbeladung.

Tabelle 65: Hydrierergebnisse von 2-(4'-Phenylbutyl)-furan (**14e**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		52a (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	93	63 (+)
2		77 (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	99	8 (-)
3		51g (<i>R</i>)	Cy	68	8 (+)
4		78 (<i>S</i>)	Cy	15	25 (-)
5		53d (<i>S,S</i>)	Ph	10	26 (-)
6		53c (<i>S,S</i>)	Cy	97	9 (-)

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 66: Hydrierergebnisse von 2-(4'-Phenylbutyl)-furan (**14e**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13u (<i>S</i>)	Ph	10	rac.
2		13v (<i>R</i>)	Ph	8	rac.
3		32 (<i>S</i>)	Ph	35 ^{d)}	14 (-)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC. d) 2 h, 50 bar H₂, RT.

Gute Umsätze aber nur mittlere bis schlechte asymmetrische Induktionen wurden bei der Hydrierung von 2-(4'-Phenylbutyl)-furan (**14e**) mit den Katalysatoren **51b**, **53c,d**, **77** und **78** (Tabelle 65) erhalten. Mit 84% Umsatz und einem Enantiomerenüberschuss von 78% war das bicyclische Pyridinderivat **13d** (Tabelle 64, Nr. 7) klar besser.

4.7.4 Hydrierung von 2-(4'-Phenyl-but-1'-enyl)-furan (**14d**)

Die Reduktion der exocyclischen Doppelbindung erfolgte viel schneller als die Furanhydrierung. Im Produktgemisch wurde neben vollständig hydriertem 2-(4'-Phenylbutyl)-tetrahydrofuran (**38a**) nur noch 2-(4'-Phenylbutyl)-furan (**14e**) nachgewiesen, jedoch kein Edukt **14d** mehr. Die Umsätze bei den Reduktionen von 2-(4'-Phenyl-but-1'-enyl)-furan (**14d**) (Tabelle 67) und 2-(4'-Phenylbutyl)-furan (**14e**) (Tabelle 64) waren sehr ähnlich ausser bei Katalysator **13j**, der eine erniedrigte Aktivität zeigte.

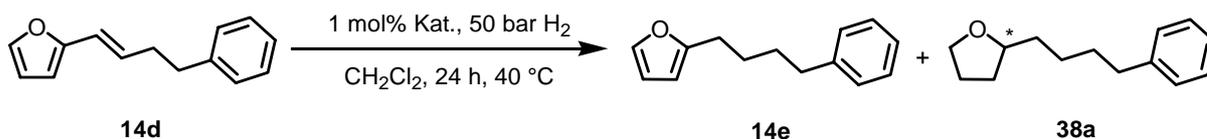


Tabelle 67: Hydrierergebnisse von 2-(4'-Phenylbut-1'-enyl)-furan (**14d**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	88	81 (+)
2		13e (<i>R</i>)	Cy	43	46 (+)
3		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	22	62 (+)
4		52a (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	98	60 (+)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

4.7.5 Hydrierung von 2,5-Bis-(4'-Phenylbutyl)-furan (**14f**)

Die Analyse der Hydrierungen des symmetrisch disubstituierten Furans **14f** erwies sich als schwierig. Mittels GC mit achiralen Säulen konnten die Produkte **38b** und **38c** vom Edukt **14f** getrennt werden, was die Bestimmung des Umsatzes ermöglichte. Ebenfalls konnte das *meso*-Produkt **38b** von den chiralen Isomeren **38c** separiert werden, was eine Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses erlaubte. Nicht möglich war es, die beiden Enantiomere **38c** sowie das *meso*-Isomer **38b** mittels chiraler Säulen unter Verwendung der GC respektive HPLC aufzutrennen. Die *meso*-Verbindung **38b** lag immer zwischen den beiden chiralen Isomeren **38c**, wobei sie zusätzlich noch mit diesen überlagerte. Es gelang nicht, durch Variation der chiralen Phase, des Lösungsmittelgemisches, der Temperatur und des Flusses

die Retentionszeiten so zu beeinflussen, dass eine Basislinienseparation statt fand. Bei der Hydrierung des Substrats **14f** mit Palladiumhydroxid auf Kohle hatte das Hauptdiastereomer in der GC dieselbe Retentionszeit wie das Produkt der enantioselektiven Hydrierung. Zusätzlich gelang es, auf der chiralen semipräparativen HPLC ein Enantiomer der racemischen Verbindung **38c** zu isolieren, und einen Drehwert zu bestimmen (Daicel Chiralcel OD (0.46 cm × 25 cm), *n*-Heptan : *i*-Propanol (99.5 : 0.5), 6 ml min⁻¹, 20 °C, t_R = 27.7 (-)). Um eine eindeutige Zuordnung vornehmen und den Enantiomerenüberschuss bestimmen zu können, wurden chirale Shiftreagenzien für NMR-spektroskopische Messungen verwendet.^[166,167] Mit Praseodym(III)-tris-[3-(heptafluorpropyl-hydroxymethylene-*d*-camphorat)] (Pr(hfc)₃) bildete das Tetrahydrofuranderivat **38b** und **38c** diastereomere Komplexe. Dabei erfuhren die Protonen am C2 des Tetrahydrofuranringes eine Hochfeldverschiebung. In *Abbildung 18* sind die Spektren dargestellt. Die oberste Kurve zeigt das ¹H-NMR-Spektrum ohne Zusatz des Shiftreagens. Die Integrale der Signale bei 3.39 ppm und bei 3.24 ppm stehen im Verhältnis 1.00 : 6.37 was einem Diastereomerenverhältnis von 86 : 14 (**38b** : **38c**) entspricht, welches ebenfalls mittels achiraler GC-Analytik bestimmt wurde (*Tabelle 68*, Nr. 1). Nach der Zugabe von Pr(hfc)₃ verbreiterten sich die Signale und wurden hochfeldverschoben. Bei 0.2 Äquivalenten des Shiftreagens spaltete das grössere, ursprünglich bei 3.24 ppm gelegene Signal, auf (2.78 ppm und 2.76 ppm). Eine weitere Zugabe zu insgesamt 0.33 Äquivalenten führte zur weiteren Aufspaltung. Bei 0.7 Äquivalenten Pr(hfc)₃ wurde die Signalverbreiterung zu gross, als dass eine Aussage über die Integrale gemacht werden konnte. Wurde das NMR-Solvens gegen Deuterobenzol ausgetauscht, so wurde eine annähernd 50 : 50 Verteilung des Signals bei 2.27 ppm und 2.15 ppm beobachtet (*Abbildung 18*, unterstes Spektrum). Da das Signal des chiralen Produktes **38c** keine Aufspaltung zeigte, konnte keine Aussage über den erzielten Enantiomerenüberschuss gemacht werden.

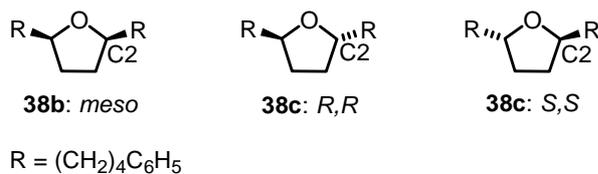


Abbildung 17: Mögliche Isomere von 2,5-Bis-(4'-phenylbutyl)-tetrahydrofuran (**38b** und **38c**).

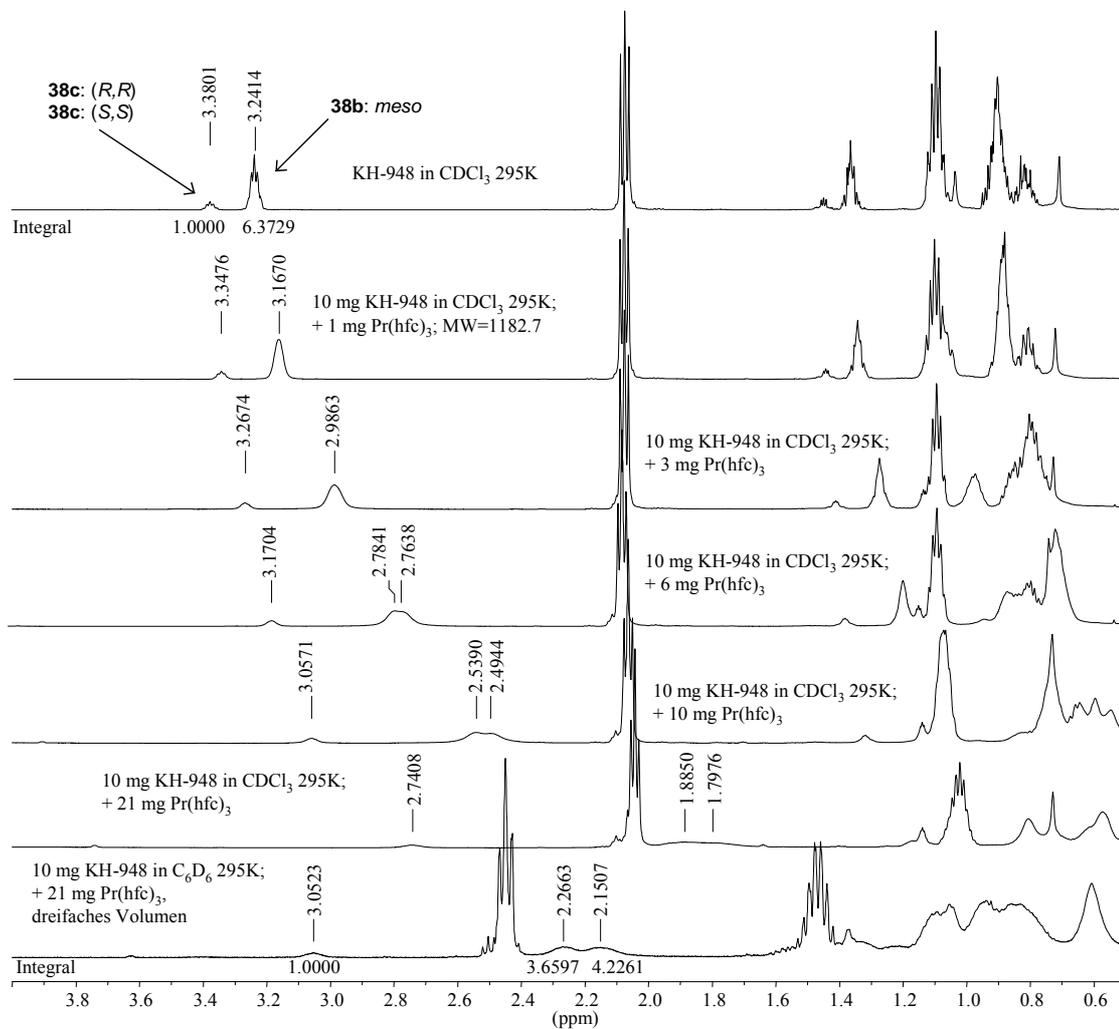
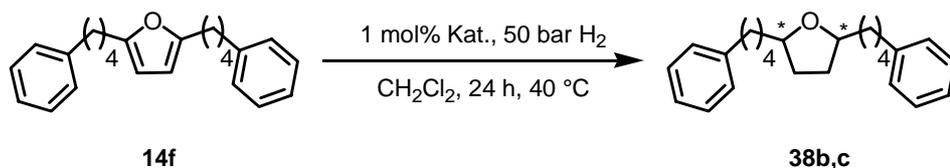


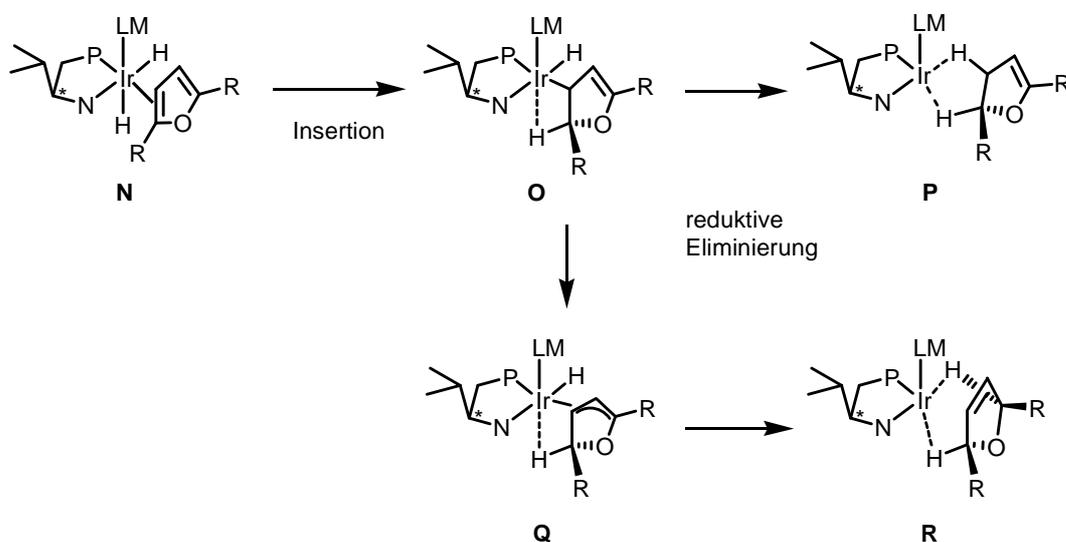
Abbildung 18: NMR-Spektren der Hydriermischung erhalten durch **13e** (Tabelle 68, Nr. 1) mit 0.0 eq., 0.03 eq., 0.1 eq., 0.2 eq., 0.3 eq. und 0.7 eq. Pr(hfc)₃ aufgenommen in CDCl₃; unterstes Spektrum in C₆D₆.


Tabelle 68: Hydrierergebnisse von 2,5-Bis-(4'-Phenylbutyl)-furan (**14f**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	<i>meso</i> : <i>d,l</i> [%] ^{b)}
1		13e (<i>R</i>)	Cy	53	86 : 14
2		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	67	87 : 13
3		13g (<i>S</i>)	Cy	40	75 : 25
4		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	63	88 : 12

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

Da das *meso*-Produkt **38b** als Hauptkomponente gebildet wird, scheint es wahrscheinlich, dass der Katalysator nach der Koordination der ersten aromatischen Doppelbindung des Furans **N**, Insertion **O** und reduktiven Eliminierung **P** die zweite Furandoppelbindung hauptsächlich von derselben Seite koordiniert. Die andere Variante wäre die Ausbildung einer Allylspezies **Q** vor der reduktiven Eliminierung **R**, was ausschliesslich zur *meso*-Verbindung **38b** führen würde (*Schema 36*).


Schema 36: Möglicher Verlauf der Furanhydrierung. Die Ladung und das Anion wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

4.7.6 Hydrierung von Benzofuran-2-carbonsäureethylester (**15c**)

Furane und Benzofurane mit Carbonsäureestersubstituenten **14a,b** und **15c,d** stellten sich als sehr anspruchsvolle Substrate in Bezug auf die Hydrieraktivität heraus. Obwohl ausgezeichnete Enantiomerenüberschüsse von >99% (*Tabelle 69*, **G**, Nr. 5) erzielt werden konnten, blieben die Umsätze auch unter Verwendung von 2 mol% Katalysatorbeladung mit maximal 47% gering.

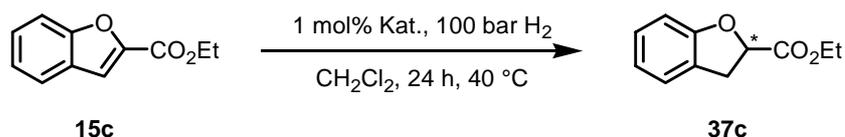


Tabelle 69: Hydrierergebnisse von Benzofuran-2-carbonsäureethylester (**15c**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13a (<i>R</i>)	Cy	0	n.d.
2		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	2	n.d.
3		13c (<i>R</i>)	Cy	10	94 (–)
4		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	26	97 (+)
5		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	47 ^{d)}	>99 (+)
6		13e (<i>R</i>)	Cy	1	n.d.
7		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	5	89 (+)
8		13g (<i>S</i>)	Cy	2	92 (+)
9		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	19	97 (+)
10		13i (<i>R</i>)	Cy	0	n.d.
11		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	3	>99 (+)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC. c) Bestimmung mittels chiraler HPLC. d) 2 mol% Katalysatorbeladung.

Tabelle 70: Hydrierergebnisse von Benzofuran-2-carbonsäureethylester (**15c**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		52a (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	9	98 (–)
2		77 (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	5	63 (–)
3		53c (<i>S,S</i>)	Cy	10	89 (–)

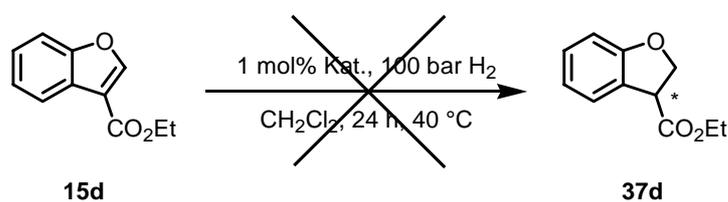
a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Die guten Enantiomerenüberschüsse bei der Hydrierung von Benzofuran-2-carbonsäureethylester (**15c**) mit den Katalysatoren aus *Tabelle 70* gingen mit schlechten Umsätzen einher.

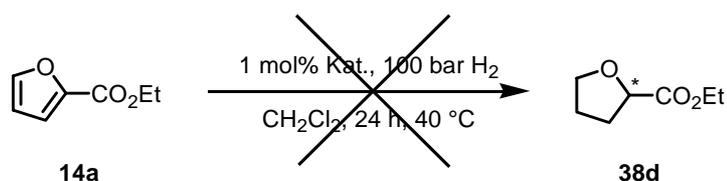
4.7.7 Hydrierung von Benzofuran-3-carbonsäureethylester (**15d**)

Benzofuran-3-carbonsäureethylester (**15d**) konnte mit keinem Katalysator **13** zum entsprechenden 2,3-Dihydrobenzofuran-3-carbonsäureester (**37d**) reduziert werden.

**Schema 37:** Hydrierschema von Benzofuran-3-carbonsäureethylester (**15d**).

4.7.8 Hydrierung von Furan-2-carbonsäureethylester (**14a**)

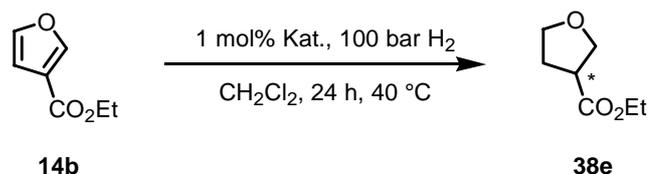
Alle getesteten Katalysatoren **13** konnten Furan-2-carbonsäureethylester (**14a**) nicht zum Tetrahydrofuran-2-carbonsäureethylester (**38d**) umsetzen. Es wurden nicht nur die Reaktionsbedingungen variiert sondern auch das Lösungsmittel. Aber auch beim Wechsel von Dichlormethan auf Essigsäureethylester oder Ethanol konnte keine Hydrieraktivität festgestellt werden.



Schema 38: Hydrierschema von Furan-2-carbonsäureethylester (**14a**).

4.7.9 Hydrierung von Furan-3-carbonsäureethylester (**14b**)

Nur gerade zwei der getesteten Katalysatoren **13f** und **52a** waren aktiv genug, um Furan-3-carbonsäureethylester (**14b**) zum Tetrahydrofuran-3-carbonsäureethylester (**38e**) umzusetzen. Beim Einsatz von 2 mol% **13f** stieg der Umsatz nicht, der Enantiomerenüberschuss erhöhte sich aber von 47% auf 71%. Anders verhielt sich **52a** bei Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 2 mol%. Der Umsatz verandert halbfachte sich und der Enantiomerenüberschuss nahm von 70% auf 64% ab.

**Tabelle 71:** Hydrierergebnisse von Furan-3-carbonsäureethylester (**14b**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	13	47 (–)
2		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	11 ^{d)}	71 (–)
3		52a (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	10	70 (+)
4		52a (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	26 ^{d)}	64 (+)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.

c) Bestimmung mittels chiraler HPLC. d) 2 mol% Katalysatorbeladung.

4.7.10 Hydrierung von 3-Furan-2'-yl-propionsäureethylester (**14c**)

Ein möglicher Grund für die schlechten Umsätze der Benzofuran- und Furanesterderivate **15c,d** und **14a,b** (Kapitel 4.7.6–4.7.9) könnte eine Katalysatorinhibierung durch die Esterfunktion oder eine Verminderung der Reaktivität durch Konjugation mit der Estercarbonylfunktion sein. Um die funktionelle Gruppe weiter von den zu hydrierenden Doppelbindungen zu entfernen, wurde eine zusätzliche Ethyleneinheit zwischen den Furanring und der Esterfunktionalität eingefügt. Dies hatte tatsächlich eine beträchtliche Umsatzsteigerung zur Folge. Am markantesten war diese für **13d** (Tabelle 72, Nr. 4) von 0% beim Furan-2-carbonsäureethylester (**14a**) auf 73% beim 3-Furan-2'-yl-propionsäureethylester (**14c**). Wurde 2 mol% Katalysatorbeladung verwendet anstelle von 1 mol%, so konnte unter den gleichen Reaktionsbedingungen sogar ein voller Umsatz beobachtet werden (Tabelle 72, Nr. 5). Die Enantiomerenüberschüsse lagen dabei bei 90% beziehungsweise 93%. Die Umsätze und Selektivitäten der *tert.*-Butyllderivate waren durchwegs höher als jene der Cyclohexylanaloga.

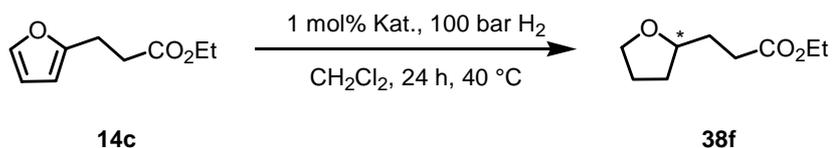


Tabelle 72: Hydrierergebnisse von 3-Furan-2'-yl-propionsäureethylester (**14c**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13a (<i>R</i>)	Cy	3	n.d.
2		13b (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	5	87 (–)
3		13c (<i>R</i>)	Cy	14	61 (–)
4		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	73	90 (+)
5		13d (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	>99 ^{d)}	93 (+)
6		13e (<i>R</i>)	Cy	5	66 (–)
7		13f (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	17	84 (+)
8		13g (<i>S</i>)	Cy	2	n.d.
9		13h (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	5	86 (+)
10		13i (<i>R</i>)	Cy	0	n.d.
11		13j (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	3	n.d.

a) X = BAr_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
 c) Bestimmung mittels chiraler HPLC. d) 2 mol% Katalysatorbeladung.

Tabelle 73: Hydrierergebnisse von 3-Furan-2'-yl-propionsäureethylester (**14c**).

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		13u (<i>S</i>)	Ph	2	n.d.
2		13v (<i>R</i>)	Ph	5	11 (-)
3		32 (<i>S</i>)	Ph	15	rac.

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC. d) 2 mol% Katalysatorbeladung.

Tabelle 74: Hydrierergebnisse von 3-Furan-2'-yl-propionsäureethylester.

Nr.	Struktur ^{a)}	Komplex (abs. Konfig.)	R	Umsatz [%] ^{b)}	ee [%] ^{c)}
1		52a (<i>R</i>)	<i>t</i> Bu	81	72 (-)
2		77 (<i>S</i>)	<i>t</i> Bu	31	73 (+)
3		78 (<i>S</i>)	Cy	6	79 (-)
4		53c (<i>S,S</i>)	Cy	88	90 (-)

a) X = BAR_F [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat]. b) Bestimmung mittels achiraler GC.
c) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Mit **53c** konnte mit einem Umsatz von 88% und einem Enantiomerenüberschuss von 90% ein äquivalentes Resultat wie mit Komplex **13d** (*Tabelle 72*, Nr. 4) unter Verwendung von 1 mol% Katalysatorbeladung erzielt werden.

4.7.11 Diskussion

Wenn die Esterfunktion und eventuell zusätzlich noch der Sauerstoff des Furanringes der Substrate 3-Furan-2'-yl-propionsäureethylester (**14c**), Furan-2-carbonsäureethylester (**14a**), Furan-3-carbonsäureethylester (**14b**), Benzofuran-2-carbonsäureethylester (**15c**) und Benzofuran-3-carbonsäureethylester (**15d**) ans Iridium koordinieren, könnte das zur Deaktivierung des Katalysators führen.^[9,94,95,108-112] Eine komplette Deaktivierung wurde in den Fällen von Furan-2-carbonsäureethylester (**14a**) und Benzofuran-3-carbonsäureethylester (**15d**) beobachtet. In diesen Fällen konnte kein Hydrierprodukt mittels GC-Analytik nachgewiesen werden. Um eine allfällige Substratinhibierung zu verhindern, sollte durch den Wechsel des Hydriermediums von Dichlormethan zu polarerer Lösungsmitteln wie Essigsäureethylester oder Ethanol eine Substrat-Lösungsmittel-Konkurrenzsituation geschaffen werden. Dieser Effekt wirkte sich aber nicht positiv auf die Katalyseaktivität aus. Es konnte in allen Fällen kein Umsatz detektiert werden.

Substituierte Furane **14** und Benzofurane **15** erwiesen sich als geeignete Testverbindungen für die enantioselective Hydrierung im Bezug auf die erreichten Enantiomerenüberschüsse. In fast allen Fällen konnte mit Komplex **13d** eine gute bis sehr gute asymmetrische Induktion erreicht werden. Das Problem der zum Teil schlechten Umsätze bei geringen Katalysatorbeladungen muss aber noch gelöst werden.

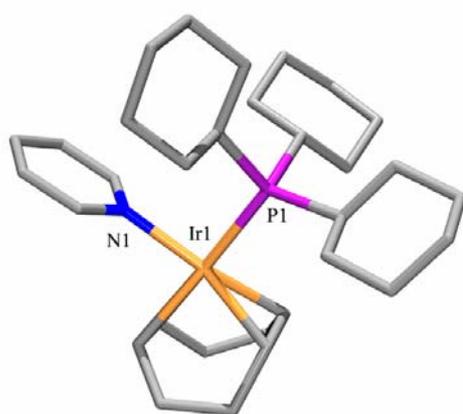
5 Röntgenstrukturen

Von diversen Iridiumkomplexen konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die kristallographischen Daten sind im *Anhang* aufgelistet. In diesem Kapitel werden hauptsächlich Bindungslängen und Bindungswinkel miteinander verglichen. Da es sich aber um Festkörperstrukturen von Katalysatorvorläufern handelt und nicht um Katalysatoren in Lösung, sind verlässliche Aussagen über die Komplexgeometrien im Katalysecyclus nicht möglich.

Bei allen Darstellungen wurden die Gegenionen, die Wasserstoffatome und das 1,5-Cyclooctadien aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Mit dem Programm ORTEP^[168] generierte man einen POV-Ray-Datensatz^[169] zur Bilderzeugung. Überlagerte Strukturen wurden mit dem Programm WebLabViewer erstellt.^[170] Dabei versuchte man, die drei Atome Ir, N und P möglichst exakt zur Deckung zu bringen. Die absolute Konfiguration kann nicht direkt aus den Abbildungen herausgelesen werden, da die Komplexe zum Teil invertiert wurden, um überall dieselbe Darstellung zu erhalten.

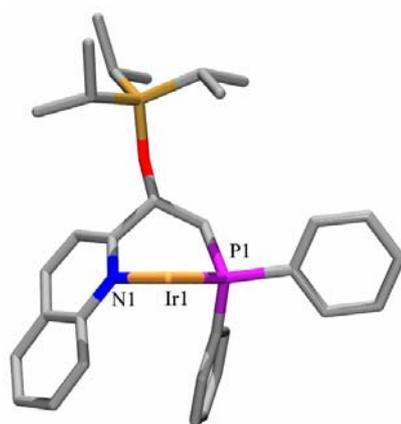
5.1 Bekannte Strukturen

Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexe wurden nicht nur unter einander, sondern auch mit etablierten Katalysatorvorläufern verglichen. Der Cambridge Crystallographic Data Base (CSD) wurde die Struktur des Crabtree-Katalysators **9** entnommen (*Abbildung 19*).^[171,172] Desweiteren wurden zwei racemische Varianten von Nicole Zimmermanns Chinolinphosphin-Iridium-Komplexen **79a** und **79b** mit Hexafluorophosphat als Gegenion synthetisiert (*Abbildung 20*).^[37] Um die neuen Katalysatoren **13** nicht nur mit Phosphin-Iridium-Komplexen **79a** und **79b** zu vergleichen, wurden ebenfalls zwei Röntgenstrukturen eines Phosphinit-Iridium-Komplexes **52d** und **77** von William Drury für die Diskussion herangezogen (*Abbildung 21*).^[104]

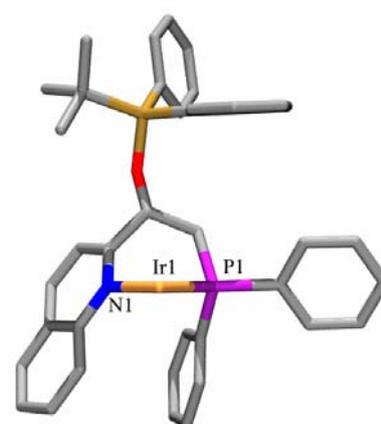


Komplex	9
Ir-N [Å]:	2.09
Ir-P [Å]:	2.37
P-C [Å]:	1.855 / 1.862 / 1.862
Ir-(C=C) trans zu N [Å]:	2.15
Ir-(C=C) trans zu P [Å]:	2.18
∠ P-Ir-N [Grad]:	92.2

Abbildung 19: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel vom Crabtree Katalysator **9**.³



Komplex:	79a
Ir-N [Å]:	2.121(2) / 2.129(2)
Ir-P [Å]:	2.2918(7) / 2.2900(7)
P-C [Å]:	1.834(3) / 1.841(3)
Ir-(C=C) trans zu N [Å]:	2.00 / 2.00
Ir-(C=C) trans zu P [Å]:	2.10 / 2.09
∠ P-Ir-N [Grad]:	82.88(6) / 83.49(6)



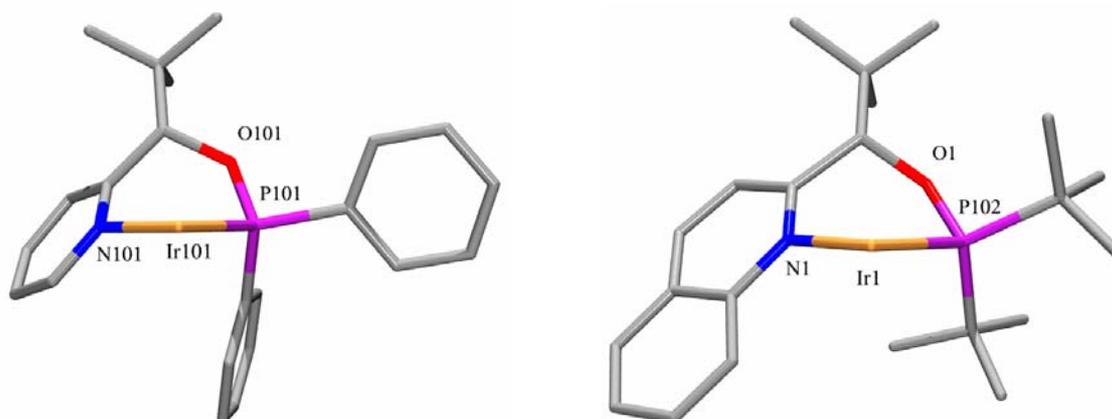
Komplex:	79b
Ir-N [Å]:	2.1382(16)
Ir-P [Å]:	2.2829(5)
P-C [Å]:	1.833(2)
Ir-(C=C) trans zu N [Å]:	2.01
Ir-(C=C) trans zu P [Å]:	2.09
∠ P-Ir-N [Grad]:	80.80(5)

Abbildung 20: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **79a** und **79b**.³

In der asymmetrischen Einheit von **79a** sind zwei Komplexe enthalten. Sie unterscheiden sich geringfügig in ihrem P-Ir-N-Winkel. Im Gegensatz dazu ist **79b** einfachbesetzt. Die räumlichen Anordnungen der Substituenten und die Abstände vom Iridiumatom senkrecht zu den Cyclooctadiendoppelbindungen sind gleich. Ebenfalls weisen beide Komplexe eine Wannenkongformation des Sechsringchelats auf. Einzig der Ir-P-Abstand und der P-Ir-N-

³ Die Abstände vom Stickstoffatom beziehungsweise Phosphoratom *trans* zu den Iridium-Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen des 1,5-Cyclooctadiens wurden mit Crystals berechnet.^[173] Dabei ermittelte man den Abstand zwischen dem Iridiumatom und dem Schnittpunkt der Normalen mit der Geraden, welche durch die beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung von 1,5-Cyclooctadien gebildet wird.

Winkel weichen in den zwei Komplexen **79a** und **79b** mit 0.007 \AA beziehungsweise 2.69° signifikant voneinander ab (*Abbildung 20*).



Komplex	52d	77
Ir-N [\AA]:	2.116(3)	2.115(3)
Ir-P [\AA]:	2.2569(13)	2.2988(9)
P-O [\AA]:	1.614(4)	1.633(3)
Ir-(C=C) trans zu N [\AA]:	2.01	2.05
Ir-(C=C) trans zu P [\AA]:	2.12	2.09
\angle P-Ir-N [Grad]:	83.7(1)	86.06(9)

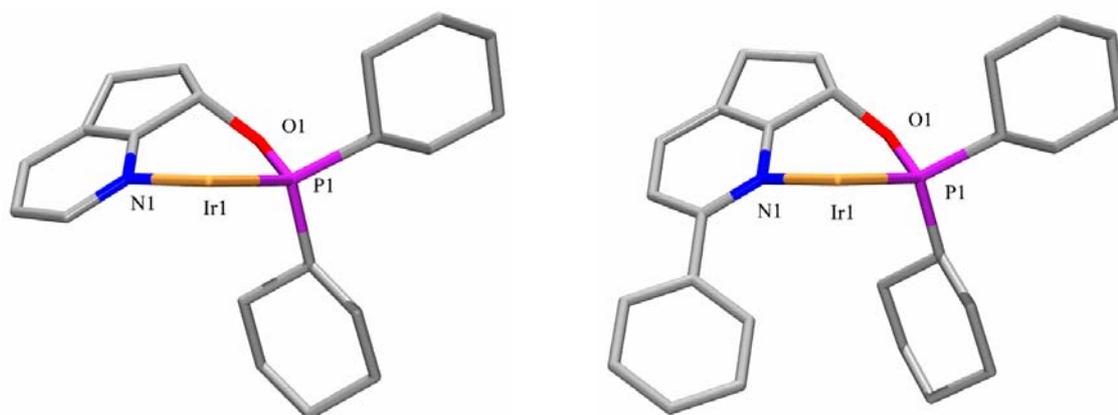
Abbildung 21: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **52d** und **77**.³

Die asymmetrische Einheit von **52d** ist mit zwei Molekülen deutlich unterschiedlicher Konformation besetzt. Bei der einen Struktur liegt der *tert.*-Butylrest axial und bei der in *Abbildung 21* dargestellten equatorial. Die beiden Konformere konnten auch im Tieftemperatur- ^{31}P -NMR-Spektrum ($T = 180 \text{ K}$) in einem Verhältnis von 5 : 1 gemessen werden. Die Beobachtung eines 1 : 1-Konformerenverhältnis im Festkörper lässt sich durch Kristallpackungseffekte erklären. Der abgebildete Pyridin-Komplex **52d** und der Chinolin-Komplex **77** liegen in der Wannenkongformation vor. Die Substituenten des Phosphoratoms der beiden Strukturen liegen räumlich ähnlich. Einzig der Ir-P-Abstand sowie der Chelatwinkel sind mit 0.04 \AA respektive 2.4° signifikant unterschiedlich.

5.2 Festkörperstrukturen der neuen bicyclischen Liganden

Von **13a** und **13c** konnten jeweils von den Dicyclohexylphosphinderivaten Einkristalle gewonnen werden, die den Bedingungen für die Röntgenbeugung genügten (*Abbildung 22*). Beide Komplexe liegen in enantiomerenreiner Form und als BAR_F -Salz vor. In der asymmetrischen Einheit von **13c** wurden zwei unabhängige Moleküle gefunden. Der

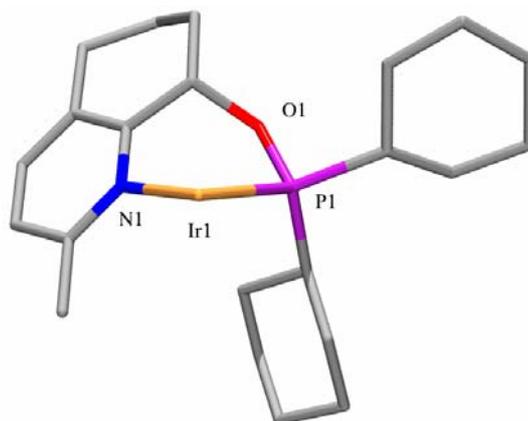
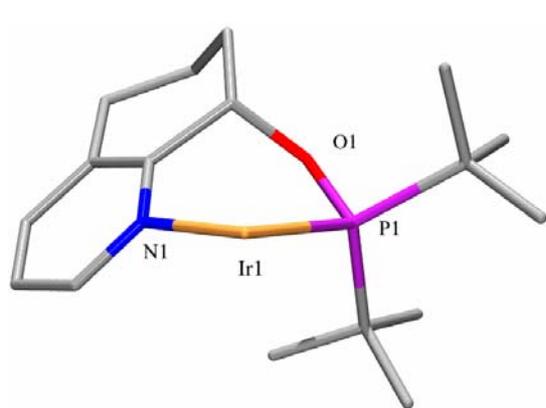
Chelatring liegt in beiden Strukturen in einer Wannenkongformation vor. Die beiden Strukturen **13a** und **13c** unterscheiden sich nur leicht in ihren Ir-N-Abständen (0.03 Å).



Komplex	13a	13c
Ir-N [Å]:	2.102(5)	2.1241(4) / 2.132(3)
Ir-P [Å]:	2.2719(13)	2.2794(10) / 2.2808(11)
P-O [Å]:	1.624(4)	1.635(3) / 1.627(4)
Ir-(C=C) trans zu N [Å]:	2.04	2.03 / 2.03
Ir-(C=C) trans zu P [Å]:	2.07	2.12 / 2.11
∠ P-Ir-N [Grad]:	88.39(13)	88.26(10) / 88.14(10)

Abbildung 22: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **13a** und **13c**.³

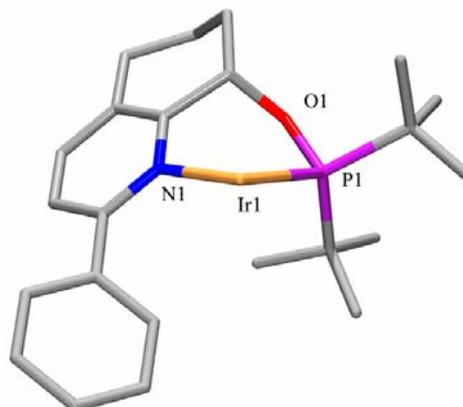
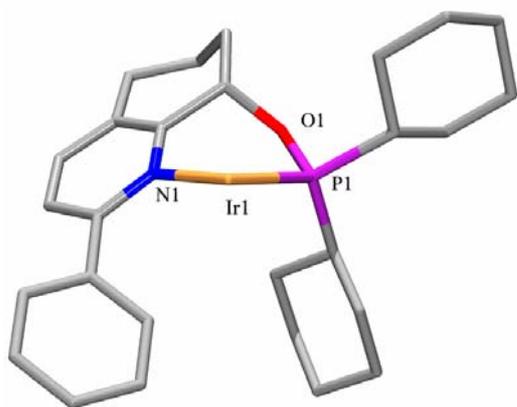
Die enantiomerenreinen Komplexe **13f** und **13g** kristallisierten als BAr_F-Salze mit zwei beziehungsweise drei unabhängigen Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Die beiden Moleküle von **13f** unterscheiden sich nicht. Eines der drei unabhängigen **13g**-Moleküle weist hingegen einen leicht grösseren Bisswinkel am Iridiumzentrum auf (*Abbildung 23*). Beide Komplexe **13f** und **13g** liegen in einer Wannenkongformation vor.



Komplex	13f	13g
Ir-N [Å]:	2.119(3) / 2.117(4)	2.190(7) / 2.193(7) / 2.210(7)
Ir-P [Å]:	2.3127(9) / 2.1345(12)	2.262(3) / 2.275(3) / 2.258(3)
P-O [Å]:	1.624(3) / 1.630(4)	1.632(7) / 1.655(7) / 1.657(6)
Ir-(C=C) trans zu N [Å]:	2.01 / 2.04	2.06 / 2.00 / 2.00
Ir-(C=C) trans zu P [Å]:	2.10 / 2.10	2.07 / 2.10 / 2.11
∠ P-Ir-N [Grad]:	86.57(9) / 86.5(1)	83.9(2) / 85.5(2) / 84.2(2)

Abbildung 23: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **13f** und **13g**.³

In *Abbildung 24* sind **13i**⁴ und **13j**⁵ zu sehen. Beide Komplexe kristallisierten als BAr_F-Salz. Die zwei unabhängigen Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit von **13j** unterscheiden sich im Ir-P-Abstand (0.012 Å). In beiden Komplexen liegt der Chelatring wiederum in einer Wannenkongformation vor.



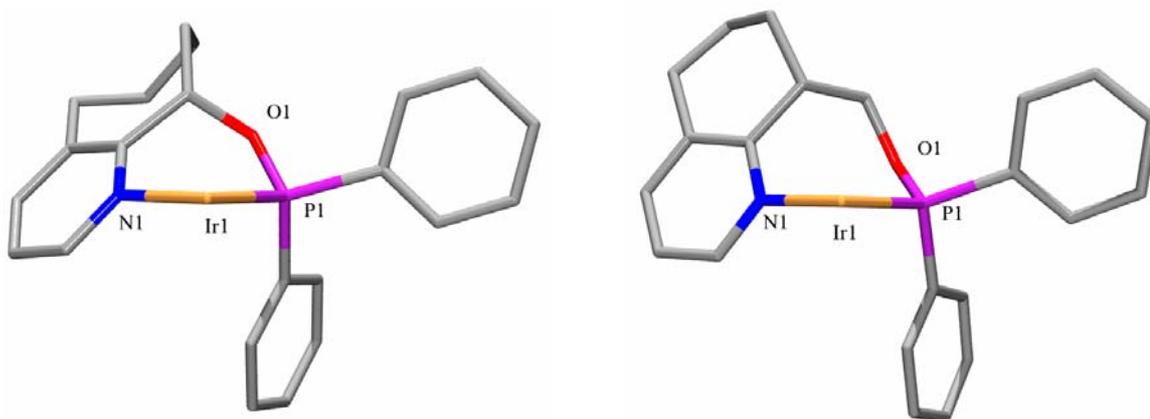
Komplex	13i	13j
Ir-N [Å]:	2.132(2)	2.117(3) / 2.107(4)
Ir-P [Å]:	2.2881(7)	2.3522(9) / 2.3403(9)
P-O [Å]:	1.625(2)	1.631(3) / 1.625(3)
Ir-(C=C) trans zu N [Å]:	2.03	2.05 / 2.03
Ir-(C=C) trans zu P [Å]:	2.09	2.05 / 2.06
∠ P-Ir-N [Grad]:	87.49(6)	87.23(8) / 86.7(1)

Abbildung 24: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **13i** und **13j**.³

⁴ Der Komplex lag im Kristall als Racemat vor.

⁵ Es konnten enantiomerenreine Kristalle erhalten werden.

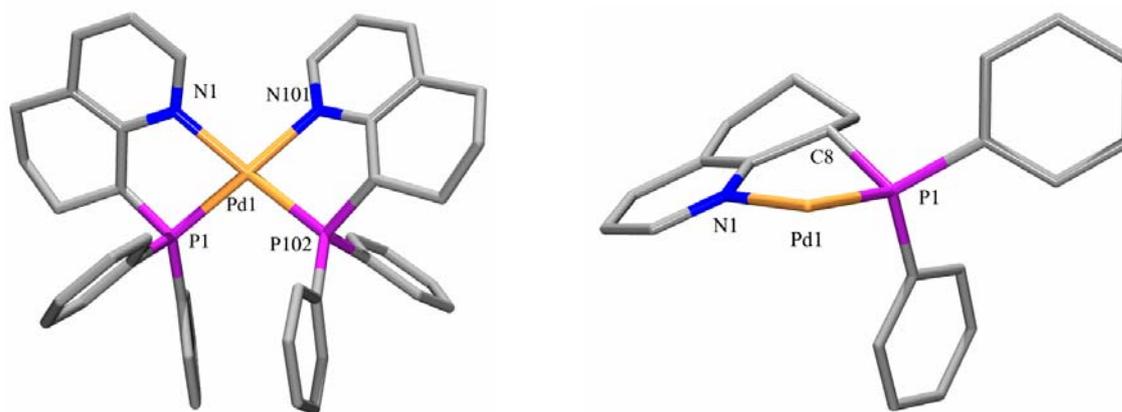
Die enantiomerenreinen Komplexe **80a** und **80b** (*Abbildung 25*) konnten als Hexafluorophosphate kristallisiert werden. Die asymmetrische Einheit von **80a** ist doppelt, bei **80b** einfach besetzt. Beide Strukturen liegen in einer Wannenkonformation vor. Auffallend ist, dass sich die Bisswinkel der unabhängigen Moleküle des Komplexes **80a** um 2.79 Å unterscheiden, was wahrscheinlich auf Kristallpackungseffekte zurückzuführen ist.



Komplex	80a	80b
Ir-N [Å]:	2.125(4) / 2.133(4)	2.097(4)
Ir-P [Å]:	2.2537(11) / 2.2698(12)	2.2468(11)
P-O [Å]:	1.622(3) / 1.621(3)	1.618(3)
Ir-(C=C) trans zu N [Å]:	2.02 / 2.02	2.00
Ir-(C=C) trans zu P [Å]:	2.11 / 2.12	2.13
∠ P-Ir-N [Grad]:	84.86(11) / 87.65(11)	88.34(10)

Abbildung 25: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **80a** und **80b**.³

Die Kristallisation des 8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinolinyldiphenylphosphin-iridiumhexafluorophosphats **81a** gelang nicht. Es wurde daher versucht, den freien Liganden mit 1,5-Cyclooctadien-palladium-dichlorid umzusetzen. Es fand eine heftige Reaktion statt, bei der das Dichlormethan zu sieden begann. Die anfangs gelbe Lösung wurde braun. Nach der säulenchromatographischen Reinigung konnte neben metallischem Palladium nur der gelbe C₂-symmetrische homoleptische Komplex **81b** in geringen Ausbeuten isoliert werden (*Abbildung 26*).



Komplex	81b
Pd-N [Å]:	2.1055(18) / 2.0985(17)
Pd-P [Å]:	2.2275(6) / 2.2292(6)
P-C8 [Å]:	1.850(2) / 1.842(2)
∠ P-Pd-N [Grad]:	81.32(6) / 81.28(5)

Abbildung 26: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel des homoleptischen Palladiumkomplexes **81b**.³

Die Koordinationsgeometrie am Palladium nimmt eine leicht verdrehte quadratisch planare Anordnung an (*Abbildung 27*). Dabei beträgt der Torsionswinkel zwischen den beiden Ebenen, welche von Pd1-P1-N1 und Pd1-P102-N101 aufgespannt werden, 15.72°. Die beiden Fünfringchelate nehmen eine Envelope-Konformation ein. Auffallend ist weiterhin, dass die Phosphingruppen eine *cis* Anordnung bevorzugen und nicht das *trans*-Isomer bilden.

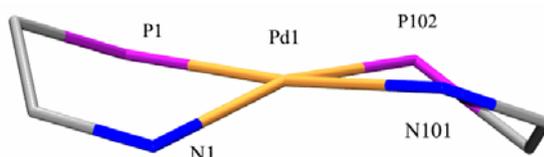
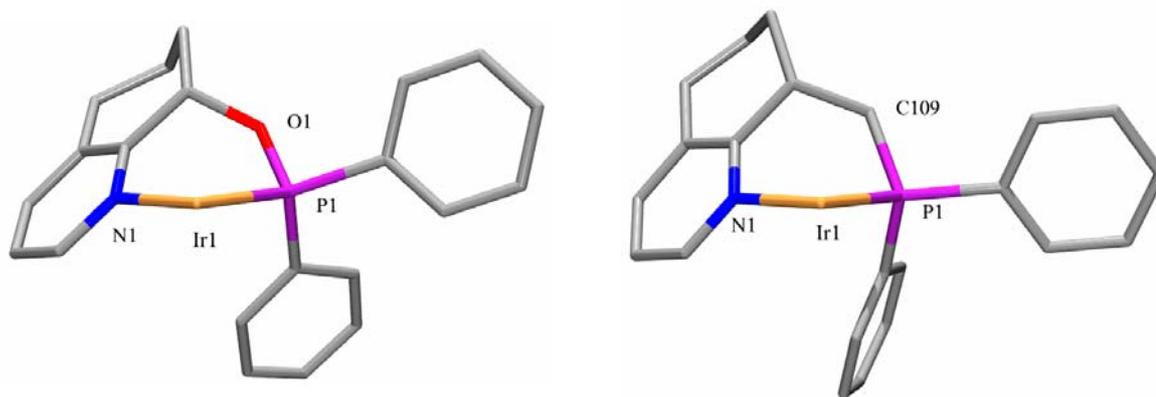


Abbildung 27: Quadratisch planare Koordinationsgeometrie vom Palladium-Komplex **81b**.

5.3 Vergleich der Phosphin-, Phosphinit- und Carben-Komplexe

Von **13n** konnten racemische und von **32** enantiomerenreine Kristalle mit BAr_F als Gegenion erhalten werden, welche für die Röntgenbeugung geeignet waren. Wie aus *Abbildung 28* ersichtlich ist, liegen beide Strukturen in einer Wannenkongformation vor.



Komplex	13n	32
Ir-N [Å]:	2.108(2)	2.103(6)
Ir-P [Å]:	2.2757(2)	2.2869(17)
P-O/P-C [Å]:	1.6276(19)	1.836(7)
Ir-(C=C) trans zu N [Å]:	2.04	2.03
Ir-(C=C) trans zu P [Å]:	2.11	2.08
∠ P-Ir-N [Grad]:	86.23(7)	83.96(16)

Abbildung 28: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **13n** und **32**.³

Die P-O-Bindung hat im Vergleich zu der P-C-Bindung eine markant unterschiedliche Bindungslänge von 0.208 Å. Der elektronenreichere Phosphin-Komplex **32** weist eine um 0.01 Å signifikant längere Ir-P-Bindung auf als der entsprechende Phosphinit-Komplex **13n**. Grund dafür ist die erniedrigte π -Akzeptorstärke des Phosphins **30c**, was einen kürzeren Abstand vom Iridiumatom senkrecht zur Doppelbindung des Cyclooctadiens zur Folge hat. **13n** weist weiterhin einen um 2.27° grösseren Bisswinkel als **32** auf. In *Abbildung 29 links* sind die beiden Strukturen überlagert. Die unterschiedlichen Bindungslängen und Bindungswinkel führen zu unterschiedlichen räumlichen Anordnungen der Substituenten.

Zusätzlich zur überlagerten Struktur von **13n** und **32** (grün) wird in *Abbildung 29 rechts* **32** und **79a** (grün) aufeinander dargestellt. Der Sechsringchelat und die Substituenten des Liganden lassen sich beinahe perfekt zur Deckung bringen.

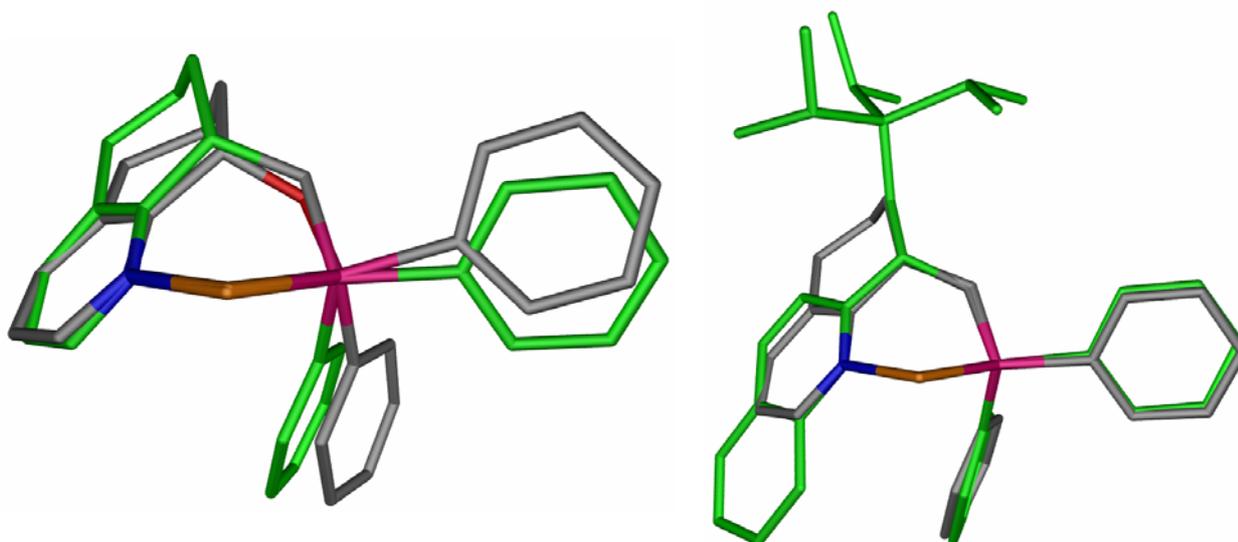


Abbildung 29: Überlagerte Strukturen, links: **13n** und **32**; rechts: **32** und **79a**.

In *Abbildung 30* werden die von William Drury erhaltenen Röntgenstrukturen (grün) mit den bicyclischen Liganden verglichen. **52d** mit einer Pyridin- und einer Diphenylphosphiniteinheit im Ligand weist einen um 2.53° kleineren Bisswinkel am Iridiumatom auf als **13n**. Zudem ist die Ir-P-Bindung etwas kürzer. Das genügt, um die Substituenten räumlich anders anzuordnen. Wie schon in *Abbildung 29* mit **32** und **79a** lassen sich **77** und **13f** fast vollständig zur Deckung bringen.

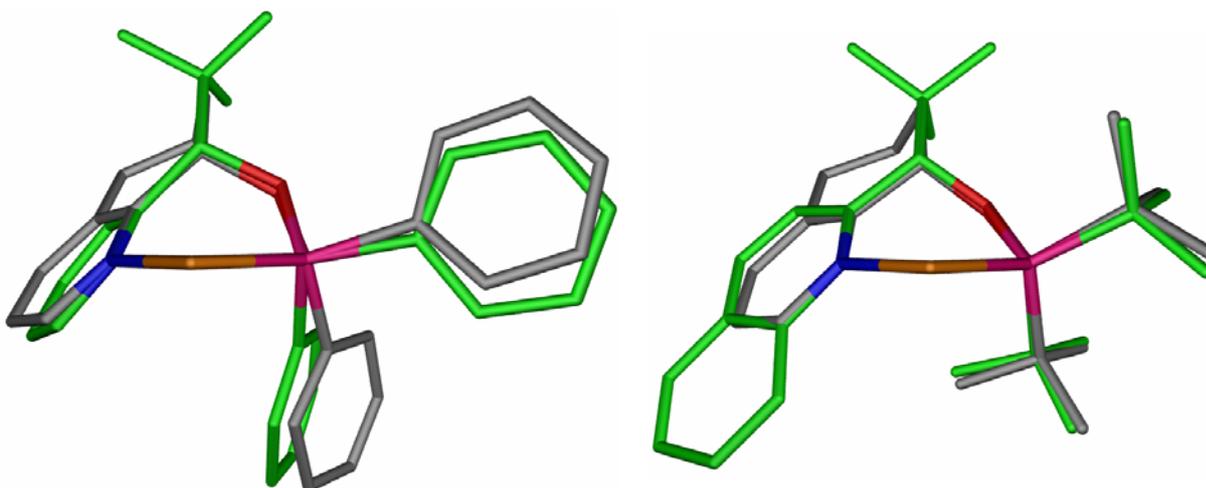


Abbildung 30: Überlagerte Strukturen, links: **13n** und **52d**; rechts: **13f** und **77**.

Die Überlagerung der Strukturen mit unterschiedlicher Anzahl Atomen im Chelatring ist in *Abbildung 31 links* zu sehen (Fünfring **81b**: grau; Sechsring **13n**: grün; Siebenring **80a**: blau). Auffallend ist, dass die Phenylsubstituenten an der Phosphoreinheit eine ähnliche Position im Komplex einnehmen. Die rigiden bicyclischen 5,6,7,8-Tetrahydrochinolineinheiten **20a**

weisen eine unterschiedliche Lage relativ zueinander auf. Die Torsionswinkel zwischen der N-Ir-P-Ebene und N-C8-P-Ebene⁶ von 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin (**20a**) betragen 32° , 119° und 104° für den Fünf- **81b**, Sechs- **13n** und Siebenringchelate **80b**. In *Abbildung 31 rechts* sind die Komplexe mit unterschiedlich grossen Ringen im Ligandenrückgrat übereinander gelegt (Fünfring **13a**: grün; Sechsring **13n**: grau; Siebenring **80a**: blau). Einen deutlichen Unterschied in der räumlichen Anordnung zeigen die Substituenten am Phosphoratom. Das ist aber sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das 6,7-Dihydro-5*H*-[1]pyrindinderivat **13a** (grün) zwei Cyclohexyl- anstelle von zwei Phenylgruppen besitzt.

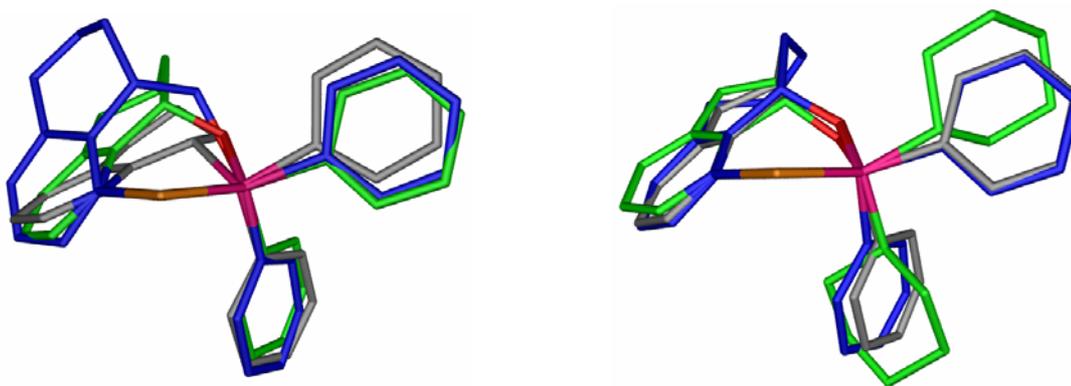


Abbildung 31: Überlagerte Strukturen, links: **81b**, **13n** und **80b**; rechts: **13a**, **13n** und **80a**.

In *Abbildung 32 links* ist die Überlagerung von **13a** mit **13c** (grün) dargestellt. Die Cyclohexylphosphiniteinheiten sind deckungsgleich. In **13c** ist klar zu erkennen, dass durch den Phenylrest an der C2-Position eine grössere räumliche Abschirmung des Metallzentrums erzielt wird als bei **13a**. Auf der rechten Seite ist das 2-Phenyl-6,7-5*H*-[1]pyrindin- **13c** zusammen mit dem 2-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolinderivat **13i** (grün) abgebildet. Die verschiedenen Substituenten decken sich nahezu perfekt. Der Bicyclus des Liganden nimmt eine leicht andere räumliche Position ein, und der P-Ir-N-Winkel ist beim Fünf-Sechsring-Derivat **13c** um 0.77° aufgeweitet.

⁶ C8 ist das stereogene Zentrum des Liganden.

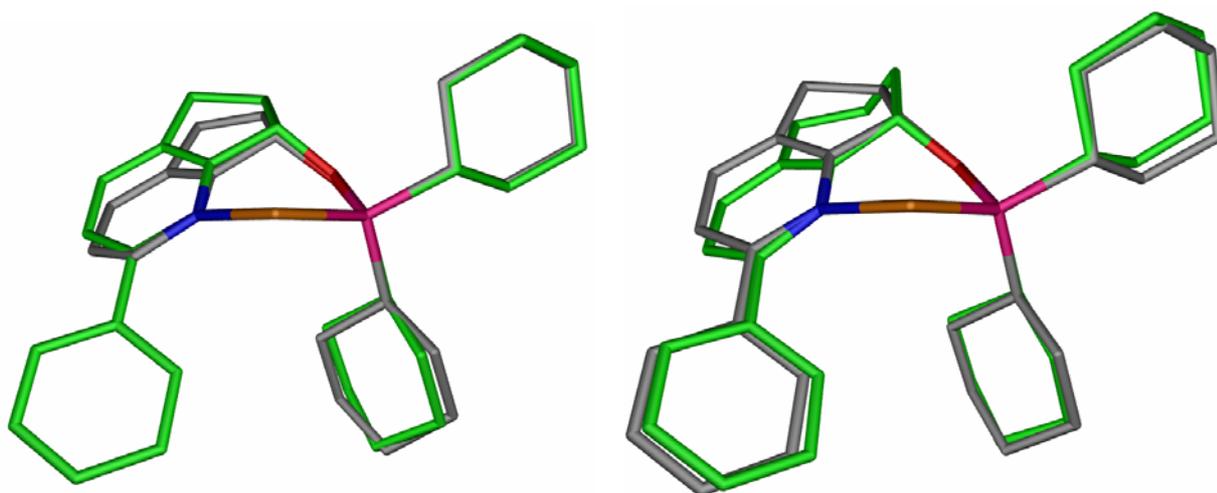


Abbildung 32: Überlagerte Strukturen, links: **13a** und **13c**; rechts: **13c** und **13i**.

Bei der Überlagerung der Fragmente mit denselben Ligandenrückgraten mit unterschiedlichen Phosphinitsubstituenten sind ausser deren grössenabhängigen Platzbeanspruchung Unterschiede in den Ir-P- (0.064 \AA) und Ir-N-Bindungslängen (0.015 \AA) zu erkennen (*Abbildung 33 rechts*). Das *tert.*-Butylderivat **13f** (grün) in *Abbildung 33 links* weist eine signifikant längere Ir-P-Bindung von 0.038 \AA als das Phenylderivat **13n** auf.

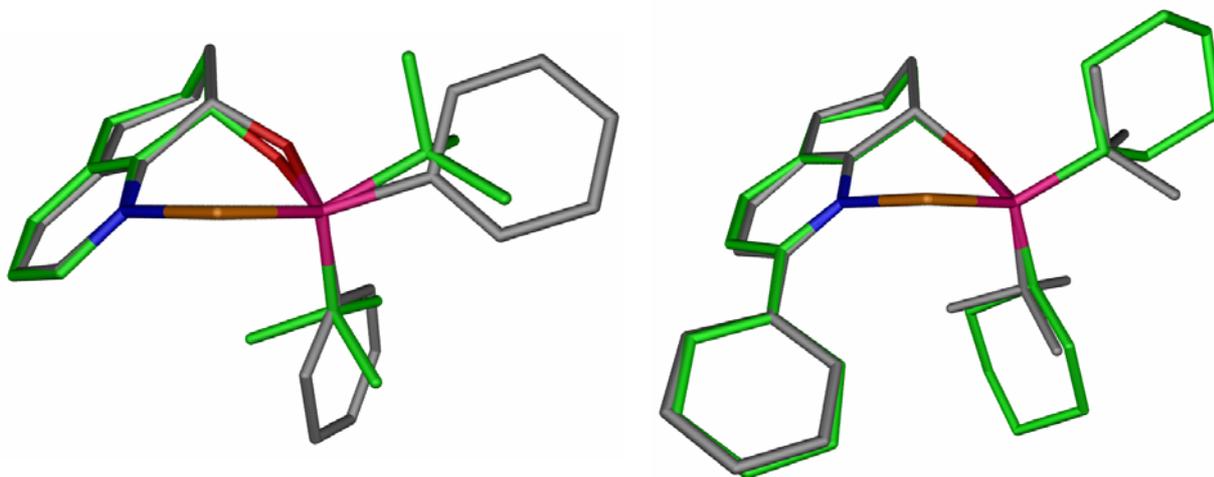


Abbildung 33: Überlagerte Strukturen, links: **13f** und **13n**; rechts: **13i** und **13j**.

Das Chinaldinderivat **13g** in *Abbildung 34 links* weist eine längere Ir-N-Bindung und einen kürzeren Ir-P-Abstand auf als das Phenylderivat **13i** (grün). Der Unterschied des Bisswinkels beträgt 2.0° . Ebenfalls zu sehen ist die unterschiedliche räumliche Orientierung der Cyclohexylsubstituenten am Phosphoratom. Die Strukturen **13f** und **13j** (*Abbildung 34 rechts*) zeigen eine Differenz von 0.026 \AA in der Ir-P-Bindungslänge.

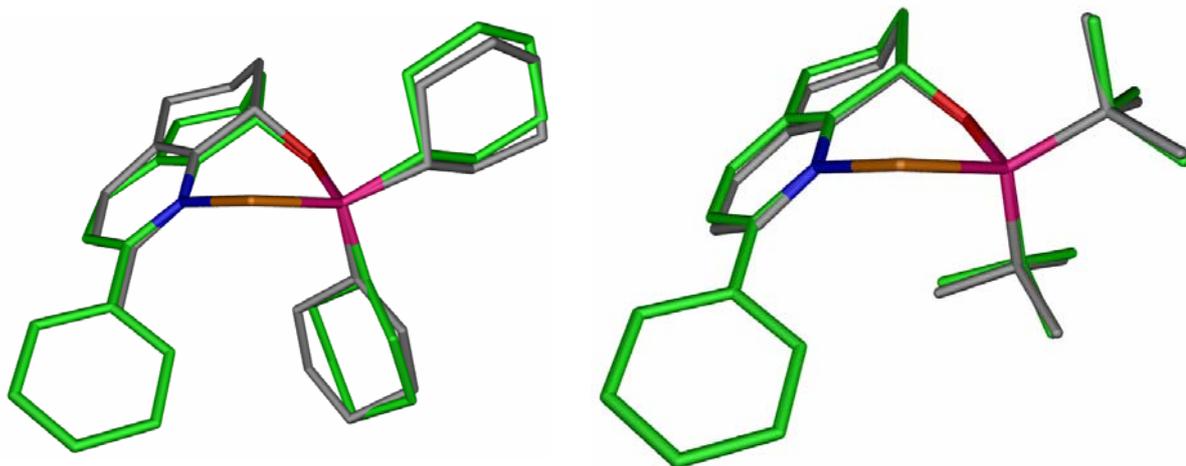
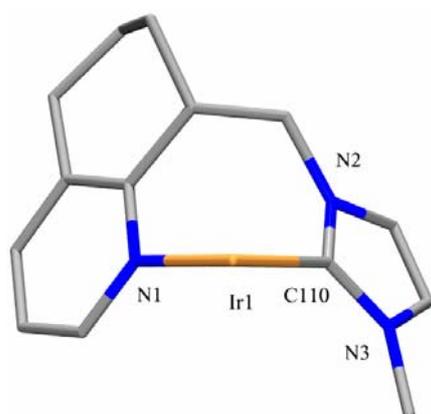


Abbildung 34: Überlagerte Strukturen, links: **13g** und **13i**; rechts: **13f** und **13j**.

In Zusammenarbeit mit Steve Nanchen^[174] wurde aus 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin (**20a**) und einem Carben ein racemischer C,N-Ligand hergestellt. Durch die Koordination mit Iridium konnte **82** erhalten werden. Durch Kristallisation in Dichlormethan-Hexan bekam man vermessbare Einkristalle. Es sind deutliche Unterschiede in Bindungslängen, Bindungswinkel und Chelatwinkel im Vergleich zu den Phosphiniten **12** feststellbar (Abbildung 35 und 25).



Komplex	82
Ir-N [Å]:	2.103
Ir-C [Å]:	2.038
C-N [Å]:	1.351 / 1.358
Ir-(C=C) trans zu N [Å]:	2.00
Ir-(C=C) trans zu C [Å]:	2.05
∠ C-Ir-N [Grad]:	84.679

Abbildung 35: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **82**.³

Abbildung 36 zeigt die Überlagerung des Carbenkomplexes **82** (grün) mit dem Siebenringchelate von **80b**. Beide Strukturen liegen in einer Wannenkongformation vor. Die Ir-P-Bindungslänge respektive die Ir-C-Bindungslänge unterscheiden sich um 0.209 Å, und der Bisswinkel am Iridiumatom ist in **80b** 3.66° grösser. Ebenfalls deutlich zu erkennen ist der sterisch grössere Anspruch der Phosphiniteinheit **80b** (grau) des Liganden im Vergleich zum Carbenteil **82** (grün).

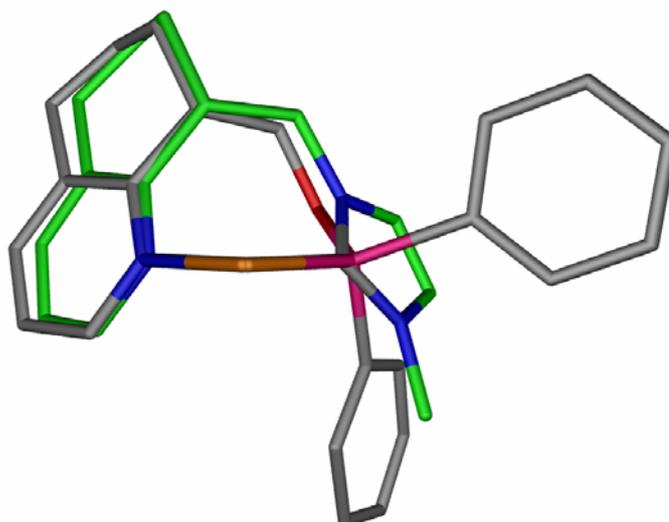
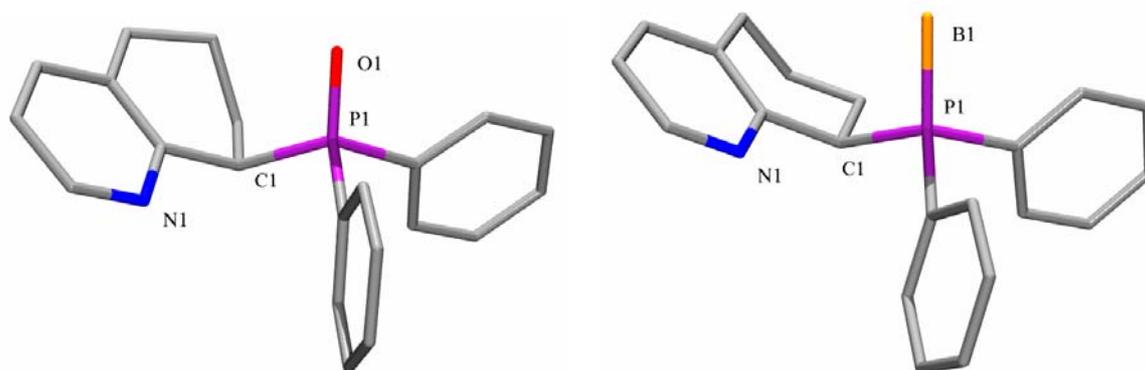


Abbildung 36: Überlagerung von **80b** mit **82**.

5.4 Strukturen von freien Liganden und eines monodentaten *P,P*-Iridium-Komplexes

Sonja Mayer gelang es während ihrer Diplomarbeit, Einkristalle des racemischen Phosphinoxids **34a** und des enantiomerenreinen borangeschützten Liganden **35a** durch Umkristallisation aus Essigsäureethylester zu erhalten. Die Strukturen sind in *Abbildung 37* dargestellt.

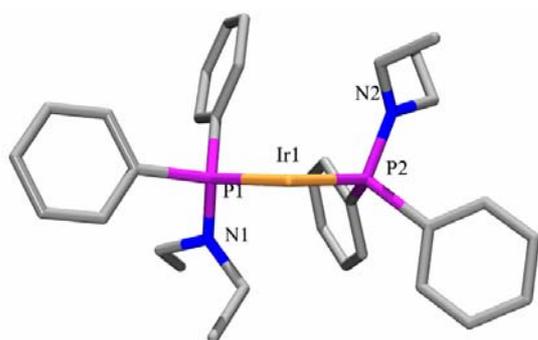


Ligand	34a	35a
P-C [Å]:	1.8273(16)	1.8435(19)
P=O/P-B [Å]:	1.4844(12)	1.913(2)

Abbildung 37: Bindungslängen von **34a** und **35a**.

Bei der Synthese von **12r** konnte durch die säulenchromatographische Reinigung nicht alles Diethylaminodiphenylphosphin **28a** entfernt werden. Die anschließende Umsetzung des

Liganden **12r** mit dem Metallvorläufer gelang nicht, da der Ligand **12r** sterisch zu anspruchsvoll war. Es konnte nur der [1,5-Cyclooctadien-bis-(diethylaminodiphenylphosphin)-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat-Komplex (**83**) in geringer Ausbeute isoliert werden. Beim Versuch, den Komplex mittels NMR in abs. Chloroform zu charakterisieren, zersetzte sich dieser. Es war jedoch möglich, IR-, MS- und elementaranalytische Daten zu erhalten. Die Röntgenstruktur zeigt einen Iridiumkomplex mit zwei monodentaten Phosphinliganden (*Abbildung 38*).



Komplex	83
Ir-P1 [Å]:	2.3317(7)
Ir-P2 [Å]:	2.3614(7)
Ir-(C=C) trans zu P1 [Å]:	2.09
Ir-(C=C) trans zu P2 [Å]:	2.08
∠ P-Ir-P [Grad]:	97.31(3)

Abbildung 38: Bindungslängen und Bindungswinkel von [1,5-Cyclooctadien-bis-(diethylaminodiphenylphosphin)-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat-Komplex (**83**).³

Der Bisswinkel beträgt wie beim [Ir(COD)(PCy₃)(Py)] (**9**) über 90°, da die beiden grossen monodentaten Liganden einen hohen Platzanspruch haben.

6 Ausblick

Iridiumkomplexe mit Liganden **12**, welche sich von substituierten Pyridinen **20** ableiten, zeichneten sich durch hervorragende katalytische Eigenschaften aus. So erhielt man für eine breite Palette an funktionalisierten **14**, **15**, **55**, **59**, **63** und **69** und unfunktionalisierten Olefinen **6** hohe Enantiomerenüberschüsse in der Iridium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung. Die vielversprechenden Ergebnisse lassen es sinnvoll erscheinen, eine effiziente enantioselektive Synthese für die diversen Pyridinalkohle **22** zu entwickeln. Die Übergangsmetall-katalysierte Transferhydrierung von Ketonen, wie sie von Noyori beschrieben wurde,^[64,65] wäre eine Methode, um zu optisch angereicherten Alkoholen zu gelangen. Dafür müsste eventuell das Stickstoffatom geschützt werden, damit keine Produktinhibierung auftreten kann. In *Abbildung 39* sind zusätzliche Möglichkeiten aufgezeigt, wobei zu untersuchen wäre, inwieweit diese Reaktionen enantioselektiv durchführbar wären. Die Ausgangsverbindung **84** wurde von Nicolaou^[175,176] und Lehr^[177] beschrieben. Zudem konnte im Verlaufe dieser Arbeit bei 6,7,8,9-Tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin-9-ol (**22d**) und 9-Hydroxy-2-phenyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin (**22g**) nach der Boekelheide-Reaktion^[42,44,178] ebenfalls Eliminierungsprodukt isoliert werden. Nicolaou^[175] führte eine Epoxidierung der Doppelbindung durch, um **85** zu erhalten. Lehr^[177] verwendete für die Synthese von **86** N-Bromsuccinimid.

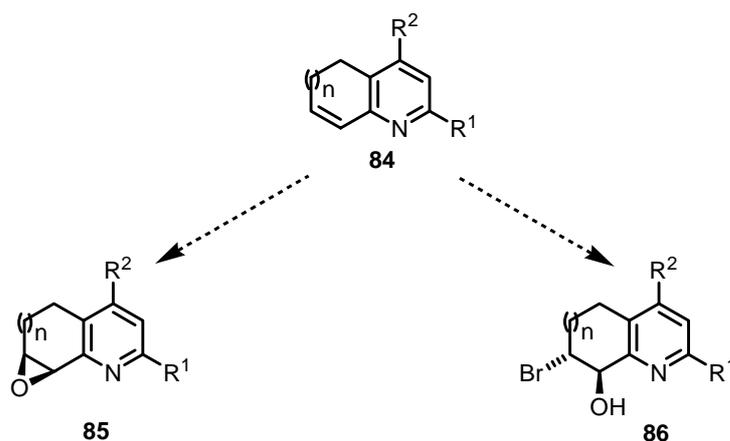


Abbildung 39: 5,6-Dihydrochinolin **84** als Ausgangsverbindung für die selektive Ligandensynthese.

Unterschiedliche Substituenten R^2 am Heteroaromat **85–87**^[179] und im hydrierten Cyclohexen **88** (R , *Abbildung 40*)^[180] können zum einen als Anknüpfungspunkte für eine Verankerung auf

einer festen Phase dienen, und zum anderen können unterschiedliche elektronische und sterische Effekte im Liganden induziert werden.

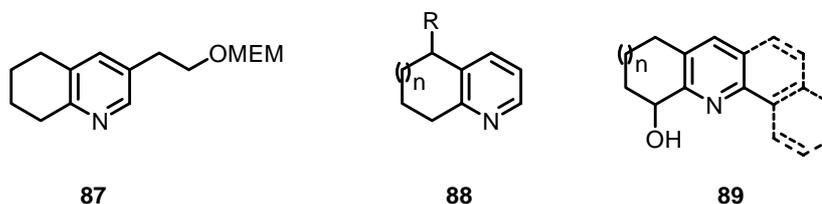


Abbildung 40: Anknüpfungspunkte für die Immobilisierung.

Die Verbindung **89** (Abbildung 40) stellt ein Analogon zu 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (**22b**) und 8-Hydroxy-2-phenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22f**) dar.^[177] Der Substituent an C2 käme durch die Versteifung des Ligandenrückgrates aufgrund des konjugierten Systems in die Pyridinebene zu liegen.

Im Verlaufe ihrer Doktorarbeit untersuchte Bettina Wüstenberg unter anderem die diastereoselektive Hydrierung von Terpenen mit verschiedenen Iridium-PHOX-Komplexen.^[76] Durch die vielversprechenden Vorversuche von Sharon Bell in der Iridium-katalysierten Hydrierung von alkylsubstituierten Alkenen^[181] mit den in dieser Arbeit beschriebenen Liganden **12**, scheint es sinnvoll, deren Anwendbarkeit im Bezug auf die diastereoselektive Reduktion von Farnesol (**90**) und Tocotrienol (**91**) zu untersuchen (Abbildung 41).

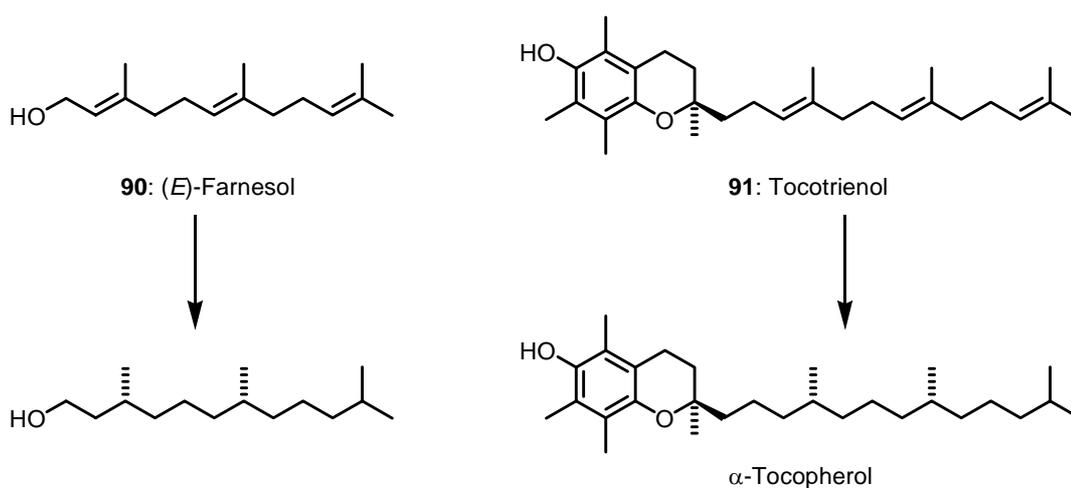


Abbildung 41: Hydrierung von Farnesol (**90**) und Tocotrienol (**91**).

Experimenteller Teil

7 Allgemeines

7.1 Analytik

NMR-Spektroskopie: NMR-Spektren wurden auf den Geräten Bruker Avance 250 (250 MHz), Varian Gemini 300/4 (300 MHz), Bruker Avance 400 (400 MHz), Bruker Avance DRX 500 (500 MHz) und Bruker Avance 600 (600 MHz) vermessen. Die chemischen Verschiebungen (δ in ppm) wurden relativ zum Lösungsmittelsignal aufgenommen und auf Tetramethylsilan bezogen. Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale erfolgte mit Hilfe von APT- (attached proton test), COSY- (correlation spectroscopy), HMBC- (heteronuclear multiple bond correlation), HMQC- (heteronuclear multiple quantum coherence), NOESY- (nuclear overhauser effect spectroscopy) und TOCSY-Spektren (total correlated spectroscopy). Die ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -Spektren nahm man ^1H -breitbandentkoppelt auf. ^{31}P -NMR-Verschiebungen sind relativ zu Phosphorsäuretriphenylester, jene der ^{19}F -Kerne zu CCl_3F angegeben.

Infrarotspektroskopie (IR): Infrarotspektren von Festsubstanzen wurden als KBr-Presslinge, solche von Flüssigkeiten in Substanz als Film zwischen NaCl-Platten mit einem Perkin Elmer 1600 FTIR-Spektrometer aufgenommen. Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen ($\tilde{\nu} = \text{cm}^{-1}$) angegeben (s: stark, m: mittel, w: schwach).

Massenspektrometrie (MS): Massenspektren wurden von Herrn Dr. H. Nadig im massenspektrometrischen Laboratorium des Departements Chemie der Universität Basel an einem VG70-250 (EI; elektronische Ionisation) und an einem *Finnigan* MAT 312 (FAB; fast atom bombardment) aufgenommen. Bei der FAB-Methode diente 3-Nitrobenzylalkohol (NBA) als Matrix. Die Signale in den Spektren wurden als Massenwerte m/z angegeben. In Klammern stehen die Intensitäten in % bezogen auf den Basispeak.

Gaschromatographie (GC): Carlo Erba Instruments MFC 500 (HRGC 5300 Mega Series), Carlo Erba Instruments GC 8000 Top und Fision Instruments MFC 800 (HRGC Mega 2).

GC/MS-Analysen: Hewlett Packard 5970 (OV-3, SE-52) 25 m 5 % Phenylmethylsilikon-Säule, 1 ml min⁻¹ He-Fluss, Split von 20 : 1.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC): Shimadzu Class-VP Version 5.0, SCL-10A (System), CTO-10AC (Säulenofen), LC-10AD (Pumpensystem), DGU-14A (Entgaser), SPD-M10A (Dioden-Array-Detektor oder UV/VIS-Detektor).

Semipräparative Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC): Shimadzu Class-VP Version 5.032, SIL 10 Advp (Autosampler), LC 10 ATvp (Pumpe), FCV 10 ALvp (Degaser), CTO 10 ASvp (Säulenofen), SCL 10Avp (Controller Unit), SPD M10 Avp (Photodiodenarraydetektor), FRC 10 Avp (Fraktionensammler).

Dünnschichtchromatographie (DC): Die Dünnschichtchromatographie wurde mit Macherey-Nagel Polygram[®]-Platten SIL G/UV₂₅₄, 0.2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator, 40 × 80 mm durchgeführt. Als Anfärbereagenzien dienten basische KMnO₄-Lsg. (2 g KMnO₄ und 5 g K₂CO₃ in 100 ml Wasser), 5%ige Molybdophosphorsäure-Lsg. in Ethanol, Vanillin (6 g Vanillin in 250 ml Ethanol mit 2.5 ml konz. Schwefelsäure), Anisaldehyd (6 g Anisaldehyd in 250 ml Ethanol mit 2.5 ml konz. Schwefelsäure) oder Cersulfat (15%ige Schwefelsäure gesättigt mit Cersulfat), welche man in der Hitze entwickelte.

Spezifische Drehung (α): Drehwerte wurden auf einem Perkin-Elmer Polarimeter 341 in einer Kuvette (l = 1 dm, c in g/100 ml) bei 20.0 °C und bei 589 nm in Chloroform (Super Purity Solvent) gemessen.

Schmelzpunkt: Büchi 535 Schmelzpunktapparatur. Die erhaltenen Werte wurden nicht temperaturkorrigiert.

Elementaranalyse (EA): Die Elementaranalysen führte Herr W. Kirsch im mikroanalytischen Laboratorium des Departements Chemie der Universität Basel durch.

Autoklaven: PREMEX Reactor AG (Lengnau, Schweiz), 50 ml, Typ HPM-005.

Glove Box: MBRAUN labmaster 130.

7.2 *Arbeitstechniken*

Chemikalien und Lösungsmittel: Alle Chemikalien bezog man bei den Firmen Acros Organics, Aldrich, Fluka, Lancaster Synthesis, Merck und Strem Chemicals. Sie wurden, wenn nicht weiter vermerkt, ohne Reinigung direkt in den Synthesen eingesetzt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter Stickstoff destilliert aufbewahrt.^[182]

Synthesen: Alle Reaktionen mit oxidations- oder hydrolyseempfindlichen Reagenzien wurden unter Argon und in ausgeheizten Apparaturen mittels Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

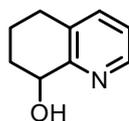
Säulenchromatographie: In der Regel durchgeführt nach dem Flashverfahren von Still.^[183] Man verwendete das kommerziell erhältliche Chromatographiegel C-560 D (Korngrösse 0.040–0.063 mm) der Firma CU Chemie Uetikon (Uetikon, Schweiz). In Klammern sind die Säulendimensionen (Durchmesser × Höhe) in cm und das Elutionsmittelgemisch (v/v) angegeben.

8 Synthesen der Ligandenvorläufer

8.1 *Allgemeine Synthesevorschrift für die Hydrierung von Chinolinderivaten zu 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinderivaten bei 3.5 bar Wasserstoffdruck*^[39-41]

In einem Druckgefäß wurde das Chinolinderivat (**23**) in Trifluoressigsäure gelöst und unter Argon Platindioxidmonohydrat als Katalysator zugegeben. Die Reaktionsmischung schüttelte man eine halbe Stunde bei 3.5 bar Wasserstoffdruck in einer Parrapparatur. Anschliessend dekantierte man vom Katalysator durch ein Glasfaserfilterpapier. Die gelbe Lösung wurde auf Eis gegossen und mit 50%iger Natronlauge basisch eingestellt. Nach der Extraktion mit Dichlormethan wusch man die vereinigten organischen Phasen mit ges. Natriumchloridlösung, trocknete über Magnesiumsulfat und engte am Rotationsverdampfer ein. Das braune Öl destillierte man mittels einer Kugelrohrdestillationsapparatur und erhielt so ein gelbes Öl. Dieses legte man in einem Zweihalskolben in einem Überschuss an Essigsäureanhydrid gelöst vor und gab Pyridin als Katalysator zu. Die Mischung wurde 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend goss man auf Eis und gab 10%ige Salzsäure zu. Die Wasserphase wurde mit Pentan extrahiert und mit 50%iger Natronlauge basisch eingestellt und wiederum für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach der Extraktion mit Pentan trocknete man die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt, und man erhielt farblose Kristalle, welche man am Hochvakuum trocknete.

8.1.1 8-Hydroxychinolin (**22a**)

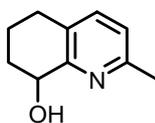


8-Hydroxychinolin (**23a**) (11.9 g, 82.0 mmol) wurde in Trifluoressigsäure (40 ml) gelöst und unter Argon Platindioxidmonohydrat (338 mg, 1.37 mmol) als Katalysator in das Glasgefäß der Parrapparatur gegeben. Es wurde sechsmal nach 30 Minuten 3.5 bar Wasserstoff aufgespresst. Nach der Kugelrohrdestillation (100 °C bei 0.09 mbar) gab man zum gelben Öl

einen Überschuss an Essigsäureanhydrid (40.0 ml, 43.2 g, 0.424 mol) und Pyridin (8.00 ml, 7.88 g, 99.4 mmol) als Katalysator. Nach der Aufarbeitung reinigte man das gelbe Ölsäulen chromatographisch (Kieselgel, EE : Triethylamin (9 : 1), 5.5 × 15 cm) und erhielt farblose Kristalle **22a**, welche man am Hochvakuum trocknete (3.26 g, 27%, C₉H₁₁NO, 149.19 g mol⁻¹).

Die analytischen Daten sind unter *Kapitel 8.2.7.4* aufgeführt.

8.1.2 8-Hydroxychinaldin (**22b**)



8-Hydroxychinaldin (**23b**) (7.95 g, 50.0 mmol) wurde bei 0 °C in Trifluoressigsäure (40 ml) gelöst und unter Argon Platindioxidmonohydrat (750 mg, 3.04 mmol) als Katalysator in das Glasgefäß der Parrapparatur gegeben. Nach der Kugelrohrdestillation (100 °C bei 0.09 mbar) gab man zum gelben Öl einen Überschuss an Essigsäureanhydrid (20.0 ml, 21.6 g, 212 mmol) und Pyridin (5.00 ml, 4.93 g, 62.1 mmol) als Katalysator. Nach der Aufarbeitung wurde das gelbe Öl säulen chromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE : Triethylamin (10 : 9 : 1), 3.5 × 15 cm) gereinigt und erhielt farblose Kristalle, welche am Hochvakuum getrocknet wurden (1.12 g, 13%, C₁₀H₁₃NO, 163.22 g mol⁻¹). Die racemische Titelverbindung **22b** wurde mittels einer semipräparativen HPLC, Daicel Chiralcel OD (2 cm × 25 cm), *n*-Hexan : *i*-Propanol (99 : 1), 6 ml min⁻¹, 20 °C, *t*_R = 29.9 min (-), (*R*), *t*_R = 39.2 min (+), (*S*) in die Enantiomere getrennt.

DC: R_f = 0.32 (Hexan : EE : Triethylamin (10 : 9 : 1)); **Sdp:** 100 °C bei 0.09 mbar; **Smp:** 72.6 °C; **HPLC:** Daicel Chiralcel OD (0.46 cm × 25 cm), *n*-Hexan : *i*-Propanol (99 : 1), 0.6 ml min⁻¹, 20 °C, *t*_R = 20.2 min (-), (*R*), *t*_R = 27.1 min (+), (*S*); [α]_D²⁰: -98 (c = 1.00, CHCl₃), [α]_D²⁰: +98 (c = 1.00, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 73.53 (73.59), H 7.92 (8.03), N 8.40 (8.58), O 9.80% (9.80); **MS** (+ FAB, NBA): 164 (100.0 MH⁺), 146 (26.3%); **IR** (KBr): 3156br, s, 2946m, 1596s, 1474s, 1083s, 816 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.29 (1H, d, *J*_{HH} = 7.8 Hz, H_{Ar}), 6.96 (1H, d, *J*_{HH} = 7.6 Hz, H_{Ar}), 4.65 (1H, t, *J*_{HH} = 7.1 Hz, CH(OH)), 4.15 (1H, s, OH), 2.74 (2H, mc, CH₂), 2.49 (3H, s, ArCH₃), 2.27 (1H, mc,

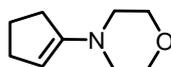
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$), 1.97 (1H, mc, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.78 ppm (2H, mc, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 157.0 (s, C_{Ar}), 155.3 (s, C_{Ar}), 137.1 (s, HC_{Ar}), 128.1 (s, C_{Ar}), 122.0 (s, HC_{Ar}), 68.9 (s, $\text{CH}(\text{OH})$), 30.7 (s, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$), 27.9 (s, CH_2), 23.9 (s, ArCH_3), 19.6 ppm (s, CH_2).

8.2 *Synthesevorschrift für Pyridinderivate 20*

8.2.1 Allgemeine Synthesevorschrift für Enamine^[50] **18**

In einem Rundkolben mit Wasserabscheider wurde das Keton (1.0 eq.) und Pyrrolidin resp. Morpholin (1.5 – 2.0 eq.) in Benzol (300 ml pro Mol Keton) gelöst. Die Mischung wurde solange unter Rückfluss erhitzt, bis sich im Wasserabscheider kein Wasser mehr ansammelte. Anschliessend zog man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und destillierte den Rückstand unter vermindertem Druck. Man erhielt das Enamin **18** als farblose Flüssigkeit.

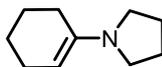
8.2.1.1 Cyclopentanonmorpholinenamin (**18a**)



Cyclopentanon (52.8 ml, 50.0 g, 0.594 mol) wurde mit Morpholin (77.7 ml, 77.7 g, 0.892 mol) in Benzol (180 ml) umgesetzt. Man erhielt nach der Destillation eine farblose Flüssigkeit **18** (81.1 g, 89%, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$, $153.22 \text{ g mol}^{-1}$).

Sdp: 50 °C (0.05 mbar); **EA** [gefundenen (berechnet)]: C 70.27 (70.55), H 10.03 (9.87), N 9.20 (9.14), O 10.93% (10.44); **MS** (EI): 153 (71.6, M^+), 152 (100.0, M-H^+), 150 (100.0), 122 (13.4), 95 (29.0), 67 (37.8%); **IR** (NaCl): 3067w, 2967br, s, 2845br, s, 1627s, 1372 cm^{-1} s; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 4.40 (1H, quintett, $J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$, CHCN), 3.66 (4H, t, $J_{\text{HH}} = 4.9 \text{ Hz}$, OCH_2), 2.82 (4H, t, $J_{\text{HH}} = 4.9 \text{ Hz}$, NCH_2), 2.31 (4H, mc, CHCHCH_2), 1.84 ppm (2H, quintett, $J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ 152.6 (s, CHCN), 98.2 (s, CHCN), 67.2 (s, OCH_2), 49.7 (s, NCH_2), 31.9 (s, CH_2C), 30.9 (s, CHCH_2), 23.1 ppm (s, CH_2).

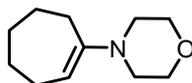
8.2.1.2 Cyclohexanonpyrrolidinenamin (18b)



Cyclohexanon (51.8 ml, 49.1 g, 0.500 mol) wurde mit Pyrrolidin (62.0 ml, 53.3 g, 0.750 mol) in Benzol (150 ml) umgesetzt. Man erhielt nach der Destillation eine farblose Flüssigkeit **18b** (71.2 g, 94%, C₁₀H₁₇N, 151.25 g mol⁻¹).

Sdp: 47 °C (0.05 mbar); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 79.28 (79.41), H 11.43 (11.33), N 9.26% (9.26); **MS** (EI): 151 (95.1, M⁺), 150 (100.0), 136 (60.0), 123 (70.2), 108 (22.6), 95 (41.7%); **IR** (NaCl): 3050w, 2928br, s, 2826br, s, 1641s, 1392s, 764 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (400 MHz, C₆D₆): δ 4.28 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, CHCN), 2.99 (4H, t, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, NCH₂), 2.18 (2H, t, $J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, CH₂C), 2.10 (2H, mc, CH₂CH), 1.83 (4H, mc, NCH₂CH₂), 1.68 (2H, quintett, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH₂), 1.55 ppm (2H, quintett, $J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, CH₂); **¹³C-NMR** (100 MHz, C₆D₆): δ 143.0 (s, CHCN), 93.5 (s, CHCN), 47.5 (s, NCH₂), 28.0 (s, CH₂C), 25.2 (s, NCH₂CH₂), 24.9 (s, CH₂), 24.0 (s, CH₂), 23.7 ppm (s, CH₂).

8.2.1.3 Darstellung von Cycloheptanonmorpholinenamin (18c)



Cycloheptanon (45.1 ml, 43.0 g, 0.383 mol) wurde mit Morpholin (50.0 ml, 50.0 g, 0.574 mol) in Benzol (120 ml) umgesetzt. Man erhielt nach der Destillation eine farblose Flüssigkeit **18c** (38.2 g, 55%, C₁₁H₁₉NO, 181.27 g mol⁻¹).

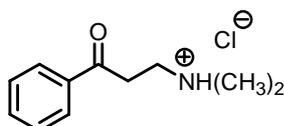
Sdp: 82 °C (0.2 mbar); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 71.89 (72.88), H 10.37 (10.56), N 7.49 (7.73), O 9.32% (8.83); **MS** (EI): 181 (100.0, M⁺), 166 (65.8), 153 (79.1), 138 (24.1), 122 (30.1), 108 (35.9), 95 (40.0), 86 (11.5%); **IR** (NaCl): 3055w, 2922s, 2847s, 1726w, 1643s, 1445s, 1372m, 1228s, 1120s, 1014m, 896 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (400 MHz, C₆D₆): δ 4.81 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CHCN), 3.55 (4H, t, $J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, OCH₂), 2.49 (4H, t, $J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, NCH₂), 2.11 (4H, mc, CHCHCH₂), 1.66 (2H, quintett, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, CH₂), 1.46 (2H, quintett, $J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, CH₂), 1.39 ppm (2H, quintett, $J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, CH₂); **¹³C-NMR** (100 MHz, C₆D₆): δ

154.9 (s, CHCN), 106.7 (s, CHCN), 67.2 (s, OCH₂), 50.3 (s, NCH₂), 33.1 (s, CH₂), 32.0 (s, CH₂C), 28.6 (s, CH₂), 27.3 (s, CH₂), 26.8 ppm (s, CHCH₂).

8.2.2 Allgemeine Synthesevorschrift für β -Aminoketonhydrochloride^[49] **17**

In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurde *N,N*-Dimethyl-methyleniminiumchlorid (1.0 eq.) in abs. Acetonitril suspendiert. Nach der Zugabe des Ketons **16** (1.0 eq.) erhitzte man das Gemisch für eine Stunde unter Rückfluss, wobei sich das *N,N*-Dimethyl-methyleniminiumchlorid langsam auflöste. Nach beendeter Reaktion liess man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen, wobei das Produkt **17** spontan als farbloser Feststoff ausfiel, welcher abfiltriert und mit Pentan gewaschen wurde.

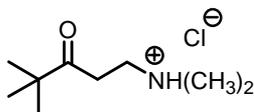
8.2.2.1 3-Dimethylamino-1-phenyl-propan-1-on Hydrochlorid (**17a**)



N,N-Dimethyl-methyleniminiumchlorid (2.00 g, 22.0 mmol) wurde mit Acetophenon (**16a**) (4.21 ml, 4.32 g, 22.0 mmol) in abs. Acetonitril (11 ml) umgesetzt. Man erhielt farblose Kristalle **17a** (4.05 g, 86%, C₁₁H₁₆ClNO, 213.70 g mol⁻¹).

Smp: 154.6 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 61.24 (61.82), H 7.51 (7.55), N 6.55 (6.55), O 7.95% (7.49); **MS** (EI): 177 (5.2, M-H⁺), 105 (13.9), 77 (13.8), 58 (100.0%); **MS** (+ FAB, NBA): 178 (100.0 M⁺), 58 (83.1%); **IR** (KBr): 3426w, 3339w, 3010w, 2911br, m, 2644br, s, 2436br, s, 1680s, 1381s, 756 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 12.60 (1H, s, NH), 7.96 (2H, mc, H_{Ar}), 7.58 (1H, tt, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, H_{Ar}), 7.45 (2H, mc, H_{Ar}), 3.73 (2H, t, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, C(O)CH₂), 3.51 (2H, q, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, CH₂N), 2.84 ppm (6H, d, $J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, N(CH₃)₂); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 195.7 (s, C(O)), 135.4 (s, C_{Ar}), 134.1 (s, HC_{Ar}), 128.8 (s, HC_{Ar}), 128.2 (s, HC_{Ar}), 52.7 (s, CH₂N), 43.3 (s, N(CH₃)₂), 33.7 ppm (s, C(O)CH₂).

8.2.2.2 1-Dimethylamino-4,4-dimethyl-pentan-3-on Hydrochlorid (17b)



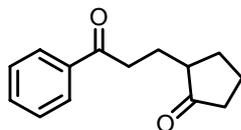
N,N-Dimethyl-methyleniminiumchlorid (13.2 g, 0.141 mol) wurde mit 3,3-Dimethyl-2-butanon (**16b**) (21.2 ml, 17.1 g, 0.155 mmol) in abs. Acetonitril (70 ml) umgesetzt. Man erhielt farblose Kristalle **17b** (22.3 g, 82%, C₉H₂₀ClNO, 193.12 g mol⁻¹).

Smp: 172.7 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 54.53 (55.80), H 10.43 (10.41), N 7.55 (7.23), O 8.30% (8.26); **MS** (EI): 157 (5.4, M-H⁺), 156 (5.8), 84 (10.8), 72 (6.4), 58 (100.0%); **MS** (+ FAB, NBA): 158 (100.0, M⁺), 58 (92.3%); **IR** (KBr): 3431m, 3389m, 2969br, s, 2673br, s, 2479br, s, 1702s, 1372s, 967 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 12.54 (1H, s, NH), 3.27 (2H, t, *J*_{HH} = 5.7 Hz, C(O)CH₂), 3.23 (2H, q, *J*_{HH} = 6.0 Hz, CH₂N), 2.78 (6H, d, *J*_{HH} = 5.1 Hz, N(CH₃)₂), 1.15 ppm (9H, s, C(CH₃)₃); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 212.0 (s, C(O)), 52.8 (s, CH₂N), 44.3 (s, C(CH₃)₃), 43.2 (s, N(CH₃)₂), 31.9 (s, C(O)CH₂), 26.3 ppm (s, C(CH₃)₃).

8.2.3 Allgemeine Synthesevorschrift für 1,5-Diketone^[51] **19**

In einem Zweihalskolben wurde die Mannichbase **17** (1.0 eq.) in abs. Dioxan suspendiert. Man gab das Enamin **18** (1.0 eq.) zu und kochte für 16 Stunden unter Rückfluss. Während der Reaktion löste sich die Mannichbase **17** auf, und die Reaktionsmischung änderte die Farbe von farblos über gelb nach orange zu rot. Man liess auf Raumtemperatur abkühlen, gab Wasser zu und kochte nochmals für eine Stunde unter Rückfluss. Nach erneutem Abkühlen auf Raumtemperatur gab man Wasser zu und extrahierte mit Dichlormethan. Die organische Phase wurde mit verdünnter Salzsäure zurückgewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene braune Öl wurde säulenchromatographisch oder mittels einer Kugelrohrdestillation gereinigt. Man erhielt farblose Öle resp. gelbliche Feststoffe **19**, welche am Hochvakuum getrocknet wurden.

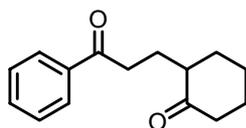
8.2.3.1 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (19a)



3-Dimethylamino-1-phenyl-propan-1-on Hydrochlorid (**17a**) (5.00 g, 23.4 mmol) wurde in abs. Dioxan (25 ml) mit Cyclopentanonmorpholinamin (**18a**) (3.58 g, 23.4 mmol) umgesetzt. Nach der Extraktion mit Dichlormethan (200 ml) und dem Zurückwaschen mit verdünnter Salzsäure (50 ml) wurde das braune Öl säulenchromatographisch (Kieselgel, EE : Hexan (1 : 5), 5.5 × 15 cm) gereinigt, und man erhielt gelbe Kristalle **19a**, welche man am Hochvakuum trocknete (2.56 g, 51%, C₁₄H₁₆O₂, 216.28 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.36 (Hexan : EE (5 : 1)); **Smp:** 40.7 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 78.00 (77.75), H 7.46 (7.46), O 14.73% (14.80); **MS** (EI): 216 (10.4, M⁺), 133 (12.3), 120 (69.8), 105 (>100.0), 77 (47.8%); **IR** (KBr): 3060w, 2944s, 2871s, 1729s, 1674s, 1596m, 1451s, 740 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.96 (2H, mc, H_{Ar}), 7.55 (1H, tt, J_{HH} = 7.4 Hz, J_{HH} = 1.5 Hz, H_{Ar}), 7.46 (2H, mc, H_{Ar}), 3.12 (2H, mc, C(O)CH₂), 2.32 (1H, mc, CHC(O)CH₂), 2.24 (1H, mc, CHCH₂), 2.18 (1H, mc, CH), 2.14 (1H, mc, CHC(O)CH₂), 2.10 (1H, mc, CHCH₂), 2.01 (1H, mc, CH₂), 1.84 (1H, mc, CHCH₂), 1.75 (1H, mc, CH₂), 1.57 ppm (1H, mc, CHCH₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 221.0 (s, C(O)), 200.0 (s, C_{Ar}C(O)), 136.8 (s, C_{Ar}), 133.1 (s, HC_{Ar}), 128.6 (s, HC_{Ar}), 128.1 (s, HC_{Ar}), 48.2 (s, CH), 38.1 (s, C(O)CH₂), 36.2 (s, C_{Ar}C(O)CH₂), 29.9 (s, CHCH₂), 24.3 (s, CHCH₂), 20.7 ppm (s, CH₂).

8.2.3.2 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclohexanon (19b)

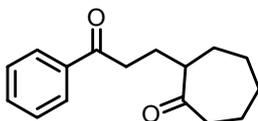


3-Dimethylamino-1-phenyl-propan-1-on Hydrochlorid (**17a**) (3.50 g, 16.4 mmol) wurde in abs. Dioxan (40 ml) mit Cyclohexanonpyrrolidinenamin (**18b**) (2.48 g, 16.4 mmol) umgesetzt. Nach der Extraktion mit Dichlormethan (200 ml) und dem Zurückwaschen mit verdünnter Salzsäure (50 ml) wurde das braune Öl mittels einer Kugelrohrdestillation (120 °C

(0.04 mbar)) gereinigt, und man erhielt gelbe Kristalle **19b**, welche man am Hochvakuum trocknete (1.33 g, 35%, $C_{15}H_{18}O_2$, $230.30 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.20$ (Hexan : EE (5 : 1)); **Sdp:** $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.04 mbar); **Smp:** $40.7 \text{ }^\circ\text{C}$; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 78.23 (78.23), H 7.87 (7.88), O 13.90% (13.89); **MS** (EI): 230 ($24.0, M^+$), 120 (78.6), 105 (100.0), 77 (44.2%); **IR** (KBr): 3060w, 2934s, 2859s, 1703s, 1682s, 1597m, 1580m, 1448s, 747 cm^{-1} s; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ 7.98 (2H, mc, H_{Ar}), 7.55 (1H, tt, $J_{HH} = 7.4 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 1.3 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.45 (2H, mc, H_{Ar}), 3.13 (1H, mc, C(O)CH_2), 2.97 (1H, mc, C(O)CH_2), 2.43 (1H, mc, CH), 2.38 (1H, mc, CHC(O)CH_2), 2.31 (1H, mc, CHC(O)CH_2), 2.16 (1H, mc, CH_2), 2.11 (1H, mc, CHCH_2), 2.05 (1H, mc, CH_2), 1.87 (1H, mc, CHCH_2), 1.72 (1H, mc, CHCH_2), 1.69 (1H, mc, CHCH_2), 1.66 (1H, mc, CH_2), 1.46 ppm (1H, dq, $J_{HH} = 3.8 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 12.1 \text{ Hz}$, CH_2); **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ 213.3 (s, C(O)), 200.3 (s, $\text{C}_{Ar}\text{C(O)}$), 136.9 (s, C_{Ar}), 133.0 (s, HC_{Ar}), 128.6 (s, HC_{Ar}), 128.1 (s, HC_{Ar}), 50.0 (s, CH), 42.3 (s, CHC(O)CH_2), 36.4 (s, C(O)CH_2), 34.6 (s, CH_2), 28.1 (s, CH_2), 25.1 (s, CHCH_2), 24.5 ppm (s, CHCH_2).

8.2.3.3 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cycloheptanon (19c)

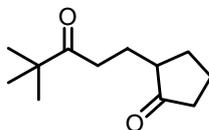


3-Dimethylamino-1-phenyl-propan-1-on Hydrochlorid (**17a**) (17.0 g, 95.6 mmol) wurde in abs. Dioxan (100 ml) mit Cycloheptanonmorpholinamin (**18c**) (17.4 g, 95.6 mmol) umgesetzt. Nach der Extraktion mit Dichlormethan (400 ml) und dem Zurückwaschen mit verdünnter Salzsäure (300 ml) wurde das braune Öl säulenchromatographisch (Kieselgel, EE : Hexan (1 : 5), $5.5 \times 15 \text{ cm}$) gereinigt, und man erhielt ein farbloses Öl **19c**, welches am Hochvakuum getrocknet wurde (12.8 g, 55%, $C_{16}H_{20}O_2$, $244.33 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.37$ (EE : Hexan (1 : 5)); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 78.39 (78.65), H 8.25 (8.25), N 13.06% (13.10); **MS** (EI): 244 ($12.3, M^+$), 120 (49.1), 105 (100.0%); **IR** (NaCl): 3060s, 2928s, 2855m, 1697br, s, 1678br, s, 1597w, 1449m, 1210 cm^{-1} m; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ 7.96 (2H, mc, H_{Ar}); 7.55 (1H, tt, $J_{HH} = 7.4 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 1.5 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.45 (2H, mc, H_{Ar}), 3.02 (1H, ddd, $J_{HH} = 16.9 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 8.7 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 5.7 \text{ Hz}$, $\text{C(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 2.91

(1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, C(O)CH₂CH₂CH), 2.62 (1H, mc, CH), 2.52 (1H, mc, CH₂), 2.46 (1H, mc, CH₂), 2.05 (1H, mc, C(O)CH₂), 1.89 (1H, mc, CH₂), 1.87 (1H, mc, CH₂), 1.86 (1H, mc, CH₂), 1.84 (1H, mc, CH₂), 1.81 (1H, mc, C(O)CH₂), 1.61 (1H, mc, CH₂), 1.43 (1H, mc, CH₂), 1.41 (1H, mc, CH₂), 1.32 ppm (1H, mc, CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 216.1 (s, C(O)), 200.2 (s, C(O)), 137.0 (s, C_{Ar}), 133.2 (s, HC_{Ar}), 128.7 (s, HC_{Ar}), 128.2 (s, HC_{Ar}), 51.5 (s, CH), 43.0 (s, CH₂), 36.4 (s, C(O)CH₂CH₂CH), 32.1 (s, CH₂), 29.5 (s, CH₂), 28.7 (s, CH₂), 27.0 (s, C(O)CH₂CH₂CH), 24.5 ppm (s, CH₂).

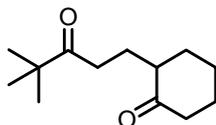
8.2.3.4 2-(3-Oxo-3-tert.-butyl-propyl)-cyclopentanon (19d)



1-Dimethylamino-4,4-dimethyl-pentan-3-on Hydrochlorid (**17b**) (5.00 g, 25.9 mmol) wurde in abs. Dioxan (25 ml) mit Cyclopentanonmorpholinamin (**18a**) (3.97 g, 25.9 mol) umgesetzt. Nach der Extraktion mit Dichlormethan (200 ml) und dem Zurückwaschen mit verdünnter Salzsäure (50 ml) wurde das braune Öl mittels einer Kugelrohrdestillation (110 °C bei 0.1 mbar) gereinigt, und man erhielt ein farbloses Öl **19d**, welches man am Hochvakuum trocknete (1.77 g, 35%, C₁₂H₂₀O₂, 196.29 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.56 (EE : Hexan (1 : 1)); **Sdp**: 110 °C bei 0.1 mbar; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 73.31 (73.43), H 10.41 (10.27), O 16.57% (16.30); **MS** (EI): 196 (12.4, M⁺), 139 (100.0), 111 (63.3), 97 (20.7), 84 (35.9%); **IR** (NaCl): 2963s, 2873m, 1737s, 1705s, 1473m, 1365m, 1156m, 1074 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 2.63 (2H, dt, $J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, C(O)CH₂), 2.28 (1H, mc, CHC(O)CH₂), 2.17 (1H, mc, CHCH₂), 2.12 (1H, mc, CHC(O)CH₂), 2.05 (1H, mc, CH), 2.00 (1H, mc, CHCH₂CH₂), 1.87 (1H, sextett, $J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, C(O)CH₂CH₂), 1.76 (1H, mc, CHCH₂CH₂), 1.63 (1H, sextett, $J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, C(O)CH₂CH₂), 1.52 (1H, mc, CHCH₂), 1.14 ppm (9H, s, C(CH₃)₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 221.1 (s, CHC(O)), 215.6 (s, C(O)), 48.1 (s, CH), 44.1 (s, C(CH₃)₃), 38.1 (s, CHC(O)CH₂), 34.0 (s, C(O)CH₂), 29.9 (s, CHCH₂), 26.4 (s, C(CH₃)₃), 24.0 (s, CH₂CH), 20.7 ppm (s, CHCH₂CH₂).

8.2.3.5 2-(3-Oxo-3-*tert.*-butyl)-propyl)-cyclohexanon (**19e**)



1-Dimethylamino-4,4-dimethyl-pentan-3-on Hydrochlorid (**17b**) (10.0 g, 50.0 mmol) wurde in abs. Dioxan (50 ml) mit Cyclohexanonpyrrolidinenamin (**18a**) (7.57 g, 50.0 mmol) umgesetzt. Nach der Extraktion mit Dichlormethan (200 ml) und dem Zurückwaschen mit verdünnter Salzsäure (50 ml) wurde das braune Öl mittels einer Kugelrohrdestillation (110 °C bei 0.05 mbar) gereinigt, und man erhielt ein farbloses Öl **19e**, welches man am Hochvakuum trocknete (6.68 g, 64%, C₁₃H₂₂O₂, 210.16 g mol⁻¹).

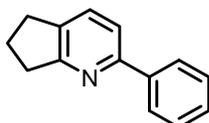
Sdp: 110 °C bei 0.05 mbar; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 74.08 (74.24), H 10.58 (10.54), O 15.36% (15.21); **MS** (EI): 210 (13.9, M⁺), 153 (>100.0), 125 (95.8), 111 (25.6), 98 (30.8), 81 (14.0%); **IR** (NaCl): 2932br, s, 2863s, 1705s, 1478m, 1366s, 987 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 2.60 (1H, mc, C(O)CH₂), 2.49 (1H, mc, C(O)CH₂), 2.37 (1H, mc, CHC(O)CH₂), 2.32 (1H, mc, CH), 2.28 (1H, mc, CHC(O)CH₂), 2.08 (1H, mc, CHCH₂), 2.04 (1H, mc, CHC(O)CH₂CH₂), 1.91 (1H, mc, CH₂CH), 1.84 (1H, mc, CHCH₂CH₂), 1.67 (1H, mc, CHC(O)CH₂CH₂), 1.65 (1H, mc, CHCH₂CH₂), 1.51 (1H, mc, CH₂CH), 1.41 (1H, dq, J_{HH} = 7.5 Hz, J_{HH} = 12.5 Hz, CHCH₂), 1.11 ppm (9H, s, C(CH₃)₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 216.2 (s, C(O)), 213.3 (s, CHC(O)), 50.0 (s, CH), 44.1 (s, C(CH₃)₃), 42.2 (s, CHC(O)CH₂), 34.6 (s, CHCH₂), 34.1 (s, C(O)CH₂), 28.1 (s, CHC(O)CH₂CH₂), 26.4 (s, C(CH₃)₃), 25.0 (s, CHCH₂CH₂), 24.2 ppm (s, CH₂CH).

8.2.4 Allgemeine Synthesevorschrift für trisubstituierte Pyridine^[51] **20**

In einem Zweihalskolben löste man das Diketon **19** (1.0 eq.) und Hydroxylaminhydrochlorid (1.0 eq.) in abs. Ethanol und kochte die Mischung 3 Stunden unter Rückfluss. Das Salz löste sich auf, und die Farbe wechselte nach orange. Nach beendeter Reaktion wurde mit ges. Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mit Wasser verdünnt. Die Wasserphase extrahierte man mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man über Magnesiumsulfat und zog das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Das so erhaltene

braune Öl reinigte man säulenchromatographisch oder mittels einer Kugelrohrdestillation und man erhielt farblose Kristalle resp. Öle **20**, welche man am Hochvakuum trocknete.

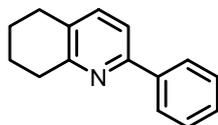
8.2.4.1 2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin (**20d**)



2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**19a**) (2.00 g, 9.25 mmol) wurde mit Hydroxylaminhydrochlorid (0.643 g, 9.25 mmol) in abs. Ethanol (10 ml) umgesetzt. Nach der Neutralisation wurde Wasser (40 ml) zugegeben und mit Dichlormethan (150 ml) extrahiert. Das braune Öl wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (5 : 1 : 1), 5.5 × 15 cm) gereinigt, und man erhielt farblose Kristalle **20d**, welche man am Hochvakuum trocknete (1.53 g, 85%, C₁₄H₁₃N, 195.26 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.61 (Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (5 : 1 : 1)); **Smp:** 79 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 86.03 (86.12), H 6.73 (6.71), N 7.03% (7.17); **MS** (EI): 195 (100.0, M⁺), 115 (6.5), 91 (7.3), 83 (6.8%); **IR** (KBr): 3051w, 2916s, 2838s, 1568s, 1431br, s, 1315m, 1220s, 842 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.95 (2H, d, J_{HH} = 6.8 Hz, H_{Ar}), 7.55 (1H, d, J_{HH} = 7.8 Hz, H_{Ar}), 7.45 (3H, mc, H_{Ar}), 7.37 (1H, tt, J_{HH} = 7.3 Hz, J_{HH} = 1.4 Hz, H_{Ar}), 3.09 (2H, t, J_{HH} = 7.7 Hz, CH₂), 2.97 (2H, t, J_{HH} = 7.5 Hz, CH₂), 2.17 ppm (2H, quintett, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 165.9 (s, C_{Ar}), 155.9 (s, C_{Ar}), 140.0 (s, C_{Ar}), 135.4 (s, C_{Ar}), 132.5 (s, HC_{Ar}), 128.6 (s, HC_{Ar}), 128.3 (s, HC_{Ar}), 126.9 (s, HC_{Ar}), 118.0 (s, HC_{Ar}), 34.4 (s, CH₂), 30.5 (s, CH₂), 23.3 ppm (s, CH₂).

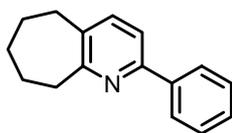
8.2.4.2 2-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (20e)



2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclohexanon (**19d**) (1.30 g, 5.65 mmol) wurde mit Hydroxylaminhydrochlorid (0.393 g, 5.65 mmol) in abs. Ethanol (10 ml) umgesetzt. Nach der Neutralisation wurde Wasser (40 ml) zugegeben und mit Dichlormethan (150 ml) extrahiert. Das braune Öl wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (5 : 1 : 1), 3.5 × 15 cm) gereinigt, und man erhielt ein gelbes Öl **20e**, welches man am Hochvakuum trocknete (0.483 g, 41%, C₁₅H₁₅N, 209.29 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.59 (Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (5 : 1 : 1)); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 86.02 (86.08), H 7.43 (7.22), N 6.52% (6.69); **MS** (EI): 209 (100.0, M⁺), 181 (20.8), 115 (5.5), 77 (5.8%); **IR** (NaCl): 3060w, 2933s, 2858m, 1590m, 1565m, 1459s, 1253m, 770 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.95 (2H, mc, H_{Ar}), 7.45 (2H, mc, H_{Ar}), 7.44 (1H, mc, H_{Ar}), 7.41 (1H, mc, H_{Ar}), 7.37 (1H, tt, J_{HH} = 7.3 Hz, J_{HH} = 1.3 Hz, H_{Ar}), 3.02 (2H, t, J_{HH} = 6.4 Hz, CH₂), 2.80 (2H, t, J_{HH} = 6.3 Hz, CH₂), 1.93 (2H, mc, CH₂), 1.85 ppm (2H, mc, CH₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 157.2 (s, C_{Ar}), 154.7 (s, C_{Ar}), 139.8 (s, C_{Ar}), 137.6 (s, HC_{Ar}), 130.8 (s, C_{Ar}), 128.7 (s, HC_{Ar}), 128.4 (s, HC_{Ar}), 126.9 (s, HC_{Ar}), 118.0 (s, HC_{Ar}), 32.8 (s, CH₂), 28.6 (s, CH₂), 23.2 (s, CH₂), 22.8 ppm (s, CH₂).

8.2.4.3 2-Phenyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin (20f)

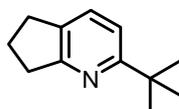


2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cycloheptanon (**19c**) (6.00 g, 24.6 mmol) wurde mit Hydroxylaminhydrochlorid (1.71 g, 24.6 mmol) in abs. Ethanol (40 ml) umgesetzt. Nach der Neutralisation wurde Wasser (120 ml) zugegeben und mit Dichlormethan (300 ml) extrahiert. Das braune Öl wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (10 : 1), 5.5 × 15 cm)

gereinigt, und man erhielt farblose Kristalle **20f**, welche man am Hochvakuum trocknete (3.56 g, 65%, C₁₆H₁₇N, 223.31 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.53 (Hexan : EE (10 : 1)); **Smp:** 44.0 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 85.52 (86.06), H 7.66 (7.67), N 6.21% (6.27); **MS** (EI): 223 (100.0, M⁺), 208 (13.5), 194 (32.5%); **IR** (KBr): 3058w, 3017w, 2916s, 2859s, 1582s, 1566s, 1238m, 1072m, 950 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.97 (2H, mc, H_{Ar}), 7.45 (2H, mc, H_{Ar}), 7.45 (1H, mc, H_{Ar}), 7.43 (1H, mc, H_{Ar}), 7.37 (1H, tt, J_{HH} = 10.3 Hz, J_{HH} = 1.5 Hz, H_{Ar}), 3.14 (2H, mc, ArCH₂), 2.81 (2H, mc, ArCH₂), 1.90 (2H, quintett, J_{HH} = 5.8 Hz, CH₂), 1.75 (2H, quintett, J_{HH} = 5.6 Hz, CH₂), 1.70 ppm (2H, quintett, J_{HH} = 4.8 Hz, CH₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 163.3 (s, C_{Ar}), 154.1 (s, C_{Ar}), 139.8 (s, C_{Ar}), 137.4 (s, HC_{Ar}), 136.8 (s, C_{Ar}), 128.8 (s, HC_{Ar}), 128.5 (s, HC_{Ar}), 127.0 (s, HC_{Ar}), 118.1 (s, HC_{Ar}), 39.8 (s, ArCH₂), 35.2 (s, ArCH₂), 32.7 (s, CH₂), 28.2 (s, CH₂), 26.8 ppm (s, CH₂).

8.2.4.4 2-(*tert.*-Butyl)-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin (20g)

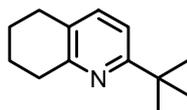


2-(3-Oxo-3-*tert.*-butyl)-propyl)-cyclopentanon (**19d**) (5.13 g, 26.1 mmol) wurde mit Hydroxylaminhydrochlorid (1.82 g, 26.1 mmol) in abs. Ethanol (25 ml) umgesetzt. Nach der Neutralisation wurde Wasser (30 ml) zugegeben und mit Dichlormethan (200 ml) extrahiert. Das braune Öl reinigte man mittels einer Kugelrohrdestillation (70 °C bei 0.07 mbar) und anschliessender Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (10 : 1 : 1), 3.5 × 15 cm). Man erhielt ein farbloses Öl **20g**, welches man am Hochvakuum trocknete (4.33 g, 95%, C₁₂H₁₇N, 175.27 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.64 (Hexan : Dichlormethan Triethylamin (10 : 1 : 1)); **Sdp:** 70 °C bei 0.07 mbar; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 82.09 (82.23), H 9.94 (9.78), N 7.88% (7.99); **MS** (EI): 175 (40.0, M⁺), 174 (57.0, M-H⁺), 160 (100.0), 133 (56.8%); **IR** (NaCl): 3076w, 2956br, s, 1577s, 1479s, 1446s, 1240m, 830 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.40 (1H, d, J_{HH} = 8.1 Hz, H_{Ar}), 7.06 (1H, d, J_{HH} = 7.8 Hz, H_{Ar}), 3.00 (2H, t, J_{HH} = 7.6 Hz, ArCH₂), 2.88 (2H, t, J_{HH} = 7.5 Hz, ArCH₂), 2.11 (2H, quintett, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂), 1.36 ppm (9H, s, C(CH₃)₃); **¹³C-NMR**

(100 MHz, CDCl₃): δ 167.4(s, C_{Ar}), 164.5 (s, C_{Ar}), 133.4 (s, C_{Ar}), 131.9 (s, HC_{Ar}), 116.0 (s, HC_{Ar}), 37.1(s, C(CH₃)₃), 34.5 (s, ArCH₂), 30.5 (s, ArCH₂), 30.3 (s, C(CH₃)₃), 23.3 ppm (s, CH₂).

8.2.4.5 2-(*tert.*-Butyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (20h)



2-(3-Oxo-3-*tert.*-butyl)-propyl)-cyclohexanon (**19e**) (6.00 g, 28.5 mmol) wurde mit Hydroxylaminhydrochlorid (1.98 g, 28.5 mmol) in abs. Ethanol (10 ml) umgesetzt. Nach der Neutralisation wurde Wasser (50 ml) zugegeben und mit Dichlormethan (150 ml) extrahiert. Das braune Öl reinigte man mittels einer Kugelrohrdestillation (70 °C bei 0.06 mbar) und erhielt so ein gelbes Öl **20h**, welches man am Hochvakuum trocknete (3.25 g, 60%, C₁₃H₁₉N, 189.30 g mol⁻¹).

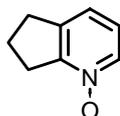
DC: R_f = 0.52 (Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (10 : 1 : 1)); **Sdp:** 70 °C bei 0.06 mbar; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 82.43 (82.48), H 10.19 (10.12), N 7.46% (7.40); **MS** (EI): 189 (36, M⁺), 188 (54.3, M-H⁺), 174 (100.0), 147 (57.3), 133 (20.1%); **IR** (NaCl): 3079w, 2938s, 2861s, 1594s, 1568s, 1481s, 1360m, 821 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.27 (1H, d, J_{HH} = 7.8 Hz, HC_{Ar}), 7.07 (1H, d, J_{HH} = 7.8 Hz, HC_{Ar}), 2.91 (2H, t, J_{HH} = 6.2 Hz, ArCH₂), 2.72 (2H, t, J_{HH} = 6.2 Hz, ArCH₂), 1.88 (2H, mc, CH₂), 1.80 (2H, mc, CH₂), 1.35 ppm (9H, s, C(CH₃)₃); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 166.0 (s, C_{Ar}), 155.8 (s, C_{Ar}), 136.8 (s, HC_{Ar}), 128.7 (s, C_{Ar}), 116.1 (s, HC_{Ar}), 36.9 (s, ArCH₂), 32.7 (s, C(CH₃)₃), 30.3 (s, C(CH₃)₃), 28.4 (s, CH₂), 23.3 (s, CH₂), 22.9 ppm (s, CH₂).

8.2.5 Allgemeine Synthesevorschrift für N-Oxide mit MTO^[45] 21

In einem Zweihalskolben legte man das Pyridinderivat **20** gelöst in Dichlormethan und Methyltrioxorhenium als Katalysator vor. Unter Eiskühlung wurde 30%ige Wasserstoffperoxidlösung zugegeben und anschliessend bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung änderte die Farbe von bräunlich über orangefarben nach gelb. Durch Zugabe einer katalytischen Menge Mangandioxid und Rühren bis keine Gasentwicklung mehr

entstand, entfernte man das überschüssige Peroxid. Danach wurde die Lösung filtriert, die Wasserphase mit Dichlormethan extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, und dann das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt kristallisierte man in Diethylether um, oder reinigte säulenchromatographisch, und trocknete es am Hochvakuum. Es entstand ein farbloser Feststoff **21**.

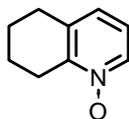
8.2.5.1 6,7-Dihydro-5H-[1]pyrindin-N-Oxid (**21b**)



6,7-Dihydro-5H-[1]pyrindin (**20b**) (2.00 g, 1.96 ml, 16.8 mmol) und Methyltrioxorhenium (20.9 mg, 83.9 μmol , 0.5 mol%) legte man in Dichlormethan (10 ml) vor. Man versetzte mit 30%iger Wasserstoffperoxidlösung (3.36 ml) und rührte 19 Stunden. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan : Methanol : Triethylamin (25 : 1 : 1), 3.5×15 cm), und man erhielt einen farblosen Feststoff **21b** (1.31 g, 58%, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$, $135.16 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.57$ (Dichlormethan : Methanol : Triethylamin (25 : 1 : 1)); **Smp:** $117.1 \text{ }^\circ\text{C}$; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 70.75 (71.09), H 6.54 (6.71), N 10.25 (10.36), O 11.82% (11.84); **MS** (EI): 135 (82.6, M^+), 118 (100.0), 90 (51.4), 91 (26.0%); **MS** (+ FAB, NBA): 136 (100.0, MH^+), 135 (16.1%, M^+); **IR** (KBr): 3074w, 3007w, 2958m, 2848m, 1601m, 1477s, 1441s, 799 cm^{-1} m; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ 8.05 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.12 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 8.6 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.08 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 13.9 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 3.18 (2H, t, $J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, CH_2), 3.03 (2H, t, $J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, CH_2), 2.19 ppm (2H, quintett, $J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, CH_2); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ 153.1 (s, C_{Ar}), 142.3 (s, HC_{Ar}), 137.3 (s, C_{Ar}), 123.8 (s, HC_{Ar}), 122.5 (s, HC_{Ar}), 31.6 (s, CH_2), 29.5 (s, CH_2), 22.0 ppm (s, CH_2).

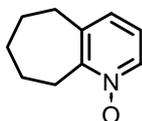
8.2.5.2 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin-*N*-Oxid (**21a**)



5,6,7,8-Tetrahydrochinolin (**20a**) (2.00 g, 1.95 ml, 15.0 mmol) und Methyltrioxorhenium (187 mg, 0.750 mmol, 5 mol%) als Katalysator legte man gelöst in Dichlormethan (6 ml) vor und setzte mit 30%iger Wasserstoffperoxidlösung (3 ml) innerhalb 15 Stunden zu 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin-*N*-Oxid (**21a**) um. Das erhaltene Rohprodukt kristallisierte man in Diethylether um, und trocknete es am Hochvakuum. Es entstand ein farbloser Feststoff **21a** (1.92 g, 96%, C₉H₁₁NO, 149.19 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.42 (Dichlormethan : Triethylamin : Methanol (25 : 1 : 1)); **Smp:** 82.8 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 70.17 (72.46), H 7.49 (7.43), N 9.12 (9.39), O 11.56% (10.72); **MS** (+ FAB, NBA): 150 (100.0 MH⁺), 149 (13.6, M⁺), 132 (8.3), 55 (9.2%); **IR** (KBr): 3075w, 3005w, 2937m, 1686br, m, 1595m, 1440br, s, 1256s, 794 cm⁻¹m; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.14 (1H, d, J_{HH} = 7.3 Hz, H_{Ar}), 7.03 (1H, dd, J_{HH} = 13.1 Hz, H_{Ar}), 7.03 (1H, d, J_{HH} = 11.0 Hz, H_{Ar}), 2.95 (2H, t, J_{HH} = 6.6 Hz, CH₂), 2.78 (2H, t, J_{HH} = 6.2 Hz, CH₂), 1.91 (2H, mc, CH₂), 1.79 ppm (2H, mc, CH₂); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 148.9 (s, C_{Ar}), 136.9 (s, HC_{Ar}), 136.4 (s, C_{Ar}), 126.5 (s, HC_{Ar}), 122.0 (s, HC_{Ar}), 28.6 (s, CH₂), 24.7 (s, CH₂), 21.9 (s, CH₂), 21.7 ppm (s, CH₂).

8.2.5.3 6,7,8,9-Tetrahydro-5*H*-cyclohepta[b]pyridin-*N*-Oxid (**21c**)



6,7,8,9-Tetrahydro-5*H*-cyclohepta[b]pyridin (**20c**) (1.00 g, 1.06 ml, 6.79 mmol) und Methyltrioxorhenium (84.6 mg, 33.9 μmol, 0.5 mol%) als Katalysator legte man in Dichlormethan (5 ml) gelöst vor und setzte mit 30%iger Wasserstoffperoxidlösung (1.36 ml) innerhalb 12 Stunden zu 6,7,8,9-Tetrahydro-5*H*-cyclohepta[b]pyridin-*N*-Oxid (**21c**) um. Das

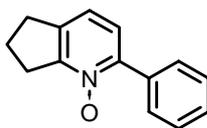
erhaltene Rohprodukt kristallisierte man in Diethylether um, und trocknete es am Hochvakuum. Es entstand ein beiger Feststoff **21c** (1.05 g, 94%, C₁₀H₁₃NO, 163.22 g mol⁻¹).

Smp: 74.3 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 71.89 (73.59), H 8.05 (8.03), N 8.28 (8.58), O 10.14% (9.80); **MS** (EI): 163 (54.9, M⁺), 146 (100.0), 130 (25.8), 118 (43.3), 91 (6.8%); **IR** (KBr): 3074m, 2924s, 2851m, 1616br, m, 1475s, 1445 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 8.16 (1H, d, *J*_{HH} = 6.3 Hz, *H*_{Ar}), 7.03 (1H, d, *J*_{HH} = 7.6 Hz, *H*_{Ar}), 7.00 (1H, t, *J*_{HH} = 7.0 Hz, *H*_{Ar}), 3.39 (2H, s, br, CH₂), 2.81 (2H, mc, CH₂), 1.85 (2H, quintett, *J*_{HH} = 5.7 Hz, CH₂), 1.69 (2H, mc, CH₂), 1.67 ppm (2H, mc, CH₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 154.1 (s, C_{Ar}), 142.7 (s, HC_{Ar}), 137.4 (s, C_{Ar}), 127.5 (s, HC_{Ar}), 122.4 (s, HC_{Ar}), 35.0 (s, CH₂), 32.0 (s, CH₂), 27.2 (s, CH₂), 26.4 (s, CH₂), 25.1 ppm (s, CH₂).

8.2.6 Allgemeine Synthesevorschrift für *N*-Oxide **21** mit *m*CPBA

In einem Zweihalskolben legte man *m*CPBA (1.2 eq.) in abs. Dichlormethan suspendiert vor. Bei 0 °C tropfte man langsam das Pyridinderivat **20** (1.0 eq.) zu. Das Eisbad wurde entfernt und die Reaktionsmischung liess man über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Nach einer weiteren Zugabe von *m*CPBA (0.6 eq.) und zweistündigem Rühren extrahierte man die organische Phase mit verdünnter Natronlauge solange, bis die Peroxidteststäbchen kein Peroxid mehr anzeigten. Anschliessend wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der so erhaltene gelbe Feststoff reinigte man säulenchromatographisch und erhielt farblose Kristalle **21**, welche man am Hochvakuum trocknete.

8.2.6.1 2-Phenyl-6,7-dihydro-5*H*-[1]pyrindin-*N*-Oxid (**21d**)

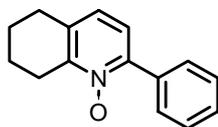


2-Phenyl-6,7-dihydro-5*H*-[1]pyrindin (**20d**) (0.500 g, 2.56 mmol) wurde mit *m*CPBA (0.530 g, 3.07 mmol) umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel,

Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (5 : 5 : 1), 3.5 × 15 cm) erhielt man farblose Kristalle **21d** (0.473 g, 87%, C₁₄H₁₃NO, 211.26 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.41 (Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (5 : 5 : 1)); **Smp:** 124.8 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 79.11 (79.59), H 6.11 (6.20), N 6.49 (6.63), O 7.82% (7.57); **MS** (EI): 211 (57.9, M⁺), 210 (>100.0, M-H⁺), 195 (60.7), 194 (64.4), 183 (28.2), 157 (26.1), 115 (11.6), 91 (9.5), 77 (12.0%); **IR** (KBr): 3061s, 2965m, 2922m, 1473s, 1439m, 1375s, 1260br, s, 768 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.81 (2H, mc, H_{Ar}), 7.45 (2H, mc, H_{Ar}), 7.41 (1H, mc, H_{Ar}), 7.24 (1H, d, J_{HH} = 7.8 Hz, H_{Ar}), 7.14 (1H, d, J_{HH} = 7.6 Hz, H_{Ar}), 3.22 (2H, t, J_{HH} = 7.7 Hz, CH₂), 3.06 (2H, t, J_{HH} = 8.0 Hz, CH₂), 2.22 ppm (2H, quintett, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 153.8 (s, C_{Ar}), 147.4 (s, C_{Ar}), 140.5 (s, C_{Ar}), 133.0 (s, C_{Ar}), 129.4 (s, HC_{Ar}), 129.0 (s, HC_{Ar}), 128.0 (s, HC_{Ar}), 125.3 (s, HC_{Ar}), 122.0 (s, HC_{Ar}), 31.6 (s, CH₂), 30.1 (s, CH₂), 22.3 ppm (s, CH₂).

8.2.6.2 2-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-*N*-Oxid (**21e**)

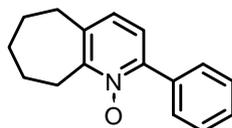


2-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**20e**) (2.50 g, 12.0 mmol) wurde mit *m*CPBA (2.47 g, 14.3 mmol) umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (5 : 1 : 1), 5.5 × 15 cm) erhielt man farblose Kristalle **21e** (1.89 g, 70%, C₁₅H₁₅NO, 225.29 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.31 (Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (5 : 1 : 1)); **Smp:** 136.9 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 79.70 (79.97), H 6.67 (6.71), N 6.03 (6.22), O 7.22% (7.10); **MS** (EI): 225 (51.7, M⁺), 224 (50.9, M-H⁺), 209 (37.5), 208 (100.0), 193 (22.9), 171 (7.1), 115 (10.1), 91 (5.3), 77 (14.8%); **IR** (KBr): 3018w, 2933s, 2863m, 1478s, 1453m, 1428m, 1270s, 769 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.75 (2H, mc, H_{Ar}), 7.42 (2H, mc, H_{Ar}), 7.38 (1H, mc, H_{Ar}), 7.19 (1H, d, J_{HH} = 8.0 Hz, H_{Ar}), 7.02 (1H, d, J_{HH} = 8.0 Hz, H_{Ar}), 2.97 (2H, t, J_{HH} = 6.5 Hz, CH₂), 2.78 (2H, t, J_{HH} = 6.2 Hz, CH₂), 1.91 (2H, mc, CH₂), 1.77 ppm (2H, mc, CH₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 149.3 (s, C_{Ar}), 146.7 (s, C_{Ar}), 134.9 (s, C_{Ar}), 133.5 (s,

C_{Ar} , 129.4 (s, HC_{Ar}), 128.9 (s, HC_{Ar}), 128.0 (s, HC_{Ar}), 125.7 (s, HC_{Ar}), 123.4 (s, HC_{Ar}), 28.7 (s, CH_2), 25.2 (s, CH_2), 22.1 (s, CH_2), 21.7 ppm (s, CH_2).

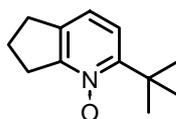
8.2.6.3 2-Phenyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin-N-Oxid (21f)



2-Phenyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin (**20f**) (2.50 g, 11.2 mmol) wurde mit *m*CPBA (2.32 g, 13.4 mmol) umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (5 : 1 : 1), 3.5 × 15 cm) erhielt man einen farblosen Feststoff **21f** (2.11 g, 79%, $C_{16}H_{17}NO$, 239.13 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.30 (Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (5 : 1 : 1)); **Smp:** 102.4 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 80.01 (80.30), H 7.14 (7.16), N 6.00 (5.85), O 6.77% (6.60); **MS** (EI): 221 (0.1), 183 (88.0), 152 (11.3), 108 (38.3), 91 (46.4%); **IR** (KBr): 3056w, 3026w, 2987m, 2918s, 2857m, 1480s, 1454s, 1375s, 1339s, 1239s, 1197s, 960 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.73 (2H, mc, H_{Ar}), 7.44 (2H, mc, H_{Ar}), 7.41 (1H, mc, H_{Ar}), 7.12 (1H, d, J_{HH} = 7.9 Hz, H_{Ar}), 7.01 (1H, d, J_{HH} = 8.0 Hz, H_{Ar}), 3.48 (2H, t, J_{HH} = 3.8 Hz, $ArCH_2$), 2.83 (2H, mc, $ArCH_2$), 1.90 (2H, quintett, J_{HH} = 5.9 Hz, CH_2), 1.73 ppm (4H, quintett, J_{HH} = 5.3 Hz, CH_2); **¹³C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ 154.5 (s, C_{Ar}), 147.2 (s, C_{Ar}), 141.0 (s, C_{Ar}), 134.3 (s, C_{Ar}), 129.6 (s, HC_{Ar}), 129.0 (s, HC_{Ar}), 128.1 (s, HC_{Ar}), 125.8 (s, HC_{Ar}), 123.8 (s, HC_{Ar}), 35.2 (s, $ArCCH_2$), 32.2 (s, $ArCCH_2$), 27.5 (s, CH_2), 26.7 (s, CH_2), 25.3 ppm (s, CH_2).

8.2.6.4 2-(tert.-Butyl)-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin-N-Oxid (21g)

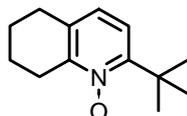


2-(*tert.*-Butyl)-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin (**20g**) (0.474 g, 2.70 mmol) wurde mit *m*CPBA (0.559 g, 3.24 mmol) umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel,

Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (5 : 1 : 1), 3.5 × 15 cm) erhielt man farblose Kristalle **21g** (0.430 g, 83%, C₁₂H₁₇NO, 191.27 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.45 (Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (5 : 1 : 1)); **Smp:** 95.8 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 75.30 (75.35), H 9.04 (8.96), N 7.21 (7.32), O 8.61% (8.36); **MS** (EI): 191 (32.9, M⁺), 174 (100.0), 158 (35.6), 149 (77.5), 132 (43.8), 118 (20.6%); **IR** (KBr): 3074w, 2956br, s, 1483s, 1434m, 1371s, 1218s, 1228s, 828 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.14 (1H, d, J_{HH} = 8.1 Hz, HC_{Ar}), 7.03 (1H, d, J_{HH} = 7.8 Hz, HC_{Ar}), 3.16 (2H, t, J_{HH} = 7.7 Hz, ArCH₂), 2.98 (2H, t, J_{HH} = 8.0 Hz, ArCH₂), 2.15 (2H, quintett, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂), 1.52 ppm (9H, s, C(CH₃)₃); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 155.7 (s, C_{Ar}), 154.7 (s, C_{Ar}), 139.0 (s, C_{Ar}), 121.8 (s, HC_{Ar}), 121.4 (s, HC_{Ar}), 35.9 (s, C(CH₃)₃), 31.3 (s, CH₂), 30.1 (s, CH₂), 27.4 (s, C(CH₃)₃), 22.2 ppm (s, CH₂).

8.2.6.5 2-(*tert.*-Butyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-*N*-Oxid (**21h**)



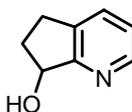
2-(*tert.*-Butyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**20h**) (1.00 g, 5.29 mmol) wurde mit *m*CPBA (1.09 g, (6.34 mmol) umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (5 : 1 : 1), 5.5 × 15 cm) erhielt man farblose Kristalle **21h** (0.916 g, 84%, C₁₃H₁₉NO, 205.30 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.52 (Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (5 : 1 : 1)); **Smp:** 76.7 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 75.86 (76.06), H 9.44 (9.33), N 6.72 (6.82), O 7.79% (7.79); **MS** (EI): 205 (38.6, M⁺), 189 (23.0), 188 (100.0), 172 (35.5), 163 (72.4), 146 (54.7), 132 (21.8), 91 (8.2), 77 (12.5%); **IR** (KBr): 3072w, 2939br, s, 2871br, s, 1493s, 1460m, 1429m, 1324s, 1242br, s, 807 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.11 (1H, d, J_{HH} = 8.3 Hz, HC_{Ar}), 6.90 (1H, d, J_{HH} = 8.3 Hz, HC_{Ar}), 2.92 (2H, t, J_{HH} = 6.6 Hz, ArCH₂), 2.72 (2H, t, J_{HH} = 6.6 Hz, CH₂), 1.88 (2H, mc, CH₂), 1.73 (2H, mc, CH₂), 1.51 ppm (9H, s, C(CH₃)₃); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 155.0 (s, C_{Ar}), 150.0 (s, C_{Ar}), 133.5 (s, C_{Ar}), 125.2 (s, HC_{Ar}), 119.6 (s, HC_{Ar}), 36.1 (s, C(CH₃)₃), 28.4 (s, CH₂), 27.3 (s, C(CH₃)₃), 25.2 (s, ArCH₂), 22.3 (s, CH₂), 21.7 ppm (s, CH₂).

8.2.7 Allgemeine Synthesevorschrift für Pyridinalkohole^[42-44] **22**

In einem Zweihalskolben legte man das Pyridin-*N*-Oxid-Derivat **21** (1.0 eq.) in abs. Dichlormethan vor. Unter Eiskühlung gab man langsam Trifluoressigsäureanhydrid (2.5 eq.) zu. Die Reaktionsmischung wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe von gelb über grün nach braun änderte. Anschliessend entfernte man das Lösungsmittel und die entstandene Trifluoressigsäure am Hochvakuum. Das so erhaltene braune Öl wurde in Dichlormethan gelöst und 3 Stunden mit einer 2-molaren Lithiumhydroxidlösung stark gerührt. Nach der Extraktion der Wasserphase mit Dichlormethan wusch man die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, ges. Natriumchloridlösung und trocknete über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, und das Öl säulenchromatographisch gereinigt. Man erhielt farblose Kristalle resp. Öle **22**, welche man am Hochvakuum trocknete.

8.2.7.1 6,7-Dihydro-5*H*-[1]pyrindin-7-ol (**22c**)

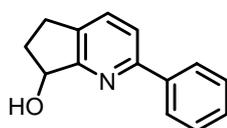


6,7-Dihydro-5*H*-[1]pyrindin-*N*-Oxid (**21b**) (0.500 g, 3.70 mmol) wurde in abs. Dichlormethan (10 ml) vorgelegt und mit Trifluoressigsäureanhydrid (1.94 g, 1.29 ml, 9.25 mmol) umgesetzt. Die Hydrolyse führte man mit einer Lithiumhydroxidlösung (20 ml, 2 M) durch. Das ölige Rohprodukt reinigte man säulenchromatographisch (Kieselgel, EE : Triethylamin (9 : 1), 3.5 × 15 cm). Man erhielt farblose Kristalle **22c**, welche man am Hochvakuum trocknete (0.346 g, 69%, C₈H₉NO, 135.16 g mol⁻¹). Die racemische Titelverbindung **22c** wurde mittels einer semipräparativen HPLC, Daicel Chiralcel OD (2 cm × 25 cm), *n*-Hexan : *i*-Propanol (96 : 4), 6 ml min⁻¹, 20 °C, 56.3 min (+), (*R*), 92.0 min (-), (*S*) in die Enantiomere getrennt.

DC: R_f = 0.40 (EE : Triethylamin (9 : 1)); **Smp**: 83.5 °C; [α]_D²⁰: +86 (c = 1.06, CHCl₃), -86 (c = 1.05, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 70.86 (71.09), H 6.80 (6.71), N 10.25 (10.36), O 11.76% (11.84); **MS** (EI): 135 (11.0, M⁺), 134 (19.3, M-H⁺), 106 (100.0%); **MS** (+ FAB, NBA): 136 (100.0, MH⁺), 135 (4.5, M⁺), 134 (11.8, M-H⁺), 118 (48.8%); **IR** (KBr): 3230br,

s, 3067w, 2978s, 2857m, 1588s, 1440s, 1405s, 1077s, 796 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.42 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, H_{Ar}), 7.56 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, H_{Ar}), 7.14 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, H_{Ar}), 5.25 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH(OH)), 5.14 (1H, s, OH), 3.05 (1H, mc, CH₂), 2.83 (1H, mc, CH₂), 2.55 (1H, mc, CH₂CH(OH)), 2.08 ppm (1H, mc, CH₂CH(OH)); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 164.9 (s, C_{Ar}), 147.8 (s, HC_{Ar}), 136.5 (s, C_{Ar}), 133.3 (s, HC_{Ar}), 122.7 (s, HC_{Ar}), 74.3 (s, CH(OH)), 32.8 (s, CH₂CH(OH)), 27.5 ppm (s, CH₂).

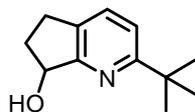
8.2.7.2 7-Hydroxy-2-phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin (22e)



2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin-*N*-Oxid (**21d**) (0.400 g, 1.89 mmol) wurde in abs. Dichlormethan (10 ml) vorgelegt und mit Trifluoressigsäureanhydrid (0.660 ml, 0.994 g, 4.73 mmol) umgesetzt. Die Hydrolyse führte man mit einer Lithiumhydroxidlösung (10 ml, 2 M) durch. Der gelbe Feststoff reinigte man säulenchromatographisch (Kieselgel, EE : Hexan (1 : 1), 3.5 × 15 cm). Man erhielt farblose Kristalle **22e**, welche man am Hochvakuum trocknete (0.356 g, 89%, C₁₄H₁₃NO, 211.26 g mol⁻¹). Die racemische Titelverbindung **22e** wurde mittels einer semipräparativen HPLC, Daicel Chiralcel OD (2 cm × 25 cm), *n*-Hexan : *i*-Propanol (8 : 2), 6 ml min⁻¹, 20 °C, $t_{\text{R}} = 34.6$ min (–), (*R*), $t_{\text{R}} = 46.3$ min (+), (*S*) in die Enantiomere getrennt.

DC: $R_{\text{f}} = 0.65$ (EE : Hexan (1 : 1)); **Smp**: 119.0 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: +31 (c = 1.01, CHCl₃), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: –31 (c = 0.95, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 79.29 (79.59), H 6.25 (6.20), N 6.63 (6.63), O 7.86% (7.57); **MS** (EI): 211 (58.4, M⁺), 182 (100.0), 155 (40.7%); **IR** (KBr): 3170br, s, 3050w, 2938s, 2726m, 1571s, 1452s, 1309s, 1051s, 765 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.96 (2H, mc, H_{Ar}), 7.62 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, H_{Ar}), 7.58 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, H_{Ar}), 7.46 (2H, mc, H_{Ar}), 7.40 (1H, tt, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, H_{Ar}), 5.25 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH(OH)), 3.22 (1H, s, OH), 3.05 (1H, mc, CH₂), 2.87 (1H, mc, CH₂), 2.58 (1H, mc, CH₂CH(OH)), 2.07 ppm (1H, mc, CH₂CH(OH)); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 164.7 (s, C_{Ar}), 156.6 (s, C_{Ar}), 139.5 (s, C_{Ar}), 134.7 (s, C_{Ar}), 133.7 (s, HC_{Ar}), 128.7 (s, HC_{Ar}), 127.0 (s, HC_{Ar}), 120.1 (s, HC_{Ar}), 74.9 (s, CH(OH)), 33.1 (s, CH₂CH(OH)), 27.2 ppm (s, CH₂).

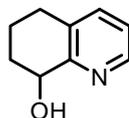
8.2.7.3 7-Hydroxy-2-(*tert.*-butyl)-6,7-dihydro-5*H*-[1]pyrindin (**22h**)



2-(*tert.*-Butyl)-6,7-dihydro-5*H*-[1]pyrindin-*N*-Oxid (**21g**) (0.970 g, 5.07 mmol) wurde in abs. Dichlormethan (20 ml) vorgelegt und mit Trifluoressigsäureanhydrid (1.42 ml, 2.20 g, 10.1 mmol) umgesetzt. Die Hydrolyse führte man mit einer Lithiumhydroxidlösung (20 ml, 2 M) durch. Der gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, EE : Hexan (1 : 5), 5.5 × 15 cm). Man erhielt einen gelben Feststoff **22h**, welchen man am Hochvakuum trocknete (0.860 g, 89%, C₁₂H₁₇NO, 191.27 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.41 (EE : Hexan (1 : 2)); **Smp:** 90.5 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 75.14 (75.35), H 8.85 (8.96), N 7.17 (7.32), O 8.48% (8.36); **MS** (+ FAB, NBA): 192 (100.0, MH⁺), 174 (39.5), 158 (12.2%); **IR** (KBr): 3208br, m, 2950s, 1581s, 1457s, 1359s, 1062s, 835 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.49 (1H, d, J_{HH} = 8.0 Hz, H_{Ar}), 7.20 (1H, d, J_{HH} = 8.0 Hz, H_{Ar}), 5.21 (1H, t, J_{HH} = 5.8 Hz, CH(OH)), 3.83 (1H, s, OH), 2.99 (1H, mc, ArCH₂), 2.78 (1H, mc, ArCH₂), 2.54 (1H, mc, CH₂CH(OH)), 2.03 (1H, mc, CH₂CH(OH)), 1.35 ppm (9H, s, C(CH₃)); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 168.1 (s, C_{Ar}), 163.5 (s, C_{Ar}), 133.5 (s, HC_{Ar}), 133.2 (s, C_{Ar}), 118.4 (s, HC_{Ar}), 74.7 (s, CH(OH)), 37.4 (s, C(CH₃)), 33.3 (s, CH₂CH(OH)), 30.5 (s, C(CH₃)), 27.2 ppm (s, ArCH₂).

8.2.7.4 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**)

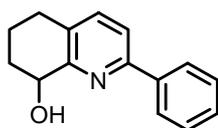


5,6,7,8-Tetrahydrochinolin-*N*-Oxid (**21a**) (2.00 g, 13.4 mmol) wurde in abs. Dichlormethan (20 ml) vorgelegt und mit Trifluoressigsäureanhydrid (7.04 g, 4.77 ml, 33.5 mmol) umgesetzt. Die Hydrolyse führte man mit einer Lithiumhydroxidlösung (20 ml, 2 M) durch. Das ölige Rohprodukt reinigte man säulenchromatographisch (Kieselgel, EE : Triethylamin (9 : 1), 3.5 × 15 cm). Man erhielt farblose Kristalle **22a**, welche man am Hochvakuum trocknete (1.44 g, 72%, C₉H₁₁NO, 149.19 g mol⁻¹). Die racemische Titelverbindung **22a** wurde mittels

einer semipräparativen HPLC, Daicel Chiralcel OD (2 cm × 25 cm), *n*-Hexan : *i*-Propanol (96 : 4), 6 ml min⁻¹, 20 °C, 34.1 min (-), (*R*), 46.1 min (+), (*S*) in die Enantiomere getrennt.

DC: R_f = 0.41 (EE : Triethylamin (9 : 1)); **Sdp:** 100 °C (0.07 mbar); **Smp:** 65.3 °C; $[\alpha]_D^{20}$: +65 (c = 1.13, CHCl₃), $[\alpha]_D^{20}$: -65 (c = 1.05, CHCl₃); **GC:** Restek Rtx – 1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C min⁻¹, 250 °C, 10 min, 60 kPa H₂, t_R = 11.2 min; **HPLC:** Daicel Chiralcel OD-H (0.46 cm × 25 cm), *n*-Heptan : *i*-Propanol (9 : 1), 0.5 ml min⁻¹, 20 °C, t_R = 12.8 min (-), (*R*), t_R = 17.1 min (+), (*S*); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 72.27 (72.46), H 7.42 (7.43), N 9.28 (9.39), O 10.82% (10.72); **MS** (+ FAB, NBA): 150 (100.0, MH⁺), 149 (3.7, M⁺), 132 (33.8%); **IR** (KBr): 3200br, s, 3076w, 2925w, 1578s, 1440br, s, 1082s, 800 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.41 (1H, dt, J_{HH} = 4.8 Hz, J_{HH} = 0.8 Hz, H_{Ar}), 7.41 (1H, dt, J_{HH} = 7.6 Hz, J_{HH} = 0.8 Hz, H_{Ar}), 7.12 (1H, dd, J_{HH} = 7.7 Hz, J_{HH} = 4.5 Hz, H_{Ar}), 4.70 (1H, t, J_{HH} = 7.2 Hz, CH(OH)), 4.02 (1H, s, OH), 2.82 (2H, mc, CH₂), 2.18 (1H, mc, CH₂CH(OH)), 2.00 (1H, mc, CH₂), 1.82 ppm (2H, mc, CH₂CH(OH), CH₂); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 158.0 (s, C_{Ar}), 146.7 (s, HC_{Ar}), 136.8 (s, HC_{Ar}), 131.5 (s, C_{Ar}), 122.4 (s, HC_{Ar}), 69.0 (s, CH(OH)), 30.6 (s, CH₂CH(OH)), 28.3 (s, CH₂), 19.4 ppm (s, CH₂).

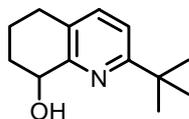
8.2.7.5 8-Hydroxy-2-phenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (22f)



2-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-*N*-Oxid (**21e**) (1.39 g, 6.17 mmol) wurde in abs. Dichlormethan (20 ml) vorgelegt und mit Trifluoressigsäureanhydrid (2.14 ml, 3.24 g, 15.4 mmol) umgesetzt. Die Hydrolyse führte man mit einer Lithiumhydroxidlösung (20 ml, 2 M) durch. Der so erhaltene gelbe Feststoff reinigte man säulenchromatographisch (Kieselgel, EE : Hexan (1 : 1), 5.5 × 15 cm), und man erhielt farblose Kristalle **22f**, welche man am Hochvakuum trocknete (1.26 g, 90%, C₁₅H₁₅NO, 225.29 g mol⁻¹). Die racemische Titelverbindung **22f** wurde mittels einer semipräparativen HPLC, Daicel Chiralcel OD (2 cm × 25 cm), *n*-Hexan : *i*-Propanol (98 : 2), 6 ml min⁻¹, 20 °C, t_R = 57.0 min (+), (*S*), t_R = 66.9 min (-), (*R*) in die Enantiomere getrennt.

DC: $R_f = 0.50$ (EE : Hexan (1 : 1)); **Smp:** 82.3 °C; $[\alpha]_D^{20}$: +130 (c = 1.00, CHCl₃), $[\alpha]_D^{20}$: -131 (c = 1.07, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 80.05 (79.97), H 6.78 (6.71), N 6.10 (6.22), O 7.10% (7.10); **MS** (EI): 225 (12.5, M⁺), 224 (14.3, M-H⁺), 196 (34.1), 169 (100.0%); **IR** (KBr): 3419br, s, 3057w, 2928s, 2861w, 1564m, 1460s, 1266s, 1076s, 768 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.98 (2H, mc, H_{Ar}), 7.56 (1H, d, $J_{HH} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 7.47 (2H, mc, H_{Ar}), 7.45 (1H, mc, H_{Ar}), 7.39 (1H, tt, $J_{HH} = 7.3$ Hz, $J_{HH} = 1.7$ Hz, H_{Ar}), 4.72 (1H, dd, $J_{HH} = 9.2$ Hz, $J_{HH} = 5.3$ Hz, CH(OH)), 4.30 (1H, s, OH), 2.83 (2H, mc, CH₂), 2.35 (1H, mc, CH₂CH(OH)), 2.02 (1H, mc, CH₂), 1.84 (1H, mc, CH₂CH(OH)), 1.77 ppm (1H, mc, CH₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 157.6 (s, C_{Ar}), 154.2 (s, C_{Ar}), 138.9 (s, C_{Ar}), 137.7 (s, HC_{Ar}), 129.9 (s, C_{Ar}), 128.8 (s, HC_{Ar}), 128.7 (s, HC_{Ar}), 126.7 (s, HC_{Ar}), 119.2 (s, HC_{Ar}), 69.2 (s, CH(OH)), 30.6 (s, CH₂CH(OH)), 28.0 (s, CH₂), 19.7 ppm (s, CH₂).

8.2.7.6 8-Hydroxy-2-(*tert.*-butyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (22i)

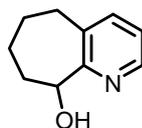


2-(*tert.*-Butyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-*N*-Oxid (**21h**) (1.00 g, 4.87 mmol) wurde in abs. Dichlormethan (20 ml) vorgelegt und mit Trifluoressigsäureanhydrid (1.69 ml, 2.56 g, 12.2 mmol) umgesetzt. Die Hydrolyse führte man mit einer Lithiumhydroxidlösung (20 ml, 2 M) durch. Das gelbe Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, EE : Hexan (1 : 5), 5.5 × 15 cm). Man erhielt ein gelbes Öl **22i**, welches man am Hochvakuum trocknete (0.900 g, 90%, C₁₃H₁₉NO, 205.30 g mol⁻¹). Die racemische Titelverbindung **22i** wurde mittels einer semipräparativen HPLC, Daicel Chiralcel OD (2 cm × 25 cm), *n*-Hexan, 6 ml min⁻¹, 20 °C, $t_R = 52.9$ min (+), $t_R = 58.6$ min (-) in die Enantiomere getrennt.

DC: $R_f = 0.58$ (EE : Hexan (1 : 5)); $[\alpha]_D^{20}$: +105 (c = 0.81, CHCl₃), $[\alpha]_D^{20}$: -106 (c = 0.86, CHCl₃). **EA** [gefunden (berechnet)]: C 75.74 (76.06), H 9.41 (9.33), N 6.80 (6.82), O 8.16% (7.79); **MS** (EI): 205 (61.2, M⁺), 190 (59.5), 186 (68.9), 172 (100.0), 149 (34.4), 132 (13.2%); **IR** (NaCl): 3471br, m, 3050w, 2951s, 2867m, 1567m, 1462s, 1379s, 1072s, 857 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.33 (1H, d, $J_{HH} = 7.2$ Hz, HC_{Ar}), 7.16 (1H, d, $J_{HH} = 8.0$ Hz,

HC_{Ar}), 4.63 (1H, dd, $J_{HH} = 10.1$ Hz, $J_{HH} = 5.6$ Hz, $CH(OH)$), 4.50 (1H, s, OH), 2.77 (2H, mc, CH_2), 2.35 (1H, mc, $CH_2CH(OH)$), 1.99 (1H, mc, CH_2), 1.81 (1H, mc, CH_2), 1.69 (1H, mc, $CH_2CH(OH)$), 1.35 ppm (9H, s, $C(CH_3)_3$); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 166.0 (s, C_{Ar}), 156.2 (s, C_{Ar}), 137.0 (s, HC_{Ar}), 127.7 (s, C_{Ar}), 117.8 (s, HC_{Ar}), 69.2 (s, $CH(OH)$), 37.1 (s, $C(CH_3)_3$), 30.7 (s, $CH_2CH(OH)$), 30.2 (s, $C(CH_3)_3$), 27.7 (s, CH_2), 19.9 ppm (s, CH_2).

8.2.7.7 6,7,8,9-Tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin-9-ol (**22d**)

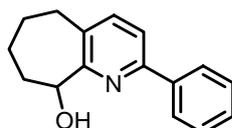


Bei 0 °C gab man 6,7,8,9-Tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin-*N*-Oxid (**21c**) (2.42 g, 14.8 mmol) in Essigsäureanhydrid (25 ml) und erhitze das Gemisch 1 Stunde unter Rückfluss. Die Farbe der Lösung änderte sich von gelb nach braun. Nach dem Abkühlen wurde auf Eiswasser gegossen und mit 20%iger Natronlauge neutral gestellt. Man extrahierte mit Dichlormethan (200 ml) und trocknete die organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Die flüchtigen Komponenten wurden am Rotationsverdampfer entfernt. Das zurückgebliebene braune Öl nahm man in Methanol (100 ml) auf und verseifte eine Stunde mit 10%iger Natronlauge (50 ml). Man extrahierte mit Dichlormethan (400 ml), wusch die organischen Phasen mit ges. Natriumchloridlösung, trocknete über Magnesiumsulfat und engte am Rotationsverdampfer ein. Das dunkle Öl wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE : Triethylamin (5 : 1 : 1), 5.5 × 15 cm) gereinigt. Man erhielt ein farbloses Öl **22d** (1.41 g, 58%, $C_{10}H_{13}NO$, 163.22 g mol⁻¹).

DC: $R_f = 0.64$ (Hexan : EE : Triethylamin (5 : 1 : 1)); **Smp**: 49.5 °C; $[\alpha]_D^{20}$: +17.6 (c = 0.38, $CHCl_3$), $[\alpha]_D^{20}$: -17.6 (c = 0.83, $CHCl_3$); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 72.27 (73.59), H 7.97 (8.03), N 8.60% (8.58); **MS** (+ FAB, NBA): 164 (100.0, MH^+), 146 (24.1%); **IR** (NaCl): 3362br, s, 3058w, 3016w, 2926s, 2853s, 2692w, 1583s, 1455s, 1440s, 1405s, 1344w, 1296m, 1062s, 942 cm⁻¹ m; **1H -NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ 8.37 (1H, dd, $J_{HH} = 4.9$ Hz, $J_{HH} = 1.5$ Hz, HC_{Ar}), 7.45 (1H, mc, HC_{Ar}), 7.13 (1H, dd, $J_{HH} = 7.5$ Hz, $J_{HH} = 4.9$ Hz, HC_{Ar}), 5.83 (1H, s, OH), 4.77 (1H, dd, $J_{HH} = 11.2$ Hz, $J_{HH} = 2.4$ Hz, $CH(OH)$), 2.74 (2H, mc, $ArCH_2CH_2$), 2.22 (1H, mc, $ArCH_2$), 2.07 (1H, mc, $CH_2CH(OH)$), 1.97 (1H, mc, CH_2), 1.84 (1H, mc,

$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$), 1.41 (1H, mc, ArCH_2), 1.22 ppm (1H, mc, CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 161.1 (s, C_{Ar}), 144.3 (s, HC_{Ar}), 137.6 (s, HC_{Ar}), 136.0 (s, C_{Ar}), 122.3 (s, HC_{Ar}), 72.3 (s, $\text{CH}(\text{OH})$), 36.4 (s, ArCCH_2), 34.5 (s, $\text{ArCCH}_2\text{CH}_2$), 29.1 (s, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$), 27.2 ppm(s, CH_2).

8.2.7.8 9-Hydroxy-2-phenyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin (**22g**)

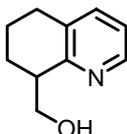


2-Phenyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin-*N*-Oxid (**21f**) (1.50 g, 6.27 mmol) wurde mit Essigsäureanhydrid (15.0 ml, 16.2 g, 0.159 mol) 1 Stunde unter Rückfluss gekocht, wobei die Lösung braun wurde. Nach dem Abkühlen neutralisierte man mit 20%iger Natronlauge, extrahierte mit Dichlormethan (100 ml), trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte die flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer. Die Hydrolyse führte man bei Raumtemperatur mit einer 10%igen Natronlauge (25 ml) in Methanol (50 ml) durch. Nach der Extraktion mit Dichlormethan (250 ml), Trocknung über Magnesiumsulfat und Entfernen der flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer, reinigte man das resultierende braune Öl säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE : Triethylamin (10 : 1 : 1), 3.5 × 15 cm). Man erhielt einen farblosen Feststoff **22g**, welchen man am Hochvakuum trocknete (1.02 g, 68%, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$, $239.13 \text{ g mol}^{-1}$). Die racemische Titelverbindung **22g** wurde mittels einer semipräparativen HPLC, Daicel Chiralcel OD (2 cm × 25 cm), *n*-Hexan : *i*-Propanol (99 : 1), 6 ml min^{-1} , $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{R}} = 71.3 \text{ min (-)}$, $t_{\text{R}} = 95.5 \text{ min (+)}$ in die Enantiomere getrennt.

DC: $R_{\text{f}} = 0.43$ (Hexan : EE : Triethylamin (10 : 1 : 1)); $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -44.4 ($c = 0.81$, CHCl_3), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: $+41.8$ ($c = 0.42$, CHCl_3); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 80.37 (80.30), H 7.31 (7.16), N 5.65% (5.85); **MS** (EI): 239 (2.7, M^+), 210 (100.0), 182 (16.0%); **MS** (+ FAB, NBA): 239 (3.8, M^+), 210 (9.3), 149 (100.0%); **IR** (KBr): 3362m, 3061w, 3034w, 2927s, 2852s, 1724m, 1589m, 1568m, 1465s, 1442s, 1411s, 1388s, 1291m, 1062 cm^{-1} s; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 8.01 (2H, mc, HC_{Ar}), 7.58 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 7.54 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 7.48 (2H, mc, HC_{Ar}), 7.42 (1H, mc, HC_{Ar}), 6.35 (1H, s, OH), 4.84 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 11.2 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{OH})$), 2.82 (1H, mc, ArCH_2), 2.75 (1H, mc, ArCH_2), 2.28 (1H, mc, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$), 2.11 (1H, mc, CH_2), 2.01 (1H, mc, ArCH_2CH_2), 1.87 (1H, dq, $J_{\text{HH}} = 13.3 \text{ Hz}$,

$J_{\text{HH}} = 3.1 \text{ Hz}$, CH_2), 1.49 (1H, mc, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$), 1.28 ppm (1H, mc, ArCH_2CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 160.7 (s, C_{Ar}), 152.1 (s, C_{Ar}), 138.9 (s, HC_{Ar}), 134.7 (s, C_{Ar}), 131.0 (s, C_{Ar}), 129.2 (s, HC_{Ar}), 128.9 (s, HC_{Ar}), 126.8 (s, HC_{Ar}), 119.0 (s, HC_{Ar}), 72.4 (s, $\text{CH}(\text{OH})$), 36.5 (s, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$), 34.1 (s, ArCH_2), 29.2 (s, CH_2), 27.3 ppm (s, ArCH_2CH_2).

8.2.8 8-Hydroxymethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin^[55,180,184] (**22k**)



Man gab Paraformaldehyd (3.00 g, 99.9 mmol) und 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin (**20a**) (5.00 g, 4.88 ml, 37.6 mmol) in eine 25 ml Youngampulle und verschloss diese bei Normaldruck. Es wurde für 96 Stunden bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen und Versetzen mit 1-molarer Salzsäure wurde das überschüssige Paraformaldehyd abfiltriert. Man stellte mit 50%iger Natronlauge basisch und extrahierte mit Diethylether (250 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumcarbonatlösung und mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer entfernt. Man reinigte den Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE : Triethylamin (5 : 5 : 1), 5.5 × 15 cm) und erhielt ein gelbes Öl **22k**, welches nach der Trocknung am Hochvakuum auskristallisierte (1.94 g, 32%, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$, 163.22 g mol⁻¹). Die racemische Titelverbindung **22k** wurde mittels einer semipräparativen HPLC, Daicel Chiralcel AD (2 cm × 25 cm), *n*-Hexan : *i*-Propanol (99 : 1), 6 ml min⁻¹, 40 °C, $t_{\text{R}} = 74.1 \text{ min}$ (+), (*S*), $t_{\text{R}} = 87.1 \text{ min}$ (-), (*R*) in die Enantiomere getrennt.

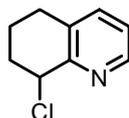
DC: $R_{\text{f}} = 0.39$ (Hexan : EE : Triethylamin (5 : 5 : 1)); **Smp**: 56.8 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -113.5 (c = 1.16, CHCl_3), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -54 (c = 0.19, MeOH), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: +113.5 (c = 1.02, CHCl_3); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 73.43 (73.59), H 8.01 (8.03), N 8.41 (8.58), O 9.96% (9.80); **MS** (+ FAB, NBA): 164 (100.0, MH^+), 163 (5.5), 146 (10.3), 133 (10.6%); **IR** (NaCl): 3330br,m, 3053m, 2938s, 2865m, 1576m, 1444s, 1265s, 1059w, 738 cm⁻¹s; **¹H-NMR** (500 MHz, DMSO): δ 8.32 (1H, $J_{\text{HH}} = 4.5 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 7.45 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 7.11 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 4.7 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 4.80 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 4.4 \text{ Hz}$, OH), 3.83 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 10.4 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 4.8 \text{ Hz}$, CH_2OH), 3.54 (1H, mc, CH_2OH), 2.85 (1H, quintett, $J_{\text{HH}} = 4.7 \text{ Hz}$, CH), 2.70 (2H, t, $J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$, ArCH_2), 1.83 (2H, mc, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$), 1.81 (1H, mc, ArCH_2CH_2),

1.64 ppm (1H, mc, ArCH₂CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): δ 158.0 (s, C_{Ar}), 146.9 (s, HC_{Ar}), 137.1 (s, HC_{Ar}), 133.1 (s, C_{Ar}), 121.6 (s, HC_{Ar}), 64.9 (s, CH₂OH), 43.2 (s, CH), 28.9 (s, ArCH₂), 25.3 (s, CH₂CHCH₂OH), 20.0 ppm (s, CH₂).

8.2.9 Allgemeine Synthesevorschrift zur Chlorierung der Pyridinalkohole

In einem Zweihalskolben legte man Thionylchlorid in Chloroform vor. Anschliessend wurde der in Chloroform gelöste Pyridinalkohol **22** zugetropft. Nach 10-minütigem Rühren bei Raumtemperatur kochte man eine Stunde unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen zog man die flüchtigen Komponenten am Hochvakuum ab und erhielt einen farblosen Feststoff, welcher in Dichlormethan gelöst wurde und mit ges. Natriumcarbonatlösung gewaschen wurde. Die Wasserphase extrahierte man mit Dichlormethan und trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Nach dem Einengen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde ein gelbes Öl erhalten, welches säulenchromatographisch gereinigt wurde. Nach dem trocknen am Hochvakuum erhielt man ein farbloses Öl **33**.

8.2.9.1 8-Chlor-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (33a)

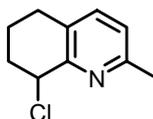


Thionylchlorid (12.4 ml, 20.2 g, 0.170 mol) in Chloroform (20 ml) wurde mit 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) (7.20 g, 48.6 mmol) in Chloroform (60 ml) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde ein braunes Öl erhalten, welches säulenchromatographisch gereinigt wurde (Kieselgel, Hexan : EE : Triethylamin (10 : 20 : 3), 7.5 × 15 cm). Nach dem Trocknen am Hochvakuum erhielt man die Titelverbindung **33a** als gelbliches Öl (4.31 g, 53%, C₉H₁₀NCl, 167.64 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.66 (EE); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 64.27 (64.48), H 5.93 (6.01), N 8.18% (8.36); **MS** (EI): 167 (22.2, M⁺), 132 (100.0), 77.0 (7.6%); **IR** (NaCl): 3048br, m, 2945s, 2873m, 2839m, 1733w, 1573m, 1444s, 1238m, 1045m, 934m, 794s, 679 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.47 (1H, d, J_{HH} = 4.5 Hz, H_{Ar}), 7.42 (1H, d, J_{HH} = 7.7 Hz, H_{Ar}), 7.13 (1H, dd, J_{HH} = 7.7 Hz, J_{HH} = 4.5 Hz, H_{Ar}), 5.29 (1H, t, J_{HH} = 3.3, CHCl), 2.85 (2H, mc, CH₂),

2.38 (1H, mc, CH_2), 2.20 (1H, mc, CH_2), 1.88 ppm (2H, mc, CH_2); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 154.5 (s, C_{Ar}), 147.8 (s, HC_{Ar}), 137.6 (s, HC_{Ar}), 132.2 (s, C_{Ar}), 123.2 (s, HC_{Ar}), 59.0 (s, $CHCl$), 32.5 (s, CH_2), 28.0 (s, CH_2), 17.4 ppm (s, CH_2).

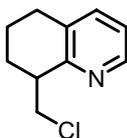
8.2.9.2 8-Chlor-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (**33b**)



Thionylchlorid (2.73 ml, 4.48 g, 37.5 mmol) in Chloroform (10 ml) wurde mit 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (**22b**) (1.75 g, 10.7 mmol) in Chloroform (10 ml) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde ein braunes Öl erhalten, welches säulenchromatographisch gereinigt wurde (Kieselgel, Hexan : EE : Triethylamin (10 : 20 : 3), 3.5×15 cm). Nach dem Trocknen am Hochvakuum erhielt man die Titelverbindung **33b** als gelbliches Öl (1.75 g, 90%, $C_{10}H_{12}NCl$, $181.66 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.50$ (Hexan : EE : Triethylamin (10 : 20 : 3)); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 66.23 (66.12), H 6.63 (6.66), N 7.70% (7.71); **MS** (EI): 181 (19.3, M^+), 146 (100.0), 131 (16.7%); **IR** (NaCl): 3019m, 2948s, 2870m, 2841m, 1600m, 1570m, 1475s, 1439s, 1223m, 1045m, 936m, 682 cm^{-1} s; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.30 (1H, d, $J_{HH} = 7.8 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.00 (1H, d, $J_{HH} = 8.0 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 5.25 (1H, t, $J_{HH} = 2.9 \text{ Hz}$, $CHCl$), 2.77 (2H, mc, CH_2), 2.53 (3H, s, CH_3), 2.37 (1H, mc, CH_2), 2.21 (2H, mc, CH_2), 1.77 ppm (1H, mc, CH_2); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 156.5 (s, C_{Ar}), 153.6 (s, C_{Ar}), 138.0 (s, HC_{Ar}), 128.9 (s, C_{Ar}), 123.3 (s, C_{Ar}), 59.4 (s, $CHCl$), 32.6 (s, CH_2), 27.7 (s, CH_2), 24.3 (s, CH_3), 17.5 ppm (s, CH_2).

8.2.9.3 (S)-(+)-8-Chloromethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**33c**)

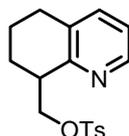


Thionylchlorid (1.56 ml, 2.56 g, 21.5 mmol) in Chloroform (20 ml) wurde mit (S)-(+)-8-Hydroxymethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22k**) (0.351 g, 2.15 mmol) in Chloroform (10 ml)

umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde ein gelbes Öl erhalten, welches säulenchromatographisch gereinigt wurde (Kieselgel, Hexan : EE : Triethylamin (5 : 5 : 1), 3.5 × 10 cm). Nach dem Trocknen am Hochvakuum erhielt man die Titelverbindung **33c** als farbloses Öl (0.291 g, 75%, C₁₀H₁₂NCl, 181.66 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.78 (Hexan : EE : Triethylamin (5 : 5 : 1)); [α]_D²⁰: +101.9 (c = 0.74, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 65.95 (66.12), H 6.72 (6.66), N 7.79% (7.71); **MS** (+ FAB, NBA): 182 (100.0, M⁺), 146 (17.8%); **IR** (NaCl): 3048w, 2936s, 2863m, 1573s, 1445s, 1428s, 1300w, 1258w, 1116 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 8.41 (1H, dt, $J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, H_{Ar}), 7.43 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, H_{Ar}), 7.08 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, H_{Ar}), 4.12 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, CH₂Cl), 3.95 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 10.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, CH₂Cl), 3.31 (1H, mc, CH), 2.79 (2H, mc, ArCH₂), 2.08 (2H, mc, CHCH₂), 1.93 (1H, mc, CH₂), 1.76 ppm (1H, mc, CH₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 156.0 (s, C_{Ar}), 146.6 (s, HC_{Ar}), 137.7 (s, HC_{Ar}), 133.9 (s, C_{Ar}), 121.9 (s, HC_{Ar}), 48.9 (s, CH₂Cl), 42.7 (s, CH), 29.2 (s, ArCH₂), 26.2 (s, CHCH₂), 20.2 ppm (s, CH₂).

8.2.10 (R)-(-)-*p*-Toluolsulfonsäure-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-8-ylmethylester (**36**)

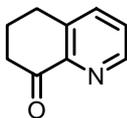


Man legte (R)-(-)-8-Hydroxymethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22k**) (158 mg, 0.971 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (194 mg, 1.02 mmol) in abs. Dichlormethan (10 ml) vor. Bei -40 °C wurde abs. Triethylamin (0.274 ml, 196 mg, 1.94 mmol) und eine Spatelspitze *N,N*-Dimethylaminopyridin zugegeben. Man liess die Reaktionsmischung auftauen und bei Raumtemperatur über Nacht rühren. Die orange Lösung wurde mit Dichlormethan (200 ml) extrahiert. Man wusch die organische Phase mit ges. Ammoniumchloridlösung (100 ml), ges. Natriumcarbonatlösung (100 ml) und ges. Natriumchloridlösung (100 ml). Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat zog man die flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer ab. Man erhielt ein gelbes Öl, welches säulenchromatographisch gereinigt wurde (Kieselgel, Hexan : EE : Triethylamin (5 : 5 : 1), 3.5 × 10 cm). Nach dem

Trocknen am Hochvakuum erhielt man ein farbloses Öl **36** (0.241 g, 78%, C₁₇H₁₉NO₃S, 317.40 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.58 (Hexan : EE : Triethylamin (5 : 5 : 1)); **Smp**: 69.7 °C; $[\alpha]_D^{20}$: -4 (c = 0.26, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 64.41 (64.33), H 6.02 (6.03), N 4.43 (4.11), O 15.11% (15.12); **MS** (+ FAB, NBA): 318 (100.0, M⁺), 146 (32.8%); **IR** (NaCl): 3063w, 2946s, 2862m, 1596m, 1573s, 1444s, 1357s, 1188s, 1173s, 1096s, 1034s, 940 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.25 (1H, d, J_{HH} = 3.3 Hz, H_{Ar}), 7.73 (2H, mc, H_{Ar}), 7.38 (1H, d, J_{HH} = 7.6 Hz, H_{Ar}), 7.30 (2H, d, J_{HH} = 8.1 Hz, H_{Ar}), 7.05 (1H, dd, J_{HH} = 7.8 Hz, J_{HH} = 4.8 Hz, H_{Ar}), 4.53 (1H, dd, J_{HH} = 9.4 Hz, J_{HH} = 3.5 Hz, CH₂OTs), 4.37 (1H, dd, J_{HH} = J_{HH} = 8.7 Hz, CH₂OTs), 3.23 (1H, mc, CH), 2.73 (2H, mc, ArCH₂), 2.44 (3H, s, ArCH₃), 2.04 (1H, mc, CH₂), 1.89 (2H, mc, CH₂), 1.71 ppm (1H, mc, CH₂); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 154.6 (s, C_{Ar}), 146.6 (s, HC_{Ar}), 144.7 (s, C_{Ar}), 137.6 (s, HC_{Ar}), 133.9 (s, C_{Ar}), 133.1 (s, C_{Ar}), 129.9 (s, HC_{Ar}), 128.1 (s, HC_{Ar}), 121.9 (s, HC_{Ar}), 73.3 (s, CH₂OTs), 40.2 (s, CH), 28.9 (s, CH₂), 25.6 (s, CH₂), 21.8 (s, ArCH₃), 20.1 ppm (s, CH₂).

8.2.11 8-Carbonyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin^[53,54] (**24**)

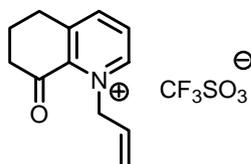


In einem Dreihalskolben mit zwei Tropftrichtern legte man (0.930 ml, 1.40 g, 11.0 mmol) Oxalylchlorid in abs. Dichlormethan (25 ml) vor und kühlte auf -78 °C. Es wurde über 10 Minuten (1.70 ml, 1.87 g, 23.9 mmol) DMSO in abs. Dichlormethan (5 ml) langsam zugetropft, und man rührte 10 Minuten bei -78 °C. Dann tropfte man 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) (1.49 g, 10.0 mmol) in abs. Dichlormethan (10 ml) gelöst über 10 Minuten zu und rührte bei -78 °C für weitere 15 Minuten. Anschliessend wurde über 10 Minuten Triethylamin (6.97 ml, 5.06 g, 50.0 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut, wobei die Mischung braun wurde. Den Niederschlag löste man mit Wasser (30 ml) auf und rührte für weitere 10 Minuten bei Raumtemperatur. Man extrahierte mit Dichlormethan (200 ml), wusch die organische Phase mit ges. Natriumchloridlösung, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Zurück blieb ein brauner Feststoff, welcher säulenchromatographisch

(Kieselgel, Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (5 : 5 : 1), 5.5 × 15 cm) gereinigt wurde. Der so erhaltene farblose Feststoff **24** trocknete man am Hochvakuum (1.36 g, 93%, C₉H₉NO, 147.17 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.47 (Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (5 : 5 : 1)); **Smp:** 97.9 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 72.85 (73.45), H 6.20 (6.16), N 9.33 (9.52), O 11.08% (10.87); **MS** (EI): 147 (98.8, M⁺), 118 (61.1), 91 (100.0%); **IR** (KBr): 3050w, 2943s, 2881w, 1690br, s, 1563s, 1457s, 1421s, 1295s, 802s, 689 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.69 (1H, d, J_{HH} = 4.6 Hz, HC_{Ar}), 7.64 (1H, d, J_{HH} = 8.8 Hz, HC_{Ar}), 7.37 (1H, dd, J_{HH} = 7.8 Hz, J_{HH} = 4.6 Hz, HC_{Ar}), 3.02 (2H, t, J_{HH} = 6.2 Hz, ArCH₂), 2.80 (2H, t, J_{HH} = 6.6 Hz, CH₂C(O)), 2.19 ppm (2H, quintett, J_{HH} = 6.4 Hz, CH₂CH₂C(O)); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 196.6 (s, C(O)), 149.0 (s, HC_{Ar}), 148.1 (s, C_{Ar}), 140.7 (s, C_{Ar}), 137.7 (s, HC_{Ar}), 126.9 (s, HC_{Ar}), 39.6 (s, CH₂C(O)), 29.1 (s, ArCH₂), 22.6 ppm (s, CH₂CH₂C(O)).

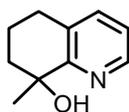
8.2.12 1-Allyl-8-oxo-5,6,7,8-tetrahydrochinolinium-trifluormethansulfonat^[63] (27)



Zu einer 2 M Trifluormethansulfonsäureanhydridlösung (0.673 ml, 1.15 g, 4.08 mmol in 2 ml Dichlormethan) wurde Hünigbase (0.698 ml, 0.527 g, 4.08 mmol) und Allylalkohol (0.278 ml, 0.237 g, 4.08 mmol) in abs. Dichlormethan (3 ml) bei -30 °C zugetropft und 5 Minuten gerührt. Man liess auf 0 °C auftauen, rührte für weitere 5 Minuten, kühlte erneut auf -30 °C ab und gab abs. Diethylether (10 ml) zu, um die Ammoniumsalze zu fällen. Man filtrierte die Suspension und tropfte sie bei -50 °C zu 8-Carbonyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**24**) (0.500 g, 3.40 mmol) in abs. Dichlormethan (10 ml). Nach 30 Minuten entfernte man das Eisbad und nach weiteren 90 Minuten erwärmte man auf Raumtemperatur, bei welcher für 2 Stunden gerührt wurde. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Hochvakuum erhielt man ein ockerfarbenes Öl, welches säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan : Methanol (10 : 1), 2.5 × 15 cm) gereinigt wurde. Die so erhaltenen farblosen Nadeln **27** trocknete man am Hochvakuum (0.530 g, 57%, C₁₃H₁₄NSO₄F₃, 337.31 g mol⁻¹).

DC: $R_f = 0.38$ (Dichlormethan : Methanol (10 : 1)); **MS** (ESI): 188 (100.0%, M^+); **IR** (NaCl): 3103m, 3061m, 2959w, 2886w, 1713s, 1603m, 1470m, 1438m, 1260br, s, 1226s, 1031 cm^{-1} s; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ 8.89 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, H_{Ar}), 8.46 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H_{Ar}), 8.10 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, H_{Ar}), 6.19 (1H, mc, CH_2CH (Allyl)), 5.51 (4H, mc, CH_2CH (Allyl), CH_2N (Allyl)), 3.29 (2H, t, $J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, ArCH_2), 3.02 (2H, t, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.32 ppm (2H, quintett, $J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, CH_2); **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ 192.5 (s, $\text{C}(\text{O})$), 148.0 (s, HC_{Ar}), 147.7 (s, HC_{Ar}), 147.1 (s, C_{Ar}), 141.7 (s, C_{Ar}), 131.0 (s, CH_2CH (Allyl)), 130.1 (s, HC_{Ar}), 123.5 (s, CH_2CH (Allyl)), 63.7 (s, CH_2N (Allyl)), 40.2 (s, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 29.6 (s, ArCH_2), 21.5 ppm (s, CH_2); **$^{19}\text{F-NMR}$** (376 MHz, CDCl_3): δ -79.6 ppm (s).

8.2.13 8-Hydroxy-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (22j)

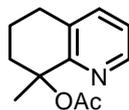


In einem Schlenkgefäss legte man 8-Carbonyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**24**) (0.500 g, 3.40 mmol) und Certrichlorid (1.26 g, 5.10 mmol) in abs. THF (10 ml) vor und rührte die Suspension 2 Stunden bei Raumtemperatur. Anschliessend kühlte man auf -78 °C ab und gab schnell Methylmagnesiumchlorid (2.04 ml, 6.12 mmol, 3 M in THF) zu, entfernte das Kühlbad und liess auf Raumtemperatur auftauen. Es wurde übers Wochenende gerührt und mit ges. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die organische Phase wurde für 2 Tage kontinuierlich mit Dichlormethan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der braune Feststoff säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (1 : 20), 3.5×15 cm) gereinigt, und man erhielt farblose Kristalle **22j**, welche am Hochvakuum getrocknet wurden (0.324 g, 58%, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$, $163.22 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.47$ (Hexan : EE (1 : 20)); **Smp:** 71.5 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 73.58 (73.59), H 8.23 (8.03), N 8.51 (8.58), O 9.83% (9.80); **MS** (EI): 163 (0.8, M^+), 162 (2.3, $M-H^+$), 148 (100.0%); **MS** (+ FAB, NBA): 164 (100.0, MH^+), 163 (2.8, M^+), 146 (51.7%); **IR** (KBr): 3390br, s, 3050w, 2930s, 2862s, 1634m, 1575s, 1442s, 1262s, 1142s, 1079br, s, 794 cm^{-1} m; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ 8.41 (1H, mc, H_{Ar}), 7.38 (1H, mc, H_{Ar}), 7.09 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, H_{Ar}), 3.64 (1H, s, OH), 2.80 (2H, mc, CH_2), 2.05 (2H, mc, $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})$), 1.96 (1H, mc, CH_2), 1.83 (1H, mc, CH_2), 1.54 ppm (3H, s, CH_3); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100

MHz, CDCl₃): δ 161.0 (s, C_{Ar}), 147.0 (s, HC_{Ar}), 136.8 (s, HC_{Ar}), 130.6 (s, C_{Ar}), 122.2 (s, HC_{Ar}), 70.8 (s, C(OH)), 36.8 (s, CH₂), 30.4 (s, CH₃), 28.7 (s, CH₂), 19.8 ppm (s, CH₂).

8.2.14 8-Acetyl-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin



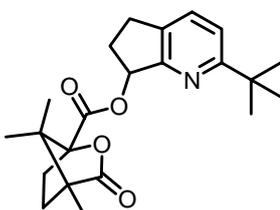
8-Hydroxy-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22j**) (0.500 g, 3.06 mmol) löste man in Essigsäureanhydrid (10.0 ml, 7.26 g, 71.7 mmol). Die Mischung kochte man 4 Stunden unter Rückfluss und rührte anschliessend 15 Stunden bei Raumtemperatur. Nach beendeter Reaktion zog man das Lösungsmittel am Hochvakuum ab, extrahierte mit Dichlormethan, trocknete über Magnesiumsulfat, zog das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und reinigte den Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (1 : 1), 3.5 × 15 cm). Man erhielt einen gelblichen Feststoff, welcher am Hochvakuum getrocknet wurde (0.424 g, 67%, C₁₂H₁₅NO₂, 205.25 g mol⁻¹). Die Enantiomere wurden mittels einer semipräparativen HPLC, Daicel Chiralcel OD (2 cm × 25 cm), *n*-Hexan : *i*-Propanol (99 : 1), 6 ml min⁻¹, 20 °C, t_R = 33.8 min (-), t_R = 46.2 min (+) in die Diastereomere getrennt.

DC: R_f = 0.37 (Hexan : EE (1 : 1)); **Smp:** 69.8 °C; [α]_D²⁰: -5.0 (c = 0.47, CHCl₃), [α]_D²⁰: +6.0 (c = 0.40, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 70.01 (70.22), H 7.43 (7.37), N 6.71 (6.82), O 15.52% (15.59); **MS** (EI): 205 (1.7, M⁺), 146 (100.0), 130 (29.7%); **MS** (+ FAB, NBA): 206 (30.4, MH⁺), 146 (100.0%); **IR** (KBr): 3047w, 3009w, 2990m, 2944s, 2870m, 1728br, s, 1575m, 1446br, s, 1379s, 1260br,s, 1162s, 1025 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.42 (1H, d, J_{HH} = 4.8 Hz, HC_{Ar}), 7.37 (1H, d, J_{HH} = 7.6 Hz, HC_{Ar}), 7.06 (1H, dd, J_{HH} = 7.8 Hz, J_{HH} = 4.8 Hz, HC_{Ar}), 2.93 (1H, mc, CH₂), 2.71 (2H, mc, CH₂), 2.02 (3H, s, C(O)CH₃), 2.00 (2H, mc, ArCH₂), 1.81 (1H, mc, CH₂), 1.71 ppm (3H, s, CH₃); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 170.0 (s, C(O)), 158.1 (s, C_{Ar}), 147.3 (s, HC_{Ar}), 136.5 (s, HC_{Ar}), 132.2 (s, C_{Ar}), 122.0 (s, HC_{Ar}), 80.7 (s, CCH₃(OAc)), 34.3 (s, ArCH₂), 29.0 (s, CH₂), 28.3 (s, CH₃), 22.2 (s, C(O)CH₃), 20.9 ppm (s, CH₂).

8.2.15 Allgemeine Synthesevorschrift für Camphansäurederivate^[55,185] **25**

In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter legte man bei 0 °C den Pyridinalkohol **22** (1.0 eq.) in abs. Dichlormethan gelöst vor. Anschliessend wurde (1*S*)-(-)-Camphansäurechlorid (1.1 eq.) in abs. Dichlormethan gelöst zugetropft. Danach tropfte man langsam bei 0 °C abs. Pyridin (2.5 eq.) zur Reaktionsmischung zu. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Mischung über Nacht gerührt. Nach beendeter Reaktion neutralisierte man die leicht saure Lösung mit gesättigter Natriumcarbonatlösung. Man extrahierte mit Dichlormethan, wusch die organischen Phasen mit ges. Natriumchloridlösung, trocknete über Magnesiumsulfat und zog das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Man erhielt einen farblosen Feststoff **25**, welcher am Hochvakuum getrocknet wurde.

8.2.15.1 4,7,7-Trimethyl-3-oxo-2-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-1-carboxylsäure-2-*tert.*-butyl-6,7-dihydro-5*H*-[1]pyridin-7-yl-ester (**25a**)

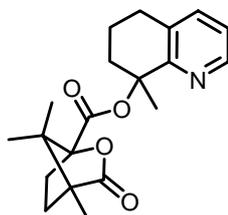


7-Hydroxy-2-(*tert.*-butyl)-6,7-dihydro-5*H*-[1]pyridin (**22h**) (1.00 g, 6.13 mmol) in abs. Dichlormethan (5 ml) wurde mit gelöstem (1*S*)-(-)-Camphansäurechlorid (1.46 g, 6.74 mmol) in abs. Dichlormethan (5 ml) nach Zutropfen von Pyridin (1.23 ml, 1.21 g, 15.3 mmol) bei 0 °C zur Titelverbindung **25a** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Hexan : EE : Triethylamin (10 : 1 : 1), 5.5 × 30 cm). Man erhielt farblose Kristalle **25a** nach dem Trocken am Hochvakuum (0.606 g, 32%, C₂₂H₂₉NO₄, 371.47 g mol⁻¹, 0.740 g, 38%, C₂₂H₂₉NO₄, 371.47 g mol⁻¹). Die Diastereomere konnten durch die Säulenchromatographie getrennt werden. Die Umkristallisation gelang nicht. Das Gemisch kann auch mittels einer semipräparativen HPLC, Daicel Chiralcel OD (2 cm × 25 cm), *n*-Hexan : *i*-Propanol (90 : 10), 6 ml min⁻¹, 20 °C, t_R = 22.0 min (-), t_R = 32.6 min (+) in die Diastereomere getrennt werden.

DC: $R_f = 0.37$ (Hexan : EE : Triethylamin (10 : 1 : 1)); **Smp:** 111.5 °C; $[\alpha]_D^{20}$: -29.2 (c = 1.07, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 71.17 (71.13), H 7.85 (7.87), N 3.59 (3.77), O 17.01% (17.23); **MS** (+ FAB, NBA): 372 (62.2, M⁺), 174 (100.0), 158 (12.4%); **IR** (KBr): 2971s, 2869m, 1790s, 1722s, 1577m, 1486m, 1450m, 1362m, 1319s, 1274s, 1163s, 1108s, 1070 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.50 (1H, d, $J_{HH} = 8.1$ Hz, HC_{Ar}), 7.23 (1H, d, $J_{HH} = 8.1$ Hz, HC_{Ar}), 6.37 (1H, dd, $J_{HH} = 7.6$ Hz, $J_{HH} = 4.7$ Hz, CHOC(O)), 3.06 (1H, ddd, $J_{HH} = 16.2$ Hz, $J_{HH} = 8.9$ Hz, $J_{HH} = 5.1$ Hz, ArCH₂), 2.86 (1H, mc, ArCH₂), 2.61 (1H, mc, CH₂CHOC(O)), 2.51 (1H, ddd, $J_{HH} = 13.6$ Hz, $J_{HH} = 10.8$ Hz, $J_{HH} = 4.3$ Hz, CH₂C), 2.16 (1H, mc, CH₂CHOC(O)), 2.06 (1H, ddd, $J_{HH} = 13.6$ Hz, $J_{HH} = 9.4$ Hz, $J_{HH} = 4.6$ Hz, CH₂C), 1.91 (1H, ddd, $J_{HH} = 13.2$ Hz, $J_{HH} = 10.8$ Hz, $J_{HH} = 4.6$ Hz, CH₂CCH₃), 1.67 (1H, ddd, $J_{HH} = 13.2$ Hz, $J_{HH} = 9.4$ Hz, $J_{HH} = 4.3$ Hz, CH₂CCH₃), 1.31 (9H, s, C(CH₃)₃), 1.10 (3H, s, CH₃), 1.06 (3H, s, C(CH₃)₂), 0.98 ppm (3H, s, C(CH₃)₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 178.7 (s, C(O)), 169.0 (s, C_{Ar}), 167.3 (s, C(O)), 158.7 (s, C_{Ar}), 134.0 (s, C_{Ar}), 133.0 (s, HC_{Ar}), 119.0 (s, HC_{Ar}), 91.5 (s, CH₂C), 78.4 (s, CHOC(O)), 55.1 (s, C), 54.5 (s, C), 37.5 (s, C(CH₃)₃), 30.6 (s, CH₂CHOC(O)), 30.5 (s, CH₂C), 30.4 (s, C(CH₃)₃), 29.0 (s, CH₂CCH₃), 27.6 (s, ArCH₂), 17.0 (s, C(CH₃)₂), 16.9 (s, C(CH₃)₂), 9.9 ppm (s, CH₃).

DC: $R_f = 0.29$ (Hexan : EE : Triethylamin (10 : 1 : 1)); **Smp:** 142.6 °C; $[\alpha]_D^{20}$: +20.1 (c = 1.02, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 70.81 (71.13), H 7.80 (7.87), N 3.58 (3.77), O 17.15% (17.23); **MS** (+ FAB, NBA): 372 (59.3, M⁺), 174 (100.0), 158 (11.4%); **IR** (KBr): 2966s, 2863m, 1784s, 1747s, 1576m, 1481m, 1448m, 1363m, 1305s, 1271s, 1173s, 1111s, 1085 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.50 (1H, d, $J_{HH} = 8.1$ Hz, HC_{Ar}), 7.23 (1H, d, $J_{HH} = 8.1$ Hz, HC_{Ar}), 6.34 (1H, dd, $J_{HH} = 7.6$ Hz, $J_{HH} = 5.1$ Hz, CHOC(O)), 3.03 (1H, ddd, $J_{HH} = 16.2$ Hz, $J_{HH} = 8.8$ Hz, $J_{HH} = 4.8$ Hz, ArCH₂), 2.86 (1H, ddd, $J_{HH} = 14.4$ Hz, $J_{HH} = 8.6$ Hz, $J_{HH} = 6.8$ Hz, ArCH₂), 2.64 (1H, mc, CH₂CHOC(O)), 2.41 (1H, ddd, $J_{HH} = 13.4$ Hz, $J_{HH} = 10.9$ Hz, $J_{HH} = 4.3$ Hz, CH₂C), 2.08 (2H, mc, CH₂CHOC(O), CH₂C), 1.89 (1H, ddd, $J_{HH} = 13.1$ Hz, $J_{HH} = 10.6$ Hz, $J_{HH} = 4.5$ Hz, CH₂CCH₃), 1.67 (1H, ddd, $J_{HH} = 13.1$ Hz, $J_{HH} = 9.4$ Hz, $J_{HH} = 4.3$ Hz, CH₂CCH₃), 1.32 (9H, s, C(CH₃)₃), 1.10 (3H, s, CH₃), 1.06 (3H, s, C(CH₃)₂), 1.05 ppm (3H, s, C(CH₃)₂); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 178.4 (s, C(O)), 169.1 (s, C_{Ar}), 167.1 (s, C(O)), 158.7 (s, C_{Ar}), 133.9 (s, C_{Ar}), 133.0 (s, HC_{Ar}), 119.0 (s, HC_{Ar}), 91.4 (s, CH₂C), 78.4 (s, CHOC(O)), 54.9 (s, C), 54.5 (s, C), 37.6 (s, C(CH₃)₃), 30.8 (s, CH₂CHOC(O)), 30.7 (s, C(CH₃)₃), 30.5 (s, CH₂C), 29.3 (s, CH₂CCH₃), 27.5 (s, ArCH₂), 16.9 (s, C(CH₃)₂), 16.7 (s, C(CH₃)₂), 9.8 ppm (s, CH₃).

8.2.15.2 4,7,7-Trimethyl-3-oxo-2-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-1-carboxylsäure-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-8-yl-ester (25b)

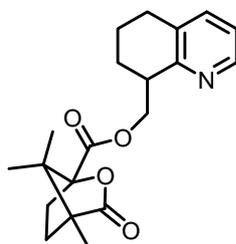


8-Hydroxy-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22j**) (0.483 g, 2.95 mmol) in abs. Dichlormethan (5 ml) wurde mit gelöstem (1*S*)-(-)-Camphansäurechlorid (0.704 g, 3.25 mmol) in abs. Dichlormethan (5 ml) nach Zutropfen von Pyridin (0.594 ml, 0.584 g, 7.38 mmol) bei 0 °C zur Titelverbindung **25b** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Hexan : EE (1 : 5), 3.5 × 15 cm). Man erhielt farblose Kristalle **25b** nach dem Trocken am Hochvakuum (0.728 g, 72%, C₂₀H₂₅NO₄, 343.42 g mol⁻¹). Die Diastereomere konnten durch die Säulenchromatographie nur ungenügend separiert werden. Die Umkristallisation gelang nicht. Das Gemisch wurde daher mittels einer semipräparativen HPLC, Daicel Chiralcel OD (2 cm × 25 cm), *n*-Hexan : *i*-Propanol (99 : 1), 6 ml min⁻¹, 20 °C, t_R = 71.5 min (-), t_R = 94.4 min (+) in die Diastereomere getrennt.

DC: R_f = 0.77 (Hexan : EE (1 : 5)); **Smp**: 164.1 °C; [α]_D²⁰: -21.5 (c = 0.36, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 69.80 (69.95), H 7.25 (7.34), N 4.00 (4.08), O 18.75% (18.63); **MS** (+ FAB, NBA): 344 (22.7, M⁺), 146 (100.0%); **IR** (KBr): 3530w, 3426w, 3055w, 2972s, 2885m, 1774s, 1721s, 1575m, 1448s, 1357s, 1276s, 1172s, 1110s, 1058s, 932 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 8.34 (1H, d, J_{HH} = 3.8 Hz, HC_{Ar}), 7.39 (1H, d, J_{HH} = 6.9 Hz, HC_{Ar}), 7.08 (1H, dd, J_{HH} = 7.3 Hz, J_{HH} = 4.6 Hz, HC_{Ar}), 2.94 (1H, ddd, J_{HH} = 16.4 Hz, J_{HH} = 11.1 Hz, J_{HH} = 5.3 Hz, CH₂), 2.75 (1H, mc, CH₂), 2.71 (1H, mc, CH₂), 2.39 (1H, mc, CH₂), 2.09 (1H, mc, CH₂), 2.01 (1H, mc, CH₂), 1.96 (1H, mc, CH₂), 1.86 (1H, mc, CH₂), 1.84 (1H, s, CH₂), 1.76 (3H, s, C(CH₃)O), 1.63 (1H, ddd, J_{HH} = 13.1 Hz, J_{HH} = 9.3 Hz, J_{HH} = 4.3 Hz, CH₂), 1.13 (3H, s, C(CH₃)₂), 1.09 (3H, s, CH₃), 0.96 ppm (3H, s, C(CH₃)₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 178.8 (s, C(O)), 166.3 (s, C(O)), 157.1 (s, C_{Ar}), 147.2 (s, HC_{Ar}), 136.7 (s, HC_{Ar}), 132.4 (s, C_{Ar}), 122.5 (s, HC_{Ar}), 91.4 (s, CH₂C), 83.1 (s, C(CH₃)O), 55.1 (s, C), 54.3 (s, C), 34.7 (s, CH₂), 30.5 (s, CH₂), 29.1 (s, CH₂), 29.0 (s, CH₂), 28.4 (s, C(CH₃)O), 21.0 (s, CH₂), 16.8 (s, C(CH₃)₂), 16.7 (s, C(CH₃)₂), 9.9 ppm (s, CH₃).

DC: $R_f = 0.71$ (Hexan : EE (1 : 5)); **Smp:** 160.0 °C; $[\alpha]_D^{20} : +19.0$ ($c = 0.88$, CHCl_3); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 69.67 (69.95), H 7.34 (7.34), N 4.06 (4.08), O 18.28% (18.63); **MS** (+ FAB, NBA): 344 (22.2, M^+), 146 (100.0%); **IR** (KBr): 3547w, 3455w, 3087w, 2994s, 2940s, 1780br, s, 1737s, 1577m, 1451s, 1316s, 1275s, 1186s, 1062s, 934 cm^{-1} s; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ 8.38 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, HC_{Ar}), 7.41 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, HC_{Ar}), 7.09 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, HC_{Ar}), 2.96 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 16.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, CH_2), 2.80 (2H, mc, CH_2), 2.43 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, $J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, CH_2), 2.05 (3H, mc, CH_2), 1.90 (2H, mc, CH_2), 1.75 (3H, s, CH_3), 1.65 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz, $J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, CH_2), 1.17 (3H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (3H, s, CH_3), 0.92 ppm (3H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ 178.5 (s, $\text{C}(\text{O})$), 166.1 (s, $\text{C}(\text{O})$), 156.9 (s, C_{Ar}), 146.9 (s, HC_{Ar}), 137.0 (s, HC_{Ar}), 132.8 (s, C_{Ar}), 122.8 (s, HC_{Ar}), 91.3 (s, CH_2C), 82.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}$), 55.0 (s, C), 54.4 (s, C), 34.7 (s, CH_2), 30.6 (s, CH_2), 29.2 (s, CH_2), 29.1 (s, CH_2), 28.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}$), 21.1 (s, CH_2), 16.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 16.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 9.8 ppm (s, CH_3).

8.2.15.3 4,7,7-Trimethyl-3-oxo-2-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-1-carboxylsäure-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-8-ylmethylester



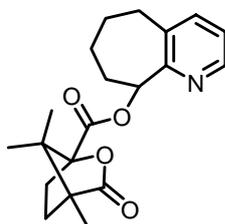
8-Hydroxymethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22k**) (1.00 g, 6.13 mmol) in abs. Dichlormethan (5 ml) wurde mit gelöstem (1*S*)-(–)-Camphansäurechlorid (1.46 g, 6.74 mmol) in abs. Dichlormethan (5 ml) nach Zutropfen von Pyridin (1.23 ml, 1.21 g, 15.3 mmol) bei 0 °C zur Titelverbindung umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Hexan : EE (1 : 1), 3.5 × 15 cm). Man erhielt farblose Kristalle nach dem Trocken am Hochvakuum (2.09 g, 99%, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_4$, 343.42 g mol^{-1}). Die Diastereomere konnten durch die Säulenchromatographie nur ungenügend separiert werden. Die Umkristallisation gelang teilweise. Es bildeten sich Kristalle im verbleibenden Öl. Das Gemisch wurde daher mittels einer semipräparativen HPLC, Daicel Chiralcel OD

(2 cm × 25 cm), *n*-Hexan : *i*-Propanol (90 : 10), 6 ml min⁻¹, 25 °C, *t_R* = 36.0 min (-), *t_R* = 56.7 min (+) in die Diastereomere getrennt.

DC: *R_f* = 0.41 (Hexan : EE (1 : 1)); **Smp:** 113.0 °C; $[\alpha]_D^{20}$: -49.5 (c = 0.65, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 69.77 (69.95), H 7.21 (7.34), N 3.96 (4.08), O 18.55% (18.64); **MS** (+ FAB, NBA): 344 (100.0, M⁺), 146 (33.9%); **IR** (KBr): 3053w, 2998m, 2960s, 2890m, 1790s, 1727s, 1574m, 1441s, 1320s, 1275s, 1164s, 1110s, 1068s, 931 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 8.35 (1H, d, *J*_{HH} = 3.8 Hz, HC_{Ar}), 7.39 (1H, d, *J*_{HH} = 7.6 Hz, HC_{Ar}), 7.05 (1H, dd, *J*_{HH} = 3.8 Hz, HC_{Ar}), 4.66 (2H, mc, CHCH₂O), 3.30 (1H, s, br, CHCH₂O), 2.77 (2H, mc, CH₂), 2.35 (1H, ddd, *J*_{HH} = 13.4 Hz, *J*_{HH} = 10.6 Hz, *J*_{HH} = 4.3 Hz, CH₂), 2.05 (1H, mc, CH₂), 2.00 (1H, mc, CH₂), 1.95 (1H, mc, CH₂), 1.88 (2H, mc, CH₂), 1.75 (1H, mc, CH₂), 1.65 (1H, ddd, *J*_{HH} = 13.1 Hz, *J*_{HH} = 9.3 Hz, *J*_{HH} = 4.3 Hz, CH₂), 1.05 (3H, s, CH₃), 0.97 (3H, s, C(CH₃)₂), 0.77 ppm (3H, s, C(CH₃)₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 178.4 (s, C(O)), 167.5 (s, C(O)), 155.5 (s, C_{Ar}), 146.8 (s, HC_{Ar}), 137.4 (s, HC_{Ar}), 133.7 (s, C_{Ar}), 121.8 (s, HC_{Ar}), 91.4 (s, CH₂C), 68.6 (s, CHCH₂O), 54.8 (s, C), 54.1 (s, C), 40.0 (s, CHCH₂O), 30.6 (s, CH₂), 29.1 (s, CH₂), 29.0 (s, CH₂), 26.2 (s, CH₂), 20.2 (s, CH₂), 16.8 (s, C(CH₃)₂), 16.6 (s, C(CH₃)₂), 9.8 ppm (s, CH₃).

DC: *R_f* = 0.41 (Hexan : EE (1 : 1)); **Smp:** 59.6 °C; $[\alpha]_D^{20}$: +28.1 (c = 0.92, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 69.72 (69.95), H 7.17 (7.34), N 3.92 (4.08), O 18.52% (18.64); **MS** (+ FAB, NBA): 344 (100.0, M⁺), 146 (41.2%); **IR** (KBr): 3054m, 2937m, 1790s, 1750s, 1575m, 1446s, 1311m, 1266s, 1170s, 1108s, 1063s, 932 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.39 (1H, d, *J*_{HH} = 3.8 Hz, HC_{Ar}), 7.42 (1H, d, *J*_{HH} = 7.6 Hz, HC_{Ar}), 7.09 (1H, dd, *J*_{HH} = 7.8 Hz, *J*_{HH} = 4.8 Hz, HC_{Ar}), 4.68 (2H, d, *J*_{HH} = 5.6 Hz, CHCH₂O), 3.34 (1H, quintett, *J*_{HH} = 5.9 Hz, CHCH₂O), 2.78 (2H, t, *J*_{HH} = 5.8 Hz, CH₂), 2.36 (1H, ddd, *J*_{HH} = 13.4 Hz, *J*_{HH} = 10.6 Hz, *J*_{HH} = 4.3 Hz, CH₂), 2.07 (1H, mc, CH₂), 1.90 (4H, mc, CH₂), 1.78 (1H, mc, CH₂), 1.65 (1H, ddd, *J*_{HH} = 13.1 Hz, *J*_{HH} = 9.3 Hz, *J*_{HH} = 4.3 Hz, CH₂), 1.08 (3H, s, CH₃), 0.90 (3H, s, C(CH₃)₂), 0.88 ppm (3H, s, C(CH₃)₂); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 178.4 (s, C(O)), 167.5 (s, C(O)), 155.4 (s, C_{Ar}), 146.7 (s, HC_{Ar}), 137.6 (s, HC_{Ar}), 133.8 (s, C_{Ar}), 121.9 (s, HC_{Ar}), 91.3 (s, CH₂C), 68.6 (s, CHCH₂O), 54.9 (s, C), 54.2 (s, C), 40.0 (s, CHCH₂O), 30.7 (s, CH₂), 29.1 (s, CH₂), 29.0 (s, CH₂), 26.2 (s, CH₂), 20.2 (s, CH₂), 16.8 (s, C(CH₃)₂), 16.7 (s, C(CH₃)₂), 9.8 ppm (s, CH₃).

8.2.15.4 4,7,7-Trimethyl-3-oxo-2-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-1-carboxylsäure-6,7,8,9-tetrahydro-5H-[b]pyridin-9-yl-ester (25c)



6,7,8,9-Tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin-9-ol (**22d**) (1.00 g, 5.23 mmol) in abs. Dichlormethan (5 ml) wurde mit gelöstem (1*S*)-(-)-Camphansäurechlorid (1.25 g, 5.75 mmol) in abs. Dichlormethan (5 ml) nach Zutropfen von Pyridin (1.05 ml, 1.03 g, 13.1 mmol) bei 0 °C zur Titelverbindung **25c** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Hexan : EE (1 : 1), 5.5 × 30 cm). Man erhielt farblose Kristalle **25c** nach dem Trocken am Hochvakuum (1.46 g, 70%, C₂₀H₂₅NO₄, 343.42 g mol⁻¹). Die Diastereomere konnten durch die Säulenchromatographie nur ungenügend separiert werden. Die Umkristallisation gelang nicht. Das Gemisch wurde daher mittels einer semipräparativen HPLC, Daicel Chiralcel OD (2 cm x 25 cm), *n*-Hexan : *i*-Propanol (80 : 20), 6 ml min⁻¹, 20 °C, t_R = 27.2 min (-), t_R = 37.0 min (+) in die Diastereomere getrennt.

DC: R_f = 0.49 (Hexan : EE (1 : 1)); **Smp:** 172.4 °C; $[\alpha]_D^{20}$: -60 (c = 0.23, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 69.86 (69.95), H 7.20 (7.34), N 3.92 (4.08), O 18.40% (18.63); **MS** (+ FAB, NBA): 344 (100.0, M⁺), 146 (97.7%); **IR** (KBr): 3062w, 2990m, 2931s, 2853m, 1780s, 1745s, 1571m, 1436m, 1315s, 1269s, 1173s, 1114s, 1084s, 934 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 8.33 (1H, d, J_{HH} = 5.0 Hz, HC_{Ar}), 7.45 (1H, d, J_{HH} = 7.0 Hz, HC_{Ar}), 7.13 (1H, dd, J_{HH} = 7.5 Hz, J_{HH} = 5.0 Hz, HC_{Ar}), 6.13 (1H, d, J_{HH} = 9.0 Hz, CH), 3.05 (1H, mc, CH₂), 2.73 (1H, mc, CH₂), 2.48 (1H, ddd, J_{HH} = 13.6 Hz, J_{HH} = 10.6 Hz, J_{HH} = 4.1 Hz, CH₂), 2.09 (2H, mc, CH₂), 2.05 (1H, mc, CH₂), 1.95 (1H, mc, CH₂), 1.90 (1H, mc, CH₂), 1.85 (1H, mc, CH₂), 1.69 (2H, mc, CH₂), 1.65 (1H, mc, CH₂), 1.16 (3H, s, CH₃), 1.14 (3H, s, CH₃), 1.05 ppm (3H, s, CH₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 178.6 (s, C(O)), 166.5 (s, C(O)), 157.3 (s, C_{Ar}), 145.6 (s, HC_{Ar}), 138.3 (s, HC_{Ar}), 137.4 (s, C_{Ar}), 123.1 (s, HC_{Ar}), 91.5 (s, CH₂C), 78.8 (s, CH), 55.1 (s, C), 54.5 (s, C), 34.0 (s, CH₂), 31.1 (s, CH₂), 31.0 (s, CH₂), 29.2 (s, CH₂), 27.5 (s, CH₂), 26.9 (s, CH₂), 16.8 (s, CH₃), 16.7 (s, CH₃), 9.9 ppm (s, CH₃).

DC: $R_f = 0.49$ (Hexan : EE (1 : 1)); **Smp:** 174.0 °C; $[\alpha]_D^{20}$: +36.6 (c = 0.39, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 69.82 (69.95), H 7.19 (7.34), N 3.87 (4.08), O 18.56% (18.63); **MS** (+ FAB, NBA): 344 (82.2, M⁺), 146 (100.0%); **IR** (KBr): 3541w, 3448w, 3056w, 2938s, 2856m, 1784s, 1734s, 1572m, 1434s, 1321m, 1277s, 1166s, 1107s, 1068s, 928 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.33 (1H, dd, $J_{HH} = 4.8$ Hz, $J_{HH} = 1.5$ Hz, HC_{Ar}), 7.44 (1H, d, $J_{HH} = 7.6$ Hz, HC_{Ar}), 7.12 (1H, dd, $J_{HH} = 7.6$ Hz, $J_{HH} = 4.8$ Hz, HC_{Ar}), 6.13 (1H, d, $J_{HH} = 6.8$ Hz, CH), 3.06 (1H, mc, CH₂), 2.71 (1H, mc, CH₂), 2.54 (1H, ddd, $J_{HH} = 13.6$ Hz, $J_{HH} = 10.6$ Hz, $J_{HH} = 4.1$ Hz, CH₂), 2.09 (3H, mc, CH₂), 1.92 (3H, mc, CH₂), 1.68 (3H, mc, CH₂), 1.10 (3H, s, CH₃), 1.06 (3H, s, CH₃), 0.96 ppm (3H, s, CH₃); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 178.7 (s, C(O)), 166.7 (s, C(O)), 157.4 (s, C_{Ar}), 145.6 (s, HC_{Ar}), 138.2 (s, HC_{Ar}), 137.5 (s, C_{Ar}), 123.1 (s, HC_{Ar}), 91.5 (s, CH₂C), 79.1 (s, CH), 55.1 (s, C), 54.4 (s, C), 34.0 (s, CH₂), 31.1 (s, CH₂), 30.9 (s, CH₂), 29.0 (s, CH₂), 27.5 (s, CH₂), 26.8 (s, CH₂), 16.9 (s, CH₃), 16.8 (s, CH₃), 9.9 ppm (s, CH₃).

8.2.16 Allgemeine Synthesevorschrift für die Hydrolyse der Ester

Der Ester **25** wurde in 30%iger Natronlauge gelöst und bei 80 °C gekocht. Man extrahierte mit Dichlormethan, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat und entfernte die flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer. Nach der säulenchromatographischen Reinigung und Trocknung am Hochvakuum erhielt man den enantiomerenreinen Alkohol **22** als farblosen Feststoff.

8.2.16.1 (–)-8-Hydroxy-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22j**)

(–)-8-Acetyl-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (0.100 g, 0.487 mmol) wurde mit Base innerhalb 10 Stunden umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Hexan : EE (1 : 1), 1.5 × 15 cm) erhielt man (–)-8-Hydroxy-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22j**) als farblosen Feststoff (61.6 mg, 79%, C₁₀H₁₃NO, 163.22 g mol⁻¹).

$[\alpha]_D^{20}$: –49.5 (c = 0.63, CHCl₃).

8.2.16.2 (+)-8-Hydroxy-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (22j)

(+)-8-Acetyl-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (0.100 g, 0.487 mmol) wurde mit Base innerhalb 11 Stunden umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Hexan : EE (1 : 1), 1.5 × 15 cm) erhielt man (+)-8-Hydroxy-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22j**) als farblosen Feststoff (68.6 mg, 87%, C₁₀H₁₃NO, 163.22 g mol⁻¹).

$[\alpha]_D^{20}$: +49 (c = 0.22, CHCl₃).

8.2.16.3 (-)-7-Hydroxy-2-(tert.-butyl)-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin (22h)

(-)-4,7,7-Trimethyl-3-oxo-2-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-1-carboxylsäure-2-tert.-butyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin-7-yl-ester (**25a**) (0.600 g, 1.35 mmol) wurde mit Base innerhalb 1 Stunde umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Hexan : EE (2 : 1), 3.5 × 15 cm) erhielt man (-)-7-Hydroxy-2-(tert.-butyl)-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin (**22h**) als farblosen Feststoff (0.273 g, 88%, C₁₂H₁₇NO, 191.27 g mol⁻¹).

$[\alpha]_D^{20}$: -2.9 (c = 0.82, CHCl₃).

8.2.16.4 (+)-7-Hydroxy-2-(tert.-butyl)-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin (22h)

(+)-4,7,7-Trimethyl-3-oxo-2-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-1-carboxylsäure-2-tert.-butyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin-7-yl-ester (**25a**) (0.700 g, 1.88 mmol) wurde mit Base innerhalb 1 Stunde umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Hexan : EE (2 : 1), 3.5 × 15 cm) erhielt man (+)-7-Hydroxy-2-(tert.-butyl)-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin (**22h**) als farblosen Feststoff (0.348 g, 97%, C₁₂H₁₇NO, 191.27 g mol⁻¹).

$[\alpha]_D^{20}$: +3.0 (c = 0.64, CHCl₃).

8.2.16.5 (-)-8-Hydroxy-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (22j)

(+)-4,7,7-Trimethyl-3-oxo-2-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-1-carboxylsäure-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-8-yl-ester (**25b**) (0.100 g, 0.291 mmol) wurde mit Base innerhalb 2.5 Stunden umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Hexan : EE (1 : 1), 1.5 × 15 cm) erhielt man (-)-8-Hydroxy-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22j**) als farblosen Feststoff (17.8 mg, 37%, C₁₀H₁₃NO, 163.22 g mol⁻¹).

$$[\alpha]_D^{20} : -3.1 \text{ (c = 1.78, CHCl}_3\text{)}.$$

8.2.16.6 (+)-8-Hydroxy-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (22j)

(-)-4,7,7-Trimethyl-3-oxo-2-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-1-carboxylsäure-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-8-yl-ester (**25b**) (0.250 g, 0.728 mmol) wurde mit Base innerhalb 2.5 Stunden umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Hexan : EE (1 : 1), 1.5 × 15 cm) erhielt man (+)-8-Hydroxy-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22j**) als farblosen Feststoff (98.8 mg, 83%, C₁₀H₁₃NO, 163.22 g mol⁻¹).

$$[\alpha]_D^{20} : +49 \text{ (c = 0.44, CHCl}_3\text{)}.$$

8.2.16.7 (R)-(-)-8-Hydroxymethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (22k)

(-)-4,7,7-Trimethyl-3-oxo-2-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-1-carboxylsäure-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-8-ylmethylester (0.852 g, 2.48 mmol) wurde mit Base innerhalb 5 Stunden umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Hexan : EE : Triethylamin (5 : 5 : 1), 3.5 × 15 cm) erhielt man (R)-(-)-8-Hydroxymethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22k**) als farblosen Feststoff (0.312 g, 77%, C₁₀H₁₃NO, 163.22 g mol⁻¹).

$$[\alpha]_D^{20} : -113.5 \text{ (c = 1.16, CHCl}_3\text{)}, [\alpha]_D^{20} : -54 \text{ (c = 0.19, Methanol)}.$$

8.2.16.8 (S)-(+)-8-Hydroxymethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (22k)

(+)-4,7,7-Trimethyl-3-oxo-2-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-1-carboxylsäure-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-8-ylmethylester (0.800 g, 2.33 mmol) wurde mit Base innerhalb 3 Stunden umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Hexan : EE : Triethylamin (5 : 5 : 1), 3.5 × 15 cm) erhielt man (S)-(+)-8-Hydroxymethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22k**) als farblosen Feststoff (0.351 g, 92%, C₁₀H₁₃NO, 163.22 g mol⁻¹).

$[\alpha]_D^{20}$: +113.5 (c = 1.02, CHCl₃).

8.2.16.9 (S)-(+)-6,7,8,9-Tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin-9-ol (22d)

(-)-4,7,7-Trimethyl-3-oxo-2-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-1-carboxylsäure-6,7,8,9-tetrahydro-5H-[b]pyridin-9-yl-ester (**25c**) (0.700 g, 2.04 mmol) wurde mit Base innerhalb 4 Stunden umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Hexan : EE : Triethylamin (10 : 1 : 1), 3.5 × 15 cm) erhielt man (S)-(+)-6,7,8,9-Tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin-9-ol (**22d**) als farblosen Feststoff (0.248 g, 75%, C₁₀H₁₃NO, 163.22 g mol⁻¹).

$[\alpha]_D^{20}$: +17.6 (c = 0.38, CHCl₃).

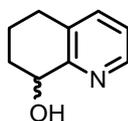
8.2.16.10 (R)-(-)-6,7,8,9-Tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin-9-ol (22d)

(+)-4,7,7-Trimethyl-3-oxo-2-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-1-carboxylsäure-6,7,8,9-tetrahydro-5H-[b]pyridin-9-yl-ester (**25c**) (0.700 g, 2.04 mmol) wurde mit Base innerhalb 4 Stunden umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Hexan : EE : Triethylamin (10 : 1 : 1), 3.5 × 15 cm) erhielt man (R)-(-)-6,7,8,9-Tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin-9-ol (**22d**) als farblosen Feststoff (0.279 g, 84%, C₁₀H₁₃NO, 163.22 g mol⁻¹).

$[\alpha]_D^{20}$: -17.6 (c = 0.83, CHCl₃).

8.2.17 Enantioselektive Synthese für Pyridinalkohole (22a)

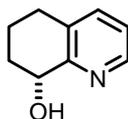
8.2.17.1 Reduktion von 8-Carbonyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (24) mit Oxazaborolidin^[63]



Oxazaborolidin (42.0 μl , 39.4 mg, 0.142 mmol) und Catecholboran (0.201 ml, 0.227 g, 1.89 mmol) wurden in abs. Dichlormethan (5 ml) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt. Man tropfte 1-Allyl-8-oxo-5,6,7,8-tetrahydrochinolinium-trifluormethansulfonat (27) (0.319 g, 0.946 mmol) in abs. Dichlormethan (5 ml) und abs. THF (2 ml) gelöst zu. Es wurde auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und übers Wochenende gerührt. Man gab Methanol (0.767 ml, 0.606 g, 18.9 mmol, 20.0 eq.) zu und liess auf Raumtemperatur auftauen. Anschliessend gab man Palladiumtetrakis(triphenylphosphin) (54.7 mg, 47.3 μmol) und *n*-Butylammoniumformiat (0.564 g, 4.73 mmol) zu und rührte 3 Stunden. Es wurde mit Diethylether verdünnt und mit *pH*13-Pufferlösung gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und Einengen am Rotationsverdampfer erhielt man ein braunes Öl, welches säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : Triethylamin (9 : 1), $1.5 \times 15\text{ cm}$) gereinigt wurde. Nach dem Trocknen am Hochvakuum erhielt man *rac*-8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (22a) (34.0 mg, 24%, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$, 149.19 g mol^{-1}).

Die analytischen Daten sind unter *Kapitel 8.2.7.4* aufgeführt.

8.2.17.2 Reduktion von 8-Carbonyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (24) mit (–)-Chlorodiisopinocampheylboran^[59]

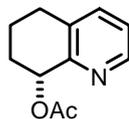


(–)-Chlorodiisopinocampheylboran (1.63 g, 5.10 mmol) wurde in abs. Diethylether (10 ml) gelöst vorgelegt. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfte man 8-Carbonyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (24) (300 mg, 2.04 mmol) in abs. Diethylether (10 ml) und abs. Dichlormethan (2 ml) zu, wobei sich das

Gemisch leuchtend gelb verfärbte. Man liess über Nacht auf Raumtemperatur auftauen und rührte weitere 48 Stunden, wobei die Lösung orange wurde. Anschliessend wurde Methanol (1 ml) und konz. Salzsäure (0.4 ml) zugegeben. Nach 30 Minuten wurde die Lösung gelb. Nach dem Verdünnen mit Wasser (5 ml) extrahierte man mit Hexan (50 ml). Die wässrige Phase wurde mit 50%iger Natronlauge basisch gestellt und mit Diethylether (150 ml) extrahiert. Man trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat, entfernte die flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer und erhielt so ein braunes Öl, welches säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : Dichlormethan : Triethylamin (5 : 5 : 1), 3.5 x 15 cm) gereinigt wurde. Nach dem Trocknen am Hochvakuum erhielt man (*R*)-(-)-8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) mit einem Enantiomerenüberschuss von 72% (0.255 g, 84%, C₉H₁₁NO, 149.19 g mol⁻¹). Die Umkristallisation und Erhöhung des Enantiomerenüberschusses gelang nicht.

Die analytischen Daten sind unter *Kapitel 8.2.7.4* aufgeführt.

8.2.17.3 Enzymatische Acylierung von (*R*)-(-)-8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin^[56,71] (**22a**)



Man gab in eine Youngampulle Molekularsieb (4 Å, 1.00 g), 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) (200 mg, 1.34 mmol), frisch destilliertes Isopropenylacetat (3.00 ml, 2.76 mg, 14.4 mmol), abs. Chloroform (10 ml) und Dodecan als internen Standard. Es wurde Lipase aus *Candida antarctica* (20 mg, heterogenisiert auf Festphase von Fluka) zugefügt und 60 Stunden bei 40 °C gerührt, bis die gaschromatographische Analyse halben Umsatz zeigte. Anschliessend filtrierte man das Enzym und das Molekularsieb ab und reinigte den Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, EE : Triethylamin (9 : 1), 3.5 × 15 cm). Nach dem Trocknen am Hochvakuum erhielt man (*S*)-(+)-8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) mit einem Enantiomerenüberschuss von 64% (101 mg, 62%, C₉H₁₁NO, 149.19 g mol⁻¹) und (*R*)-(+)-8-Acetyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**26**) als gelbes Öl mit einem Enantiomerenüberschuss von >99% (81.1 mg, 39%, C₁₁H₁₃NO, 191.23 g mol⁻¹).

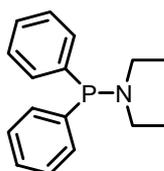
DC: $R_f = 0.58$ (EE : Triethylamin (9 : 1)); **GC:** Restek Rtx – 1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C min⁻¹, 250 °C, 10 min, 60 kPa H₂, $t_R = 15.3$ min; **HPLC:** Daicel Chiralcel OD-H (0.46 cm × 25 cm), *n*-Heptan : *i*-Propanol (98 : 2), 0.5 ml min⁻¹, 20 °C, $t_R = 26.2$ min (+), >99% ee; $[\alpha]_D^{20}$: +75 (c = 0.45, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 68.05 (69.09), H 7.07 (6.85), N 7.60 (7.32), O 17.30% (16.73); **MS** (+ FAB, NBA): 192 (100.0, M⁺), 14 (9.7), 132 (59.2%); **IR** (NaCl): 3051w, 2940m, 1733s, 1576m, 1448br, s, 1239 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 8.49 (1H, dt, $J_{HH} = 4.7$ Hz, $J_{HH} = 0.8$ Hz, H_{Ar}), 7.44 (1H, dt, $J_{HH} = 7.7$ Hz, $J_{HH} = 0.8$ Hz, H_{Ar}), 7.12 (1H, dd, $J_{HH} = 7.8$ Hz, $J_{HH} = 4.7$ Hz, H_{Ar}), 5.97 (1H, t, $J_{HH} = 4.7$ Hz, CH), 2.86 (1H, dt, $J_{HH} = 16.9$ Hz, $J_{HH} = 5.2$ Hz, ArCH₂), 2.76 (1H, ddd, $J_{HH} = 16.9$ Hz, $J_{HH} = 9.2$ Hz, $J_{HH} = 5.6$ Hz, ArCH₂), 2.16 (1H, mc, CH₂CHO), 2.11 (3H, s, OC(O)CH₃), 2.04 (1H, mc, CH₂CHO), 1.94 (1H, mc, CH₂), 1.84 ppm (1H, mc, CH₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 170.4 (s, C(O)), 153.3 (s, C_{Ar}), 147.8 (s, HC_{Ar}), 137.1 (s, HC_{Ar}), 133.6 (s, C_{Ar}), 123.0 (s, HC_{Ar}), 70.9 (s, CH), 29.0 (s, CH₂CHO), 28.4 (s, ArCH₂), 21.4 (s, OC(O)CH₃), 18.4 ppm (s, CH₂).

9 Ligandensynthesen

9.1 Allgemeine Synthesevorschrift für Phosphoramine^[67] 28

In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter wurde das Diarylchlorphosphin **29** in abs. Benzol (5 ml) langsam zu abs. Diethylamin in abs. Benzol (10 ml) zugetropft, so dass die Temperatur 5 °C nicht überschritt. Man rührte die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur. Die entstandene Suspension wurde in einer Schlenkfritte filtriert und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wurde unter Argon destilliert.

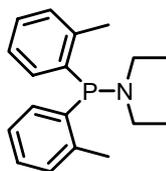
9.1.1 Diethylaminodiphenylphosphin (**28a**)



Diphenylchlorphosphin (**29a**) (10.0 g, 8.40 ml, 45.0 mmol) wurde mit Diethylamin (11.7 ml, 8.26 g, 113 mmol) umgesetzt. Nach der Destillation erhielt man ein farbloses Öl (**28a**) (7.28 g, 63%, C₁₆H₂₀NP, 257.31 g mol⁻¹).

Sdp: 112 °C bei 0.04 mbar; **¹H-NMR** (400 MHz, C₆D₆): δ 7.51 (4H, mc, H_{Ar}), 7.13 (6H, mc, H_{Ar}), 3.02 (4H, dq, J_{HH} = 7.1 Hz, J_{PH} = 9.6 Hz, CH₂), 0.85 ppm (6H, t, J_{HH} = 7.1 Hz, CH₃); **¹³C-NMR** (100 MHz, C₆D₆): δ 141.2 (d, J_{PC} = 16 Hz, C_{Ar}), 132.4 (d, J_{PC} = 20 Hz, HC_{Ar}), 128.5 (d, J_{PC} = 4 Hz, HC_{Ar}), 128.4 (s, HC_{Ar}), 44.7 (d, J_{PC} = 16 Hz, CH₂), 14.7 ppm (d, J_{PC} = 3 Hz, CH₃); **¹⁹P-NMR** (161 MHz, C₆D₆): δ 61.4 ppm (s).

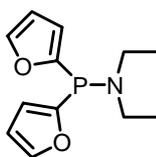
9.1.2 Di-(2'-methylphenyl)-phosphin-diethylamin (28b)



Di-(2'-methylphenyl)-chlorphosphin (**29b**) (3.00 g, 10.2 mmol) wurde mit Diethylamin (2.66 ml, 1.87 g, 25.6 mmol) umgesetzt. Nach der Destillation erhielt man ein farbloses Öl **28b**, welches anschliessend erstarrte (2.91 g, quantitativ, $C_{18}H_{24}NP$, $285.36 \text{ g mol}^{-1}$).

Sdp: 110 °C bei 0.07 mbar; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, C_6D_6): δ 7.36 (2H, ddd, $J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 7.6 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.07 (6H, mc, H_{Ar}), 3.06 (4H, dq, $J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 8.8 \text{ Hz}$, CH_2), 2.39 (6H, s, $\text{Ar}CH_3$), 0.78 ppm (6H, t, $J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, CH_3); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, C_6D_6): δ 141.4 (d, $J_{\text{PC}} = 26 \text{ Hz}$, C_{Ar}), 139.1 (d, $J_{\text{PC}} = 15 \text{ Hz}$, C_{Ar}), 131.2 (d, $J_{\text{PC}} = 2 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 130.5 (d, $J_{\text{PC}} = 4 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 128.7 (s, HC_{Ar}), 126.1 (s, HC_{Ar}), 45.5 (d, $J_{\text{PC}} = 16 \text{ Hz}$, CH_2), 21.0 (d, $J_{\text{PC}} = 20 \text{ Hz}$, $\text{Ar}CH_3$), 14.7 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 3 \text{ Hz}$, CH_3); **$^{31}\text{P-NMR}$** (161 MHz, C_6D_6): δ 47.0 ppm (s).

9.1.3 Di-(2-furyl)-phosphin-diethylamin^[186] (28c)



In einen Zweihalskolben mit Tropftrichter legte man abs. Furan (5.00 ml, 4.68 g, 68.7 mmol) in abs. Diethylether (50 ml) vor. Bei 0 °C gab man *n*-Butyllithium (43.0 ml, 68.7 mmol, 1.6 M in Hexan) zu und rührte bei Raumtemperatur bis kein Butan mehr entstand. Die farblose Suspension transferierte man in einen Zweihalskolben mit Tropftrichter, in welchem Trichlorphosphin (4.38 ml, 34.4 mmol) in abs. Diethylether (50 ml) bei –80 °C vorgelegt war. Man tropfte die Suspension langsam zu und rührte das Gemisch 16 Stunden bei –80 °C. Die entstandene ockerfarbene Suspension liess man auftauen und für 40 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Nach Filtration mittels einer Schlenkfritte und fraktionierter Destillation unter Argon (0.08 mbar, 40–45 °C) wurde (0.548 g, 2.73 mmol, 13%,

$C_8H_6O_2PCl$, $200.56 \text{ g mol}^{-1}$) Di-(2-furyl)-chlorphosphin (**29c**) erhalten. Dieses wurde mit abs. Diethylamin (0.710 ml, 0.499 g, 6.83 mmol) umgesetzt. Nach der Destillation erhielt man ein farbloses Öl **28c** (0.389 g, 60%, bezogen auf Di-(2-furyl)-chlorphosphin, $C_{12}H_{16}O_2NP$, $237.23 \text{ g mol}^{-1}$).

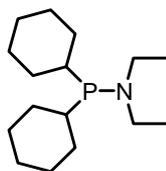
Di-(2-furyl)-chlorphosphin (29c)

Sdp: 65°C bei 0.08 mbar; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 47.72 (47.91), H 3.23 (3.02), O 17.66% (15.96); **MS** (EI): 202 (22.9), 200 (65.0, M^+), 165 (100.0), 134 (65.6%); **IR** (NaCl): 3127w, 1548w, 1451m, 1131br, m, 754 cm^{-1} br, m; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, C_6D_6): δ 7.19 (2H, dd, $J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 0.7 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 6.76 (2H, ddd, $J_{\text{HH}} = 3.4 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 0.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 1.5 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 5.95 ppm (2H, ddd, $J_{\text{HH}} = 3.4 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 1.7 \text{ Hz}$, H_{Ar}); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, C_6D_6): δ 151.6 (d, $J_{\text{PC}} = 33 \text{ Hz}$, C_{Ar}), 149.5 (d, $J_{\text{PC}} = 4 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 123.6 (d, $J_{\text{PC}} = 30 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 111.8 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 6 \text{ Hz}$, HC_{Ar}); **$^{31}\text{P-NMR}$** (202 MHz, C_6D_6): δ 17.2 ppm (s).

Di-(2-furyl)-phosphin-diethylamin (28c)

Sdp: 45°C bei 0.07 mbar; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, C_6D_6): δ 7.28 (1H, mc, H_{Ar}), 7.17 (1H, mc, H_{Ar}), 6.75 (1H, mc, H_{Ar}), 6.60 (1H, mc, H_{Ar}), 6.09 (1H, mc, H_{Ar}), 5.96 (1H, mc, H_{Ar}), 3.14 (4H, dq, $J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 10.4 \text{ Hz}$, CH_2), 0.91 ppm (6H, t, $J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, CH_3); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, C_6D_6): δ 155.8 (s, C_{Ar}), 155.7 (s, C_{Ar}), 147.5 (d, $J_{\text{PC}} = 3 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 146.2 (d, $J_{\text{PC}} = 3 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 121.3 (d, $J_{\text{PC}} = 24 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 119.0 (d, $J_{\text{PC}} = 22 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 110.9 (d, $J_{\text{PC}} = 6 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 110.6 (d, $J_{\text{PC}} = 4 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 44.9 (d, $J_{\text{PC}} = 16 \text{ Hz}$, CH_2), 14.6 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 4 \text{ Hz}$, CH_3); **$^{31}\text{P-NMR}$** (161 MHz, C_6D_6): δ 13.5 ppm (s).

9.1.4 Dicyclohexylphosphin-diethylamin (28d)



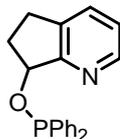
Dicyclohexylchlorphosphin (**29d**) (3.00 ml, 3.16 g, 13.6 mmol) wurde mit Diethylamin (3.51 ml, 2.48 g, 34.0 mmol) umgesetzt. Nach der Destillation erhielt man ein farbloses Öl **28d** (2.50 ml, 2.33 g, 64%, $C_{16}H_{32}NP$, $269.41 \text{ g mol}^{-1}$).

Sdp: 101 °C bei 0.07 mbar; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, C_6D_6): δ 2.89 (4H, quintett, $J_{\text{HH}} = J_{\text{PH}} = 7.1$ Hz, NCH_2CH_3), 1.78 (8H, mc, CH_2), 1.64 (4H, mc, CH_2), 1.40 (10H, mc, CH_2), 1.01 ppm (6H, t, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, NCH_2CH_3); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, C_6D_6): δ 45.6 (d, $J_{\text{PC}} = 17$ Hz, NCH_2CH_3), 36.7 (d, $J_{\text{PC}} = 17$ Hz, CH), 30.1 (d, $J_{\text{PC}} = 20$ Hz, CH_2), 29.7 (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz, CH_2), 27.7 (d, $J_{\text{PC}} = 8$ Hz, CH_2), 27.5 (d, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz, CH_2), 27.1 (s, CH_2), 15.5 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, NCH_2CH_3); **$^{31}\text{P-NMR}$** (161 MHz, C_6D_6): δ 74.7 ppm (s).

9.2 Allgemeine Synthesevorschrift für Diaryl-Phosphinite^[66] 12

Der Pyridinalkohol **22** (1.0 eq.) wurde in einem Schlenkgefäß mit 4,5-Dichlorimidazol (2.0 eq.) in Dichlormethan (10 ml) vorgelegt. Man gab abs. Diisopropylamin (1.0 eq.) und abs. Triethylamin (1.0 eq.) oder abs. Triethylamin (2.0 eq.) zu. Das entsprechende Diethylaminodiarylphosphin **28** (2.0 eq.) wurde langsam bei 0 °C zugegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur für mehrere Stunden wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt und der gelbliche Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Diethylether : Pentan (1 : 1), 2.5×7 cm). Man erhielt ein farbloses Öl **12** nach der Trocknung am Hochvakuum.

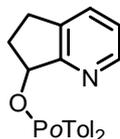
9.2.1 (R)-7-(6,7-Dihydro-5H-[1]pyrindin)diphenylphosphinit (12n)



(R)-(+)-6,7-Dihydro-5H-[1]pyrindin-7-ol (**22c**) (100 mg, 0.740 mmol) wurde mit Diethylaminodiphenylphosphin (**28a**) (0.381 g, 0.363 ml, 1.48 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (204 mg, 1.48 mmol), Diisopropylamin (104 μ l, 74.9 mg, 0.740 mmol) und Triethylamin (104 μ l, 74.9 mg, 0.740 mmol) innerhalb 22 Stunden zu (R)-7-(6,7-Dihydro-5H-[1]pyrindin)diphenylphosphinit (**12n**) umgesetzt (0.194 g, 82%, $C_{20}H_{18}NOP$, $319.34 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.42$ (Diethylether : Pentan (1 : 1)); ^{31}P -NMR (161 MHz, C_6D_6): δ 111.7 ppm (s).

9.2.2 (R)-7-(6,7-Dihydro-5H-[1]pyrindin)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit (12o)

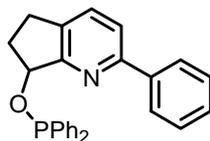


(R)-(+)-6,7-Dihydro-5H-[1]pyrindin-7-ol (**22c**) (100 mg, 0.740 mmol) wurde mit Diethylamino-di-(2'-methylphenyl)-phosphin (**28b**) (0.422 g, 1.48 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (204 mg, 1.48 mmol), Diisopropylamin (104 μ l, 74.9 mg, 0.740 mmol) und Triethylamin (104 μ l, 74.9 mg, 0.740 mmol) innerhalb 120 Stunden zu (R)-7-(6,7-Dihydro-5H-[1]pyrindin)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit (**12o**) umgesetzt (0.194 g, 75%, $C_{22}H_{22}NOP$, $347.39 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.59$ (Diethylether : Pentan (1 : 1)); 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ 8.37 (1H, dt, $J_{HH} = 5.7 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 0.8 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.91 (1H, mc, H_{Ar}), 7.71 (1H, mc, H_{Ar}), 7.11 (6H, mc, H_{Ar}), 6.89 (1H, dd, $J_{HH} = 7.6 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 1.3 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 6.57 (1H, dd, $J_{HH} = 7.6 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 4.9 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 5.40 (1H, ddd, $J_{HH} = 3.8 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 6.6 \text{ Hz}$, $J_{PH} = 9.4 \text{ Hz}$, CH_2CHOP), 2.62 (1H, mc, CH_2),

2.56 (3H, s, ArCH₃), 2.50 (3H, s, ArCH₃), 2.20 (1H, mc, CH₂), 2.06 (1H, mc, CH₂), 1.96 ppm (1H, mc, CH₂); ³¹P-NMR (161 MHz, C₆D₆): δ 100.4 ppm (s).

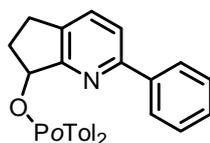
9.2.3 (R)-7-(2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)diphenylphosphinit (12p)



(R)-(-)-2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin-7-ol (**22e**) (100 mg, 0.473 mmol) wurde mit Diethylaminodiphenylphosphin (**28a**) (0.244 g, 0.232 ml, 0.947 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (130 mg, 0.947 mmol), Diisopropylamin (66.3 µl, 47.9 mg, 0.473 mmol) und Triethylamin (65.8 µl, 47.9 mg, 0.473 mmol) innerhalb 48 Stunden zu (R)-7-(2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)diphenylphosphinit (**12p**) umgesetzt (0.139 g, 74%, C₂₆H₂₂NOP, 395.43 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.76 (Diethylether : Pentan (1 : 1)); ³¹P-NMR (161 MHz, C₆D₆): δ 113.1 ppm (s).

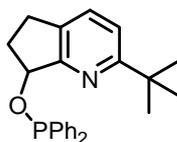
9.2.4 (R)-7-(2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit (12q)



(R)-(-)-2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin-7-ol (**22e**) (100 mg, 0.473 mmol) wurde mit Diethylamino-di-(2'-methylphenyl)-phosphin (**28b**) (270 mg, 0.947 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (130 mg, 0.947 mmol), Diisopropylamin (66.3 µl, 47.9 mg, 0.473 mmol) und Triethylamin (65.8 µl, 47.9 mg, 0.473 mmol) innerhalb 138 Stunden zu (R)-7-(2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit (**12q**) umgesetzt (90.6 mg, 45%, C₂₈H₂₆NOP, 423.49 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.74 (Diethylether : Pentan (1 : 1)); ³¹P-NMR (161 MHz, C₆D₆): δ 102.1 ppm (s).

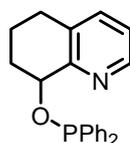
9.2.5 7-(2-*tert.*-Butyl-6,7-dihydro-5*H*-[1]pyrindin)diphenylphosphinit (**12r**)



(-)-7-Hydroxy-2-(*tert.*-butyl)-6,7-dihydro-5*H*-[1]pyrindin (**22h**) (100 mg, 0.523 mmol) wurde mit Diethylaminodiphenylphosphin (**28a**) (0.269 g, 0.256 ml, 1.05 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (143 mg, 1.05 mmol) und Triethylamin (0.148 ml, 106 mg, 1.05 mmol) innerhalb 48 Stunden zu 7-(2-Phenyl-6,7-dihydro-5*H*-[1]pyrindin)diphenylphosphinit (**12r**) umgesetzt (0.157 g, 80%, $C_{24}H_{26}NOP$, $375.44 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.46$ (Diethylether : Pentan (1 : 1)); ^{31}P -NMR (161 MHz, C_6D_6): δ 112.2 ppm (s).

9.2.6 (*S*)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinolinyl)diphenylphosphinit (**12a**)

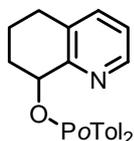


(*S*)-(+)-8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) (100 mg, 0.670 mmol) wurde mit Diethylaminodiphenylphosphin (**28a**) (192 mg, 0.182 ml, 0.737 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (101 mg, 0.737 mmol) und Diisopropylamin (75.4 mg, 0.105 ml, 0.737 mmol) innerhalb 36 Stunden zu (*S*)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinolinyl)diphenylphosphinit (**12a**) umgesetzt (197 mg, 88%, $C_{21}H_{20}NOP$, $333.36 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.81$ (Diethylether); 1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.37 (1H, d, $J_{HH} = 4.2 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.53 (2H, ddd, $J_{HH} = 7.6 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 1.3 \text{ Hz}$, $J_{PH} = 7.6 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.43 (1H, d, $J_{HH} = 8.8 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.41 (2H, ddd, $J_{HH} = 7.2 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 1.8 \text{ Hz}$, $J_{PH} = 7.2 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.35 (3H, mc, H_{Ar}), 7.25 (3H, mc, H_{Ar}), 7.12 (1H, dd, $J_{HH} = 7.7 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 4.7 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 5.08 (1H, dt, $J_{HH} = 4.2 \text{ Hz}$, $J_{PH} = 8.9 \text{ Hz}$, CH_2CHOP), 2.85 (1H, dt, $J_{HH} = 16.9 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 4.7 \text{ Hz}$, CH_2), 2.73 (1H, ddd, $J_{HH} = 16.6 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 10.1 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 5.4 \text{ Hz}$, CH_2), 2.26 (1H, mc, CH_2CHOP), 2.05 (1H, mc, CH_2), 1.98 (1H, mc, CH_2CHOP), 1.78 ppm (1H, mc, CH_2); ^{13}C -NMR (125 MHz,

CD₂Cl₂): δ 155.6 (d, J_{PC} = 6 Hz, C_{Ar}), 147.6 (s, HC_{Ar}), 143.9 (d, J_{PC} = 57 Hz, C_{Ar}), 143.7 (d, J_{PC} = 55 Hz, C_{Ar}), 137.3 (s, HC_{Ar}), 133.1 (s, C_{Ar}), 130.7 (d, J_{PC} = 23 Hz, HC_{Ar}), 130.2 (d, J_{PC} = 21 Hz, HC_{Ar}), 129.4 (s, HC_{Ar}), 128.9 (s, HC_{Ar}), 128.6 (d, J_{PC} = 7 Hz, HC_{Ar}), 128.2 (d, J_{PC} = 6 Hz, HC_{Ar}), 123.3 (s, HC_{Ar}), 78.3 (d, J_{PC} = 20 Hz, CH₂CHOP), 31.3 (d, J_{PC} = 5 Hz, CH₂CHOP), 28.7 (s, CH₂), 18.2 ppm (s, CH₂); ³¹P-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ 111.1 ppm (s).

9.2.7 (S)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinolinyl)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit (12b)

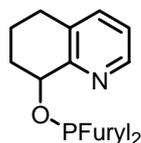


(S)-(+)-8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) (100 mg, 0.670 mmol) wurde mit Diethylamino-di-(2'-methylphenyl)-phosphin (**28b**) (213 mg, 0.737 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (204 mg, 1.48 mmol), Diisopropylamin (0.103 ml, 74.6 mg, 0.737 mmol) und Triethylamin (0.103 ml, 74.6 mg, 0.737 mmol) innerhalb 168 Stunden zu (S)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinolinyl)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit (**12b**) umgesetzt (0.165 g, 68%, C₂₃H₂₄NOP, 361.42 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.61 (Diethylether : Pentan (1 : 1)); **MS** (+ FAB, NBA): 378 (42.2), 361 (26.0, M⁺), 229 (18.9), 132 (100.0%); **IR** (NaCl): 3055w, 2961m, 1574m, 1446br, s, 1260m, 1132 cm⁻¹ m; ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 8.30 (1H, dt, J_{HH} = 4.6 Hz, J_{HH} = 0.9 Hz, H_{Ar}), 7.83 (1H, mc, H_{Ar}), 7.77 (1H, d, mc, H_{Ar}), 7.05 (4H, mc, H_{Ar}), 6.97 (2H, mc, H_{Ar}), 6.77 (1H, d, J_{HH} = 7.2 Hz, H_{Ar}), 6.55 (1H, dd, J_{HH} = 7.8 Hz, J_{HH} = 4.6 Hz, H_{Ar}), 5.22 (1H, dt, J_{HH} = 4.1 Hz, J_{PH} = 8.3 Hz, CH₂CHOP), 2.56 (3H, d, J_{PH} = 1.3 Hz, ArCH₃), 2.53 (3H, s, ArCH₃), 2.33 (1H, dt, J_{HH} = 16.4 Hz, J_{HH} = 4.8 Hz, CH₂), 2.19 (2H, mc, CH₂, CH₂CHOP), 1.89 (1H, mc, CH₂), 1.59 (1H, mc, CH₂CHOP), 1.32 ppm (1H, mc, CH₂); ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ 155.9 (s, C_{Ar}), 147.5 (s, HC_{Ar}), 141.2 (s, C_{Ar}), 140.8 (s, C_{Ar}), 136.4 (s, HC_{Ar}), 132.3 (s, C_{Ar}), 131.6 (d, J_{PC} = 13 Hz, C_{Ar}), 131.5 (d, J_{PC} = 13 Hz, C_{Ar}), 130.2 (d, J_{PC} = 17 Hz, HC_{Ar}), 130.2 (d, J_{PC} = 17 Hz, HC_{Ar}), 129.4 (s, HC_{Ar}), 129.0 (s, HC_{Ar}), 126.2 (s, HC_{Ar}), 125.9 (s, HC_{Ar}), 122.7 (s, HC_{Ar}), 78.1 (d, J_{PC} = 21 Hz, CH₂CHOP), 31.1 (d, J_{PC} = 5 Hz, CH₂CHOP), 28.5 (s, CH₂), 21.0 (d, J_{PC}

= 21 Hz, ArCH₃), 20.8 (d, J_{PC} = 20 Hz, ArCH₃), 18.1 ppm (s, CH₂); ³¹P-NMR (161 MHz, C₆D₆): δ 99.3 ppm (s).

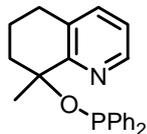
9.2.8 (S)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinolinyl)-di-(2'-furyl)-phosphinit (12c)



(S)-(+)-8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) (100 mg, 0.670 mmol) wurde mit Diethylamino-di-2-furylphosphin (**28c**) (0.351 g, 1.48 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (204 mg, 1.48 mmol), Diisopropylamin (0.103 ml, 74.6 mg, 0.737 mmol) und Triethylamin (0.103 ml, 74.6 mg, 0.737 mmol) innerhalb 89 Stunden zu (S)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinolinyl)-di-(2'-furyl)-phosphinit (**12c**) umgesetzt (0.103 g, 49%, C₁₇H₁₆NOP, 313.29 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.43 (Diethylether : Pentan (1 : 1)); ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 8.34 (1H, d, J_{HH} = 4.8 Hz, H_{Ar}), 7.29 (1H, d, J_{HH} = 1.8 Hz, H_{Ar}), 7.20 (1H, d, J_{HH} = 1.8 Hz, H_{Ar}), 6.92 (1H, dd, J_{HH} = 8.6 Hz, J_{HH} = 3.3 Hz, H_{Ar}), 6.74 (1H, mc, H_{Ar}); 6.72 (1H, mc, H_{Ar}), 6.55 (1H, dd, J_{HH} = 7.8 Hz, J_{HH} = 4.6 Hz, H_{Ar}), 6.08 (1H, ddd, J_{HH} = 3.3 Hz, J_{HH} = 1.5 Hz, J_{PH} = 4.8 Hz, H_{Ar}), 6.03 (1H, ddd, J_{HH} = 3.0 Hz, J_{HH} = 1.5 Hz, J_{PH} = 4.8 Hz, H_{Ar}); 5.30 (1H, dt, J_{HH} = 4.8 Hz, J_{PH} = 10.1 Hz, CHOP), 2.25 (1H, dt, J_{HH} = 16.9 Hz, J_{HH} = 5.1 Hz, CH₂), 2.11 (1H, ddd, J_{HH} = 16.7 Hz, J_{HH} = 10.6 Hz, J_{HH} = 6.1 Hz, CH₂), 2.05 (1H, mc, CH₂CHOP), 1.86 (1H, mc, CH₂CH₂CH₂), 1.49 (1H, mc, CH₂CHOP), 1.28 ppm (1H, mc, CH₂CH₂CH₂); ³¹P-NMR (161 MHz, C₆D₆): δ 65.2 ppm (s).

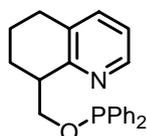
9.2.9 8-Methyl-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinolinyldiphenylphosphinit (12ab)



(+)-8-Hydroxy-8-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22j**) (90.0 mg, 0.551 mmol) wurde mit Diethylaminodiphenylphosphin (**28a**) (284 mg, 0.270 ml, 1.10 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (151 mg, 1.10 mmol) und Triethylamin (0.154 ml, 112 mg, 1.10 mmol) innerhalb 66 Stunden zu 8-Methyl-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinolinyldiphenylphosphinit (**12ab**) umgesetzt (0.115 g, 60%, $C_{22}H_{22}NOP$, $347.39 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.57$ (Diethylether : Pentan (1 : 1)); ^{31}P -NMR (161 MHz, C_6D_6): δ 89.5 ppm (s).

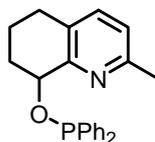
9.2.10 (R)-8-Hydroxymethyl-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinolinyldiphenylphosphinit (12aa)



(R)-(-)-8-Hydroxymethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22k**) (100 mg, 0.613 mmol) wurde mit Diethylaminodiphenylphosphin (**28a**) (317 mg, 0.301 ml, 1.23 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (169 mg, 1.23 mmol) und Triethylamin (0.172 ml, 125 mg, 1.23 mmol) innerhalb 66 Stunden zu (R)-8-Hydroxymethyl-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinolinyldiphenylphosphinit (**12aa**) umgesetzt (0.119 g, 54%, $C_{22}H_{22}NOP$, $347.39 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.63$ (Diethylether : Pentan (1 : 1)); 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ 8.37 (1H, dt, $J_{HH} = 4.6 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 0.9 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.62 (2H, mc, H_{Ar}), 7.53 (2H, mc, H_{Ar}), 7.07 (6H, mc, H_{Ar}), 6.81 (1H, dt, $J_{HH} = 7.6 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 0.9 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 6.58 (1H, ddd, $J_{HH} = 7.6 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 4.8 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 0.7 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 4.70 (1H, ddd, $J_{HH} = 9.9 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 3.8 \text{ Hz}$, $J_{PH} = 7.1 \text{ Hz}$, $CHCH_2OP$), 4.34 (1H, ddd, $J_{HH} = 9.7 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 8.2 \text{ Hz}$, $J_{PH} = 9.3 \text{ Hz}$, $CHCH_2OP$), 3.30 (1H, mc, CH), 2.28 (2H, mc, CH_2), 1.91 (2H, mc, CH_2), 1.59 (1H, mc, CH_2), 1.34 ppm (1H, mc, CH_2); ^{31}P -NMR (161 MHz, C_6D_6): δ 113.2 ppm (s).

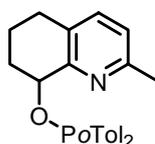
9.2.11 (R)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinaldinyldiphenylphosphinit (12s)



(R)-(-)-8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (**22b**) (100 mg, 0.613 mmol) wurde mit Diethylaminodiphenylphosphin (**28a**) (317 mg, 0.301 ml, 1.23 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (169 mg, 1.23 mmol), Diisopropylamin (85.9 μ l, 62.0 mg, 0.613 mmol) und Triethylamin (85.3 μ l, 62.0 mg, 0.613 mmol) innerhalb 92 Stunden zu (R)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinaldinyldiphenylphosphinit (**12s**) umgesetzt (0.118 g, 55%, $C_{22}H_{22}NOP$, $347.39 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.68$ (Diethylether : Pentan (1 : 1)); **1H -NMR** (400 MHz, C_6D_6): δ 7.77 (1H, mc, H_{Ar}), 7.72 (1H, mc, H_{Ar}), 7.08 (8H, mc, H_{Ar}), 6.79 (1H, dt, $J_{HH} = 7.8 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 6.55 (1H, dt, $J_{HH} = 7.8 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 5.26 (1H, dt, $J_{HH} = 4.5 \text{ Hz}$, $J_{PH} = 8.9 \text{ Hz}$, CH_2CHOP), 2.40 (1H, mc, CH_2), 2.30 (3H, s, CH_3), 2.18 (2H, mc, CH_2), 1.89 (1H, mc, CH_2), 1.66 (1H, mc, CH_2), 1.34 ppm (1H, mc, CH_2); **^{31}P -NMR** (161 MHz, C_6D_6): δ 112.5 ppm (s).

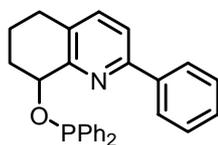
9.2.12 (R)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinaldinyldi-(2'-methylphenyl)-phosphinit (12t)



(R)-(-)-8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (**22b**) (100 mg, 0.613 mmol) wurde mit Diethylamino-di-(2'-methylphenyl)-phosphin (**28b**) (351 mg, 1.23 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (169 mg, 1.23 mmol), Diisopropylamin (85.9 μ l, 62.0 mg, 0.613 mmol) und Triethylamin (85.3 μ l, 62.0 mg, 0.613 mmol) innerhalb 212 Stunden zu (R)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinaldinyldi-(2'-methylphenyl)-phosphinit (**12t**) umgesetzt (0.151 g, 66%, $C_{24}H_{26}NOP$, $375.44 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.76$ (Diethylether : Pentan (1 : 1)); $^{31}\text{P-NMR}$ (161 MHz, C_6D_6): δ 100.7 ppm (s).

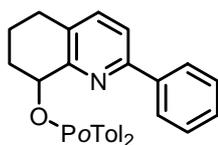
9.2.13 (S)-2-Phenyl-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinolinyldiphenylphosphinit (12u)



(S)-(+)-2-Phenyl-8-hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22f**) (100 mg, 0.444 mmol) wurde mit Diethylaminodiphenylphosphin (**28a**) (228 mg, 0.218 ml, 0.888 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (122 mg, 0.888 mmol), Diisopropylamin (0.627 ml, 44.9 mg, 0.444 mmol) und Triethylamin (0.627 ml, 44.9 mg, 0.444 mmol) innerhalb 140 Stunden zu (S)-2-Phenyl-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinolinyldiphenylphosphinit (**12u**) umgesetzt (89.1 mg, 49%, $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{NOP}$, $409.46 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.77$ (Diethylether : Pentan (1 : 1)); $^{31}\text{P-NMR}$ (161 MHz, C_6D_6): δ 112.5 ppm (s).

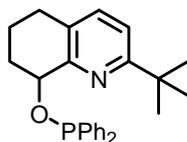
9.2.14 (S)-2-Phenyl-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinolinyldi-(2'-methylphenyl)-phosphinit (12v)



(S)-(+)-2-Phenyl-8-hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22f**) (100 mg, 0.444 mmol) wurde mit Diethylamino-di-(2'-methylphenyl)-phosphin (**28b**) (253 mg, 0.888 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (122 mg, 0.888 mmol), Diisopropylamin (0.627 ml, 44.9 mg, 0.444 mmol) und Triethylamin (0.627 ml, 44.9 mg, 0.444 mmol) innerhalb 165 Stunden zu (S)-2-Phenyl-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinolinyldi-(2'-methylphenyl)-phosphinit (**12v**) umgesetzt (0.149 g, 77%, $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{NOP}$, $437.51 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.82$ (Diethylether : Pentan (1 : 1)); $^{31}\text{P-NMR}$ (161 MHz, C_6D_6): δ 100.0 ppm (s).

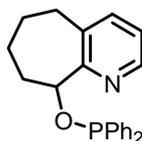
9.2.15 2-*tert.*-Butyl-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinolinyl)diphenylphosphinit (12w)



(-)-8-Hydroxy-2-(*tert.*-butyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22i**) (100 mg, 0.487 mmol) wurde mit Diethylaminodiphenylphosphin (**28a**) (0.251 g, 0.239 ml, 0.974 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (133 mg, 0.974 mmol) und Triethylamin (0.137 ml, 98.6 mg, 0.974 mmol) innerhalb 13 Tagen zu 2-*tert.*-Butyl-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinolinyl)diphenylphosphinit (**12w**) umgesetzt (68.7 mg, 46%, C₂₅H₂₈NOP, 389.47 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.64 (Diethylether : Pentan (1 : 1)); ³¹P-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ 110.8 ppm (s).

9.2.16 (S)-9-(6,7,8,9-Tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin)diphenylphosphinit (12x)

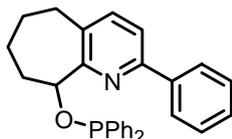


(S)-(+)-6,7,8,9-Tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin-9-ol (**22d**) (100 mg, 0.613 mmol) wurde mit Diethylaminodiphenylphosphin (**28a**) (0.315 g, 0.300 ml, 1.23 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (168 mg, 1.23 mmol) und Triethylamin (0.173 ml, 124 mg, 1.23 mmol) innerhalb 68 Stunden zu (R)-9-(6,7,8,9-Tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin)-diphenylphosphinit (**12x**) umgesetzt (0.185 g, 87%, C₂₂H₂₂NOP, 347.39 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.64 (Diethylether : Pentan (1 : 1)); ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 8.30 (1H, ddd, J_{HH} = 4.8 Hz, J_{HH} = 1.8 Hz, J_{PH} = 0.5 Hz, H_{Ar}), 7.70 (2H, mc, H_{Ar}), 7.52 (2H, mc, H_{Ar}), 7.06 (6H, mc, H_{Ar}), 6.83 (1H, dd, J_{HH} = 7.6 Hz, J_{HH} = 1.8 Hz, H_{Ar}), 6.57 (1H, dd, J_{HH} = 7.6 Hz, J_{HH} = 4.8 Hz, H_{Ar}), 5.59 (1H, ddd, J_{HH} = 6.6 Hz, J_{HH} = 1.3 Hz, J_{PH} = 5.3 Hz, CHOP), 3.13 (1H, t,

$J_{\text{HH}} = 12.9 \text{ Hz}$, CH_2), 2.17 (3H, mc, CH_2), 1.62 (2H, mc, CH_2), 1.51 (1H, mc, CH_2), 1.20 ppm (1H, mc, CH_2); $^{31}\text{P-NMR}$ (161 MHz, C_6D_6): δ 110.1 ppm (s).

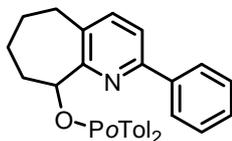
9.2.17 9-(2-Phenyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin)-diphenylphosphinit (12y)



(-)-2-Phenyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin-9-ol (**22g**) (100 mg, 0.418 mmol) wurde mit Diethylaminodiphenylphosphin (**28a**) (0.215 g, 0.836 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (115 mg, 0.836 mmol) und Triethylamin (0.117 ml, 84.6 mg, 0.836 mmol) innerhalb 69 Stunden zu 9-(2-Phenyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin)-diphenylphosphinit (**12y**) umgesetzt (73.0 mg, 41%, $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{NOP}$, $423.49 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.65$ (Diethylether : Pentan (1 : 1)); $^{31}\text{P-NMR}$ (161 MHz, C_6D_6): δ 110.2 ppm (s).

9.2.18 9-(2-Phenyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit (12z)



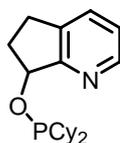
(-)-2-Phenyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin-9-ol (**22g**) (100 mg, 0.418 mmol) wurde mit Diethylamino-di-(2'-methylphenyl)-phosphin (**28b**) (0.239 g, 0.836 mmol) in Anwesenheit von 4,5-Dichlorimidazol (115 mg, 0.836 mmol) und Triethylamin (0.117 ml, 84.6 mg, 0.836 mmol) innerhalb 28 Tagen zu 9-(2-Phenyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit (**12z**) umgesetzt (59.0 mg, 31%, $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{NOP}$, $451.54 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.71$ (Diethylether : Pentan (1 : 1)); $^{31}\text{P-NMR}$ (161 MHz, C_6D_6): δ 95.0 ppm (s).

9.3 Allgemeine Synthesevorschrift für Dialkyl-Phosphinite 12

Der Pyridinalkohol **22** (1.0 eq.) wurde in einem Schlenkgefäss in abs. Tetrahydrofuran (9 ml) und *N,N*-Dimethylformamid (1 ml) gelöst. Man gab das Dialkylchlorphosphin (1.0 eq.) zu und kühlte auf 0 °C. Anschliessend wurde ölfreies NaH (1.3 eq.) trocken unter einem Argonstrom zugegeben. Man liess die Reaktionsmischung im Eisbad auftauen. Nach Rühren bei Raumtemperatur für mehrere Stunden, wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der gelbliche Rückstand nahm man in abs. Diethylether : Pentan (1 : 1, 5 ml) auf und filtrierte ihn unter Argon über ein Fritte. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum erhielt man ein zumeist farbloses Öl **12**.

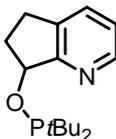
9.3.1 (*R*)-7-(6,7-Dihydro-5*H*-[1]pyrindin)dicyclohexylphosphinit (**12d**)



(*R*)-(+)-6,7-Dihydro-5*H*-[1]pyrindin-7-ol (**22c**) (100 mg, 0.740 mmol) wurde mit Dicyclohexylchlorphosphin (0.172 g, 0.163 ml, 0.740 mmol) in Anwesenheit von NaH (23.0 mg, 0.962 mmol) innerhalb 39 Stunden zu (*R*)-7-(6,7-Dihydro-5*H*-[1]pyrindin)dicyclohexylphosphinit (**12d**) umgesetzt (0.141 g, 57%, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{NOP}$, $331.43 \text{ g mol}^{-1}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161 MHz, C_6D_6): δ 147.7 ppm (s).

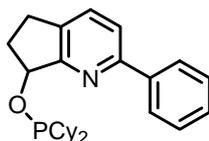
9.3.2 (R)-7-(6,7-Dihydro-5H-[1]pyrindin)-di-(tert.-butyl)-phosphinit (12e)



(R)-(+)-6,7-Dihydro-5H-[1]pyrindin-7-ol (**22c**) (100 mg, 0.740 mmol) wurde mit Di-tert.-butylchlorphosphin (134 mg, 0.141 ml, 0.740 mmol) in Anwesenheit von NaH (23.0 mg, 0.962 mmol) innerhalb 39 Stunden zu (R)-7-(6,7-Dihydro-5H-[1]pyrindin)-di-(tert.-butyl)-phosphinit (**12e**) umgesetzt (0.200 g, 97%, $C_{16}H_{26}NOP$, $279.36 \text{ g mol}^{-1}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 8.42 (1H, dt, $J_{\text{HH}} = 4.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 0.8 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 6.92 (1H, mc, H_{Ar}), 6.59 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 4.9 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 5.28 (1H, dt, $J_{\text{HH}} = 4.1 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 10.4 \text{ Hz}$, CHOP), 2.63 (1H, mc, CH_2), 2.24 (1H, mc, CH_2), 2.07 (2H, mc, CH_2), 1.39 (9H, d, $J_{\text{PH}} = 11.4 \text{ Hz}$, $C(CH_3)_3$), 1.18 ppm (9H, d, $J_{\text{PH}} = 11.1 \text{ Hz}$, $C(CH_3)_3$); $^{31}\text{P-NMR}$ (161 MHz, C_6D_6): δ 163.2 ppm (s).

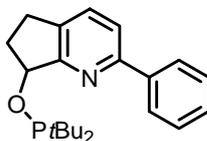
9.3.3 (R)-7-(2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)dicyclohexylphosphinit (12f)



(R)-(-)-2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin-7-ol (**22e**) (100 mg, 0.473 mmol) wurde mit Dicyclohexylchlorphosphin (0.110 g, 0.105 ml, 0.473 mmol) in Anwesenheit von NaH (14.8 mg, 0.615 mmol) innerhalb 84 Stunden zu (R)-7-(2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)-dicyclohexylphosphinit (**12f**) umgesetzt (86.0 mg, 45%, $C_{26}H_{34}NOP$, $407.53 \text{ g mol}^{-1}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161 MHz, C_6D_6): δ 150.4 ppm (s).

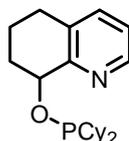
9.3.4 (S)-7-(2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)-di-(*tert.*-butyl)-phosphinit (12g)



(S)-(+)-2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin-7-ol (**22e**) (100 mg, 0.473 mmol) wurde mit Di-*tert.*-butylchlorphosphin (85.5 mg, 90.0 μ l, 0.473 mmol) in Anwesenheit von NaH (14.8 mg, 0.615 mmol) innerhalb 84 Stunden zu (S)-7-(2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)-di-(*tert.*-butyl)-phosphinit (**12g**) umgesetzt (0.104 g, 62%, $C_{22}H_{30}NOP$, $355.46 \text{ g mol}^{-1}$).

^{31}P -NMR (161 MHz, C_6D_6): δ 164.2 ppm (s).

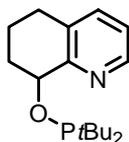
9.3.5 (R)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinolinyldicyclohexylphosphinit (12h)



(R)-(-)-8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) (200 mg, 1.34 mmol) wurde mit Dicyclohexylchlorphosphin (0.312 g, 0.296 ml, 1.34 mmol) in Anwesenheit von NaH (41.8 mg, 1.74 mmol) innerhalb 20 Stunden zu (R)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinolinyldicyclohexylphosphinit (**12h**) umgesetzt (0.329 g, 71%, $C_{21}H_{32}NOP$, $345.46 \text{ g mol}^{-1}$).

^{31}P -NMR (161 MHz, CD_2Cl_2): δ 146.0 ppm (s).

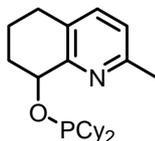
9.3.6 (S)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinoliny)-di-(tert.-butyl)-phosphinit (12i)



(S)-(+)-8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22a**) (100 mg, 0.670 mmol) wurde mit Di-tert.-butylchlorphosphin (0.121 g, 0.127 ml, 0.670 mmol) in Anwesenheit von NaH (20.9 mg, 0.871 mmol) innerhalb 96 Stunden zu (S)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinoliny)-di-(tert.-butyl)-phosphinit (**12i**) umgesetzt (0.195 g, 99%, C₁₇H₂₈NOP, 293.38 g mol⁻¹).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 8.53 (1H, dt, $J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, H_{Ar}), 6.91 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_{Ar}), 6.70 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, H_{Ar}), 5.12 (1H, dt, $J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 7.6$ Hz, CHOP), 2.33 (6H, mc, CH₂), 1.44 (9H, d, $J_{\text{PH}} = 11.1$ Hz, C(CH₃)₃), 1.30 ppm (9H, d, $J_{\text{PH}} = 11.1$ Hz, C(CH₃)₃); ³¹P-NMR (161 MHz, C₆D₆): δ 158.4 ppm (s).

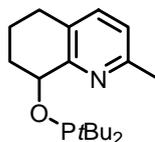
9.3.7 (S)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinaldiny)dicyclohexylphosphinit (12j)



(S)-(+)-8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (**22b**) (100 mg, 0.613 mmol) wurde mit Dicyclohexylchlorphosphin (0.143 g, 0.135 ml, 0.613 mmol) in Anwesenheit von NaH (19.1 mg, 0.796 mmol) innerhalb 45 Stunden zu (S)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinaldiny)-dicyclohexylphosphinit (**12j**) umgesetzt (0.204 g, 93%, C₂₂H₃₄NOP, 359.49 g mol⁻¹).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 6.82 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H_{Ar}), 6.60 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H_{Ar}), 4.92 (1H, td, $J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, $J_{\text{PH}} = 9.1$ Hz, CHOP), 2.48 (3H, s, CH₃), 1.50 ppm (28H, mc, CH, CH₂); ³¹P-NMR (161 MHz, C₆D₆): δ 147.2 ppm (s).

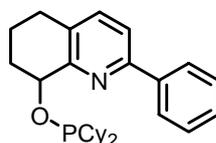
9.3.8 (S)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinaldinyl)-di-(*tert.*-butyl)-phosphinit (12k)



(S)-(+)-8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (**22b**) (100 mg, 0.613 mmol) wurde mit Di-*tert.*-butylchlorphosphin (0.111 g, 0.116 ml, 0.613 mmol) in Anwesenheit von NaH (19.1 mg, 0.796 mmol) innerhalb 96 Stunden zu (S)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinaldinyl)-di-(*tert.*-butyl)-phosphinit (**12k**) umgesetzt (0.130 g, 69%, C₁₈H₃₀NOP, 307.41 g mol⁻¹).

³¹P-NMR (161 MHz, C₆D₆): δ 159.0 ppm (s).

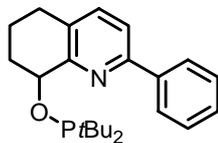
9.3.9 (R)-2-Phenyl-8-(hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolinyldicyclohexylphosphinit (12l)



(R)-(-)-2-Phenyl-8-hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22f**) (100 mg, 0.444 mmol) wurde mit Dicyclohexylchlorphosphin (0.103 g, 98.0 µl, 0.444 mmol) in Anwesenheit von NaH (13.8 mg, 0.577 mmol) innerhalb 45 Stunden zu (R)-2-Phenyl-8-(hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolinyldicyclohexylphosphinit (**12l**) umgesetzt (0.104 g, 56%, C₂₇H₃₆NOP, 421.55 g mol⁻¹).

³¹P-NMR (161 MHz, C₆D₆): δ 145.7 ppm (s).

9.3.10 (S)-2-Phenyl-8-(hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolinyl)-di-(tert.-butyl)-phosphinit (12m)



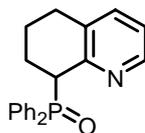
(S)-(+)-2-Phenyl-8-hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**22f**) (100 mg, 0.444 mmol) wurde mit Di-*tert.*-butylchlorphosphin (80.2 mg, 84.0 μ l, 0.444 mmol) in Anwesenheit von NaH (13.8 mg, 0.577 mmol) innerhalb 66 Stunden zu (S)-2-Phenyl-8-(hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolinyl)-di-(*tert.*-butyl)-phosphinit (**12m**) umgesetzt (98.1 mg, 60%, $C_{23}H_{32}NOP$, 369.48 g mol⁻¹).

³¹P-NMR (161 MHz, C₆D₆): δ 168.0 ppm (s).

9.4 Allgemeine Synthesevorschrift für Arylphosphinoxide^[73] 34

In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter wurde Ethylphenylphosphinat, in abs. Benzol gelöst, vorgelegt. Man tropfte über 30 Minuten Phenylmagnesiumbromid (3 M in Diethylether) zu. Nach einer weiteren Zugabe von abs. THF wurde 1 Stunde lang unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend gab man die Chlorspezies **33** in abs. THF gelöst zu und rührte unter Rückfluss für mehrere Stunden. Nach dem Abkühlen versetzte man die Reaktionsmischung mit ges. Ammoniumchloridlösung und Wasser. Nach dem Extrahieren mit Chloroform resp. Dichlormethan wusch man die organische Phase mit ges. Natriumchloridlösung und trocknete diese über Magnesiumsulfat. Die flüchtigen Komponenten wurden am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen am Hochvakuum erhielt man ein farbloses Öl resp. farblose Kristalle **34**.

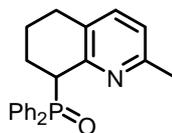
9.4.1 8-Diphenylphosphinoyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (34a)



Ethylphenylphosphinat (2.23 g, 1.98 ml, 13.1 mmol), in abs. Benzol (5 ml) gelöst, wurde mit Phenylmagnesiumbromid (8.00 ml, 23.7 mmol, 3 M in Diethylether) umgesetzt. Anschliessend gab man 8-Chloro-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**33a**) (2.00 g, 11.9 mmol) in abs. THF (5 ml) gelöst zu und rührte 12 Stunden unter Rückfluss. Die Extraktion wurde mit Chloroform (250 ml) und Dichlormethan (500 ml) durchgeführt. Das Rohprodukt reinigte man säulenchromatographisch (Kieselgel, EE : Dichlormethan (9 : 1), 3.5 × 10 cm), wobei man die Titelverbindung **34a** als farblose Kristalle (2.75 g, 69%, C₂₁H₂₀NOP, 333.36 g mol⁻¹) erhielt, welche man in Essigsäureethylester umkristallisierte.

DC: R_f = 0.16 (EE); **Smp:** 136.3 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 75.31 (75.66), H 6.06 (6.05), N 4.13 (4.20), O 5.12% (4.80); **MS** (EI): 333 (10.6, M⁺), 209 (100.0), 201 (33.9), 132 (33.6), 77.0 (13.5%); **IR** (KBr): 3044s, 2933s, 2867m, 1735s, 1587s, 1441s, 1266s, 1192s, 1117s, 1046s, 794s, 734 cm⁻¹ br, s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 8.05 (1H, d, J_{HH} = 4.7 Hz, H_{Ar}), 7.98 (2H, mc, H_{Ar}), 7.50 (5H, mc, H_{Ar}), 7.38 (1H, mc, H_{Ar}), 7.28 (3H, mc, H_{Ar}), 6.94 (1H, mc, H_{Ar}), 4.16 (1H, mc, CHP), 2.71 (2H, mc, CH₂), 2.40 (1H, mc, CH₂), 2.17 (1H, mc, CH₂), 2.09 (1H, mc, CH₂), 1.67 ppm (1H, mc, CH₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 152.6 (d, J_{PC} = 7 Hz, C_{Ar}), 146.3 (s, HC_{Ar}), 136.8 (s, HC_{Ar}), 134.4 (d, J_{PC} = 5 Hz, C_{Ar}), 133.6 (d, J_{PC} = 97 Hz, C_{Ar}), 132.8 (d, J_{PC} = 98 Hz, C_{Ar}), 131.7 (d, J_{PC} = 9 Hz, HC_{Ar}), 131.6 (d, J_{PC} = 9 Hz, HC_{Ar}), 131.4 (d, J_{PC} = 3 Hz, HC_{Ar}), 131.0 (d, J_{PC} = 3 Hz, HC_{Ar}), 128.4 (d, J_{PC} = 11 Hz, HC_{Ar}), 127.7 (d, J_{PC} = 12 Hz, HC_{Ar}), 121.6 (s, HC_{Ar}), 42.7 (d, J_{PC} = 66 Hz, CHP), 28.3 (d, J_{PC} = 1 Hz, CH₂), 23.8 (d, J_{PC} = 3 Hz, CH₂), 20.6 ppm (d, J_{PC} = 5 Hz, CH₂); **³¹P-NMR** (202 MHz, CDCl₃): δ 36.4 ppm (s).

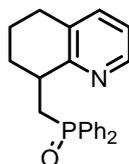
9.4.2 8-Diphenylphosphinoyl-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (**34b**)



Ethylphenylphosphinat (0.450 g, 0.400 ml, 2.43 mmol), in abs. Benzol (2 ml) gelöst, wurde mit Phenylmagnesiumbromid (2.90 ml, 8.81 mmol, 3 M in Diethylether) umgesetzt. Anschliessend gab man 8-Chloro-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (**33b**) (0.400 g, 2.21 mmol) in abs. THF (7 ml) gelöst zu und rührte 12 Stunden unter Rückfluss. Die Extraktion wurde mit Chloroform (100 ml) und Dichlormethan (20 ml) durchgeführt. Das Rohprodukt reinigte man säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE \rightarrow EE : Dichlormethan (2 : 1 \rightarrow 9 : 1), 3.5 \times 6 cm), wobei man farblose Kristalle erhielt. Mittels einer Kugelrohrdestillation (200 °C, 0.01 mbar) trennte man Diphenylphosphinoxid von der Titelverbindung **34b** ab und erhielt so farblose Kristalle (0.232 g, 42%, C₂₂H₂₂NOP, 347.39 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.07 (Hexan : EE (2 : 1)); **Sdp:** 200 °C, 0.01 mbar; **Smp:** 156.7 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 73.15 (76.06), H 6.51 (6.38), N 6.4% (4.03); **MS** (EI): 347 (11.4, M⁺), 209 (100.0), 201 (32.8), 132 (34.6), 77.0 (13.5%); **IR** (KBr): 3075s, 2947s, 2871m, 1593s, 1471s, 1441s, 1388m, 1263s, 1187s, 1106s, 1040s, 749 cm⁻¹ br, s; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.69 (2H, mc, H_{Ar}), 7.51 (5H, mc, H_{Ar}), 7.38 (1H, mc, H_{Ar}), 7.29 (2H, mc, H_{Ar}), 7.18 (1H, d, J_{HH} = 6.6 Hz, H_{Ar}), 6.80 (1H, d, J_{HH} = 7.3 Hz, H_{Ar}), 4.07 (1H, mc, CHP), 2.63 (2H, mc, CH₂), 2.33 (1H, mc, CH₂), 2.14 (2H, mc, CH₂), 2.05 (3H, s, CH₃), 1.64 ppm (1H, mc, CH₂); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 152.4 (d, J_{PC} = 7 Hz, C_{Ar}), 146.0 (s, C_{Ar}), 135.9 (s, HC_{Ar}), 134.2 (d, J_{PC} = 4 Hz, C_{Ar}), 134.0 (d, J_{PC} = 96 Hz, C_{Ar}), 132.8 (d, J_{PC} = 96 Hz, C_{Ar}), 131.9 (d, J_{PC} = 8 Hz, HC_{Ar}), 131.8 (d, J_{PC} = 8 Hz, HC_{Ar}), 131.4 (s, HC_{Ar}), 131.0 (s, HC_{Ar}), 128.1 (d, J_{PC} = 11 Hz, HC_{Ar}), 127.9 (d, J_{PC} = 11 Hz, HC_{Ar}), 121.6 (s, HC_{Ar}), 41.8 (s, CHP), 28.4 (s, CH₂), 25.3 (s, CH₂), 23.4 (s, CH₃), 21.6 ppm (s, CH₂); **³¹P-NMR** (162.0 MHz, CDCl₃): δ 35.8 ppm (s).

9.4.3 (S)-(-)8-Diphenylphosphinoylmethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (34c)

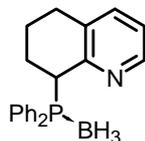


Ethylphenylphosphinat (0.573 g, 0.509 ml, 1.60 mmol), in abs. Benzol (5 ml) gelöst, wurde mit Phenylmagnesiumbromid (2.35 ml, 7.05 mmol, 3 M in Diethylether) umgesetzt. Anschliessend gab man (S)-(+)-8-Chloromethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**33c**) (0.291 g, 1.60 mmol) in abs. THF (5 ml) gelöst zu und rührte 20 Stunden unter Rückfluss. Die Extraktion wurde mit Dichlormethan (300 ml) durchgeführt. Den gelben Schaum reinigte man säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (1 : 10), 2.5 × 15 cm), wobei man die Titelverbindung **34c** als farbloses Öl (0.172 g, 32%, C₂₂H₂₂NOP, 347.39 g mol⁻¹) erhielt.

DC: R_f = 0.26 (EE); $[\alpha]_D^{20} = -18.8$ (c = 1.03, CHCl₃); **MS** (+ FAB, NBA): 348 (100.0, MH⁺), 146 (39.9%); **IR** (NaCl): 3155w, 3060w, 2930m, 2861w, 2254s, 1794w, 1573w, 1440m, 1382m, 1181m, 1119m, 912 br, s, 741 cm⁻¹ br, s; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.38 (1H, dd, J_{HH} = 4.8 Hz, J_{HH} = 1.5 Hz, H_{Ar}), 8.01 (2H, mc, H_{Ar}), 7.78 (2H, mc, H_{Ar}), 7.51 (3H, mc, H_{Ar}), 7.43 (3H, mc, H_{Ar}), 7.31 (1H, d, J_{HH} = 7.6 Hz, H_{Ar}), 7.01 (1H, dd, J_{HH} = 7.6 Hz, J_{HH} = 4.8 Hz, H_{Ar}), 3.62 (1H, ddd, J_{HH} = 15.4 Hz, J_{HH} = 2.3 Hz, J_{PH} = 7.9 Hz, CH₂P), 3.29 (1H, mc, CH₂), 2.72 (2H, mc, CH₂), 2.34 (2H, mc, CH₂), 1.87 (2H, mc, CH₂), 1.67 ppm (1H, mc, CH₂); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 159.0 (d, J_{PC} = 14 Hz, C_{Ar}), 147.0 (s, HC_{Ar}), 137.0 (s, HC_{Ar}), 135.2 (d, J_{PC} = 98 Hz, C_{Ar}), 132.8 (d, J_{PC} = 98 Hz, C_{Ar}), 132.4 (s, C_{Ar}), 131.7 (d, J_{PC} = 3 Hz, HC_{Ar}), 131.5 (d, J_{PC} = 4 Hz, HC_{Ar}), 131.4 (d, J_{PC} = 9 Hz, HC_{Ar}), 130.7 (d, J_{PC} = 10 Hz, HC_{Ar}), 128.8 (d, J_{PC} = 12 Hz, HC_{Ar}), 128.6 (d, J_{PC} = 12 Hz, HC_{Ar}), 121.4 (s, HC_{Ar}), 36.6 (d, J_{PC} = 2 Hz, CH), 34.4 (d, J_{PC} = 71 Hz, CH₂P), 29.9 (d, J_{PC} = 18 Hz, CH₂), 29.2 (s, CH₂), 20.9 ppm (s, CH₂); **³¹P-NMR** (161 MHz, CDCl₃): δ 32.5 ppm (s).

9.5 Phosphinylborane 35

9.5.1 8-Diphenylphosphinylboran-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (35a)

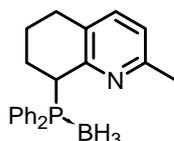


In einem 20 ml Younggefäß wurde 8-Diphenylphosphinoyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**34a**) (0.800 g, 2.40 mmol) vorgelegt und Monophenylsilan (0.390 ml, 0.345 g, 3.19 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt, flüchtige Reaktionsprodukte wurden bei 50 °C über 6 Stunden am Hochvakuum entfernt. Man versetzte das Reaktionsprodukt mit Diethylether (5 ml) und kühlte auf 0 °C ab. Dann wurde Boran-THF-Komplex (1 M in THF, 1.04 ml, 1.04 mmol) langsam zugetropft, auf Raumtemperatur erwärmt und 21 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wurde mit Wasser verdünnt und das THF am Rotationsverdampfer entfernt. Die Wasserphase extrahierte man mit Dichlormethan (240 ml). Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, und die flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer entfernt. Man reinigte das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan : EE (2 : 1), 2.5 × 10 cm) und kristallisierte aus Essigsäureethylester um. Es wurden farblose Kristalle **35a** (0.681 g, 64%, C₂₁H₂₃BNP, 331.20 g mol⁻¹) erhalten. Die racemische Titelverbindung wurde mittels einer semipräparativen HPLC, Daicel Chiralcel OD (2 cm × 25 cm), *n*-Hexan : *i*-Propanol (99 : 1), 6 ml min⁻¹, 20 °C, t_R = 23.3 min (-), (*S*), t_R = 27.9 min (+), (*R*) in die Enantiomere getrennt.

DC: R_f = 0.48 (Hexan : EE (2 : 1)); **Smp:** 134.3 °C; $[\alpha]_D^{20} = -27.4$ (c = 1.05, CHCl₃), $[\alpha]_D^{20} = +26.4$ (c = 0.98, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 76.01 (76.16), H 6.92 (7.00), N 4.17% (4.23); **MS** (EI): 330 (8.0, M-H⁺), 317 (57.1), 208 (60.7), 183 (28.3), 132 (100.0%); **IR** (KBr): 3043m, 2932s, 2858m, 2360s, 1569m, 1435s, 1103m, 1067s, 791s, 742s, 697 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.07 (1H, dd, J_{HH} = 5.6 Hz, J_{HH} = 1.5 Hz, H_{Ar}), 7.86 (2H, mc, H_{Ar}), 7.58 (2H, mc, H_{Ar}), 7.47 (3H, mc, H_{Ar}), 7.39 (1H, mc, H_{Ar}), 7.31 (3H, mc, H_{Ar}), 6.98 (1H, dd, J_{HH} = 7.6 Hz, J_{HH} = 4.6 Hz, H_{Ar}), 4.28 (1H, mc, CHP), 2.68 (2H, mc, CH₂), 2.16 (1H, mc, CH₂), 2.00 (2H, mc, CH₂), 1.60 (1H, mc, CH₂), 0.85 ppm (3H, q, J_{BH} = 85.2 Hz, BH₃); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 153.7 (d, J_{PC} = 5 Hz, C_{Ar}), 146.4 (s, HC_{Ar}), 136.8 (s, HC_{Ar}),

134.2 (s, C_{Ar}), 133.5 (d, $J_{PC} = 36$ Hz, C_{Ar}), 133.4 (d, $J_{PC} = 36$ Hz, C_{Ar}), 130.8 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, HC_{Ar}), 130.7 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, HC_{Ar}), 130.0 (s, HC_{Ar}), 129.5 (s, HC_{Ar}), 128.6 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, HC_{Ar}), 128.1 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, HC_{Ar}), 121.8 (s, HC_{Ar}), 38.3 (d, $J_{PC} = 31$ Hz, CHP), 28.6 (s, CH_2), 25.5 (d, $J_{PC} = 7$ Hz, CH_2), 21.3 ppm (d, $J_{PC} = 7$ Hz, CH_2); ^{31}P -NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ 28.3 ppm (d, $J_{BP} = 65$ Hz, PBH_3).

9.5.2 8-Diphenylphosphinylboran-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (**35b**)



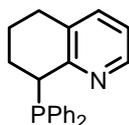
In einem 20 ml Younggefäß wurde 8-Diphenylphosphinoyl-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (**34b**) (0.475 g, 1.37 mmol) vorgelegt und Monophenylsilan (0.220 ml, 0.328 g, 1.82 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt, flüchtige Reaktionsprodukte wurden bei 50 °C über 6 Stunden am Hochvakuum entfernt. Man versetzte das Reaktionsprodukt mit Diethylether (5 ml) und kühlte auf 0 °C ab. Dann wurde Boran-THF-Komplex (1 M in THF, 1.37 ml, 1.37 mmol) langsam zugetropft, auf Raumtemperatur erwärmt und 16 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wurde mit Wasser verdünnt und das THF am Rotationsverdampfer entfernt. Die Wasserphase extrahierte man mit Dichlormethan (240 ml). Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer entfernt. Man reinigte das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan : EE (2 : 1), 2.5 × 10 cm) und kristallisierte aus Essigsäureethylester um. Es wurden farblose Kristalle **35b** (0.380 g, 80%, $C_{22}H_{25}BNP$, 345.23 g mol⁻¹) erhalten. Die racemische Titelverbindung wurde mittels einer semipräparativen HPLC, Daicel Chiralcel OD (2 cm × 25 cm), *n*-Hexan : *i*-Propanol (99.7 : 0.3), 4 ml min⁻¹, 20 °C, $t_R = 18.7$ min (+), (*R*), $t_R = 19.6$ min (-), (*S*) in die Enantiomere getrennt.

DC: $R_f = 0.44$ (Hexan : EE (2 : 1)); **Smp:** 112.1 °C; $[\alpha]_D^{20} = -33.3$ (c = 0.54, $CHCl_3$), $[\alpha]_D^{20} = +31.9$ (c = 0.39, $CHCl_3$); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 76.32 (76.54), H 7.26 (7.30), N 4.07% (4.06); **MS** (EI): 344 (10.8, M-H⁺), 331 (42.5), 146 (100%); **IR** (KBr): 3044m, 2934s, 2844m, 2378s, 1567m, 1439s, 1427s, 1105m, 1068s, 791s, 742 cm⁻¹ s; 1H -NMR (400 MHz,

CDCl₃): δ 7.89 (2H, mc, H_{Ar}), 7.58 (2H, mc, H_{Ar}), 7.47 (4H, mc, H_{Ar}), 7.31 (2H, mc, H_{Ar}), 7.19 (1H, d, $J_{HH} = 7.8$ Hz, H_{Ar}), 6.81 (1H, d, $J_{HH} = 7.8$ Hz, H_{Ar}), 4.22 (1H, td, $J_{HH} = 7.3$ Hz, $J_{PH} = 5.4$ Hz, CHP), 2.63 (2H, mc, CH_2), 2.06 (3H, mc, CH_2), 2.03 (3H, s, CH_3), 1.59 (1H, mc, CH_2), 0.86 ppm (3H, q, $J_{BH} = 85.8$ Hz, BH_3); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 154.7 (s, C_{Ar}), 152.3 (d, $J_{PC} = 5$ Hz, C_{Ar}), 137.0 (s, HC_{Ar}), 133.7 (d, $J_{PC} = 9$ Hz, HC_{Ar}), 133.2 (d, $J_{PC} = 8$ Hz, HC_{Ar}), 130.7 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, HC_{Ar}), 130.6 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, HC_{Ar}), 130.9 (d, $J_{PC} = 44$ Hz, C_{Ar}), 130.0 (d, $J_{PC} = 34$ Hz, C_{Ar}), 129.8 (d, $J_{PC} = 30$ Hz, C_{Ar}), 128.5 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, HC_{Ar}), 127.9 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, HC_{Ar}), 121.2 (s, C_{Ar}), 38.5 (d, $J_{PC} = 32$ Hz, CHP), 28.2 (s, CH_2), 25.3 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, CH_2), 23.4 (s, CH_3), 21.6 ppm (d, $J_{PC} = 7$ Hz, CH_2); ³¹P-NMR (161 MHz, CDCl₃): δ 27.5 ppm (d, $J_{PB} = 65$ Hz, PBH_3).

9.6 Phosphine 30

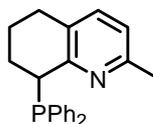
9.6.1 (S)-8-Diphenylphosphinyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (30a)



(S)-(-)-8-Diphenylphosphinylboran-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**35a**) (200 mg, 0.604 mmol) in Diethylamin (5.31 ml, 51.1 mmol) wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, überschüssiges Diethylamin und Nebenprodukte wurden am Hochvakuum bei 50 °C entfernt. Es wurde ein hellgelber Feststoff **30a** (190 mg, 99%, C₂₁H₂₀NP, 317.36 g mol⁻¹) erhalten, welcher ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet wurde.

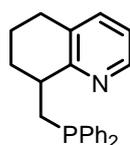
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 8.31 (1H, d, $J_{HH} = 5.3$ Hz, H_{Ar}), 7.75 (4H, mc, H_{Ar}), 7.16 (6H, mc, H_{Ar}), 6.89 (1H, d, $J_{HH} = 7.8$ Hz, H_{Ar}), 6.56 (1H, dd, $J_{HH} = 7.8$ Hz, $J_{HH} = 5.4$ Hz, H_{Ar}), 4.10 (1H, mc, CHP), 2.48 (2H, mc, CH_2), 1.91 (1H, mc, CH_2), 1.63 (2H, s, CH_2), 1.59 ppm (1H, mc, CH_2); ³¹P-NMR (161 MHz, C₆D₆): δ 0.76 ppm (s).

9.6.2 (S)-8-Diphenylphosphinyl-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (30b)



(S)-(-)-8-Diphenylphosphinylboran-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (**35b**) (41.0 mg, 0.119 mmol) in Diethylamin (1.05 ml, 10.1 mmol) wurde 8 Stunden bei 35 °C gerührt, überschüssiges Diethylamin und Nebenprodukte wurden am Hochvakuum bei 40 °C über 12 Stunden entfernt. Es wurde ein beiger Feststoff **30b** (38.6 mg, 98%, C₂₂H₂₂NP, 331.15 g mol⁻¹) erhalten, welcher ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet wurde.

9.6.3 (S)-8-(Diphenylphosphinylmethyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin^[74] (30c)



In einem 10 ml Younggefäss legte man (S)-(-)-8-(Diphenylphosphinylmethyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**34c**) (0.172 g, 0.495 mmol) vor. Nach der Zugabe von Monophenylsilan (0.300 ml, 0.263 g, 2.43 mmol) wurde 24 Stunden bei 120 °C gerührt. Anschliessend entfernte man die flüchtigen Siliziumverbindungen 5 Stunden bei 50 °C am Hochvakuum. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Diethylether : Pentan (1 : 1), 2.5 × 5 cm) zog man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Nach dem Trocknen am Hochvakuum erhielt man ein farbloses Öl **30c**, welches langsam kristallisierte (0.139 g, 85%, C₂₂H₂₂NP, 331.39 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.55 (Diethylether : Pentan (1 : 1)); ³¹P-NMR (161 MHz, C₆D₆): δ -20.2 ppm (s).

9.6.4 (R)-8-(Diphenylphosphinylmethyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (30c)

In einem Zweihalskolben legte man (R)-(-)-*p*-Toluolsulfonsäure-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-8-ylmethylester (189 mg, 0,595 mmol) in abs. THF (10 ml) vor. Man tropfte bei 0 °C

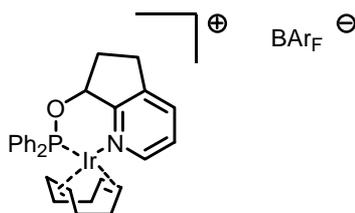
Kaliumdiphenylphosphid (1.31 ml, 0.655 mmol, 0.5 M in THF) zu, wobei sich die Lösung zuerst wieder entfärbte. Nach beendeter Zugabe blieb sie rot. Es wurde 5 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei die Reaktionsmischung braun wurde. Nach beendeter Reaktion gab man entgastes Wasser (10 ml) zu und extrahierte mit Dichlormethan (150 ml). Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen der flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer wurde ein farloses Öl erhalten. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Hexan : EE : Triethylamin (5 : 1 : 1), 2.5 × 15 cm) erhielt man das oxidierte Produkt **34c** (46.0 mg, 22%, C₂₂H₂₂NOP, 347.39 g mol⁻¹).

10 Komplexsynthesen

10.1 Allgemeine Synthesevorschrift für Ir-BAr_F-Komplexe^[24] 13

In einem Schlenkgefäß legte man Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.5 eq.) in abs. Dichlormethan (2 ml) vor. Nach der Zugabe des in abs. Dichlormethan (8 ml) gelösten Liganden **12** (1.0 eq.) wurde 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen gab man NaBAr_F^[187] (1.3 eq.) zu und rührte 2 Minuten. Anschliessend wurde Wasser (10 ml) zugegeben und weitere 15 Minuten stark gerührt. Die Wasserphase wurde mit Dichlormethan (30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt reinigte man säulenchromatographisch (Kieselgel, Diethylether : Dichlormethan (4 : 1 → 0 : 1), 2.5 × 30 cm) und erhielt nach der Umkristallisation in abs. Diethylether : Pentan orangefarbene bis rote Kristalle **13**, welche man am Hochvakuum trocknete.

10.1.1 (R)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-7-(6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)diphenylphosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (**13k**)

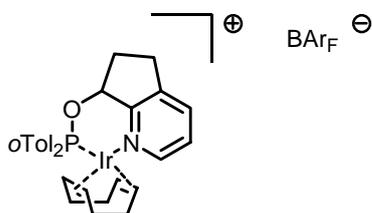


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.204 g, 0.304 mmol) wurde mit (R)-7-(6,7-Dihydro-5H-[1]pyrindin)diphenylphosphinit (**12n**) (0.194 g, 0.608 mmol) und NaBAr_F (0.700 g, 0.790 mmol) zur Titelverbindung **13k** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13k** (0.617 g, 68%, C₆₀H₄₂F₂₄BNOPIr, 1482.95 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.89 (Dichlormethan); **Smp:** 74.3 °C; [α]_D²⁰: +3 (c = 0.83, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 48.21 (48.60), H 2.91 (2.85), N 0.83 (0.94), O 1.89% (1.08); **MS** (+ FAB,

NBA): 620 (100.0, M^+), 540 (16.6), 512 (8.0), 432 (18.3), 356 (13.6%); **IR** (KBr): 2955w, 1610m, 1439m, 1357s, 1279s, 1126br, s, 890 cm^{-1} m; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ 8.35 (1H, mc, H_{Ar}), 7.71 (8H, s, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.68 (3H, mc, H_{Ar}), 7.51 (4H, s, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.47 (6H, mc, H_{Ar}), 7.38 (3H, mc, H_{Ar}), 6.05 (1H, mc, CHOP), 4.98 (2H, mc, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.81 (1H, mc, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.07 (1H, mc, CH_2), 2.98 (1H, mc, CH_2), 2.88 (2H, mc, CH_2 , $\text{CH}(\text{COD})$), 2.63 (2H, mc, CH_2), 2.45 (1H, mc, CH_2), 2.34 (2H, mc, CH_2), 2.24 (1H, mc, CH_2), 1.97 (1H, mc, CH_2), 1.91 (1H, mc, CH_2), 1.61 ppm (1H, mc, CH_2); **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ 160.7 (q, $J_{\text{BC}} = 50$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 159.0 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, C_{Ar}), 147.2 (s, HC_{Ar}), 140.3 (s, C_{Ar}), 136.8 (s, HC_{Ar}), 133.8 (s, HC_{Ar} (BAr_F)), 133.7 (d, $J_{\text{PC}} = 61$ Hz, C_{Ar}), 132.4 (d, $J_{\text{PC}} = 15$ Hz, HC_{Ar}), 132.1 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, HC_{Ar}), 131.3 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, HC_{Ar}), 129.3 (d, $J_{\text{PC}} = 11$ Hz, HC_{Ar}), 129.1 (d, $J_{\text{PC}} = 67$ Hz, HC_{Ar}), 128.1 (d, $J_{\text{PC}} = 34$ Hz, HC_{Ar}), 128.0 (d, $J_{\text{PC}} = 32$ Hz, HC_{Ar}), 127.9 (qq, $J_{\text{FC}} = 30$ Hz, $J_{\text{BC}} = 3$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 126.3 (s, HC_{Ar}), 123.5 (q, $J_{\text{FC}} = 271$ Hz, CF_3), 116.5 (septett, $J_{\text{FC}} = 4$ Hz, HC_{Ar} (BAr_F)), 99.2 (d, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 98.8 (d, $J_{\text{PC}} = 12$ Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 84.6 (s, CHOP), 67.6 (s, $\text{CH}(\text{COD})$), 62.4 (s, $\text{CH}(\text{COD})$), 35.1 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH_2), 31.1 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, CH_2), 29.1 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, CH_2), 28.3 (d, $J_{\text{PC}} = 1$ Hz, CH_2), 26.7 (s, CH_2), 25.7 ppm (s, CH_2); **$^{31}\text{P-NMR}$** (202 MHz, CDCl_3): δ 106.0 ppm (s); **$^{19}\text{F-NMR}$** (376 MHz, CDCl_3): δ -63.5 ppm (s).

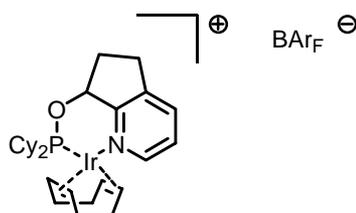
10.1.2 (R)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-7-(6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (13l)



Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.191 g, 0.284 mmol) wurde mit (R)-7-(6,7-Dihydro-5H-[1]pyrindin)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit (12o) (0.197 g, 0.567 mmol) und NaBAr_F (0.653 g, 0.737 mmol) zur Titelverbindung **13l** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13l** (0.428 g, 50%, $\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{F}_{24}\text{BNOPIr}$, 1511.00 g mol^{-1}).

DC: $R_f = 0.84$ (Dichlormethan); **Smp:** 77.8 °C; $[\alpha]_D^{20}$: +7 ($c = 1.21$, CHCl_3); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 49.02 (49.28), H 2.98 (3.07), N 0.96 (0.93), O 1.42% (1.06); **MS** (+ FAB, NBA): 648 (100.0, M^+), 536 (26.5), 419 (13.8%); **IR** (KBr): 3067w, 2967w, 1611m, 1456m, 1356s, 1278s, 1122br, s, 890 cm^{-1} m; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ 8.35 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, H_{Ar}), 8.18 (1H, s, H_{Ar}), 7.71 (8H, s, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.60 (1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 7.50 (4H, s, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.36 (3H, mc, H_{Ar}), 7.25 (2H, mc, H_{Ar}), 7.16 (3H, mc, H_{Ar}), 6.60 (1H, s, CHOP), 5.96 (1H, mc, CH(COD)), 5.70 (1H, mc, CH(COD)), 5.05 (1H, s, CH(COD)), 3.67 (1H, mc, CH(COD)), 3.02 (1H, mc, CH_2), 2.87 (2H, mc, CH_2), 2.77 (1H, mc, CH_2), 2.71 (3H, s, ArCH_3), 2.55 (2H, mc, CH_2 (COD)), 2.38 (2H, mc, CH_2 (COD)), 2.21 (1H, mc, CH_2), 2.11 (3H, s, ArCH_3), 2.05 (1H, mc, CH_2 (COD)), 1.85 (1H, mc, CH_2 (COD)), 1.59 ppm (1H, mc, CH_2 (COD)); **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ 161.7 (q, $J_{\text{BC}} = 50$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 150.0 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, C_{Ar}), 148.2 (s, HC_{Ar}), 142.4 (s, C_{Ar}), 141.3 (s, HC_{Ar}), 140.8 (s, C_{Ar}), 137.5 (s, HC_{Ar}), 134.8 (s, HC_{Ar} (BAr_F)), 133.1 (s, HC_{Ar}), 123.8 (s, C_{Ar}), 132.7 (s, HC_{Ar}), 132.1 (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz, HC_{Ar}), 130.8 (d, $J_{\text{PC}} = 14$ Hz, HC_{Ar}), 130.0 (s, C_{Ar}), 128.9 (qq, $J_{\text{FC}} = 30$ Hz, $J_{\text{BC}} = 3$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 127.2 (s, HC_{Ar}), 126.2 (d, $J_{\text{PC}} = 12$ Hz, HC_{Ar}), 125.7 (s, C_{Ar}), 124.5 (q, $J_{\text{FC}} = 271$ Hz, CF_3), 117.5 (septett, $J_{\text{FC}} = 4$ Hz, HC_{Ar} (BAr_F)), 98.7 (s, CH(COD)), 97.7 (s, CH(COD)), 83.6 (s, CHOP), 68.3 (s, CH(COD)), 66.0 (s, CH(COD)), 36.2 (s, CH_2), 33.1 (s, CH_2), 29.9 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, CH_2), 28.7 (s, CH_2), 27.5 (s, CH_2), 26.2 (s, CH_2), 22.5 (s, ArCH_3), 22.4 ppm (s, ArCH_3); **$^{31}\text{P-NMR}$** (202 MHz, CDCl_3): δ 113.8 ppm (s); **$^{19}\text{F-NMR}$** (376 MHz, CDCl_3): δ -63.5 ppm (s).

10.1.3 (R)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-7-(6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)dicyclohexylphosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (13a)

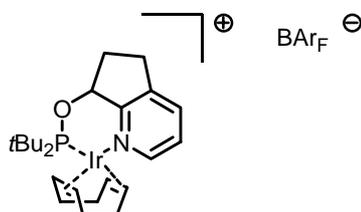


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.143 g, 0.213 mmol) wurde mit (R)-7-(6,7-Dihydro-5H-[1]pyrindin)dicyclohexylphosphinit (**12d**) (0.141 g, 0.425 mmol) und NaBAr_F (0.490 g, 0.553 mmol) zur Titelverbindung **13a** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung,

Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13a** (0.394 g, 62%, $C_{60}H_{54}F_{24}BNOPIr$, $1495.04 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.93$ (Dichlormethan); **Smp:** $174.9 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D^{20}$: $+54$ ($c = 0.59$, CHCl_3); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 48.31 (48.20), H 3.58 (3.64), N 0.78 (0.94), O 1.19% (1.08); **MS** (+ FAB, NBA): 632 (29.0, M^+), 568 (7.1), 520 (15.4), 401 (8.9), 356 (10.8), 319 (16.6), 118 (100.0%); **IR** (KBr): 2938s, 2861m, 1611m, 1449m, 1354s, 1274s, 1130br, s, 887 cm^{-1} m; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ 8.29 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 5.8 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.75 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.71 (8H, s, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.51 (4H, s, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.33 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 4.0 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 5.43 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = J_{\text{PH}} = 4.0 \text{ Hz}$, CHOP), 4.85 (1H, mc, CH (COD)), 4.67 (1H, qd, $J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 2.4 \text{ Hz}$ CH (COD)), 4.04 (1H, td, $J_{\text{HH}} = 6.0 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 5.0 \text{ Hz}$ CH (COD)), 3.61 (1H, q, $J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, CH (COD)), 3.12 (1H, mc, CH_2), 2.88 (1H, mc, CH_2), 2.71 (1H, mc, CH_2), 2.62 (1H, mc, CH_2 (COD)), 2.53 (1H, mc, CH_2), 2.25 (7H, mc, CH_2), 1.89 (2H, mc, CH_2), 1.78 (4H, mc, CH_2), 1.66 (4H, mc, CH_2), 1.50 (3H, mc, CH_2), 1.31 (4H, mc, CH_2), 1.15 (2H, mc, CH_2), 1.07 (1H, mc, CH_2), 0.76 ppm (2H, mc, CH_2); **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ 161.6 (q, $J_{\text{BC}} = 50 \text{ Hz}$, C_{Ar} (BAr_F)), 160.8 (s, C_{Ar}), 148.2 (d, $J_{\text{PC}} = 9 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 140.7 (s, C_{Ar}), 137.8 (s, HC_{Ar}), 134.7 (s, HC_{Ar} (BAr_F)), 128.9 (qq, $J_{\text{FC}} = 31 \text{ Hz}$, $J_{\text{BC}} = 3 \text{ Hz}$, C_{Ar} (BAr_F)), 126.9 (s, HC_{Ar}), 124.5 (q, $J_{\text{FC}} = 271 \text{ Hz}$, CF_3), 117.5 (septett, $J_{\text{FC}} = 4 \text{ Hz}$, HC_{Ar} (BAr_F)), 98.0 (d, $J_{\text{PC}} = 12 \text{ Hz}$, CH (COD)), 96.8 (d, $J_{\text{PC}} = 11 \text{ Hz}$, CH (COD)), 85.3 (s, CHOP), 65.2 (s, CH (COD)), 63.7 (s, CH (COD)), 40.2 (d, $J_{\text{PC}} = 34 \text{ Hz}$, CH (Cy)), 36.7 (d, $J_{\text{PC}} = 3 \text{ Hz}$, CH_2), 35.2 (d, $J_{\text{PC}} = 31 \text{ Hz}$, CH (Cy)), 31.9 (d, $J_{\text{PC}} = 2 \text{ Hz}$, CH_2), 29.5 (d, $J_{\text{PC}} = 9 \text{ Hz}$, CH_2), 29.3 (s, CH_2), 28.5 (s, CH_2), 27.8 (s, CH_2), 27.7 (d, $J_{\text{PC}} = 6 \text{ Hz}$, CH_2), 27.6 (s, CH_2), 26.5 (s, CH_2), 26.4 (d, $J_{\text{PC}} = 4 \text{ Hz}$, CH_2), 26.2 (d, $J_{\text{PC}} = 25 \text{ Hz}$, CH_2), 25.9 (s, CH_2), 25.7 (s, CH_2), 25.4 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 6 \text{ Hz}$, CH_2); **$^{31}\text{P-NMR}$** (161 MHz, CDCl_3): δ 126.6 ppm (s); **$^{19}\text{F-NMR}$** (376 MHz, CDCl_3): δ -63.6 ppm (s).

10.1.4 (R)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-7-(6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)-di-(tert.-butyl)-phosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (b)

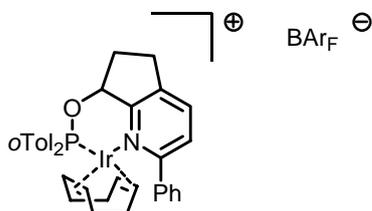


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.240 g, 0.358 mmol) wurde mit (*R*)-7-(6,7-Dihydro-5H-[1]pyrindin)-di-(*tert.*-butyl)-phosphinit (**12e**) (0.200 g, 0.716 mmol) und NaBAR_F (0.825 g, 0.931 mmol) zur Titelverbindung **13b** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13b** (0.492 g, 48%, C₅₆H₅₀F₂₄BNOPIr, 1442.97 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.91 (Dichlormethan); **Smp:** 219.3 °C; [α]_D²⁰: +38 (c = 0.74, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 46.61 (46.61), H 3.47 (3.49), N 0.79 (0.97), O 1.65% (1.11); **MS** (+ FAB, NBA): 580 (100.0, M⁺), 540 (6.9), 470 (9.9), 412 (22.0), 356 (12.6), 295 (6.9%); **IR** (KBr): 2977m, 1611m, 1355s, 1276s, 1167br, s, 1132br, s, 888 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 8.32 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, H_{Ar}), 7.74 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, H_{Ar}), 7.71 (8H, t, $J_{\text{BH}} = 2.4$ Hz, BAR_F-H), 7.51 (4H, s, BAR_F-H), 7.33 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, H_{Ar}), 5.52 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, $J_{\text{PH}} = 0.9$ Hz, CHOP), 4.78 (1H, td, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 3.6$ Hz, CH (COD)), 4.62 (1H, td, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $J_{\text{PH}} = 3.7$ Hz, CH (COD)), 4.43 (1H, qd, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 0.4$ Hz, CH (COD)), 4.30 (1H, qd, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $J_{\text{PH}} = 0.8$ Hz, CH (COD)), 3.31 (1H, mc, CH₂), 2.91 (1H, mc, CH₂), 2.73 (1H, mc, CH₂), 2.68 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.52 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.32 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.27 (1H, mc, CH₂), 2.18 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.14 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.04 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.62 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.55 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.34 (9H, d, $J_{\text{PH}} = 13.5$ Hz, C(CH₃)₃), 1.00 ppm (9H, d, $J_{\text{PH}} = 14.5$ Hz, C(CH₃)₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 161.8 (q, $J_{\text{BC}} = 50$ Hz, C_{Ar} (BAR_F)), 160.8 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, C_{Ar}), 148.3 (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz, HC_{Ar}), 140.6 (s, C_{Ar}), 137.8 (d, $J_{\text{PC}} = 8$ Hz, HC_{Ar}), 134.9 (s, HC_{Ar} (BAR_F)), 129.1 (qq, $J_{\text{FC}} = 32$ Hz, $J_{\text{BC}} = 4$ Hz, C_{Ar} (BAR_F)), 127.2 (s, HC_{Ar}), 124.7 (q, $J_{\text{FC}} = 271$ Hz, CF₃), 117.6 (septett, $J_{\text{FC}} = 4$ Hz, HC_{Ar} (BAR_F)), 93.4 (d, $J_{\text{PC}} = 11$ Hz, CH (COD)), 93.2 (d, $J_{\text{PC}} = 12$ Hz, CH (COD)), 85.7 (d, $J_{\text{PC}} = 2$

Hz, CHOP), 64.7 (s, CH (COD)), 63.6 (s, CH (COD)), 43.2 (d, $J_{PC} = 24$ Hz, $C(\text{CH}_3)_3$), 42.0 (d, $J_{PC} = 22$ Hz, $C(\text{CH}_3)_3$), 37.2 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, CH_2 (COD)), 32.4 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, CH_2 (COD)), 29.7 (d, $J_{PC} = 8$ Hz, CH_2), 29.4 (s, CH_2 (COD)), 29.1 (d, $J_{PC} = 5$ Hz, $C(\text{CH}_3)_3$), 28.3 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, $C(\text{CH}_3)_3$), 28.0 (s, CH_2), 25.2 ppm (d, $J_{PC} = 1$ Hz, CH_2 (COD)); $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CDCl_3): δ 139.4 ppm (s); $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ -63.5 ppm (s).

10.1.5 (R)-(-)-[1,5-Cyclooctadien-7-(2-phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluoromethyl)-phenyl)-borat (13m)

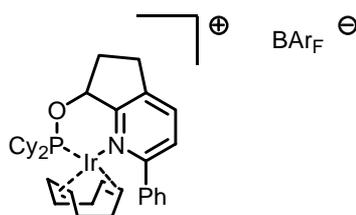


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.107 g, 0.160 mmol) wurde mit (R)-7-(2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit (12q) (90.6 mg, 0.214 mmol) und NaBARF (0.246 g, 0.278 mmol) zur Titelverbindung **13m** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13m** (0.331 g, 97%, $\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{F}_{24}\text{BNOPIr}$, $1587.09 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.93$ (Dichlormethan); **Smp:** $83.8 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D^{20}$: -10 ($c = 1.54$, CHCl_3); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 51.42 (51.46), H 3.07 (3.18), N 0.87 (0.88), O 1.39% (1.01); **MS** (+ FAB, NBA): 724 (100.0, M^+), 612 (54.1), 521 (7.6), 419 (10.9%); **IR** (KBr): 2961w, 1610m, 1458m, 1357s, 1278s, 1126br, s, 889 cm^{-1} m; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ 8.01 (1H, s, H_{Ar}), 7.82 (2H, s, H_{Ar}), 7.71 (8H, s, BARF-H), 7.68 (2H, mc, H_{Ar}), 7.61 (3H, mc, H_{Ar}), 7.53 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H_{Ar}), 7.50 (4H, s, BARF-H), 7.41 (4H, mc, H_{Ar}), 7.29 (1H, s, H_{Ar}), 7.12 (1H, mc, H_{Ar}), 6.60 (1H, mc, CH (COD)), 6.29 (1H, mc, CH (COD)), 4.63 (1H, s, CH (COD)), 4.14 (1H, s, CH (COD)), 3.10 (1H, mc, CH_2), 2.96 (3H, mc, CH_2), 2.78 (3H, s, ArCH_3), 2.41 (1H, mc, CH_2), 2.35 (3H, s, ArCH_3), 2.19 (1H, mc, CH_2 (COD)), 2.11 (2H, mc, CH_2 (COD)), 1.94 (2H, mc, CH_2 (COD)), 1.30 (2H, mc, CH_2 (COD)), 1.18 ppm (1H, mc, CH_2 (COD)); **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ 161.7 (q, $J_{\text{BC}} = 50$ Hz, C_{Ar} (BARF)), 161.0 (s, C_{Ar}), 160.8 (s, C_{Ar}), 147.9 (s, C_{Ar}), 140.8 (s, C_{Ar}), 138.6 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz, HC_{Ar}), 137.0 (s,

HC_{Ar} , 134.8 (s, HC_{Ar} (BAr_F)), 134.3 (d, $J_{PC} = 55$ Hz, C_{Ar}), 133.1 (s, C_{Ar}), 132.8 (s, HC_{Ar}), 132.4 (s, HC_{Ar}), 132.2 (d, $J_{PC} = 9$ Hz, HC_{Ar}), 131.8 (s, C_{Ar}), 131.6 (s, HC_{Ar}), 131.0 (d, $J_{PC} = 15$ Hz, C_{Ar}), 129.3 (s, HC_{Ar}), 128.7 (qq, $J_{FC} = 32$ Hz, $J_{BC} = 4$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 127.9 (s, HC_{Ar}), 126.4 (d, $J_{PC} = 11$ Hz, HC_{Ar}), 124.5 (q, $J_{FC} = 271$ Hz, CF_3), 117.4 (septett, $J_{FC} = 4$ Hz, HC_{Ar} (BAr_F)), 98.7 (s, CH (COD)), 94.7 (s, CH (COD)), 83.3 (s, CHOP), 68.5 (s, CH (COD)), 66.2 (s, CH (COD)), 36.6 (s, CH_2 (COD)), 34.0 (s, CH_2 (COD), $ArCH_3$), 30.0 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, CH_2), 28.1 (s, CH_2 (COD)), 27.0 (s, CH_2), 24.5 (s, CH_2 (COD)), 22.7 ppm (d, $J_{PC} = 4$ Hz, $ArCH_3$); ^{31}P -NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ 114.6 ppm (s); ^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$): δ -63.6 ppm (s).

10.1.6 (R)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-7-(2-phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)dicyclohexylphosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (13c)

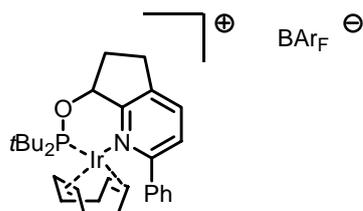


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (71.0 mg, 0.106 mmol) wurde mit (R)-7-(2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)dicyclohexylphosphinit (12f) (86.4 mg, 0.212 mmol) und $NaBAr_F$ (0.243 g, 0.274 mmol) zur Titelverbindung **13c** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13c** (0.237 g, 71%, $C_{66}H_{58}F_{24}BNOPIr$, 1571.14 g mol $^{-1}$).

DC: $R_f = 0.93$ (Dichlormethan); **Smp**: 175.1 °C; $[\alpha]_D^{20}$: +41 ($c = 1.09$, $CHCl_3$); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 50.51 (50.45), H 3.65 (3.72), N 0.84 (0.89), O 1.16% (1.02); **MS** (+ FAB, NBA): 708 (100.0, M^+), 596 (33.4), 514 (10.2), 432 (29.3%); **IR** (KBr): 2935m, 2853m, 1611m, 1457m, 1355s, 1277s, 1123br, s, 888 cm^{-1} m; 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 8.26 (2H, d, $J_{HH} = 7.6$ Hz, H_{Ar}), 7.77 (1H, d, $J_{HH} = 8.1$ Hz, H_{Ar}), 7.71 (8H, t, $J_{BH} = 2.3$ Hz, BAr_F-H), 7.67 (1H, d, $J_{HH} = 3.6$ Hz, H_{Ar}), 7.64 (3H, m, H_{Ar}), 7.51 (4H, s, BAr_F-H), 5.73 (1H, ddd, $J_{HH} = 8.1$ Hz, $J_{HH} = 4.3$ Hz, $J_{PH} = 0.9$ Hz, CHOP), 4.80 (1H, t, $J_{HH} = 6.6$ Hz, CH (COD)), 4.58 (1H, t, $J_{HH} = 6.9$ Hz, CH (COD)), 3.52 (1H, qd, $J_{HH} = 7.1$ Hz, $J_{PH} = 4.3$ Hz, CH (COD)), 3.07

(1H, mc, CH₂), 2.92 (1H, mc, CH₂), 2.74 (1H, mc, CH₂), 2.63 (1H, qd, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 7.1$ Hz, CH (COD)), 2.40 (1H, mc, CH), 2.36 (1H, mc, CH₂), 2.30 (1H, mc, CH₂), 2.25 (1H, mc, CH₂), 2.15 (1H, mc, CH₂), 2.10 (1H, mc, CH₂), 2.05 (1H, mc, CH₂), 1.89 (7H, mc, CH₂, CH), 1.57 (5H, mc, CH₂), 1.32 (7H, mc, CH₂), 1.05 (4H, mc, CH₂), 0.54 ppm (1H, mc, CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 161.7 (q, $J_{\text{BC}} = 50$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 161.5 (s, C_{Ar}), 159.8 (s, C_{Ar}), 138.3 (d, $J_{\text{PC}} = 8$ Hz, C_{Ar}), 137.0 (s, HC_{Ar}), 134.8 (s, HC_{Ar} (BAr_F)), 131.9 (s, HC_{Ar}), 129.8 (s, HC_{Ar}), 128.7 (qq, $J_{\text{FC}} = 32$ Hz, $J_{\text{BC}} = 4$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 128.1 (s, HC_{Ar}), 126.7 (s, HC_{Ar}), 124.5 (q, $J_{\text{FC}} = 271$ Hz, CF₃), 117.4 (septett, $J_{\text{FC}} = 4$ Hz, HC_{Ar} (BAr_F)), 95.2 (d, $J_{\text{PC}} = 8$ Hz, CH (COD)), 85.3 (d, $J_{\text{PC}} = 15$ Hz, CH (COD)), 84.5 (s, CHOP), 68.8 (s, CH (COD)), 65.5 (s, CH (COD)), 38.8 (d, $J_{\text{PC}} = 31$ Hz, CH (Cy)), 37.2 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH₂), 36.3 (d, $J_{\text{PC}} = 31$ Hz, CH (Cy)), 34.7 (s, CH₂), 29.4 (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz, CH₂), 28.2 (s, CH₂), 27.6 (s, CH₂), 27.5 (s, CH₂), 26.8 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, CH₂), 26.7 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, CH₂), 26.5 (d, $J_{\text{PC}} = 12$ Hz, CH₂), 26.0 (s, CH₂), 25.9 (s, CH₂), 25.8 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz, CH₂), 24.9 (s, CH₂), 24.0 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, CH₂); ³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ 121.0 ppm (s); ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ -63.6 ppm (s).

10.1.7 (S)-(-)-[1,5-Cyclooctadien-7-(2-phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)-di-(tert.-butyl)-phosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (13d)

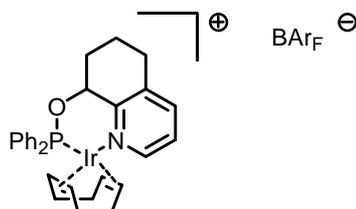


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (98.0 mg, 0.146 mmol) wurde mit (S)-7-(2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindin)-di-(tert.-butyl)-phosphinit (**12g**) (0.104 g, 0.293 mmol) und NaBAr_F (0.337 g, 0.380 mmol) zur Titelverbindung **13d** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13d** (0.347 g, 78%, C₆₂H₅₄F₂₄BNOPi_r, 1519.16 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.93 (Dichlormethan); **Smp:** 207.5 °C; $[\alpha]_D^{20}$: -48 (c = 0.63, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 49.02 (49.02), H 3.61 (3.58), N 0.67 (0.92), O 1.19% (1.05); **MS** (+ FAB,

NBA): 656 (100.0, M^+), 548 (19.5), 488 (12.7), 432 (31.9%); **IR** (KBr): 2962m, 2924m, 1610m, 1459m, 1354s, 1277s, 1164br, s, 1129br, s, 886 cm^{-1} s; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ 8.23 (2H, d, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_{Ar}), 7.77 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H_{Ar}), 7.71 (8H, s, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.67 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, H_{Ar}), 7.64 (3H, m, H_{Ar}), 7.51 (4H, s, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 5.72 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, $J_{\text{PH}} = 0.9$ Hz, CHOP), 5.32 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.47 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.11 (1H, q, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.11 (1H, mc, CH_2), 2.95 (1H, mc, CH_2), 2.76 (1H, mc, CH_2), 2.53 (1H, qd, $J_{\text{HH}} = J_{\text{PH}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 2.37 (1H, mc, CH_2), 2.22 (1H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.19 (2H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.86 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 15.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.64 (1H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.49 (9H, d, $J_{\text{PH}} = 13.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 (1H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.13 (1H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.04 (9H, d, $J_{\text{PH}} = 14.5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.90 ppm (1H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$); **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ 161.7 (q, $J_{\text{BC}} = 50$ Hz, $C_{\text{Ar}}(\text{BAr}_F)$), 160.8 (s, C_{Ar}), 159.8 (s, C_{Ar}), 138.3 (d, $J_{\text{PC}} = 12$ Hz, C_{Ar}), 137.0 (s, HC_{Ar}), 134.8 (s, $\text{HC}_{\text{Ar}}(\text{BAr}_F)$), 134.7 (s, C_{Ar}), 131.5 (s, HC_{Ar}), 129.8 (s, HC_{Ar}), 129.2 (s, HC_{Ar}), 128.9 (qq, $J_{\text{FC}} = 32$ Hz, $J_{\text{BC}} = 4$ Hz, $C_{\text{Ar}}(\text{BAr}_F)$), 127.8 (s, HC_{Ar}), 124.5 (q, $J_{\text{FC}} = 271$ Hz, CF_3), 117.4 (septett, $J_{\text{FC}} = 4$ Hz, $\text{HC}_{\text{Ar}}(\text{BAr}_F)$), 90.7 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 84.9 (s, CHOP), 79.3 (d, $J_{\text{PC}} = 18$ Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 76.8 (s, $\text{CH}(\text{COD})$), 63.1 (s, $\text{CH}(\text{COD})$), 41.3 (d, $J_{\text{PC}} = 18$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.8 (d, $J_{\text{PC}} = 17$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.1 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 35.1 (s, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 29.6 (d, $J_{\text{PC}} = 8$ Hz, CH_2), 28.4 (s, CH_2), 28.3 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.6 (d, $J_{\text{PC}} = 30$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.5 (s, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 23.5 ppm (s, $\text{CH}_2(\text{COD})$); **$^{31}\text{P-NMR}$** (161 MHz, CDCl_3): δ 141.8 ppm (s); **$^{19}\text{F-NMR}$** (376 MHz, CDCl_3): δ -63.6 ppm (s).

10.1.8 (S)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinolinyldiphenylphosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (13n)

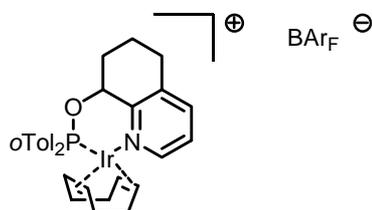


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.139 g, 0.207 mmol) wurden mit (S)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinolinyldiphenylphosphinit (12a) (0.138 g, 0.414 mmol) und NaBAr_F (0.477 g, 0.538 mmol) zur Titelverbindung **13n** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation

und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13n** (0.477 g, 76%, $C_{61}H_{44}F_{24}BNOPIr$, $1496.97 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.76$ (Dichlormethan); **Smp:** $190.1 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D^{20}$: $+39$ ($c = 0.94$, CHCl_3); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 48.82 (48.94), H 3.13 (2.96), N 0.80 (0.94), O 1.12% (1.07); **MS** (+ FAB, NBA): 634 (99.6, M^+), 557 (0.4), 525 (4.5), 480 (1.2), 449 (3.1), 333 (2.2), 317 (9.3, M^{2+}), 300 (7.4), 256 (2.6), 179 (3.1), 150 (2.8), 130 (100.0), 108 (12.0%); **IR** (KBr): 3088w, 2962m, 2891w, 1611m, 1458m, 1439m, 1355s, 1278s, 1132br, s, 886 cm^{-1} m; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ 8.35 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 5.5 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.71 (8H, t, $J_{\text{BH}} = 2.5 \text{ Hz}$, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.54 (2H, ddd, $J_{\text{HH}} = 5.0 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 0.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 10.0 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.51 (4H, s, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.49 (1H, mc, H_{Ar}), 7.48 (1H, mc, H_{Ar}), 7.47 (2H, mc, H_{Ar}), 7.41 (1H, dtt, $J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 0.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 2.0 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.32 (2H, dt, $J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 2.5 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.22 (2H, ddd, $J_{\text{HH}} = 5.0 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 0.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 10.0 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.18 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 5.5 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 6.06 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 4.0 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 2.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 6.7 \text{ Hz}$, CHOP), 5.15 (1H, ddt, $J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 4.1 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 3.8 \text{ Hz}$, CH (COD)), 4.73 (1H, dq, $J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 4.8 \text{ Hz}$, CH (COD)), 3.88 (1H, dt, $J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 3.0 \text{ Hz}$, CH (COD)), 2.97 (1H, dq, $J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 3.0 \text{ Hz}$, CH (COD)), 2.77 (1H, mc, CH_2), 2.68 (1H, mc, CH_2CHOP), 2.66 (1H, mc, CH_2), 2.65 (2H, mc, CH_2 (COD)), 2.39 (2H, mc, CH_2 (COD)), 2.21 (1H, mc, CH_2 (COD)), 2.15 (1H, dtt, $J_{\text{HH}} = 14.4 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 3.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 3.5 \text{ Hz}$, CH_2CHOP), 1.97 (1H, mc, CH_2 (COD)), 1.90 (1H, mc, CH_2), 1.84 (1H, mc, CH_2 (COD)), 1.81 (1H, mc, CH_2), 1.56 ppm (1H, mc, CH_2 (COD)); **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ 161.7 (q, $J_{\text{BC}} = 50 \text{ Hz}$, $\text{CAr (BAr}_F)$), 154.1 (d, $J_{\text{PC}} = 3 \text{ Hz}$, CAr), 148.2 (s, HC_{Ar}), 141.3 (s, HC_{Ar}), 137.9 (s, CAr), 134.8 (s, $\text{HC}_{\text{Ar (BAr}_F)$), 134.4 (d, $J_{\text{PC}} = 60 \text{ Hz}$, CAr), 132.9 (d, $J_{\text{PC}} = 2 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 132.8 (d, $J_{\text{PC}} = 16 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 132.2 (d, $J_{\text{PC}} = 2 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 130.1 (d, $J_{\text{PC}} = 12 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 129.2 (d, $J_{\text{PC}} = 66 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 129.0 (d, $J_{\text{PC}} = 12 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 128.9 (d, $J_{\text{PC}} = 11 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 128.9 (qq, $J_{\text{FC}} = 30 \text{ Hz}$, $J_{\text{BC}} = 3 \text{ Hz}$, $\text{CAr (BAr}_F)$), 126.6 (s, HC_{Ar}), 124.5 (q, $J_{\text{FC}} = 276 \text{ Hz}$, CF_3), 117.5 (septett, $J_{\text{FC}} = 4 \text{ Hz}$, $\text{HC}_{\text{Ar (BAr}_F)$), 100.1 (d, $J_{\text{PC}} = 13 \text{ Hz}$, CH (COD)), 99.5 (d, $J_{\text{PC}} = 12 \text{ Hz}$, CH (COD)), 79.1 (d, $J_{\text{PC}} = 2 \text{ Hz}$, CHOP), 67.6 (s, CH (COD)), 63.0 (s, CH (COD)), 36.7 (d, $J_{\text{PC}} = 3 \text{ Hz}$, CH_2 (COD)), 32.7 (d, $J_{\text{PC}} = 3 \text{ Hz}$, CH_2 (COD)), 29.7 (d, $J_{\text{PC}} = 11 \text{ Hz}$, CH_2CHOP), 28.8 (d, $J_{\text{PC}} = 2 \text{ Hz}$, CH_2 (COD)), 28.4 (s, CH_2), 26.2 (d, $J_{\text{PC}} = 1 \text{ Hz}$, CH_2 (COD)), 16.9 ppm (s, CH_2); **$^{31}\text{P-NMR}$** (202 MHz, CDCl_3): δ 102.3 ppm (s); **$^{19}\text{F-NMR}$** (376 MHz, CDCl_3): δ -63.6 ppm (s).

10.1.9 (S)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinoliny)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit-iridium(I)-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (13o)



Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.154 g, 0.228 mmol) wurde mit (*S*)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinoliny)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit (**12b**) (0.165 g, 0.457 mmol) und NaBAr_F (0.527 g, 0.594 mmol) zur Titelverbindung **13o** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13o** (0.267 g, 38%, C₆₃H₄₈F₂₄BNOPIr, 1525.02 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.77 (Dichlormethan); **Smp:** 166.4 °C; [α]_D²⁰: +32.6 (c = 1.05, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 49.11 (49.62), H 3.35 (3.17), N 0.79 (0.92), O 2.15% (1.05); **MS** (+FAB, NBA): 662 (100.0, M⁺), 552 (27.3), 419 (19.7), 378 (13.6), 361 (0.3), 148 (4.7), 132 (72.4%); **IR** (KBr): 3021w, 2958m, 2891w, 1610m, 1458m, 1355s, 1278s, 1128br, s, 887 cm⁻¹ m.

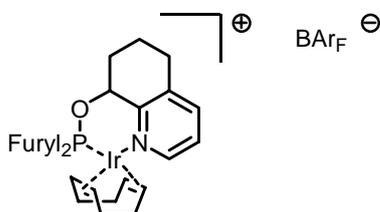
Die NMR-Daten sind für das majoritäre Isomer angegeben.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, T = -38 °C): δ 8.46 (1H, d, J_{HH} = 5.4 Hz, H_{Ar}), 8.03 (1H, dd, J_{HH} = 7.4 Hz, J_{PH} = 18.0 Hz, H_{Ar}), 7.70 (8H, t, J_{BH} = 2.0 Hz, BAr_F-H), 7.48 (4H, s, BAr_F-H), 7.40 (1H, mc, H_{Ar}), 7.38 (1H, mc, H_{Ar}), 7.34 (1H, mc, H_{Ar}), 7.32 (1H, mc, H_{Ar}), 7.15 (2H, mc, H_{Ar}), 7.14 (1H, mc, H_{Ar}), 7.09 (1H, t, J_{PH} = 7.8 Hz, H_{Ar}), 6.43 (1H, dd, J_{HH} = 8.2 Hz, J_{PH} = 17.0 Hz, H_{Ar}), 5.87 (1H, mc, CHOP), 5.32 (1H, mc, CH (COD)), 4.48 (1H, dq, J_{HH} = 7.4 Hz, J_{PH} = 5.9 Hz, CH (COD)), 3.71 (1H, mc, CH (COD)), 2.79 (3H, s, ArCH₃), 2.72 (1H, mc, CH₂), 2.60 (1H, mc, CH₂), 2.59 (2H, mc, CH₂ (COD)), 2.55 (1H, mc, CH (COD)), 2.48 (1H, mc, CH₂CHOP), 2.45 (2H, mc, CH₂ (COD)), 2.11 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.04 (1H, mc, CH₂CHOP), 2.01 (3H, s, ArCH₃), 1.98 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.98 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.87 (1H, mc, CH₂), 1.63 (1H, mc, CH₂), 1.48 ppm (1H, mc, CH₂ (COD)); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃, T = -38 °C): δ 161.7 (q, J_{BC} = 50 Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 153.6 (d, J_{PC} = 3 Hz, C_{Ar}),

148.4 (s, HC_{Ar}), 142.2 (s, C_{Ar}), 141.1 (s, HC_{Ar}), 140.8 (d, $J_{PC} = 8$ Hz, C_{Ar}), 137.9 (d, $J_{PC} = 35$ Hz, HC_{Ar}), 137.4 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, HC_{Ar}(BAr_F)), 132.9 (s, HC_{Ar}), 132.8 (d, $J_{PC} = 65$ Hz, C_{Ar}), 132.5 (s, HC_{Ar}), 131.8 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, HC_{Ar}), 130.4 (d, $J_{PC} = 14$ Hz, HC_{Ar}), 128.5 (qq, $J_{FC} = 32$ Hz, $J_{BC} = 4$ Hz, C_{Ar}(BAr_F)), 126.3 (s, HC_{Ar}), 126.1 (d, $J_{PC} = 12$ Hz, HC_{Ar}), 125.2 (d, $J_{PC} = 64$ Hz, C_{Ar}), 125.0 (d, $J_{PC} = 18$ Hz, HC_{Ar}), 124.2 (q, $J_{FC} = 273$ Hz, CF₃), 117.3 (septett, $J_{FC} = 4$ Hz, HC_{Ar}(BAr_F)), 98.5 (d, $J_{PC} = 11$ Hz, CH (COD)), 97.8 (d, $J_{PC} = 14$ Hz, CH (COD)), 77.0 (s, CHOP), 66.6 (s, CH (COD)), 65.5 (s, CH (COD)), 37.0 (s, CH₂ (COD)), 33.9 (s, CH₂ (COD)), 29.3 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, CH₂CHOP), 28.0 (s, CH₂), 27.8 (s, CH₂ (COD)), 25.4 (s, CH₂ (COD)), 21.9 (s, ArCH₃), 21.6 (s, ArCH₃), 16.8 ppm (s, CH₂); ³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃, T = -48 °C): δ 109.5 (s); 100.9 (s); 98.0 ppm (s); Die Verhältnisse der Intensitäten der drei Signale sind: 12.5 : 0.22 : 0.35;

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ -63.6 ppm (s).

10.1.10 (S)-(-)-[1,5-Cyclooctadien-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinolinyl)-di-(2'-furyl)-phosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (**13p**)

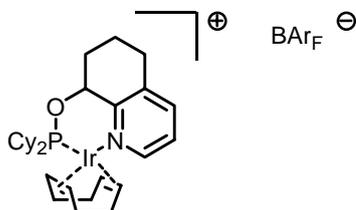


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.110 g, 0.164 mmol) wurde mit (S)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinolinyl)-di-(2'-furyl)-phosphinit (**12c**) (103 mg, 0.330 mmol) und NaBAr_F (379 mg, 0.427 mmol) zur Titelverbindung **13p** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13p** (0.265 g, 54%, C₅₇H₄₀F₂₄BNO₃PIr, 1476.90 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.66 (Dichlormethan); **Smp**: 176.6 °C; $[\alpha]_D^{20}$: -5.2 (c = 1.06, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 46.20 (46.36), H 3.01 (2.73), N 0.88 (0.95), O 4.93% (3.25); **MS** (+ FAB, NBA): 614 (19.4, M⁺), 534 (15.4), 385 (34.8), 132 (100.0%); **IR** (KBr): 3036w, 2961w, 2892w, 1612w, 1458w, 1356s, 1276s, 1120br, s, 887 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 8.39 (1H, d, $J_{HH} = 5.3$ Hz, H_{Ar}), 7.77 (1H, ddd, $J_{HH} = 1.8$ Hz, $J_{HH} = 0.8$ Hz, $J_{PH} = 2.5$ Hz,

H_{Ar} , 7.70 (8H, t, $J_{BH} = 2.4$ Hz, BAr_F-H), 7.59 (1H, d, $J_{HH} = 7.8$ Hz, H_{Ar}), 7.55 (1H, ddd, $J_{HH} = 1.8$ Hz, $J_{HH} = 0.8$ Hz, $J_{PH} = 2.3$ Hz, H_{Ar}), 7.51 (4H, s, BAr_F-H), 7.28 (1H, dd, $J_{HH} = 7.9$ Hz, $J_{HH} = 5.7$ Hz, H_{Ar}), 6.80 (1H, ddd, $J_{HH} = 2.0$ Hz, $J_{HH} = 0.5$ Hz, $J_{PH} = 2.5$ Hz, H_{Ar}), 6.79 (1H, ddd, $J_{HH} = 3.3$ Hz, $J_{HH} = 0.5$ Hz, $J_{PH} = 3.5$ Hz, H_{Ar}), 6.57 (1H, ddd, $J_{HH} = 3.5$ Hz, $J_{HH} = 1.8$ Hz, $J_{PH} = 4.8$ Hz, H_{Ar}), 6.37 (1H, ddd, $J_{HH} = 3.3$ Hz, $J_{HH} = 1.5$ Hz, $J_{PH} = 5.3$ Hz, H_{Ar}), 6.00 (1H, ddd, $J_{HH} = 4.5$ Hz, $J_{HH} = 2.8$ Hz, $J_{PH} = 7.8$ Hz, $CHOP$), 5.28 (1H, mc, CH (COD)), 4.80 (1H, dq, $J_{HH} = 7.6$ Hz, $J_{PH} = 1.8$ Hz, CH (COD)), 4.07 (1H, dt, $J_{HH} = 6.3$ Hz, $J_{PH} = 6.1$ Hz, CH (COD)), 3.43 (1H, dq, $J_{HH} = 8.3$ Hz, $J_{PH} = 3.8$ Hz, CH (COD)), 2.83 (1H, mc, CH_2), 2.74 (1H, mc, CH_2 (COD)), 2.71 (1H, mc, CH_2), 2.56 (1H, mc, CH_2), 2.52 (1H, mc, CH_2 (COD)), 2.44 (2H, mc, CH_2 (COD)), 2.18 (1H, mc, CH_2 (COD)), 2.11 (1H, mc, CH_2), 2.07 (1H, mc, CH_2 (COD)), 1.87 (1H, mc, CH_2 (COD)), 1.84 (1H, mc, CH_2), 1.78 (1H, mc, CH_2), 1.64 ppm (1H, mc, CH_2 (COD)); $^{13}C-NMR$ (125 MHz, $CDCl_3$): δ 161.7 (q, $J_{BC} = 50$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 154.1 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, C_{Ar}), 149.6 (d, $J_{PC} = 8$ Hz, HC_{Ar}), 149.6 (d, $J_{PC} = 8$ Hz, HC_{Ar}), 148.5 (s, HC_{Ar}), 147.2 (d, $J_{PC} = 89$ Hz, C_{Ar}), 142.2 (d, $J_{PC} = 110$ Hz, C_{Ar}), 141.6 (s, HC_{Ar}), 138.0 (s, C_{Ar}), 134.8 (s, HC_{Ar} (BAr_F)), 128.9 (qq, $J_{FC} = 32$ Hz, $J_{BC} = 3$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 126.7 (s, HC_{Ar}), 124.8 (d, $J_{PC} = 25$ Hz, HC_{Ar}), 124.5 (q, $J_{FC} = 273$ Hz, CF_3), 122.9 (d, $J_{PC} = 16$ Hz, HC_{Ar}), 117.5 (septett, $J_{FC} = 4$ Hz, HC_{Ar} (BAr_F)), 111.5 (d, $J_{PC} = 8$ Hz, HC_{Ar}), 111.2 (d, $J_{PC} = 7$ Hz, HC_{Ar}), 101.9 (d, $J_{PC} = 14$ Hz, CH (COD)), 101.2 (d, $J_{PC} = 12$ Hz, CH (COD)), 79.0 (d, $J_{PC} = 4$ Hz, $CHOP$), 67.3 (s, CH (COD)), 64.5 (s, CH (COD)), 36.7 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, CH_2 (COD)), 32.8 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, CH_2 (COD)), 29.7 (d, $J_{PC} = 11$ Hz, CH_2), 28.9 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, CH_2 (COD)), 28.5 (s, CH_2), 26.1 (d, $J_{PC} = 1$ Hz, CH_2 (COD)), 16.8 ppm (s, CH_2); $^{31}P-NMR$ (161 MHz, $CDCl_3$): δ 67.8 ppm (s); $^{19}F-NMR$ (376 MHz, $CDCl_3$): δ -63.6 ppm (s).

10.1.11 (R)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinolinyldicyclohexylphosphinit-iridium(I))-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)-borat (13e)

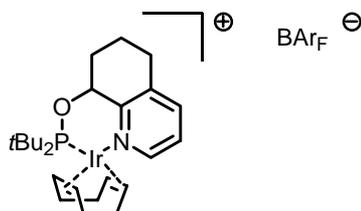


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.243 g, 0.360 mmol) wurde mit (*R*)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinolinyldicyclohexylphosphinit) (12h) (0.250 g, 0.720 mmol) und NaBArF (0.834 g, 0.940 mmol) zur Titelverbindung **13e** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13e** (0.617 g, 57%, C₆₁H₅₆F₂₄BNOPIr, 1509.07 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.73 (Dichlormethan); **Smp:** 189.2 °C; [α]_D²⁰: +42 (c = 1.07, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 48.71 (48.55), H 3.88 (3.74), N 0.74 (0.93), O 1.36% (1.06); **MS** (+ FAB, NBA): 646 (93.6, M⁺), 536 (24.5), 452 (11.0), 369 (13.5), 345 (6.4), 150 (4.0), 132 (97.3), 130 (100.0%); **IR** (KBr): 2963s, 2861m, 1612m, 1457m, 1352s, 1262br, s, 1096br, s, 882m, 800 cm⁻¹ br, s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 8.44 (1H, d, J_{HH} = 5.5 Hz, H_{Ar}), 7.70 (8H, t, J_{BH} = 2.7 Hz, BArF-H), 7.62 (1H, d, J_{HH} = 7.8 Hz, H_{Ar}), 7.52 (4H, s, BArF-H), 7.28 (1H, dd, J_{HH} = 7.8 Hz, J_{HH} = 5.7 Hz, H_{Ar}), 5.33 (1H, dt, J_{HH} = 3.7 Hz, J_{PH} = 1.8 Hz, CHOP), 5.05 (1H, t, J_{HH} = 7.0 Hz, CH (COD)), 4.32 (1H, dq, J_{HH} = 7.7 Hz, J_{PH} = 2.9 Hz, CH (COD)), 4.26 (1H, t, J_{HH} = 6.2 Hz, CH (COD)), 3.55 (1H, q, J_{HH} = 6.8 Hz, CH (COD)), 2.83 (1H, mc, CH₂), 2.71 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.65 (1H, mc, CH₂), 2.51 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.41 (1H, mc, CH₂CHOP), 2.35 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.28 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.20 (1H, mc, CH₂ (Cy_{eq})), 2.18 (1H, mc, CH (Cy_{ax})), 2.12 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.07 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.01 (1H, mc, CH₂CHOP), 1.93 (1H, mc, CH₂ (Cy_{eq})), 1.90 (1H, mc, CH₂ (Cy_{eq})), 1.85 (2H, mc, CH₂), 1.79 (1H, mc, CH₂ (Cy_{eq})), 1.77 (1H, mc, CH₂ (Cy_{eq})), 1.72 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.72, (1H, mc, CH₂ (Cy_{eq})), 1.68 (1H, mc, CH (Cy_{ax})), 1.63 (1H, mc, CH₂ (Cy_{eq})), 1.60 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.56 (1H, mc, CH₂ (Cy_{eq})), 1.48 (1H, mc, CH₂ (Cy_{ax})), 1.44 (1H, mc, CH₂ (Cy_{eq})), 1.43 (1H, mc, CH₂ (Cy_{ax})), 1.35 (1H, mc, CH₂ (Cy_{ax})), 1.28 (1H, mc, CH₂ (Cy_{ax})), 1.27 (1H, mc, CH₂ (Cy_{ax})), 1.16 (1H, mc, CH₂ (Cy_{ax})), 1.16 (1H, mc, CH₂ (Cy_{ax})), 1.08 (1H, mc, CH₂ (Cy_{ax})), 0.99 (1H, tq, J_{HH} = 3.4 Hz, J_{HH} = 12.6 Hz, CH₂ (Cy_{ax})), 0.62 (1H, mc, CH₂

(C_{yeq}), 0.52 ppm (1H, dq, $J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, $J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, CH₂ (C_{Yax})); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 161.7 (q, $J_{\text{BC}} = 50$ Hz, C_{Ar}(BAr_F)), 154.7 (s, C_{Ar}), 149.1 (s, HC_{Ar}), 141.3 (s, HC_{Ar}), 137.3 (s, C_{Ar}), 134.8 (s, HC_{Ar}(BAr_F)), 128.9 (qq, $J_{\text{FC}} = 32$ Hz, $J_{\text{BC}} = 3$ Hz, C_{Ar}(BAr_F)), 126.1 (s, HC_{Ar}), 124.5 (q, $J_{\text{FC}} = 273$ Hz, CF₃), 117.5 (septett, $J_{\text{FC}} = 4$ Hz, HC_{Ar}(BAr_F)), 97.5 (d, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz, CH (COD)), 97.0 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, CH (COD)), 87.8 (s, CHOP), 64.7 (s, CH (COD)), 64.0 (s, CH (COD)), 39.4 (d, $J_{\text{PC}} = 34$ Hz, CP (Cy)), 37.6 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH₂ (COD)), 35.3 (d, $J_{\text{PC}} = 31$ Hz, CP (Cy)), 33.0 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH₂ (COD)), 29.6 (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz, CH₂CHOP), 28.6 (d, $J_{\text{PC}} = 1$ Hz, CH₂ (COD)), 28.6 (s, CH₂), 27.9 (d, $J_{\text{PC}} = 1$ Hz, CH₂ (Cy)), 27.5 (d, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz, CH₂ (Cy)), 26.7 (s, CH₂ (Cy)), 26.5 (d, $J_{\text{PC}} = 8$ Hz, CH₂ (Cy)), 26.4 (d, $J_{\text{PC}} = 11$ Hz, CH₂ (Cy)), 26.1 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz, CH₂ (Cy)), 26.0 (d, $J_{\text{PC}} = 1$ Hz, CH₂ (Cy)), 26.0 (d, $J_{\text{PC}} = 1$ Hz, CH₂ (Cy)), 25.7 (d, $J_{\text{PC}} = 1$ Hz, CH₂ (Cy)), 25.4 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, CH₂ (Cy)), 25.0 (d, $J_{\text{PC}} = 1$ Hz, CH₂ (COD)), 17.1 ppm (s, CH₂); ³¹P-NMR (161 MHz, CDCl₃): δ 122.3 ppm (s); ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ -63.6 ppm (s).

10.1.12 (S)-(-)-[1,5-Cyclooctadien-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinolinyl)-di-(tert.-butyl)-phosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (13f)

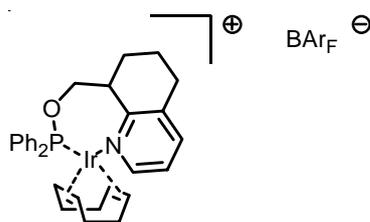


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.223 g, 0.332 mmol) wurde mit (*S*)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinolinyl)-di-(*tert.*-butyl)-phosphinit (**12i**) (0.195 g, 0.665 mmol) und NaBAr_F (0.776 g, 0.864 mmol) zur Titelverbindung **13f** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13f** (0.527 g, 59%, C₅₇H₅₂F₂₄BNOPIr, 1456.99 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.90 (Dichlormethan); **Smp:** 244.9 °C; $[\alpha]_D^{20}$: -34 (c = 0.79, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 46.76 (46.99), H 3.36 (3.60), N 0.76 (0.96), O 1.32% (1.10); **MS** (+ FAB, NBA): 594 (100.0, M⁺), 484 (5.4), 426 (14.7), 368 (10.1), 295 (5.3%); **IR** (KBr): 2958m, 1611w, 1458w, 1355s, 1280s, 1123br, s, 888 cm⁻¹ br, s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃):

δ 8.48 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, H_{Ar}), 7.71 (8H, s, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.60 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H_{Ar}), 7.52 (4H, s, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.26 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, H_{Ar}), 5.42 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz, CHOP), 4.87 (2H, mc, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.24 (1H, q, $J_{\text{HH}} = 7.5$, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.10 (1H, qd, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 2.82 (1H, mc, CH_2), 2.68 (2H, mc, CH_2), 2.55 (1H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.38 (2H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.10 (4H, mc, CH_2 , $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.87 (2H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.54 (1H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.49 (1H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.33 (9H, d, $J_{\text{PH}} = 13.5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.91 ppm (9H, d, $J_{\text{PH}} = 14.5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 161.8 (q, $J_{\text{BC}} = 50$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}(\text{BAr}_F)$), 154.7 (s, C_{Ar}), 149.7 (s, HC_{Ar}), 141.2 (s, HC_{Ar}), 137.0 (s, C_{Ar}), 134.8 (s, $\text{HC}_{\text{Ar}}(\text{BAr}_F)$), 129.1 (qq, $J_{\text{FC}} = 32$ Hz, $J_{\text{BC}} = 4$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}(\text{BAr}_F)$), 126.2 (s, HC_{Ar}), 124.5 (q, $J_{\text{FC}} = 271$ Hz, CF_3), 117.6 (septett, $J_{\text{FC}} = 4$ Hz, $\text{HC}_{\text{Ar}}(\text{BAr}_F)$), 93.4 (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 92.8 (d, $J_{\text{PC}} = 14$ Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 79.1 (s, CHOP), 65.1 (s, $\text{CH}(\text{COD})$), 63.1 (s, $\text{CH}(\text{COD})$), 42.3 (d, $J_{\text{PC}} = 23$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.9 (d, $J_{\text{PC}} = 21$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.0 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH_2), 33.4 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, CH_2), 29.7 (d, $J_{\text{PC}} = 8$ Hz, CH_2), 28.7 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.5 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 24.5 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, CH_2), 27.9 (s, CH_2), 17.3 ppm (s, CH_2); $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CDCl_3): δ 135.2 ppm (s); $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ -63.5 ppm (s).

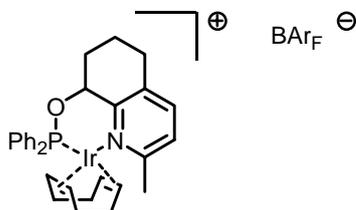
10.1.13 (R)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-8-hydroxymethyl-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinolinyl)-diphenylphosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (13v)



Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.115 g, 0.171 mmol) wurde mit (*R*)-8-Hydroxymethyl-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinolinyl)diphenylphosphinit (**12aa**) (0.119 g, 0.343 mmol) und NaBAr_F (0.386 g, 0.445 mmol) zur Titelverbindung **13v** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13v** (0.423 g, 82%, $\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{F}_{24}\text{BNOPIr}$, 1511.00 g mol $^{-1}$).

DC: $R_f = 0.83$ (Dichlormethan); **Smp:** 159.6 °C; $[\alpha]_D^{20}$: +20.2 ($c = 1.01$, CHCl_3); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 49.27 (49.28), H 3.13 (3.07), N 0.98 (0.93), O 1.45% (1.06); **MS** (+ FAB, NBA): 648 (100.0, M^+), 538 (23.4), 444 (16.7), 384 (13.5%); **IR** (KBr): 3064w, 2953w, 2890w, 2838w, 16.11m, 1461w, 1438w, 1356s, 1279s, 1129br, s, 886 cm^{-1} m; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ 8.08 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, H_{Ar}), 7.76 (2H, mc, H_{Ar}), 7.73 (8H, mc, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.53 (4H, s, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.49 (2H, mc, H_{Ar}), 7.46 (2H, mc, H_{Ar}), 7.43 (2H, mc, H_{Ar}), 7.39 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 7.24 (2H, mc, H_{Ar}), 7.05 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, H_{Ar}), 5.03 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $J_{\text{PH}} = 7.0$ Hz, CHCH_2OP), 4.87 (1H, mc, CH (COD)), 4.67 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, $J_{\text{PH}} = 12.0$ Hz, CH_2OP), 4.41 (1H, dq, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{PH}} = 5.8$ Hz, CH (COD)), 4.11 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 23.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz, $J_{\text{PH}} = 12.0$ Hz, CH_2OP), 3.70 (1H, mc, CH (COD)), 3.26 (1H, mc, CH (COD)), 2.84 (1H, mc, CH_2), 2.75 (1H, mc, CH_2), 2.55 (1H, mc, CH_2 (COD)), 2.48 (1H, mc, CH_2 (COD)), 2.43 (2H, mc, CH_2), 2.21 (1H, mc, CH_2 (COD)), 2.14 (1H, mc, CH_2 (COD)), 2.04 (1H, mc, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OP}$), 1.94 (1H, mc, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OP}$), 1.89 (1H, mc, CH_2 (COD)), 1.87 (1H, mc, CH_2 (COD)), 1.80 (1H, mc, CH_2 (COD)), 1.66 ppm (1H, mc, CH_2 (COD)); **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ 161.9 (q, $J_{\text{BC}} = 50$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 157.3 (s, C_{Ar}), 147.7 (s, HC_{Ar}), 139.7 (s, HC_{Ar}), 136.7 (s, C_{Ar}), 134.9 (s, HC_{Ar} (BAr_F)), 132.2 (d, $J_{\text{PC}} = 67$ Hz, C_{Ar}), 132.3 (d, $J_{\text{PC}} = 15$ Hz, HC_{Ar}), 132.2 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, HC_{Ar}), 131.4 (d, $J_{\text{PC}} = 256$ Hz, C_{Ar}), 130.4 (d, $J_{\text{PC}} = 11$ Hz, HC_{Ar}), 129.1 (d, $J_{\text{PC}} = 12$ Hz, HC_{Ar}), 129.1 (d, $J_{\text{PC}} = 11$ Hz, HC_{Ar}), 129.1 (qq, $J_{\text{FC}} = 30$ Hz, $J_{\text{BC}} = 3$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 125.2 (s, HC_{Ar}), 124.7 (q, $J_{\text{FC}} = 273$ Hz, CF_3), 117.6 (septett, $J_{\text{FC}} = 4$ Hz, HC_{Ar} (BAr_F)), 100.5 (d, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz, CH (COD)), 96.7 (d, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz, CH (COD)), 71.0 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz, CH_2OP), 64.3 (s, CH (COD)), 63.5 (s, CH (COD)), 42.8 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CHCH_2OP), 35.7 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH_2 (COD)), 32.0 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, CH_2), 29.9 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, CH_2 (COD)), 27.4 (s, CH_2), 27.1 (s, CH_2 (COD)), 24.4 (s, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OP}$), 17.3 ppm (s, CH_2 (COD)); **$^{31}\text{P-NMR}$** (161 MHz, CDCl_3): δ 94.9 ppm (s); **$^{19}\text{F-NMR}$** (376 MHz, CDCl_3): δ -63.5 ppm (s).

10.1.14 (R)-(-)-[1,5-Cyclooctadien-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinaldinyl)diphenylphosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (13q)

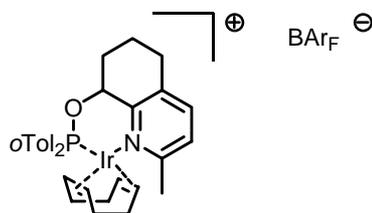


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.114 g, 0.170 mmol) wurde mit (*R*)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinaldinyl)diphenylphosphinit (**12s**) (0.118 g, 0.340 mmol) und NaBAr_F (0.392 g, 0.442 mmol) zur Titelverbindung **13q** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13q** (0.301 g, 59%, C₆₂H₄₆F₂₄BNOPIr, 1511.00 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.82 (Dichlormethan); **Smp:** 180.5 °C; [α]_D²⁰: -7.9 (c = 0.93, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 49.28 (49.28), H 3.14 (3.07), N 0.83 (0.93), O 1.16% (1.06); **MS** (+ FAB, NBA): 648 (100.0, M⁺), 499 (20.1), 382 (10.4), 146 (53.3%); **IR** (KBr): 3065w, 2960w, 2891w, 1610m, 1483m, 1439m, 1355s, 1278s, 1128br, s, 887 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.71 (8H, J_{BH} = 3.0 Hz, BAr_F-H), 7.51 (4H, s, BAr_F-H), 7.46 (2H, mc, H_{Ar}), 7.45 (1H, mc, H_{Ar}), 7.42 (2H, mc, H_{Ar}), 7.38 (1H, mc, H_{Ar}), 7.32 (3H, d, J_{HH} = 7.8 Hz, H_{Ar}), 7.26 (2H, mc, H_{Ar}), 6.93 (1H, d, J_{HH} = 8.1 Hz, H_{Ar}), 6.54 (1H, t, J_{HH} = 4.0 Hz, CHOP), 5.06 (1H, t, J_{HH} = 7.0 Hz, CH (COD)), 4.38 (1H, t, J_{HH} = 6.6 Hz, CH (COD)), 4.24 (1H, dq, J_{HH} = 7.6 Hz, J_{PH} = 5.6 Hz, CH (COD)), 2.94 (1H, q, J_{HH} = 7.3 Hz, CH (COD)), 2.89 (3H, s, CH₃), 2.75 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.63 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.62 (1H, mc, CH₂), 2.58 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.41 (1H, dd, J_{HH} = 7.8 Hz, J_{PH} = 15.7 Hz, CH₂ (COD)), 2.32 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.25 (1H, mc, CH₂), 2.16 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.15 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.97 (1H, mc, CH₂), 1.94 (1H, mc, CH₂), 1.80 (1H, mc, CH₂), 1.78 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.54 ppm (1H, mc, CH₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 161.9 (q, J_{BC} = 50 Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 158.5 (s, C_{Ar}), 153.5 (s, C_{Ar}), 140.8 (s, HC_{Ar}), 135.0 (s, C_{Ar}), 134.9 (d, J_{PC} = 58 Hz, C_{Ar}), 134.8 (s, HC_{Ar} (BAr_F)), 132.5 (d, J_{PC} = 2 Hz, HC_{Ar}), 132.0 (d, J_{PC} = 2 Hz, HC_{Ar}), 132.2 (d, J_{PC} = 16 Hz, HC_{Ar}), 129.9 (d, J_{PC} = 66 Hz, C_{Ar}), 129.2 (d, J_{PC} = 11 Hz, HC_{Ar}), 129.1 (d, J_{PC} = 10 Hz, HC_{Ar}), 128.9 (d, J_{PC} = 12 Hz, HC_{Ar}), 128.9 (qq, J_{FC} = 30 Hz, J_{BC} = 3 Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 127.3

(s, $H_{C_{Ar}}$), 124.5 (q, $J_{FC} = 273$ Hz, CF_3), 117.5 (septett, $J_{FC} = 4$ Hz, $H_{C_{Ar}}$ (BAr_F)), 101.2 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, CH (COD)), 90.8 (d, $J_{PC} = 14$ Hz, CH (COD)), 77.70 (s, CH_2OP), 67.6 (s, CH (COD)), 65.1 (s, CH (COD)), 37.0 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, CH_2 (COD)), 33.6 (s, CH_2 (COD)), 30.4 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, CH_2), 28.5 (s, CH_2), 28.2 (s, CH_2 (COD)), 27.3 (s, $ArCH_3$), 25.3 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, CH_2 (COD)), 17.7 ppm (s, CH_2); ^{31}P -NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ 97.4 ppm (s); ^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$): δ -63.6 ppm (s).

10.1.15 (R)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinaldinyl)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (13r)

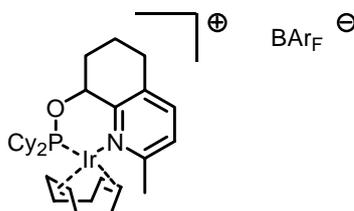


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.135 g, 0.201 mmol) wurde mit (*R*)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinaldinyl)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit (**12t**) (0.151 g, 0.402 mmol) und $NaBAr_F$ (0.463 g, 0.523 mmol) zur Titelverbindung **13r** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13r** (0.453 g, 73%, $C_{64}H_{50}F_{24}BNOPIr$, 1539.05 g mol^{-1}).

DC: $R_f = 0.82$ (Dichlormethan); **Smp:** 193.5 °C; $[\alpha]_D^{20}$: $+5.8$ ($c = 1.24$, $CHCl_3$); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 49.79 (49.95), H 3.27 (3.27), N 1.01 (0.91), O 1.32% (1.04); **MS** (+ FAB, NBA): 676 (100.0, M^+), 566 (19.4), 473 (6.4), 419 (11.4), 329 (6.2%); **IR** (KBr): 3054w, 2958w, 1612m, 1457m, 1358s, 1279s, 1126br, s, 889 cm^{-1} m; **1H -NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.80 (1H, s, br, H_{Ar}), 7.72 (8H, s, BAr_F-H), 7.51 (4H, s, BAr_F-H), 7.39 (1H, mc, H_{Ar}), 7.33 (1H, mc, H_{Ar}), 7.31 (1H, mc, H_{Ar}), 7.30 (1H, mc, H_{Ar}), 7.14 (3H, mc, H_{Ar}), 6.99 (1H, s, br, H_{Ar}), 6.65 (1H, s, br, H_{Ar}), 6.39 (1H, s, br, $CHOP$), 5.12 (1H, s, br, CH (COD)), 4.36 (1H, s, br, CH (COD)), 4.04 (1H, s, br, CH (COD)), 3.10 (3H, s, br, $ArCH_3$), 2.68 (2H, mc, CH_2), 2.65 (1H, mc, CH (COD)), 2.62 (3H, mc, $ArCH_3$), 2.60 (1H, mc, CH_2), 2.50 (1H, mc, CH_2), 2.37 (1H, mc, CH_2), 2.32 (1H, mc, CH_2), 2.30 (1H, mc, CH_2), 2.21 (1H, mc, CH_2), 2.15 (1H, mc, CH_2), 2.04 (1H, mc, CH_2), 2.03 (3H, mc, $ArCH_3$), 1.87 (1H, mc, CH_2), 1.73 (2H, mc,

CH_2), 1.57 ppm (1H, s, br, CH_2); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 161.7 (q, $J_{BC} = 50$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 157.3 (s, C_{Ar}), 153.3 (s, HC_{Ar}), 140.7 (s, HC_{Ar}), 137.0 (s, HC_{Ar}), 134.8 (s, HC_{Ar} (BAr_F)), 133.0 (s, br, HC_{Ar}), 132.7 (s, br, HC_{Ar}), 132.4 (s, HC_{Ar}), 132.0 (d, $J_{PC} = 9$ Hz, HC_{Ar}), 130.2 (s, br, C_{Ar}), 128.9 (qq, $J_{FC} = 32$ Hz, $J_{BC} = 3$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 127.4 (s, HC_{Ar}), 126.6 (d, $J_{PC} = 12$ Hz, HC_{Ar}), 125.1 (s, br, HC_{Ar}), 124.5 (q, $J_{FC} = 273$ Hz, CF_3), 117.5 (septett, $J_{FC} = 4$ Hz, HC_{Ar} (BAr_F)), 99.6 (s, br, CH (COD)), 88.1 (s, br, CH (COD)), 76.0 (s, CHOP), 68.1 (s, br, CH (COD)), 67.6 (s, br, CH (COD)), 37.3 (s, br, CH_2), 34.2 (s, CH_2), 30.4 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, CH_2), 28.1 (s, CH_2 , $ArCH_3$), 27.6 (s, br, CH_2), 25.0 (s, CH_2), 21.7 (d, $J_{PC} = 4$ Hz, $ArCH_3$), 17.7 ppm (s, CH_2); ^{31}P -NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ 108.4 ppm (s); ^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$): δ -63.6 ppm (s).

10.1.16 (S)-(-)-[1,5-Cyclooctadien-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinaldinyl)-dicyclohexyl-phosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (13g)

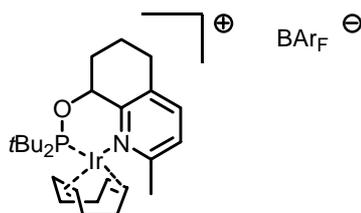


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.191 g, 0.284 mmol) wurde mit (S)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinaldinyl)dicyclohexylphosphinit (**12j**) (0.204 g, 0.567 mmol) und $NaBAr_F$ (0.654 g, 0.738 mmol) zur Titelverbindung **13g** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13g** (0.623 g, 72%, $C_{62}H_{58}F_{24}BNOPIr$, 1523.09 g mol $^{-1}$).

DC: $R_f = 0.90$ (Dichlormethan); **Smp:** 210.6 °C; $[\alpha]_D^{20}$: -58.6 (c = 0.60, $CHCl_3$); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 48.89 (48.89), H 3.88 (3.84), N 0.81 (0.92), O 1.21% (1.05); **MS** (+ FAB, NBA): 660 (100.0, M^+), 548 (13.1), 319 (19.1), 144 (56.0%); **IR** (KBr): 3025w, 2940m, 2859w, 1610m, 1480w, 1453m, 1355s, 1286s, 1130br, s, 886 cm^{-1} m; **1H -NMR** (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.72 (8H, t, $J_{BH} = 2.3$ Hz, BAr_F-H), 7.58 (4H, s, BAr_F-H), 7.55 (1H, d, $J_{HH} = 8.5$ Hz, H_{Ar}), 7.24 (1H, d, $J_{HH} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 5.73 (1H, dt, $J_{HH} = 4.4$ Hz, $J_{PH} = 4.9$ Hz, CHOP), 5.03 (1H, t, $J_{HH} = 7.1$ Hz, CH (COD)), 4.91 (1H, t, $J_{HH} = 6.6$ Hz, CH (COD)), 3.45 (2H, mc,

CH (COD)), 3.16 (3H, s, CH₃), 2.78 (1H, dt, $J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz, $J_{\text{PH}} = 4.5$ Hz, CH₂), 2.66 (1H, mc, CH₂), 2.54 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.40 (1H, mc, CH₂ (Cy)), 2.32 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.30 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.27 (1H, mc, CH₂), 2.17 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.16 (1H, mc, CH (Cy)), 2.15 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.02 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.99 (1H, mc, CH₂ (Cy)), 1.97 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.92 (1H, mc, CH₂ (Cy)), 1.90 (1H, mc, CH (Cy)), 1.81 (1H, mc, CH₂ (Cy)), 1.79 (2H, mc, CH₂), 1.77 (1H, mc, CH₂ (Cy)), 1.75 (1H, mc, CH₂ (Cy)), 1.65 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.64 (1H, mc, CH₂ (Cy)), 1.55 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.51 (1H, mc, CH₂ (Cy)), 1.48 (2H, mc, CH₂ (Cy)), 1.45 (1H, mc, CH₂ (Cy)), 1.37 (1H, mc, CH₂ (Cy)), 1.31 (2H, mc, CH₂ (Cy)), 1.20 (1H, mc, CH₂ (Cy)), 1.10 (1H, mc, CH₂ (Cy)), 1.05 (2H, mc, CH₂ (Cy)), 0.82 (1H, mc, CH₂ (Cy)), 0.35 ppm (1H, mc, CH₂ (Cy)); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ 166.1 (q, $J_{\text{BC}} = 50$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 161.9 (s, C_{Ar}), 158.8 (s, C_{Ar}), 145.1 (s, HC_{Ar}), 139.1 (s, HC_{Ar} (BAr_F)), 138.9 (s, C_{Ar}), 133.4 (qq, $J_{\text{FC}} = 31$ Hz, $J_{\text{BC}} = 3$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 131.5 (s, HC_{Ar}), 128.9 (q, $J_{\text{FC}} = 273$ Hz, CF₃), 121.8 (septett, $J_{\text{FC}} = 4$ Hz, HC_{Ar} (BAr_F)), 101.3 (d, $J_{\text{PC}} = 8$ Hz, CH (COD)), 90.7 (d, $J_{\text{PC}} = 15$ Hz, CH (COD)), 81.3 (d, $J_{\text{PC}} = 8$ Hz, CHOP), 74.9 (s, CH (COD)), 66.7 (s, CH (COD)), 42.7 (d, $J_{\text{PC}} = 31$ Hz, CP (Cy)), 42.6 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH₂ (COD)), 40.9 (d, $J_{\text{PC}} = 31$ Hz, CP (Cy)), 39.1 (s, CH₂), 34.6 (d, $J_{\text{PC}} = 8$ Hz, CH₂ (COD)), 32.6 (s, CH₂), 32.4 (s, CH₂ (COD)), 31.5 (s, CH₃), 31.4 (s, CH₂ (Cy)), 31.3 (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz, CH₂ (Cy)), 31.0 (s, CH₂ (Cy)), 30.9 (d, $J_{\text{PC}} = 5$ Hz, CH₂ (Cy)), 30.8 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, CH₂ (Cy)), 30.4 (1C,s, CH₂), 30.2 (s, CH₂ (Cy)), 30.1 (d, $J_{\text{PC}} = 25$ Hz, CH₂ (Cy)), 29.8 (d, $J_{\text{PC}} = 5$ Hz, CH₂ (COD)), 28.4 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH₂ (Cy)); ³¹P-NMR (161 MHz, CDCl₃): δ 119.7 ppm (s); ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ -63.6 ppm, (s).

10.1.17 (S)-(-)-[1,5-Cyclooctadien-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinaldinyl)-di-(tert.-butyl)-phosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (13h)

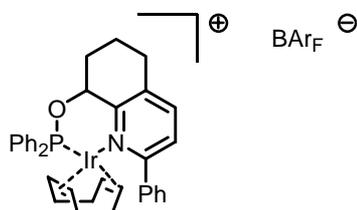


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.142 g, 0.211 mmol) wurde mit (S)-8-(5,6,7,8-Tetrahydrochinaldinyl)-di-(tert.-butyl)-phosphinit (12k) (0.130 g, 0.422 mmol) und NaBAr_F

(0.487 g, 0.550 mmol) zur Titelverbindung **13h** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13h** (0.338 g, 54%, $C_{58}H_{54}F_{24}BNOPIr$, $1471.02 \text{ g mol}^{-1}$).

DC: $R_f = 0.90$ (Dichlormethan); **Smp:** $252.4 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D^{20}$: -61.8 ($c = 1.10$, CHCl_3); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 47.20 (47.36), H 3.63 (3.70), N 0.73 (0.95), O 1.35% (1.09); **MS** (+FAB, NBA): 608 (100.0, M^+), 500 (8.3), 440 (10.8), 382 (9.5), 144 (43.7%); **IR** (KBr): 2940m, 2857w, 1610w, 1477w, 1453m, 1354s, 1276s, 1129br, s, 888 cm^{-1} m; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ 7.70 (8H, $J_{\text{BH}} = 2.3 \text{ Hz}$, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.52 (4H, s, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.43 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.12 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 5.73 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 4.4 \text{ Hz}$, CHOP), 5.26 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, CH (COD)), 4.75 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 7.1$, CH (COD)), 4.06 (1H, q, $J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, CH (COD)), 3.17 (1H, q, $J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$, CH (COD)), 3.17 (3H, s, ArCH_3), 2.72 (1H, mc, CH_2), 2.61 (1H, mc, CH_2), 2.51 (1H, mc, CH_2), 2.30 (1H, mc, CH_2), 2.22 (1H, mc, CH_2), 2.20 (1H, mc, CH_2), 2.15 (1H, mc, CH_2), 2.10 (2H, mc, CH_2), 1.96 (1H, mc, CH_2), 1.85 (1H, mc, CH_2), 1.80 (2H, mc, CH_2), 1.52 (1H, mc, CH_2), 1.41 (9H, d, $J_{\text{PH}} = 13.5 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.87 ppm (9H, d, $J_{\text{PH}} = 14.5 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ 161.7 (q, $J_{\text{BC}} = 50 \text{ Hz}$, C_{Ar} (BAr_F)), 157.9 (s, C_{Ar}), 154.3 (s, C_{Ar}), 140.7 (s, HC_{Ar}), 134.8 (s, HC_{Ar} (BAr_F)), 134.2 (s, C_{Ar}), 128.9 (qq, $J_{\text{FC}} = 32 \text{ Hz}$, $J_{\text{BC}} = 3 \text{ Hz}$, C_{Ar} (BAr_F)), 127.5 (s, HC_{Ar}), 124.5 (q, $J_{\text{FC}} = 273 \text{ Hz}$, CF_3), 117.6 (septett, $J_{\text{FC}} = 4 \text{ Hz}$, HC_{Ar} (BAr_F)), 93.5 (d, $J_{\text{PC}} = 6 \text{ Hz}$, CH (COD)), 82.3 (d, $J_{\text{PC}} = 17 \text{ Hz}$, CH (COD)), 77.5 (s, CHOP), 72.4 (s, CH (COD)), 60.5 (s, CH (COD)), 40.7 (d, $J_{\text{PC}} = 20 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.4 (d, $J_{\text{PC}} = 21 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.4 (s, CH_2), 34.9 (s, CH_2), 30.3 (d, $J_{\text{PC}} = 8 \text{ Hz}$, CH_2), 28.3 (d, $J_{\text{PC}} = 6 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.1 (s, CH_2), 27.9 (s, CH_2), 27.8 (s, ArCH_3), 23.9 (d, $J_{\text{PC}} = 3 \text{ Hz}$, CH_2), 17.8 ppm (s, CH_2); **$^{31}\text{P-NMR}$** (161 MHz, CDCl_3): δ 135.9 ppm (s); **$^{19}\text{F-NMR}$** (376 MHz, CDCl_3): δ -63.5 ppm (s).

10.1.18 (S)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-2-phenyl-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinolinyldiphenylphosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)-borat (13s)

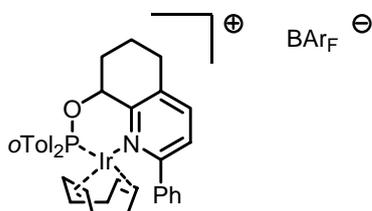


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (84.0 mg, 0.125 mmol) wurde mit (*S*)-2-Phenyl-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinolinyldiphenylphosphinit (**12u**) (0.103 g, 0.250 mmol) und NaBARF (0.286 g, 0.325 mmol) zur Titelverbindung **13s** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13s** (0.332 g, 84%, C₆₇H₄₈F₂₄BNOPIr, 1573.07 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.76 (Dichlormethan); **Smp:** 172.9 °C; [α]_D²⁰: +29.0 (c = 0.88, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 51.38 (51.16), H 3.21 (3.08), N 0.83 (0.89), O 1.23% (1.02); **MS** (+FAB, NBA): 710 (100.0, M⁺), 600 (34.3), 522 (8.6), 499 (7.7), 208 (20.6), 136 (11.5%); **IR** (KBr): 3066w, 2958w, 2890w, 1610m, 1488m, 1438m, 1355s, 1278s, 1124br, s, 886 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 8.78 (1H, d, J_{HH} = 5.5 Hz, H_{Ar}), 7.71 (8H, t, J_{BH} = 2.5 Hz, BARF-H), 7.68 (2H, mc, H_{Ar}), 7.59 (2H, mc, H_{Ar}), 7.51 (4H, s, BARF-H), 7.49 (10H, mc, H_{Ar}), 7.43 (2H, t, J_{HH} = 6.5 Hz, H_{Ar}), 6.41 (1H, t, J_{HH} = 4.8 Hz, CHOP), 4.54 (1H, t, J_{HH} = 7.0 Hz, CH (COD)), 4.47 (1H, t, J_{HH} = 7.0 Hz, CH (COD)), 3.17 (1H, q, J_{HH} = 8.0 Hz, CH (COD)), 3.03 (1H, dt, J_{HH} = 17.4 Hz, J_{HH} = 5.2 Hz, CH₂), 2.91 (1H, mc, CH₂), 2.79 (1H, q, J_{HH} = 8.1 Hz, CH (COD)), 2.74 (1H, mc, CH₂), 2.52 (2H, mc, CH₂), 2.23 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.09 (1H, mc, CH₂), 2.05 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.99 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.90 (2H, mc, CH₂ (COD)), 1.26 (2H, mc, CH₂ (COD)), 1.12 ppm (1H, mc, CH₂ (COD)); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 161.7 (q, J_{BC} = 50 Hz, C_{Ar} (BARF)), 160.1 (s, C_{Ar}), 154.4 (d, J_{PC} = 3 Hz, C_{Ar}), 141.0 (s, HC_{Ar}), 138.9 (s, C_{Ar}), 136.0 (s, C_{Ar}), 135.4 (d, J_{PC} = 55 Hz, C_{Ar}), 134.7 (s, HC_{Ar} (BARF)), 131.9 (s, HC_{Ar}), 131.8 (d, J_{PC} = 59 Hz, C_{Ar}), 131.7 (d, J_{PC} = 3 Hz, HC_{Ar}), 131.6 (d, J_{PC} = 2 Hz, HC_{Ar}), 130.0 (s, HC_{Ar}), 129.6 (d, J_{PC} = 14 Hz, HC_{Ar}), 129.2 (d, J_{PC} = 17 Hz, HC_{Ar}), 129.1 (s, HC_{Ar}), 129.0 (d, J_{PC} = 7 Hz, HC_{Ar}), 128.8 (qq, J_{FC} = 31 Hz, J_{BC} = 3 Hz, C_{Ar} (BARF)), 126.8 (s, HC_{Ar}), 124.8 (s, HC_{Ar}), 124.5 (q, J_{FC} = 271 Hz, CF₃), 117.5 (septett, J_{FC} = 4 Hz, HC_{Ar}

(BAR_F), 95.8 (d, $J_{PC} = 8$ Hz, CH (COD)), 85.7 (d, $J_{PC} = 16$ Hz, CH (COD)), 77.9 (d, $J_{PC} = 1$ Hz, CHOP), 70.8 (s, CH (COD)), 63.4 (s, CH (COD)), 36.1 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, CH₂ (COD)), 34.7 (s, CH₂ (COD)), 30.6 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, CH₂), 28.7 (s, CH₂), 28.3 (d, $J_{PC} = 1$ Hz, CH₂ (COD)), 23.7 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, CH₂ (COD)), 18.6 ppm (s, CH₂ (COD)); ³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ 92.0 ppm (s); ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ -63.6 ppm (s).

10.1.19 (S)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-2-phenyl-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinoliny)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluoromethyl)-phenyl)-borat (13t)

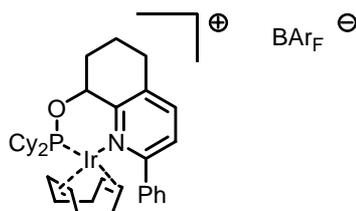


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.114 g, 0.170 mmol) wurde mit (*S*)-2-Phenyl-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinoliny)-di-(2'-methylphenyl)-phosphinit (**12v**) (0.149 g, 0.340 mmol) und NaBAR_F (0.392 g, 0.442 mmol) zur Titelverbindung **13t** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13t** (0.476 g, 87%, C₆₉H₅₂F₂₄BNOP₂Ir, 1601.12 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.94 (Dichlormethan); **Smp:** 162.7 °C; $[\alpha]_D^{20}$: +41.0 (c = 1.0, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 51.67 (51.76), H 3.28 (3.27), N 0.98 (0.87), O 1.23% (1.00); **MS** (+ FAB, NBA): 738 (100.0, M⁺), 628 (33.3), 535 (8.8), 419 (10.9%); **IR** (KBr): 2962w, 2886w, 1610m, 1468m, 1356s, 1278s, 1128br, s, 888 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.71 (8H, s, BAR_F-H), 7.61 (7H, mc, H_{Ar}), 7.50 (4H, s, BAR_F-H), 7.30 (7H, mc, H_{Ar}), 6.85 (1H, mc, H_{Ar}), 6.24 (1H, mc, CHOP), 4.59 (1H, mc, CH (COD)), 4.44 (1H, mc, CH (COD)), 3.14 (1H, s, CH (COD)), 2.93 (1H, mc, CH₂), 3.83 (3H, s, ArCH₃), 2.77 (2H, mc, CH₂), 2.60 (1H, mc, CH (COD)), 2.45 (3H, s, ArCH₃), 2.30 (2H, mc, CH₂), 1.99 (3H, mc, CH₂), 1.83 (3H, mc, CH₂), 1.31 (1H, mc, CH₂), 1.18 (1H, mc, CH₂), 1.07 ppm (1H, mc, CH₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 160.8 (q, $J_{BC} = 50$ Hz, C_{Ar} (BAR_F)), 159.3 (s, C_{Ar}), 153.1 (s, C_{Ar}), 139.9 (s, HC_{Ar}), 137.9 (s, C_{Ar}), 134.9 (s, C_{Ar}), 133.8 (s, HC_{Ar} (BAR_F)), 132.8 (d, $J_{PC} = 52$ Hz, C_{Ar}), 131.6 (d, $J_{PC} = 7$ Hz, C_{Ar}), 131.4 (s, HC_{Ar}), 131.3 (d, $J_{PC} = 8$ Hz, HC_{Ar}), 130.6 (s, HC_{Ar}),

130.3 (d, $J_{PC} = 14$ Hz, C_{Ar}), 128.8 (s, HC_{Ar}), 127.9 (qq, $J_{FC} = 30$ Hz, $J_{BC} = 3$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 126.6 (s, HC_{Ar}), 125.6 (d, $J_{PC} = 11$ Hz, HC_{Ar}), 125.2 (d, $J_{PC} = 14$ Hz, C_{Ar}), 124.9 (s, HC_{Ar}), 123.6 (q, $J_{FC} = 271$ Hz, CF_3), 116.5 (septett, $J_{FC} = 4$ Hz, HC_{Ar} (BAr_F)), 93.3 (s, CH (COD)), 81.8 (s, CH (COD)), 73.2 (s, CH (COD)), 68.8 (d, $J_{PC} = 1$ Hz, CHOP), 68.4 (s, CH (COD)), 35.0 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, CH_2), 33.7 (s, CH_2), 29.6 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, CH_2), 27.7 (s, CH_2), 27.5 (s, CH_2), 22.8 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, CH_2), 22.9 (d, $J_{PC} = 4$ Hz, CH_2), 21.0 (d, $J_{PC} = 5$ Hz, CH_2), 17.4 ppm (s, CH_2); ^{31}P -NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ 97.3 ppm (s); ^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$): δ -63.6 ppm (s).

10.1.20 (R)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-2-phenyl-8-(hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolinyldicyclohexylphosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (13i)

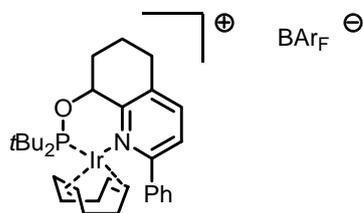


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (83.0 mg, 0.123 mmol) wurde mit (*R*)-2-Phenyl-8-(hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolinyldicyclohexylphosphinit (**12i**) (0.104 g, 0.246 mmol) und $NaBAr_F$ (0.283 g, 0.319 mmol) zur Titelverbindung **13i** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13i** (0.212 g, 54%, $C_{67}H_{60}F_{24}BNOPIr$, 1585.16 g mol $^{-1}$).

DC: $R_f = 0.90$ (Dichlormethan); **Smp:** 192.0 °C; $[\alpha]_D^{20}$: +29.6 (c = 0.87, $CHCl_3$); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 50.72 (50.77), H 3.84 (3.82), N 0.75 (0.88), O 1.17% (1.01); **MS** (+FAB, NBA): 722 (100.0, M^+), 610 (49.1), 528 (9.5), 446 (22.9), 319 (17.9), 208 (23.8%); **IR** (KBr): 3025w, 2939s, 2859m, 1610m, 1468m, 1450m, 1355s, 1278s, 1140br, s, 887 cm $^{-1}$ s; **1H -NMR** (600 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.29 (2H, d, $J_{HH} = 7.2$ Hz, H_{Ar}), 7.80 (2H, mc, H_{Ar}), 7.71 (8H, s, BAr_F-H), 7.70 (2H, t, $J_{HH} = 7.8$ Hz, H_{Ar}), 7.65 (1H, d, $J_{HH} = 8.4$ Hz, H_{Ar}), 7.57 (4H, s, BAr_F-H), 5.72 (1H, dd, $J_{HH} = 3.9$ Hz, $J_{HH} = 3.9$ Hz, CHOP), 4.81 (1H, t, $J_{HH} = 6.6$ Hz, CH (COD)), 4.53 (1H, t, $J_{HH} = 7.1$ Hz, CH (COD)), 3.62 (1H, q, $J_{HH} = 7.2$ Hz, CH (COD)), 2.92 (1H, dt, $J_{HH} = 16.8$ Hz, $J_{HH} = 3.6$ Hz, CH_2), 2.82 (1H, mc, CH_2), 2.54 (1H, q, $J_{HH} = 7.6$ Hz,

CH (COD)), 2.45 (3H, mc, CH₂), 1.60 (30H, mc, CH₂), 0.54 ppm (1H, mc, CH₂); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂): δ 161.7 (q, J_{BC} = 50 Hz, C_{Ar}(BAr_F)), 159.7 (s, C_{Ar}), 154.9 (s, C_{Ar}), 141.0 (s, HC_{Ar}), 139.3 (s, C_{Ar}), 136.5 (s, C_{Ar}), 134.8 (s, HC_{Ar}(BAr_F)), 131.9 (s, HC_{Ar}), 130.7 (s, HC_{Ar}), 128.8 (qq, J_{FC} = 32 Hz, J_{BC} = 4 Hz, C_{Ar}(BAr_F)), 127.7 (s, HC_{Ar}), 124.7 (s, HC_{Ar}), 124.5 (q, J_{FC} = 271 Hz, CF₃), 117.4 (septett, J_{FC} = 4 Hz, HC_{Ar}(BAr_F)), 91.9 (d, J_{PC} = 8 Hz, CH (COD)), 81.7 (d, J_{PC} = 15 Hz, CH (COD)), 77.1 (s, CHOP), 68.7 (s, CH (COD)), 66.0 (s, CH (COD)), 38.8 (d, J_{PC} = 31 Hz, CH (Cy)), 36.7 (d, J_{PC} = 3 Hz, CH₂), 36.3 (d, J_{PC} = 29 Hz, CH (Cy)), 35.1 (s, CH₂), 30.4 (d, J_{PC} = 9 Hz, CH₂), 28.8 (s, CH₂), 28.2 (s, CH₂), 27.4 (s, CH₂), 26.7 (d, J_{PC} = 9 Hz, CH₂), 26.6 (d, J_{PC} = 12 Hz, CH₂), 26.3 (d, J_{PC} = 9 Hz, CH₂), 26.1 (s, CH₂), 26.0 (s, CH₂), 26.0 (d, J_{PC} = 3 Hz, CH₂), 25.9 (s, CH₂), 25.8 (s, CH₂), 24.4 (s, CH₂), 23.5 (s, CH₂), 18.0 ppm (s, CH₂); ³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ 115.1 ppm (s); ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ -63.6 ppm (s).

10.1.21 (S)-(-)-[1,5-Cyclooctadien-2-phenyl-8-(hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolinyl)-di-(tert.-butyl)-phosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (13j)

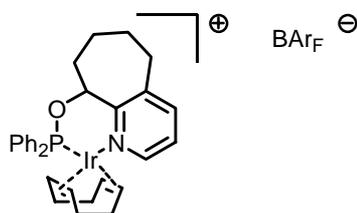


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.136 g, 0.203 mmol) wurde mit (S)-2-Phenyl-8-(hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinolinyl)-di-(tert.-butyl)-phosphinit (12m) (0.150 g, 0.406 mmol) und NaBAr_F (0.468 g, 0.528 mmol) zur Titelverbindung **13j** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13j** (0.338 g, 83%, C₆₃H₅₆F₂₄BNOPIr, 1533.09 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.89 (Dichlormethan); **Smp:** 210.9 °C; [α]_D²⁰: -47 (c = 0.50, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 49.35 (49.36), H 3.59 (3.68), N 0.81 (0.91), O 1.37% (1.04); **MS** (+ FAB, NBA): 670 (100.0, M⁺), 560 (25.8), 500 (8.8), 446 (35.9%); **IR** (KBr): 2960m, 1610m, 1468m, 1354s, 1277s, 1163br, s, 1130br, s, 887 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.22 (2H, d, J_{HH} = 7.2 Hz, H_{Ar}), 7.77 (1H, mc, H_{Ar}), 7.71 (8H, J_{BH} = 2.3 Hz, BAr_F-H), 7.67 (3H,

mc, H_{Ar}), 7.62 (1H, d, $J_{HH} = 8.1$ Hz, H_{Ar}), 7.56 (4H, s, BAr_F-H), 5.68 (1H, ddd, $J_{HH} = 4.8$ Hz, $J_{HH} = 3.5$ Hz, $J_{PH} = 1.7$ Hz, $CHOP$), 5.21 (1H, t, $J_{HH} = 6.8$ Hz, CH (COD)), 4.46 (1H, td, $J_{HH} = 7.1$ Hz, $J_{PH} = 2.2$ Hz, CH (COD)), 4.18 (1H, qd, $J_{HH} = 7.4$ Hz, $J_{PH} = 3.3$ Hz, CH (COD)), 2.92 (1H, dt, $J_{HH} = 17.0$ Hz, $J_{HH} = 3.9$ Hz, CH_2), 2.77 (1H, mc, CH_2), 2.47 (1H, mc, CH_2), 2.45 (1H, mc, CH (COD)), 2.21 (1H, mc, CH_2), 2.15 (2H, mc, CH_2 (COD)), 2.00 (1H, mc, CH_2 (COD)), 1.91 (2H, mc, CH_2 (COD)), 1.65 (2H, mc, CH_2 , CH_2 (COD)), 1.40 (9H, d, $J_{PH} = 16.9$ Hz, $C(CH_3)_3$), 1.20 (1H, mc, CH_2), 1.07 (1H, mc, CH_2 (COD)), 1.03 (9H, d, $J_{PH} = 14.4$ Hz, $C(CH_3)_3$), 0.88 ppm (1H, mc, CH_2 (COD)); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ 161.8 (q, $J_{BC} = 50$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 159.7 (s, C_{Ar}), 154.5 (s, C_{Ar}), 141.2 (s, HC_{Ar}), 139.5 (s, C_{Ar}), 135.6 (s, C_{Ar}), 134.9 (s, HC_{Ar} (BAr_F)), 131.5 (s, HC_{Ar}), 130.0 (s, HC_{Ar}), 128.9 (s, HC_{Ar}), 128.8 (qq, $J_{FC} = 32$ Hz, $J_{BC} = 4$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 126.2 (s, HC_{Ar}), 124.5 (q, $J_{FC} = 271$ Hz, CF_3), 117.5 (septett, $J_{FC} = 4$ Hz, HC_{Ar} (BAr_F)), 88.0 (d, $J_{PC} = 5$ Hz, CH (COD)), 77.7 (s, $CHOP$), 77.2 (d, $J_{PC} = 19$ Hz, CH (COD)), 73.9 (s, CH (COD)), 62.6 (s, CH (COD)), 41.2 (d, $J_{PC} = 18$ Hz, $C(CH_3)_3$), 39.6 (d, $J_{PC} = 19$ Hz, $C(CH_3)_3$), 36.7 (d, $J_{PC} = 4$ Hz, CH_2 (COD)), 35.2 (s, CH_2 (COD)), 30.6 (d, $J_{PC} = 8$ Hz, CH_2 (COD)), 28.8 (s, CH_2), 28.1 (s, $C(CH_3)_3$), 28.1 (s, $C(CH_3)_3$), 27.8 (s, CH_2), 23.5 (d, $J_{PC} = 4$ Hz, CH_2 (COD)), 17.9 ppm (s, CH_2); ^{31}P -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ 137.0 ppm (s); ^{19}F -NMR (376 MHz, CD_2Cl_2): δ -63.5 ppm (s).

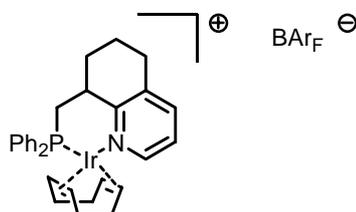
10.1.22 (S)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-9-(6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin)-diphenylphosphinit-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (13u)



Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.159 g, 0.236 mmol) wurde mit (S)-9-(6,7,8,9-Tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin)diphenylphosphinit (**12x**) (0.164 g, 0.472 mmol) und $NaBAr_F$ (0.544 g, 0.614 mmol) zur Titelverbindung **13u** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **13u** (0.621 g, 87%, $C_{62}H_{46}F_{24}BNOPIr$, 1511.00 g mol $^{-1}$).

DC: $R_f = 0.90$ (Dichlormethan); **Smp:** 175.5 °C; $[\alpha]_D^{20}$: +52 ($c = 0.2$, CHCl_3); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 49.49 (49.28), H 3.12 (3.07), N 0.94 (0.93), O 1.19% (1.06); **MS** (+ FAB, NBA): 648 (100.0, M^+), 536 (9.3), 499 (10.5), 456 (4.6), 382 (11.6), 146 (45.7%); **IR** (KBr): 3063w, 3026w, 2952m, 2892w, 1611m, 1439m, 1356s, 1279s, 1129br, s, 888 cm^{-1} m; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ 8.39 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H_{Ar}), 7.71 (8H, t, $J_{\text{BH}} = 2.4$ Hz, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.52 (4H, s, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.50 (2H, mc, H_{Ar}), 7.47 (1H, mc, H_{Ar}), 7.45 (2H, mc, H_{Ar}), 7.39 (2H, mc, H_{Ar}), 7.30 (2H, mc, H_{Ar}), 7.22 (2H, mc, H_{Ar}), 7.16 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, H_{Ar}), 6.47 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, $J_{\text{PH}} = 10.3$ Hz, CHOP), 5.23 (1H, mc, CH (COD)), 4.71 (1H, dq, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 2.8$ Hz, CH (COD)), 3.87 (1H, mc, CH (COD)), 2.97 (1H, dq, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 2.8$ Hz, CH (COD)), 2.77 (2H, mc, CH_2), 2.66 (2H, mc, CH_2 (COD)), 2.64 (1H, mc, CH_2), 2.46 (1H, mc, CH_2), 2.41 (2H, mc, CH_2 (COD)), 2.22 (1H, mc, CH_2), 2.18 (1H, mc, CH_2 (COD)), 1.98 (1H, mc, CH_2 (COD)), 1.92 (1H, mc, CH_2), 1.81 (1H, mc, CH_2 (COD)), 1.67 (1H, mc, CH_2), 1.57 ppm (2H, mc, CH_2 (COD)); **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ 161.9 (q, $J_{\text{BC}} = 50$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 157.3 (s, C_{Ar}), 148.0 (s, HC_{Ar}), 142.7 (s, HC_{Ar}), 142.0 (s, C_{Ar}), 134.8 (s, HC_{Ar} (BAr_F)), 134.6 (d, $J_{\text{PC}} = 59$ Hz, C_{Ar}), 132.9 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, HC_{Ar}), 132.7 (d, $J_{\text{PC}} = 16$ Hz, HC_{Ar}), 132.2 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, HC_{Ar}), 130.1 (d, $J_{\text{PC}} = 12$ Hz, HC_{Ar}), 129.0 (d, $J_{\text{PC}} = 5$ Hz, HC_{Ar}), 128.9 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz, HC_{Ar}), 128.9 (qq, $J_{\text{FC}} = 31$ Hz, $J_{\text{BC}} = 3$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 128.8 (d, $J_{\text{PC}} = 68$ Hz, C_{Ar}), 124.5 (q, $J_{\text{FC}} = 273$ Hz, CF_3), 123.4 (s, HC_{Ar}), 117.5 (septett, $J_{\text{FC}} = 4$ Hz, HC_{Ar} (BAr_F)), 100.3 (d, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz, CH (COD)), 99.3 (d, $J_{\text{PC}} = 12$ Hz, CH (COD)), 86.5 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CHOP), 66.7 (s, CH (COD)), 62.1 (s, CH (COD)), 37.0 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH_2 (COD)), 32.9 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, CH_2 (COD)), 31.1 (s, CH_2), 28.7 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, CH_2 (COD)), 27.8 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, CH_2), 26.0 (s, CH_2 (COD)), 24.4 (s, CH_2), 19.5 ppm (s, CH_2); **$^{31}\text{P-NMR}$** (161 MHz, CDCl_3): δ 101.7 ppm (s); **$^{19}\text{F-NMR}$** (376 MHz, CDCl_3): δ -63.6 ppm, (s).

10.1.23 (S)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-8-(diphenylphosphinylmethyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (32)

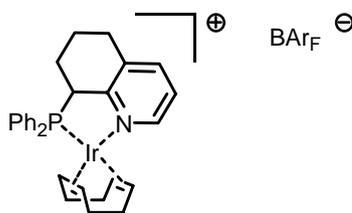


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.142 g, 0.211 mmol) wurde mit (S)-8-(Diphenylphosphinylmethyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**30c**) (0.140 g, 0.422 mmol) und NaBAR_F (0.476 g, 0.549 mmol) zur Titelverbindung **32** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **32** (0.141 g, 22%, C₆₂H₄₆F₂₄BNPIr, 1495.00 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.87 (Dichlormethan); **Smp:** 189.9 °C; [α]_D²⁰: +6.3 (c = 0.58, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 49.74 (49.81), H 3.21 (3.10), N 1.03% (0.94); **MS** (+ FAB, NBA): 632 (100.0, M⁺), 520 (9.3), 440 (7.7), 364 (8.1), 300 (5.2%); **IR** (KBr): 3014w, 2952m, 2905w, 2840w, 1611m, 1456m, 1438m, 1356s, 1279s, 1126br, s, 888 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 8.32 (1H, d, J_{HH} = 5.6 Hz, H_{Ar}), 7.71 (8H, t, J_{BH} = 2.0 Hz, BAR_F-H), 7.53 (2H, mc, H_{Ar}), 7.51 (4H, s, BAR_F-H), 7.42 (2H, mc, H_{Ar}), 7.41 (1H, mc, H_{Ar}), 7.38 (1H, mc, H_{Ar}), 7.34 (1H, mc, H_{Ar}), 7.33 (2H, mc, H_{Ar}), 7.13 (2H, mc, H_{Ar}), 7.02 (1H, dd, J_{HH} = 7.8 Hz, J_{HH} = 5.6 Hz, H_{Ar}), 4.82 (1H, dt, J_{HH} = 7.6 Hz, J_{PH} = 6.7 Hz, CH (COD)), 4.37 (1H, dq, J_{HH} = 7.5 Hz, J_{PH} = 3.0 Hz, CH (COD)), 4.23 (1H, mc, CHCH₂P), 3.89 (1H, mc, CH (COD)), 3.04 (1H, dq, J_{HH} = 7.1 Hz, J_{PH} = 3.8 Hz, CH (COD)), 2.70 2.66 (2H, mc, CH₂), 2.61 (2H, mc, CH₂ (COD)), 2.58 (2H, mc, CH₂CHCH₂P), 2.36 (2H, mc, CHCH₂P), 2.20 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.15 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.12 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.95 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.86 (1H, mc, CH₂), 1.71 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.67 (1H, mc, CH₂), 1.44 ppm (1H, mc, CH₂ (COD)); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 161.8 (q, J_{BC} = 50 Hz, C_{Ar}(BAR_F)), 159.1 (d, J_{PC} = 3 Hz, C_{Ar}), 147.8 (s, HC_{Ar}), 140.5 (s, HC_{Ar}), 136.9 (s, C_{Ar}), 134.9 (s, HC_{Ar}(BAR_F)), 134.6 (d, J_{PC} = 16 Hz, HC_{Ar}), 132.4 (d, J_{PC} = 2 Hz, HC_{Ar}), 131.6 (d, J_{PC} = 2 Hz, HC_{Ar}), 131.3 (d, J_{PC} = 10 Hz, HC_{Ar}), 130.9 (s, C_{Ar}), 129.5 (d, J_{PC} = 11 Hz, HC_{Ar}), 129.2 (d, J_{PC} = 10 Hz, HC_{Ar}), 128.9 (qq, J_{FC} = 32 Hz, J_{BC} = 3 Hz, C_{Ar}(BAR_F)), 126.2 (d, J_{PC} = 53 Hz, HC_{Ar}), 124.7 (q, J_{FC} = 273 Hz, CF₃), 124.6 (s,

HC_{Ar}), 117.5 (septett, $J_{\text{FC}} = 4$ Hz, HC_{Ar} (BAr_{F})), 94.7 (d, $J_{\text{PC}} = 14$ Hz, CH (COD)), 93.9 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, CH (COD)), 65.4 (s, CH (COD)), 65.1 (s, CH (COD)), 42.5 (d, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz, CHCH_2P), 36.9 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz, CH_2 (COD)), 33.5 (s, CHCH_2P), 30.3 (d, $J_{\text{PC}} = 33$ Hz, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{P}$), 29.9 (d, $J_{\text{PC}} = 14$ Hz, CH_2 (COD)), 28.7 (s, CH_2), 28.5 (s, CH_2 (COD)), 26.5 (s, CH_2 (COD)), 17.5 ppm (s, CH_2); $^{31}\text{P-NMR}$ (161 MHz, CDCl_3): δ 16.2 ppm (s); $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ -63.6 ppm (s).

10.1.24 (S)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-8-(5,6,7,8-tetrahydro-chinolinyl)diphenylphosphin-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (31a)

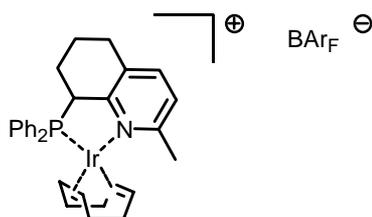


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (203 mg, 0.302 mmol) wurde mit (S)-(-)-8-(Diphenylphosphan)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**30a**) (191 mg, 0.604 mmol) und NaBAr_{F} (642 mg, 0.725 mmol) zur Titelverbindung **31a** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man rote Kristalle **31a** (456 mg, 51%, $\text{C}_{61}\text{H}_{44}\text{F}_{24}\text{BNPIr}$, 1481.26 g mol $^{-1}$).

DC: $R_{\text{f}} = 0.71$ (Dichlormethan); **Smp**: 80 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: +47 (c = 0.28, CHCl_3); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 47.41 (49.47), H 3.07 (2.99), N 0.92% (0.95); **MS** (+ FAB, NBA): 618 (29.5, M^+), 538 (100.0), 352 (48.5), 130 (96.2%); **IR** (KBr): 2978w, 2926m, 1355m, 1280s, 1128s, 997s, 714 cm $^{-1}$ s; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.28 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, H_{Ar}), 7.72 (8H, t, $J_{\text{BH}} = 1$ Hz, $\text{BAr}_{\text{F}}\text{-H}$), 7.58 (7H, mc, H_{Ar}), 7.55 (4H, s, $\text{BAr}_{\text{F}}\text{-H}$), 7.46 (2H, mc, H_{Ar}), 7.40 (3H, mc, H_{Ar}), 5.15 (1H, mc, CH (COD)), 5.11 (1H, mc, CH (COD)), 4.24 (1H, mc, CHP), 3.99 (1H, mc, CH (COD)), 2.95 (1H, mc, CH (COD)), 2.83 (1H, mc, CH_2 (COD)), 2.79 (1H, mc, CH_2 (COD)), 2.62 (1H, mc, CH_2 (COD)), 2.54 (1H, mc, CH_2 (COD)), 2.35 (3H, mc, CH_2), 2.22 (1H, mc, CH_2 (COD)), 2.00 (1H, mc, CH_2 (COD)), 1.92 (1H, mc, CH_2), 1.79 (2H, mc, CH_2 (COD)), 1.56 ppm (2H, mc, CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): δ 161.1 (q, $J_{\text{BC}} = 52$ Hz, C_{Ar} (BAr_{F})), 160.9 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, C_{Ar}), 148.1 (s, HC_{Ar}), 138.6 (d, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C_{Ar}),

136.7 (d, $J_{PC} = 13$ Hz, HC_{Ar}), 134.6 (br, s, HC_{Ar} (BAr_F)), 132.8 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, HC_{Ar}), 132.0 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, HC_{Ar}), 131.1 (s, HC_{Ar}), 131.0 (s, HC_{Ar}), 129.6 (d, $J_{PC} = 11$ Hz, HC_{Ar}), 129.1 (d, $J_{PC} = 11$ Hz, HC_{Ar}), 128.8 (qq, $J_{FC} = 32$ Hz, $J_{BC} = 3$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 126.6 (d, $J_{PC} = 49$ Hz, C_{Ar}), 124.51 (s, C_{Ar}), 124.50 (q, $J_{FC} = 273$ Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 123.3 (d, $J_{PC} = 56$ Hz, C_{Ar}), 117.4 (septett, $J_{FC} = 4$ Hz, HC_{Ar} (BAr_F)), 95.7 (d, $J_{PC} = 14$ Hz, CH (COD)), 95.4 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, CH (COD)), 67.1 (s, CH (COD)), 60.9 (s, CH (COD)), 45.4 (d, $J_{PC} = 30$ Hz, CHP), 36.4 (d, $J_{PC} = 5$ Hz, CH_2 (COD)), 31.4 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, CH_2), 29.0 (d, $J_{PC} = 1$ Hz, CH_2), 28.4 (s, CH_2 (COD)), 26.1 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, CH_2 (COD)), 24.9 (d, $J_{PC} = 6$ Hz, CH_2), 22.4 ppm (d, $J_{PC} = 7$ Hz, CH_2 (COD)); ^{31}P -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ 48.3 ppm (s).

10.1.25 (S)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-8-(5,6,7,8-tetrahydro-chinaldinyl)diphenylphosphin-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (31b)



Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (40.0 mg, 60.0 μ mol) wurde mit (–)-8-(Diphenylphosphan)-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (**30b**) (39.0 mg, 0.119 mmol) und $NaBAr_F$ (127 mg, 0.128 mmol) zur Titelverbindung **31b** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung, Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Kristalle **31b** (101 mg, 57%, $C_{62}H_{46}F_{24}BNPIr$, 1495.00 g mol $^{-1}$).

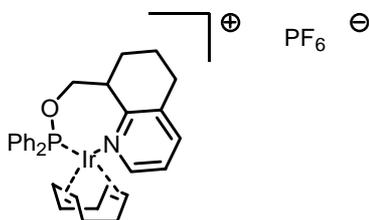
DC: $R_f = 0.49$ (Dichlormethan); **Smp:** Zers.; $[\alpha]_D^{20}$: +101 ($c = 0.19$, Diethylether); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 48.13 (49.81), H 3.10 (3.10), N 0.98% (0.94); **IR** (KBr): 2955w, 1350m, 1272s, 1124s, 954w, 887 cm^{-1} w; **1H -NMR** (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.71 (8H, t, $J_{BH} = 2.5$ Hz, BAr_F-H), 7.59 (3H, mc, H_{Ar}), 7.55 (4H, br, s, BAr_F-H), 7.48 (4H, mc, H_{Ar}), 7.38 (4H, mc, H_{Ar}), 7.19 (1H, d, $J_{HH} = 7.8$ Hz, H_{Ar}), 5.24 (1H, mc, CH (COD)), 4.81 (1H, mc, CH (COD)), 4.68 (1H, mc, CHP), 4.30 (1H, mc, CH (COD)), 2.98 (3H, s, $ArCH_3$), 2.91 (1H, mc, CH (COD)), 2.79 (1H, mc, CH_2) 2.60 (3H, mc, CH_2 , CH_2 (COD)), 2.39 (1H, mc, CH_2), 2.20 (1H, mc, CH_2 (COD)), 2.10 (3H, mc, CH_2 , CH_2 (COD)), 1.83 (1H, mc, CH_2 (COD)), 1.78

(1H, mc, CH₂), 1.58 (1H, mc, CH₂), 1.36 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.25 ppm (1H, mc, CH₂ (COD)); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ 161.7 (q, J_{BC} = 50 Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 158.8 (s, C_{Ar}), 157.4 (s, C_{Ar}), 141.0 (s, HC_{Ar}), 136.6 (s, HC_{Ar}), 134.8 (br, s, C_{Ar}, HC_{Ar} (BAr_F)), 132.4 (d, J_{PC} = 86 Hz, C_{Ar}), 132.3 (d, J_{PC} = 86 Hz, C_{Ar}), 131.5 (d, J_{PC} = 9 Hz, HC_{Ar}), 129.5 (d, J_{PC} = 10 Hz, C_{Ar}), 129.1 (d, J_{PC} = 11 Hz, HC_{Ar}), 29.0 (d, J_{PC} = 11 Hz, HC_{Ar}), 128.8 (qq, J_{BC} = 3 Hz, J_{FC} = 32 Hz, C_{Ar} (BAr_F)), 125.5 (s, HC_{Ar}), 124.5 (q, J_{FC} = 273 Hz, CF₃), 117.4 (septett, J_{FC} = 4 Hz, HC_{Ar} (BAr_F)), 93.1 (d, J_{PC} = 8 Hz, CH (COD)), 87.7 (d, J_{PC} = 18 Hz, CH (COD)), 67.1 (s, CH (COD)), 64.2 (s, CH (COD)), 45.4 (d, J_{PC} = 31 Hz, CHP), 37.7 (d, J_{PC} = 5 Hz, CH₂ (COD)), 33.9 (s, CH₂ (COD)), 30.6 (s, CH₂ (COD)), 27.6 (s, CH₃), 27.4 (d, J_{PC} = 1 Hz, CH₂), 25.5 (d, J_{PC} = 3 Hz, CH₂ (COD)), 24.5 (d, J_{PC} = 6 Hz, CH₂), 22.0 ppm (d, J_{PC} = 8 Hz, CH₂); ³¹P-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ 61.8 ppm (s).

10.2 Allgemeine Synthesevorschrift für Ir-PF₆-Komplexe 80

In einem Schlenkgefäß legte man Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (0.5 eq.) in abs. Dichlormethan (2 ml) vor. Nach der Zugabe des in abs. Dichlormethan (8 ml) gelösten Liganden **12** (1.0 eq.) wurde 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen gab man Ammoniumhexafluorophosphat (1.1 eq.) zu und rührte 2 Minuten. Anschliessend wurde Wasser (10 ml) zugegeben und weitere 15 Minuten stark gerührt. Die Wasserphase wurde mit Dichlormethan (30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Nach der Umkristallisation in abs. Dichlormethan : Diethylether wurden orange bis rote Kristalle **80** erhalten, welche man am Hochvakuum trocknete.

10.2.1 (R)-(+)-[1,5-Cyclooctadien-8-hydroxymethyl-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinoliny)-diphenylphosphinit-iridium(I)]-hexafluorophosphat (80b)

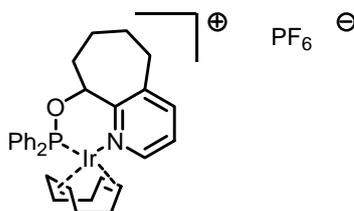


Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (20.3 mg, 30.0 μmol) wurde mit (*R*)-8-Hydroxymethyl-8-(5,6,7,8-tetrahydrochinoliny)diphenylphosphinit (**12aa**) (21.0 mg, 60.0 μmol) und Ammoniumhexafluorophosphat (10.8 mg, 66.0 μmol) zur Titelverbindung **80b** umgesetzt. Nach der Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Nadeln **80b** (25.0 mg, 53%, $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{NOP}_2\text{Ir}$, $792.75 \text{ g mol}^{-1}$).

Smp: 161.4 °C; $[\alpha]_D^{20}$: +25 ($c = 0.27$, CHCl_3); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 45.52 (45.45), H 4.58 (4.32), N 1.68% (1.77); **MS** (+ FAB, NBA): 648 (100.0, M^+), 538 (6.9), 384 (17.1%); **IR** (KBr): 3052w, 2960m, 2872m, 1594w, 1452m, 1436m, 1382w, 1332w, 1308w, 1264w, 1108s, 1036s, 838 cm^{-1} br, s; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ 8.41 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 5.4 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.85 (2H, mc, H_{Ar}), 7.52 (3H, mc, H_{Ar}), 7.46 (3H, mc, H_{Ar}), 7.45 (1H, mc, H_{Ar}), 7.29 (2H, mc, H_{Ar}), 7.27 (1H, mc, H_{Ar}), 5.11 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 10.3 \text{ Hz}$, CHCH_2OP), 4.97 (1H, mc, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.80 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 6.1 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 11.9 \text{ Hz}$, CH_2OP), 4.66 (1H, dq, $J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 6.4 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.12 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 22.6 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 10.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{PH}} = 11.8 \text{ Hz}$, CH_2OP), 3.58 (1H, mc, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.18 (1H, mc, $\text{CH}(\text{COD})$), 2.88 (2H, mc, CH_2), 2.70 (1H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.61 (1H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.47 (1H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.44 (1H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.38 (1H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.22 (1H, mc, CH_2), 2.12 (2H, mc, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OP}$), 1.95 (1H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.87 (2H, mc, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.64 ppm (1H, mc, CH_2); **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ 157.2 (s, C_{Ar}), 148.9 (s, HC_{Ar}), 139.6 (s, HC_{Ar}), 136.2 (s, C_{Ar}), 132.9 (d, $J_{\text{PC}} = 15 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 132.7 (d, $J_{\text{PC}} = 2 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 132.4 (s, C_{Ar}), 131.9 (s, C_{Ar}), 131.8 (d, $J_{\text{PC}} = 2 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 130.6 (d, $J_{\text{PC}} = 11 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 129.3 (d, $J_{\text{PC}} = 12 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 128.9 (d, $J_{\text{PC}} = 10 \text{ Hz}$, HC_{Ar}), 125.7 (s, HC_{Ar}), 101.9 (d, $J_{\text{PC}} = 13 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{COD})$), 97.3 (d, $J_{\text{PC}} = 13 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{COD})$), 71.5 (d, $J_{\text{PC}} = 4 \text{ Hz}$, CH_2OP), 63.9 (s, $\text{CH}(\text{COD})$), 63.0 (s, $\text{CH}(\text{COD})$), 42.8 (d, $J_{\text{PC}} = 3 \text{ Hz}$, CHCH_2OP), 35.7 (d, $J_{\text{PC}} = 3 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 32.1 (d, $J_{\text{PC}} = 2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 29.9 (d, $J_{\text{PC}} = 2 \text{ Hz}$, CH_2), 27.6 (s, CH_2), 27.1 (s,

CH₂ (COD)), 24.7 (s, CH₂CHCH₂OP), 17.6 ppm (s, CH₂ (COD)); ³¹P-NMR (161 MHz, CDCl₃): δ 94.9 (s), -114.5 ppm (septett, $J_{\text{PF}} = 713$ Hz, PF₆); ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ -74.5 ppm (d, $J_{\text{PF}} = 713$ Hz, PF₆).

10.2.2 (R)-(-)-[1,5-Cyclooctadien-9-(6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin)-diphenylphosphinit-iridium(I)]-hexafluorophosphat (80a)



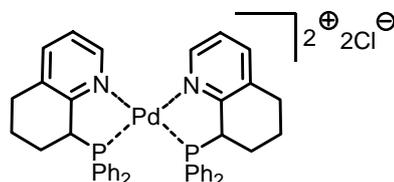
Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer (136 mg, 0.203 mmol) wurde mit (R)-9-(6,7,8,9-Tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyridin)diphenylphosphinit (**12x**) (141 mg, 0.406 mmol) und Ammoniumhexafluorophosphat (72.8 mg, 0.446 mmol) zur Titelverbindung **80a** umgesetzt. Nach der Umkristallisation und Trocknung am Hochvakuum erhielt man orange Nadeln **80a** (0.231 g, 65%, C₃₀H₃₄F₆NOP₂Ir, 792.75 g mol⁻¹).

Smp: 216.5 °C; $[\alpha]_D^{20}$: -114.3 (c = 0.86, CHCl₃); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 45.38 (45.45), H 4.34 (4.32), N 1.78 (1.77), O 2.31% (2.02); **MS** (+ FAB, NBA): 648 (100.0, M⁺), 499 (6.0), 382 (5.7%); **IR** (KBr): 3058w, 2932m, 2872m, 2836m, 1589w, 1480w, 1436m, 1357w, 1336w, 1310w, 1278w, 1224w, 1184w, 1109s, 1037w, 1000w, 935m, 904m, 840 cm⁻¹ br, s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 8.74 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, H_{Ar}), 7.59 (2H, mc, H_{Ar}), 7.56 (1H, mc, H_{Ar}), 7.48 (1H, mc, H_{Ar}), 7.46 (2H, mc, H_{Ar}), 7.45 (1H, mc, H_{Ar}), 7.40 (1H, mc, H_{Ar}), 7.37 (2H, mc, H_{Ar}), 7.25 (2H, mc, H_{Ar}), 6.56 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $J_{\text{PH}} = 10.4$ Hz, CHOP), 5.42 (1H, dt, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz, CH (COD)), 5.04 (1H, dq, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 2.8$ Hz, CH (COD)), 3.80 (1H, dt, $J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, $J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz, CH (COD)), 2.87 (1H, mc, CH (COD)), 2.90 (1H, mc, CH₂), 2.80 (1H, mc, CH₂), 2.78 (1H, mc, CH₂), 2.67 (1H, mc, CH₂CHOP), 2.61 (1H, mc, CH₂), 2.58 (1H, mc, CH₂CHOP), 2.54 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.48 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.39 (1H, mc, CH₂ (COD)), 2.15 (1H, mc, CH₂), 1.99 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.96 (1H, mc, CH₂ (COD)), 1.82 (1H, s, CH₂ (COD)), 1.75 (1H, s, CH₂), 1.58 (1H, s, CH₂ (COD)), 1.55 ppm (1H, s, CH₂ (COD)); **¹³C-NMR** (125 MHz,

CDCl₃): δ 156.7 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, C_{Ar}), 149.5 (s, HC_{Ar}), 142.5 (s, HC_{Ar}), 141.3 (s, C_{Ar}), 135.1 (d, $J_{PC} = 53$ Hz, C_{Ar}), 133.4 (d, $J_{PC} = 16$ Hz, HC_{Ar}), 132.7 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, HC_{Ar}), 131.9 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, HC_{Ar}), 130.5 (d, $J_{PC} = 11$ Hz, HC_{Ar}), 129.8 (d, $J_{PC} = 66$ Hz, C_{Ar}), 129.1 (d, $J_{PC} = 12$ Hz, HC_{Ar}), 128.8 (d, $J_{PC} = 11$ Hz, HC_{Ar}), 127.0 (s, HC_{Ar}), 102.3 (d, $J_{PC} = 13$ Hz, CH (COD)), 102.2 (d, $J_{PC} = 12$ Hz, CH (COD)), 86.7 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, CHOP), 65.6 (s, CH (COD)), 62.2 (s, CH (COD)), 36.9 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, CH₂), 33.1 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, CH₂ (COD)), 31.4 (s, CH₂), 28.9 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, CH₂ (COD)), 27.9 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, CH₂CHOP), 26.3 (s, CH₂ (COD)), 24.8 (s, CH₂ (COD)), 19.9 ppm (s, CH₂); ³¹P-NMR (161 MHz, CDCl₃): δ 101.5 (s), -114.6 ppm (septett, $J_{PF} = 713$ Hz, PF₆); ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ -74.6 ppm (d, $J_{PF} = 713$ Hz, PF₆).

10.3 Diverse Komplexe

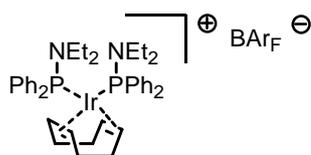
10.3.1 Bis-[8-(5,6,7,8-tetrahydro-chinolinyl)diphenyl-phosphin-palladium(II)]-dichlorid (81b)



In einem Younggefäß wurde 1,5-Cyclooctadien-iridium(II)-dichlorid (85.7 mg, 0.300 mmol) in abs. Dichlormethan (2 ml) gelöst vorgelegt und bei Raumtemperatur 8-(Diphenylphosphan)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**30a**) (95.2 mg, 0.300 mmol) in abs. Dichlormethan (5 ml) zugetropft. Die Reaktionsmischung änderte die Farbe von gelb über orange zu braun, wobei die Reaktionswärme das Dichlormethan zum Sieden brachte. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur entfernte man die flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer. Zurück blieb ein brauner schaumartiger Feststoff, welcher säulenchromatographisch gereinigt wurde (Kieselgel, Dichlormethan : Methanol (10 : 1 → 2 : 1), 2.5 × 30 cm). Nach der Umkristallisation in Dichlormethan : Diethylether erhielt man gelbe Kristalle **81b**, welche am Hochvakuum getrocknet wurden (27.8 mg, 11%, C₄₂H₄₀Cl₂N₂P₂Pd, 812.05 g mol⁻¹).

Smp: 238.3 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]⁷: C 57.16 (57.58), H 5.69 (4.72), N 2.97% (3.12); **MS** (+ FAB, NBA): 749 (17.4, M⁺), 608 (15.5), 423 (5.8), 370 (7.5), 346 (5.0), 291 (18.2), 132 (100.0); **IR** (KBr): 3411br, s, 3047w, 3008w, 2931m, 2860w, 1623m, 1587m, 1436s, 1308w, 1258w, 1183w, 1101s, 997 cm⁻¹ w; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 9.09 (2H, dd, $J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, $J_{\text{PH}} = 3.4$ Hz, H_{Ar}), 8.17 (4H, ddd, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 12.1$ Hz, H_{Ar}), 7.69 (4H, dd, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $J_{\text{PH}} = 11.8$ Hz, H_{Ar}), 7.53 (2H, d, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_{Ar}), 7.39 (4H, mc, H_{Ar}), 7.32 (2H, mc, H_{Ar}), 7.27 (2H, mc, H_{Ar}), 7.18 (4H, dt, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 2.6$ Hz, H_{Ar}), 7.00 (2H, ddd, $J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, $J_{\text{PH}} = 12.6$ Hz, H_{Ar}), 2.75 (2H, dd, $J_{\text{HH}} = 17.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, CHP), 2.48 (2H, mc, CH_2), 2.12 (2H, mc, CH_2), 2.02 (2H, mc, CH_2), 1.83 (2H, mc, CH_2), 1.76 (2H, mc, CH_2), 1.52 ppm (2H, mc, CH_2); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 156.2 (s, C_{Ar}), 150.6 (s, HC_{Ar}), 140.4 (s, HC_{Ar}), 137.3 (d, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz, HC_{Ar}), 135.7 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C_{Ar}), 133.9 (d, $J_{\text{PC}} = 11$ Hz, HC_{Ar}), 132.8 (s, HC_{Ar}), 132.1 (s, HC_{Ar}), 129.0 (d, $J_{\text{PC}} = 12$ Hz, HC_{Ar}), 128.6 (d, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz, HC_{Ar}), 124.3 (s, HC_{Ar}), 123.9 (d, $J_{\text{PC}} = 58$ Hz, C_{Ar}), 119.3 (d, $J_{\text{PC}} = 50$ Hz, C_{Ar}), 50.5 (d, $J_{\text{PC}} = 30$ Hz, CHP), 28.0 (s, CH_2), 24.7 (d, $J_{\text{PC}} = 8$ Hz, CH_2), 22.3 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz, CH_2); **³¹P-NMR** (161 MHz, CDCl₃): δ 59.0 ppm (s).

10.3.2 [1,5-Cyclooctadien-bis-(diethylaminodiphenylphosphin)-iridium(I)]-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (83)



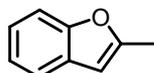
Die Titelverbindung **83** wurde durch Komplexierung von Diethylaminodiphenylphosphin (**28a**) mit Chloro-1,5-cyclooctadien-iridium(I)-Dimer nach Umkristallisation in abs. Diethylether : Pentan als dunkelrote Kristalle erhalten ($\text{C}_{72}\text{H}_{64}\text{F}_{24}\text{BN}_2\text{P}_2\text{Ir}$, 1678.23 g mol⁻¹).

Smp: 149.2 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 51.53 (51.53), H 3.91 (3.84), N 1.69% (1.67); **MS** (+ FAB, NBA): 815 (5.3, M⁺), 556 (17.2), 258 (15.5), 74 (100.0%); **IR** (KBr): 3162w, 3068w, 2972m, 2930w, 2887w, 1611m, 1436m, 1356s, 1280s, 1125br, s, 1019 cm⁻¹ w; **³¹P-NMR** (161 MHz, CDCl₃): δ 66.7 ppm (s); **¹⁹F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ -63.6 ppm (s).

⁷ In der Röntgenstruktur sind drei Dichlormethanmoleküle und ein Chloroformmolekül in der asymmetrischen Einheit enthalten. Die Werte der Elementaranalyse beziehen sich auf die Formeleinheit und ein Dichlormethan als Lösungsmittel.

11 Substratsynthesen

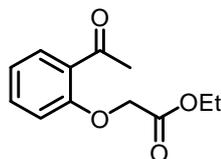
11.1 2-Methylbenzofuran^[77] (15a)



Benzofuran (**39**) (0.876 g, 0.800 ml, 7.42 mmol) wurde in einem Schlenkgefäß in abs. Diethylether (10 ml) vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschliessend gab man *n*-Butyllithium (5.56 ml, 8.90 mmol, 1.6 M in Hexan) zu. Die Reaktionsmischung liess man auftauen und rührte eine Stunde bei Raumtemperatur, wobei sie stark gelb wurde. Man kühlte erneut auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und gab Methyljodid zu. Nach dem Entfernen des Kühlbades und Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Mischung 21 Stunden bei $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Durch Zugabe von ges. Ammoniumchloridlösung (10 ml) wurde das Gemisch hydrolysiert. Nach der Extraktion mit Dichlormethan (50 ml), Trocknung über Magnesiumsulfat und Entfernen der flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer erhielt man ein gelbes Öl, welches nach der Destillation säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (10 : 1), $2.5 \times 15\text{ cm}$) gereinigt wurde. Man erhielt ein farbloses Öl **15a**, welches am Hochvakuum getrocknet wurde (0.597 g, 61%, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$, 132.16 g mol^{-1}).

DC: $R_f = 0.58$ (Hexan : EE (10 : 1)); **Sdp:** $71\text{ }^{\circ}\text{C}$ (12 mbar); **GC:** Restek Rtx – 1701 ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$), $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 min, $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $30.0\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 min, 60 kPa H_2 , $t_R = 11.2\text{ min}$; **HPLC:** Daicel Chiralcel OD ($0.46\text{ cm} \times 25\text{ cm}$), *n*-Heptan : *i*-Propanol (99 : 1), 0.5 ml min^{-1} , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_R = 9.0\text{ min}$; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 81.73 (81.79), H 6.20 (6.10), O 11.98% (12.11); **MS** (EI): 131 (100.0, M- H^+); **IR** (NaCl): 3056w, 2954w, 2922w, 1612m, 1589m, 1455s, 1245s, 1184m, 941 cm^{-1} m; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ 8.48 (1H, mc, H_{Ar}), 7.41 (1H, mc, H_{Ar}), 7.19 (2H, dq, $J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 1.6\text{ Hz}$, H_{Ar}), 6.38 (1H, quintett, $J_{\text{HH}} = 1.1\text{ Hz}$, H_{Ar} (furyl)), 1.82 ppm (3H, d, $J_{\text{HH}} = 1.1\text{ Hz}$, CH_3); **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ 155.6 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}$), 154.9 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}$), 129.3 (s, C_{Ar}), 123.2 (s, HC_{Ar}), 122.5 (s, HC_{Ar}), 110.8 (s, HC_{Ar}), 102.7 (s, HC_{Ar} (furyl)), 14.2 ppm (s, ArCH_3).

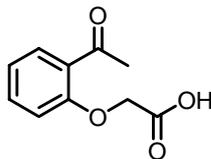
11.2 (2-Acetylphenoxy)-essigsäureethylester^[78] (41)



In einem 1l-Kolben legte man 2-Hydroxyacetophenon (**40**) (83.1 g, 73.5 ml, 0.610 mol) und Chloressigsäureethylester (93.1 g, 80.3 ml, 0.760 mol) in Aceton (600 ml) vor. Man gab wasserfreies Kaliumcarbonat (84.4 g, 0.610 mol) zu, und kochte 5 Tage unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Bodensatz abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingengt, und das so erhaltene braune Öl destilliert. Das Destillat kristallisierte spontan im Kolben zu farbloser Watte. Nach der Umkristallisation in EE : Hexan erhielt man die Titelverbindung **41** als farblose, wattenartige Kristalle (101 g, 74%, C₁₂H₁₄O₄, 222.24 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.46 (Hexan : EE (1 : 1)); **Sdp:** 132 °C (0.2 mbar); **Smp:** 44.5 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 64.57 (64.85), H 6.35 (6.35), O 28.79%; (28.80); **MS** (EI): 222 (21.5, M⁺), 207 (31.2), 149 (100.0), 121 (74.2%); **MS** (+ FAB, NBA): 223 (100.0, MH⁺), 149 (41.1%); **IR** (KBr): 3108w, 3073m, 2979s, 2929m, 1758s, 1669s, 1598s, 1300s, 1207br, s, 968 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.75 (1H, dd, J_{HH} = 7.7 Hz, J_{HH} = 1.8 Hz, H_{Ar}), 7.43 (1H, ddd, J_{HH} = 8.3 Hz, J_{HH} = 7.3 Hz, J_{HH} = 1.9 Hz, H_{Ar}), 7.04 (1H, dt, J_{HH} = 7.5 Hz, J_{HH} = 0.9 Hz, H_{Ar}), 6.82 (1H, dd, J_{HH} = 8.3 Hz, J_{HH} = 0.6 Hz, H_{Ar}), 4.72 (2H, s, OCH₂C(O)), 4.27 (2H, q, J_{HH} = 7.1 Hz, OCH₂CH₃), 2.71 (3H, s, CH₃C(O)), 1.29 ppm (3H, t, J_{HH} = 7.2 Hz, OCH₂CH₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 199.9 (s, C(O)), 168.3 (s, C(O)), 157.0 (s, C_{Ar}), 133.6 (s, HC_{Ar}), 130.8 (s, HC_{Ar}), 128.9 (s, C_{Ar}), 121.8 (s, HC_{Ar}), 112.3 (s, HC_{Ar}), 65.6 (s, OCH₂C(O)), 61.7 (s, OCH₂CH₃), 32.1 (s, CH₃C(O)), 14.2 ppm (s, OCH₂CH₃).

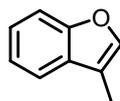
11.3 (2-Acetylphenoxy)-essigsäure^[78] (42)



In einem 1l-Kolben legte man Natriumcarbonat (53.0 g, 0.500 mol) in Wasser (600 ml) vor. Man gab (2-Acetylphenoxy)-essigsäureethylester (41) (101 g, 0.450 mol) zu und kochte eine Stunde am Rückfluss. Die gelbe Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen vorsichtig bei 5 °C mit konz. Salzsäure versetzt, wobei das Produkt 42 spontan ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Mutterlauge wurde erneut mit konz. Salzsäure versetzt, wobei erneut Produkt 42 ausfiel. Das so erhaltene Rohprodukt wurde aus 2.0 l Wasser umkristallisiert. Man erhielt nach der Trocknung am Hochvakuum farblose Nadeln 42 (69.1 g, 80%, C₁₀H₁₀O₄, 192.17 g mol⁻¹).

Smp: 110.4 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 61.27 (61.85), H 5.23 (5.19), O 33.37% (32.96); **MS** (EI): 176 (1.3), 151 (17.4), 135 (39.2), 121 (100.0), 105 (12.6%); **MS** (+ FAB, NBA): 195 (100.0), 149 (23.8%); **IR** (KBr): 3426br, w, 3072m, 2924m, 2713m, 2576m, 1736s, 1660s, 1597s, 1326s, 1239 cm⁻¹ br, s; **¹H-NMR** (500 MHz, DMSO): δ 13.1 (1H, s, COOH), 7.58 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H_{Ar}), 7.50 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H_{Ar}), 7.10 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, H_{Ar}), 7.04 (1H, dt, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, H_{Ar}), 4.85 (2H, s, OCH₂C(O)), 2.61 ppm (3H, s, CH₃C(O)); **¹³C-NMR** (125 MHz, DMSO): δ 199.2 (s, C(O)), 169.9 (s, C(O)), 156.9 (s, C_{Ar}), 133.6 (s, HC_{Ar}), 129.5 (s, HC_{Ar}), 128.2 (s, C_{Ar}), 121.0 (s, HC_{Ar}), 113.2 (s, HC_{Ar}), 64.9 (s, OCH₂C(O)), 31.8 ppm (s, CH₃C(O)).

11.4 3-Methylbenzofuran^[78] (15d)

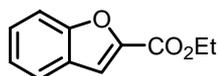


(2-Acetylphenoxy)-essigsäure (42) (69.0 g, 0.360 mol) wurde mit wasserfreiem Natriumacetat (126 g, 1.53 mol) 3 Stunden bei 160 °C in Essigsäureanhydrid (238 ml, 257 g, 2.51 mol) gekocht. Nach dem Abkühlen versetzte man das Reaktionsgemisch mit Wasser

(900 ml) und extrahierte mit Dichlormethan (1.5 l). Nach dem Waschen mit ges. Natriumcarbonatlösung trocknete man über Magnesiumsulfat, entfernte die flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer und erhielt so ein braunes Öl, welches man über eine Vigreuxkolonne destillierte. 3-Methylbenzofuran (**15d**) wurde als farbloses Öl erhalten (32.5 g, 68%, C₉H₈O, 132.16 g mol⁻¹).

Sdp: 76 °C (20 mbar); **GC**: Restek Rtx – 1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 50 °C, 2 min, 3 °C min⁻¹, 120 °C, 30.0 °C min⁻¹, 250 °C, 10 min, 60 kPa H₂, t_R = 15.9 min; **HPLC**: Daicel Chiralcel OJ (0.46 cm × 25 cm), *n*-Heptan, 0.5 ml min⁻¹, 20 °C, t_R = 27.0 min; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 81.59 (81.79), H 6.20 (6.10), O 12.02% (12.11); **MS** (EI): 131 (100.0, M-H⁺), 103 (14.8), 77 (10.1%); **IR** (NaCl): 3119w, 3063m, 2945m, 2922m, 2863m, 1589m, 1452s, 1386m, 1281s, 1187s, 1089 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.55 (1H, mc, H_{Ar}), 7.48 (1H, dt, J_{HH} = 8.1 Hz, J_{HH} = 0.9 Hz, H_{Ar}), 7.42 (1H, q, J_{HH} = 1.3 Hz, H_{Ar} (furyl)), 7.31 (1H, mc, H_{Ar}), 7.26 (1H, mc, H_{Ar}), 2.27 ppm (3H, d, J_{HH} = 1.3 Hz, CH₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 155.4 (s, C_{Ar}CH₃), 141.7 (s, HC_{Ar}), 129.1 (s, C_{Ar}), 124.2 (s, HC_{Ar}), 122.3 (s, HC_{Ar}), 119.5 (s, HC_{Ar}), 115.7 (s, C_{Ar}), 111.4 (s, HC_{Ar}), 8.0 ppm (s, CH₃).

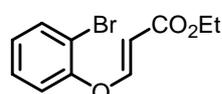
11.5 Benzofuran-2-carbonsäureethylester (**15c**)



Benzofuran-2-carbonsäure (**43**) (2.00 g, 12.3 mmol) wurde in Oxalylchlorid als Lösungsmittel vorgelegt. Man gab bei 0 °C einen Tropfen abs. DMF zu. Anschliessend rührte man die Suspension 18 Stunden bei Raumtemperatur, wobei sie nach 30 Minuten zu einer klaren Lösung wurde. Man zog die flüchtigen Komponenten am Hochvakuum ab, löste den Rückstand in abs. Ethanol (20 ml) und gab abs. Triethylamin (1.71 ml, 1.24 g, 12.3 mmol) zu. Nach 3-stündigem Kochen unter Rückfluss wurde mit Wasser verdünnt und mit Dichlormethan (150 ml) extrahiert. Die organische Phase wusch man mit ges. Natriumcarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhielt man ein gelbes Öl, welches säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (5 : 1), 5.5 × 15 cm) gereinigt wurde. Die Titelverbindung **15c** erhielt man nach dem Trocknen am Hochvakuum als farblose Kristalle (1.74 g, 74%, C₁₁H₁₀O₃, 190.20 g mol⁻¹).

DC: $R_f = 0.49$ (Hexan : EE (5 : 1)); **Smp:** 30 °C; **GC:** Restek Rtx – 1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C min⁻¹, 250 °C, 10 min, 60 kPa H₂, $t_R = 14.3$ min; **HPLC:** Daicel Chiralcel OB-H (0.46 cm × 25 cm), *n*-Heptan : *i*-Propanol (70 : 30), 0.5 ml min⁻¹, 20 °C, $t_R = 13.1$ min; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 69.21 (69.47), H 5.29 (5.30), O 25.55% (25.24); **MS** (EI): 190 (83.8, M⁺), 162 (67.7), 145 (100.0), 118 (24.8), 89 (33.6%); **MS** (+ FAB, NBA): 191 (100.0, M⁺), 163 (19.8), 145 (21.4%); **IR** (KBr): 3059w, 2983w, 2940w, 1732s, 1562m, 1448m, 1371m, 1297s, 1182s, 1095 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.68 (1H, dt, $J_{HH} = 7.9$ Hz, $J_{HH} = 0.5$ Hz, H_{Ar}), 7.59 (1H, dd, $J_{HH} = 8.4$ Hz, $J_{HH} = 0.8$ Hz, H_{Ar}), 7.53 (1H, d, $J_{HH} = 0.9$ Hz, H_{Ar} (furyl)), 7.45 (1H, ddd, $J_{HH} = 8.4$ Hz, $J_{HH} = 7.2$ Hz, $J_{HH} = 1.3$ Hz, H_{Ar}), 7.30 (1H, ddd, $J_{HH} = 7.8$ Hz, $J_{HH} = 7.3$ Hz, $J_{HH} = 0.9$ Hz, H_{Ar}), 4.45 (2H, q, $J_{HH} = 7.1$ Hz, OCH₂CH₃), 1.43 ppm (3H, t, $J_{HH} = 7.1$ Hz, OCH₂CH₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 159.7 (s, C(O)), 155.8 (s, C_{Ar}), 145.8 (s, C_{Ar} (furyl)), 127.7 (s, HC_{Ar}), 127.1 (s, C_{Ar}O), 123.9 (s, HC_{Ar}), 122.9 (s, HC_{Ar}), 113.9 (s, HC_{Ar} (furyl)), 112.5 (s, HC_{Ar}), 61.7 (s, OCH₂CH₃), 14.5 ppm (s, OCH₂CH₃).

11.6 3-(2-Bromphenoxy)-acrylsäureethylester^[79] (45)

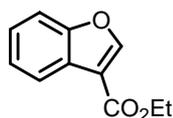


Man legte Ethylpropiolat (2.35 ml, 2.27 g, 23.0 mmol) in abs. THF (40 ml) vor und tropfte bei 0 °C abs. Triethylamin (3.22 ml, 2.34 g, 23.0 mmol) in abs. THF (10 ml) zu. Anschliessend tropfte man Bromphenol (**44**) (2.68 ml, 4.00 g, 23.0 mmol) in abs. THF (10 ml) zu und rührte die orang-braune Lösung 5 Stunden bei 0 °C. Nach beendeter Reaktion wurde Diethylether (200 ml) zugegeben und mit Wasser (500 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde mit ges. Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer entfernt. Das violette Öl reinigte man säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (5 : 1), 5.5 × 15 cm). Die Titelverbindung **45** erhielt man nach dem Trocknen am Hochvakuum als farbloses Öl (5.50 g, 88%, C₁₁H₁₁BrO₃, 271.11 g mol⁻¹).

DC: $R_f = 0.45$ (Hexan : EE (5 : 1)); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 48.78 (48.73), H 4.07 (4.09), O 17.69% (17.70); **MS** (EI): 270 (10.5, M-H⁺), 224 (41.7), 191 (100.0), 172 (18.0),

146 (17.4), 118 (12.5%); **MS** (+ FAB, NBA): 271 (100.0, M^+), 225 (44.5), 191 (29.3), 137 (30.7%); **IR** (NaCl): 3084w, 2981m, 2937w, 1712s, 1650s, 1633s, 1579s, 1472s, 1368m, 1235br, s, 1130s, 1109s, 1046 cm^{-1} s; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ 7.71 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, CHC(O)), 7.61 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, H_{Ar}), 7.34 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, H_{Ar}), 7.12 (1H, mc, H_{Ar}), 7.09 (1H, mc, H_{Ar}), 5.46 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, OCH), 4.19 (2H, q, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, OCH_2CH_3), 1.28 ppm (3H, t, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, OCH_2CH_3); **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ 167.0 (s, C(O)), 159.1 (s, CHC(O)), 152.5 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}$), 134.1 (s, HC_{Ar}), 129.1 (s, HC_{Ar}), 126.8 (s, HC_{Ar}), 120.4 (s, HC_{Ar}), 114.4 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{Br}$), 102.6 (s, OCH), 60.3 (s, OCH_2CH_3), 14.4 ppm (s, OCH_2CH_3).

11.7 Benzofuran-3-carbonsäureethylester^[79] (15d)

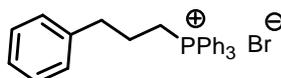


Zu einer Lösung aus 3-(2-Bromphenoxy)-acrylsäureethylester (**45**) (4.00 g, 14.8 mmol) in abs. DMF (50 ml) gab man Triphenylphosphan (3.10 g, 11.8 mmol), Natriumhydrogencarbonat (1.24 g, 14.8 mmol) und Palladiumacetat (1.32 g, 5.90 mmol). Die Lösung rührte man 16 Stunden bei 110 °C, wobei die Farbe von gelb nach rot nach dunkel wechselte. Nach beendeter Reaktion wurde mit Wasser verdünnt und mit Diethylether (500 ml) extrahiert. Die organische Phase wusch man mit Wasser und trocknete sie über Magnesiumsulfat. Nach einer Filtration über Kieselgel (Hexan : EE (5 : 1), 5.5 × 15 cm) wurde das so erhaltene gelbe Öl destilliert. Man erhielt Benzofuran-3-carbonsäureethylester (**15d**) als farbloses Öl (1.15 g, 41%, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$, 190.20 g mol^{-1}).

DC: $R_f = 0.49$ (Hexan : EE (10 : 1)); **Sdp**: 77 °C (0.06 mbar); **GC**: Restek Rtx – 1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C min^{-1} , 250 °C, 10 min, 60 kPa H_2 , $t_R = 12.7$ min; **HPLC**: Daicel Chiralcel OB-H (0.46 cm × 25 cm), *n*-Heptan : *i*-Propanol (95 : 5), 0.5 ml min^{-1} , 20 °C, $t_R = 11.9$ min; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 69.24 (69.47), H 5.38 (5.30), O 25.55% (25.24); **MS** (+ FAB, NBA): 191 (100.0, M^+), 163 (18.6), 145 (44.3%); **MS** (EI): 190 (43.8, M^+), 162 (24.2), 145 (100.0%); **IR** (NaCl): 3148w, 3096w, 2982m, 2937w, 1716s, 1651m, 1590m, 1567s, 1482s, 1450s, 1379s, 1286s, 1232s, 1154s, 1122s, 1103s, 1050 cm^{-1} s; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ 8.26 (1H, s, CH_{Ar} (furyl)), 8.07 (1H, mc,

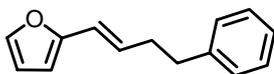
H_{Ar}), 7.54 (1H, mc, H_{Ar}), 7.38 (1H, mc, H_{Ar}), 7.36 (1H, mc, H_{Ar}), 4.42 (2H, q, $J_{HH} = 7.1$ Hz, OCH_2CH_3), 1.43 ppm (3H, t, $J_{HH} = 7.3$ Hz, OCH_2CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 163.6 (s, $C(O)$), 155.7 (s, $C_{Ar}O$), 151.1 (s, HC_{Ar} (furyl)), 125.4 (s, HC_{Ar}), 124.8 (s, C_{Ar}), 124.3 (s, HC_{Ar}), 122.2 (s, HC_{Ar}), 114.9 (s, $C(O)$), 111.8 (s, HC_{Ar}), 60.7 (s, OCH_2CH_3), 14.5 ppm (s, OCH_2CH_3).

11.8 Triphenyl-(3-phenylpropyl)-phosphoniumbromid (48)



Triphenylphosphan (30.0 g, 0.114 mol) wurde in abs. Toluol (140 ml) gelöst. Man tropfte 1-Brom-3-phenylpropan (17.3 ml, 22.7 g, 0.114 mol) langsam bei Raumtemperatur zu. Die Reaktionsmischung wurde 62 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei sich Triphenyl-(3-phenylpropyl)-phosphoniumbromid (**48**) als farbloser Niederschlag bildete. Nach der Filtration und dem Waschen mit Diethylether wurde die Titelverbindung **48** als farbloses Pulver erhalten (48.6 g, 92%, $C_{27}H_{26}PBr$, 461.37 g mol $^{-1}$).

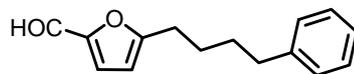
Smp: 210.8 °C; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 70.25 (70.29), H 5.57% (5.68); **MS** (+ FAB, NBA): 278 (9.3), 240 (100.0), 222 (16.2%); **IR** (KBr): 3055w, 2862w, 1490m, 1437s, 1111 cm^{-1} s; 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.75 (3H, mc, H_{Ar}), 7.73 (6H, mc, H_{Ar}), 7.64 (6H, mc, H_{Ar}), 7.20 (4H, mc, H_{Ar}), 7.15 (1H, mc, H_{Ar}), 3.81 (2H, dt, $J_{HH} = 5.9$ Hz, $J_{PH} = 7.8$ Hz, PCH_2), 2.99 (2H, t, $J_{HH} = 7.2$ Hz, $ArCH_2$), 1.93 ppm (2H, mc, CH_2); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 140.3 (s, C_{Ar}), 135.1 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, HC_{Ar}), 133.7 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, HC_{Ar}), 130.5 (d, $J_{PC} = 13$ Hz, HC_{Ar}), 128.8 (d, $J_{PC} = 44$ Hz, HC_{Ar}), 126.4 (s, HC_{Ar}), 118.3 (d, $J_{PC} = 86$ Hz, C_{Ar}), 35.7 (d, $J_{PC} = 17$ Hz, $ArCH_2$) 24.6 (d, $J_{PC} = 4$ Hz, CH_2), 21.7 ppm (d, $J_{PC} = 51$ Hz, PCH_2); ^{31}P -NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ 24.8 ppm (s).

11.9 2-(4'-Phenylbutyl-1'-enyl)-furan (14d)

Triphenyl-(3-phenylpropyl)-phosphoniumbromid (**48**) (19.2 g, 41.6 mmol) wurde in abs. THF (100 ml) susbendiert. Bei 0 °C gab man langsam *n*-Butyllithium (28.6 ml, 45.8 mmol, 1.6 M in Hexan) zu, die Reaktionsmischung wurde sofort gelb-orange. Nach 75 Minuten bei 0 °C gab man zur roten Reaktionsmischung Furfural (**47**) (3.45 ml, 4.00 g, 41.6 mmol) zu, wobei sich ein Niederschlag bildete. Nach 10 Minuten wurde das Eisbad entfernt und man kochte 20 Stunden am Rückfluss. Nach dem Abkühlen goss man auf ein Methanol : Wasser : Diethylether : Hexan-Gemisch (1 : 1 : 1 : 4, 700 ml) und trennte die gelbe organische Phase von der roten Wasserphase ab. Man wusch mit einer Methanol : Wasser-Mischung (2 : 1, 450 ml) nach, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte die flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer. Das orange Öl wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (200 : 1), 7.5 x 15 cm) gereinigt. Man erhielt ein farbloses Öl **14d**, welches man am Hochvakuum trocknete (6.87 g, 83%, C₁₄H₁₄O, 198.26 g mol⁻¹).

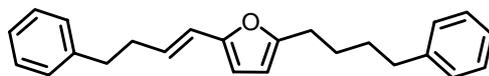
DC: R_f = 0.24 (Hexan : EE (200 : 1)); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 84.80 (84.81), H 7.25 (7.12), O 8.41% (8.07); **MS** (EI): 198 (21.2, M⁺), 107 (100.0), 91 (11.4%); **IR** (NaCl): 3116w, 3085w, 3026s, 2924m, 2856m, 1603m, 1495s, 1454s, 1392w, 1253w, 1150m, 1013 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.26 (6H, mc, H_{Ar}, H_{Ar} (furyl)), 6.34 (1H, mc, CHCHCH₂), 6.23 (2H, mc, H_{Ar} (furyl)), 6.12 (1H, d, J_{HH} = 3.3 Hz, CHCHCH₂), 2.78 (2H, t, J_{HH} = 7.8 Hz, ArCH₂), 2.51 ppm (2H, mc, ArCH₂CH₂); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ 153.3 (s, C_{Ar}), 141.8 (s, C_{Ar}), 141.5 (s, HC_{Ar}), 129.1 (s, CH), 128.6 (s, HC_{Ar}), 128.5 (s, HC_{Ar}), 126.0 (s, HC_{Ar}), 119.2 (s, HC_{Ar}), 111.2 (s, CH), 106.4 (s, HC_{Ar}), 35.8 (s, CH₂), 34.7 ppm (s, CH₂).

11.10 5-(4'-Phenylbutyl)-furan-2-carbaldehyd (**49**)



2-(4'-Phenylbutyl)-furan (**14e**) (0.500 g, 2.50 mmol) wurde in abs. THF (10 ml) gelöst und *n*-Butyllithium (1.56 ml, 2.75 mmol, 1.6 M in Hexan) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben. Man liess nach einer Stunde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ auftauen, wobei sich die Lösung gelb verfärbte, und rührte 45 Minuten weiter. Anschliessend tropfte man die lithiierte Spezies in abs. DMF (0.247 g, 0.288 ml, 3.75 mmol) in abs. THF (5 ml) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach 45 Minuten entfernte man das Kühlbad, erwärmte auf Raumtemperatur und rührte eine weitere Stunde. Die hellgelbe Reaktionsmischung wurde mit Wasser, ges. Ammoniumchloridlösung und mit Diethylether verdünnt. Die wässrige Phase extrahierte man mit Dichlormethan (200 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer blieb ein gelbes Öl zurück, welches man säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (5 : 1), $3.5 \times 15\text{ cm}$) reinigte. Man erhielt ein hellgelbes Öl **49**, welches man am Hochvakuum trocknete (0.477 g, 84%, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 228.29 g mol^{-1}).

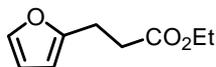
DC: $R_f = 0.27$ (Hexan : EE (5 : 1)); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 78.23 (78.92), H 7.15 (7.06), O 14.59% (14.02); **MS** (EI): 228 (100.0, M^+), 123 (88.4), 109 (17.3), 91 (84.8%); **IR** (NaCl): 3116w, 3026w, 2934m, 2859w, 1677s, 1516s, 1454w, 1398w, 1281w, 1197w, 1023 cm^{-1} m; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ 9.52 (1H, s, CHO), 7.28 (2H, mc, H_{Ar}), 7.19 (1H, mc, H_{Ar}), 7.17 (3H, mc, H_{Ar} , H_{Ar} (furyl)), 6.21 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 3.5\text{ Hz}$, H_{Ar} (furyl)), 2.75 (2H, t, $J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, OCCH_2), 2.65 (2H, t, $J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, ArCH_2), 1.75 (2H, mc, CH_2), 1.71 ppm (2H, mc, ArCH_2CH_2); **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ 177.1 (s, C_{Ar} (furyl)), 163.9 (s, OC_{Ar}), 151.9 (s, CHO), 142.1 (s, C_{Ar}), 128.5 (s, HC_{Ar}), 128.4 (s, HC_{Ar}), 126.0 (s, HC_{Ar}), 123.5 (s, HC_{Ar} (furyl)), 108.9 (s, HC_{Ar} (furyl)), 35.6 (s, ArCH_2), 31.0 (s, ArCH_2CH_2), 28.4 (s, $\text{OC}_{\text{Ar}}\text{CH}_2$), 27.3 ppm (s, CH_2).

11.11 2-(4'-Phenylbut-1'-enyl)-5-(4'-phenylbutyl)-furan (50)

Triphenyl-(3-phenylpropyl)-phosphoniumbromid (**48**) (0.707 g, 1.53 mmol) wurde in abs. THF (10 ml) suspendiert. Bei 0 °C gab man langsam *n*-Butyllithium (1.05 ml, 1.69 mmol, 1.6 M in Hexan) zu, wobei die Reaktionsmischung sofort gelb-orange wurde. Nach 75 Minuten bei 0 °C gab man zur orangen Reaktionsmischung 5-(4'-Phenylbutyl)-furan-2-carbaldehyd (**49**) (350 mg, 1.53 mmol) zu, wobei sich ein Niederschlag bildete. Nach 10 Minuten entfernte man das Eisbad und kochte 20 Stunden am Rückfluss. Nach dem Abkühlen goss man auf ein Methanol : Wasser : Diethylether : Hexan-Gemisch (1 : 1 : 1 : 4, 140 ml) und trennte die gelbe organische Phase von der orangen Wasserphase ab. Man wusch mit einer Methanol : Wasser-Mischung (2 : 1, 90 ml) nach, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte die flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer. Das orange Öl wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (20 : 1), 3.5 × 15 cm) gereinigt. Man erhielt ein farbloses Öl **50**, welches man am Hochvakuum trocknete (0.479 g, 95%, C₂₄H₂₆O, 330.46 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.44 (Hexan : EE (20 : 1)); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 86.60 (87.23), H 8.19 (7.93), O 4.64% (4.84); **MS** (EI): 330 (14.7, M⁺), 239 (100.0), 117 (17.0), 91 (28.0%); **IR** (NaCl): 3061w, 3025m, 2931s, 2857m, 1945w, 1872w, 1803w, 1597m, 1534m, 1496m, 1453m, 1018m, 960 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.26 (8H, mc, H_{Ar}), 7.19 (2H, mc, H_{Ar}), 6.20 (1H, mc, H_{Ar} (furyl)), 6.15 (1H, mc, H_{Ar} (furyl)), 5.98 (1H, dt, J_{HH} = 24.5 Hz, J_{HH} = 3.1 Hz, C_{Ar}CH), 5.52 (1H, dt, J_{HH} = 11.8 Hz, J_{HH} = 6.0 Hz, CH₂CH), 2.82 (2H, mc, CH₂CH), 2.77 (2H, mc, CH₂CH₂CH), 2.67 (2H, mc, OCCH₂), 2.65 (2H, mc, ArCH₂), 1.71 ppm (4H, q, J_{HH} = 3.6 Hz, CH₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 155.5 (s, C_{Ar}), 151.8 (s, C_{Ar}), 142.5 (s, C_{Ar}), 142.1 (s, C_{Ar}), 128.5 (s, HC_{Ar}), 128.5 (s, HC_{Ar}, CH₂CH), 128.4 (s, HC_{Ar}), 125.9 (s, HC_{Ar}), 125.8 (s, HC_{Ar}), 118.8 (s, HC_{Ar} (furyl)), 110.0 (s, HC_{Ar} (furyl)), 106.6 (s, C_{Ar}CH), 35.8 (s, CH₂CH), 35.7 (s, ArCH₂), 31.1 (s, CH₂CH₂CH), 31.0 (s, CH₂), 28.2 (s, OC_{Ar}CH₂), 27.8 ppm (s, CH₂).

11.12 3-Furan-2'-yl-propionsäureethylester (14c)



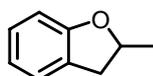
3-Furan-2'-yl-propionsäure (**46**) (2.00 g, 14.3 mmol) wurde in abs. Dichlormethan (20 ml) gelöst vorgelegt. Bei 0 °C gab man Oxalylchlorid (1.81 g, 1.20 ml, 14.3 mmol) und einen Tropfen abs. DMF zu. Man rührte 3.5 Stunden ohne Entfernen des Eisbades. Nach dem Abziehen der flüchtigen Komponenten am Hochvakuum löste man den Rückstand in abs. Ethanol (20 ml) und gab abs. Triethylamin (1.99 ml, 1.45 g, 14.3 mmol) zu. Man rührte über Nacht, extrahierte die braune Mischung mit Dichlormethan (300 ml) und wusch mit ges. Natriumcarbonat- und ges. Natriumchloridlösung. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, erhielt man ein dunkles Öl, welches man säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (5 : 2), 3.5 x 15 cm) reinigte. Die Titelverbindung **14c** erhielt man nach dem Trocknen am Hochvakuum als farbloses Öl (1.05 g, 44%, C₉H₁₂O₃, 168.19 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.63 (Hexan : EE (5 : 2)); **GC:** Restek Rtx – 1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C min⁻¹, 250 °C, 10 min, 60 kPa He, t_R = 10.0 min; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 64.06 (64.27), H 7.17 (7.19), O 28.60% (28.54); **MS** (EI): 168 (100.0, M⁺), 123 (17.3), 94 (97.6), 81 (100.0%); **IR** (NaCl): 3120w, 2982m, 2933w, 1737s, 1599w, 1509w, 1442w, 1374m, 1257m, 1184br,s, 1015 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.30 (1H, dd, J_{HH} = 1.8 Hz, J_{HH} = 0.7 Hz, H_{Ar}), 6.27 (1H, d, J_{HH} = 3.1 Hz, J_{HH} = 1.9 Hz, H_{Ar}), 6.01 (1H, d, J_{HH} = 2.3 Hz, J_{HH} = 0.9 Hz, H_{Ar}), 4.14 (2H, q, J_{HH} = 7.1 Hz, OCH₂CH₃), 2.97 (2H, t, J_{HH} = 7.6 Hz, ArCH₂), 2.64 (2H, t, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂C(O)), 1.25 ppm (3H, t, J_{HH} = 7.6 Hz, OCH₂CH₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 172.7 (s, C(O)), 154.3 (s, C_{Ar}), 141.3 (s, HC_{Ar}), 110.3 (s, HC_{Ar}), 105.4 (s, HC_{Ar}), 60.7 (s, OCH₂CH₃), 32.9 (s, CH₂C(O)), 23.6 (s, ArCH₂), 14.3 ppm (s, OCH₂CH₃).

11.13 Allgemeine Synthesevorschrift zur Hydrierung mit Palladiumhydroxid auf Kohle

In einem Rundkolben mit Schliffhahn wurde Palladiumhydroxid auf Kohle in Ethanol suspendiert und mit Wasserstoff unter Normaldruck gesättigt. Nach Zugabe der Furan- und Benzofuranderivate **14** und **15** verfolgte man die Wasserstoffaufnahme mittels einer Gasburette. Die Reaktion wurde nach dem theoretisch berechneten Wasserstoffverbrauch abgebrochen. Man filtrierte vom Katalysator über einen Glasfaserfilter ab, wusch mit Ethanol nach und entfernte die flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer. Das erhaltene Rohprodukt reinigte man säulenchromatographisch und trocknete das Produkt **37** und **38** am Hochvakuum.

11.13.1 2-Methyl-2,3-dihydrobenzofuran (37a)

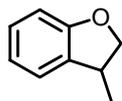


2-Methylbenzofuran (**15a**) (2.47 g, 18.7 mmol) wurde mit Wasserstoff unter Verwendung von Palladiumhydroxid auf Kohle (1.40 g) zu 2-Methyl-2,3-dihydrobenzofuran (**37a**) reduziert. Das farblose Öl wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan, 3.5 × 15 cm) gereinigt, und man erhielt ein farbloses Öl **37a**, welches man am Hochvakuum trocknete (1.38 g, 55%, C₉H₁₀O, 134.18 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.26 (Hexan); **GC:** Restek Rtx – 1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 50 °C, 2 min, 3 °C min⁻¹, 120 °C, 30.0 °C min⁻¹, 250 °C, 10 min, 60 kPa H₂, t_R = 16.4 min; **HPLC:** Daicel Chiralcel OD (0.46 cm × 25 cm), *n*-Heptan : *i*-Propanol (99 : 1), 0.5 ml min⁻¹, 20 °C, t_R = 9.6 min (+), t_R = 10.4 min (-); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 80.06 (80.56), H 7.51 (7.51), O 12.25% (11.92); **MS** (EI): 134 (100.0, M⁺), 119 (58.4), 91 (58.9%); **IR** (NaCl): 3050s, 3032s, 2973s, 2927s, 2854s, 1611s, 1597s, 1480s, 1381s, 1334s, 1232br,s, 1174m, 1036 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.16 (1H, dd, J_{HH} = 7.3 Hz, J_{HH} = 0.9 Hz, H_{Ar}), 7.11 (1H, mc, H_{Ar}), 6.83 (1H, dt, J_{HH} = 7.4 Hz, J_{HH} = 0.9 Hz, H_{Ar}), 6.76 (1H, d, J_{HH} = 8.0 Hz, H_{Ar}), 4.92 (1H, mc, CH₂CHCH₃), 3.31 (1H, dd, J_{HH} = 15.4 Hz, J_{HH} = 8.8 Hz, CH₂CHCH₃), 2.82 (1H, dd, J_{HH} = 15.4 Hz, J_{HH} = 7.7 Hz, CH₂CHCH₃), 1.47 ppm (3H, d, J_{HH} = 6.3 Hz, CH₂CHCH₃); **¹³C-**

NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 159.6 (s, C_{Ar}), 128.1 (s, HC_{Ar}), 127.2 (s, C_{Ar}O), 125.1 (s, HC_{Ar}), 120.3 (s, HC_{Ar}), 109.4 (s, HC_{Ar}), 79.6 (s, CH₂CHCH₃), 37.3 (s, CH₂CHCH₃), 21.9 ppm (s, CH₂CHCH₃).

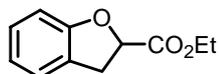
11.13.2 3-Methyl-2,3-dihydrobenzofuran (37b)



3-Methylbenzofuran (**15b**) (2.64 g, 20.0 mmol) wurde mit Wasserstoff unter Verwendung von Palladiumhydroxid auf Kohle (1.40 g) zu 3-Methyl-2,3-dihydrobenzofuran (**37b**) reduziert. Das farblose Öl wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan, 3.5 × 15 cm) gereinigt, und man erhielt ein farbloses Öl **37b**, welches man am Hochvakuum trocknete (2.06 g, 77%, C₉H₁₀O, 134.18 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.26 (Hexan); **GC**: Restek Rtx – 1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 50 °C, 2 min, 3 °C min⁻¹, 120 °C, 30.0 °C min⁻¹, 250 °C, 10 min, 60 kPa H₂, t_R = 16.7 min; **HPLC**: Daicel Chiralcel OJ (0.46 cm × 25 cm), *n*-Heptan, 0.5 ml min⁻¹, 20 °C, t_R = 17.9 min (+), t_R = 19.9 min (-); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 79.65 (80.56), H 7.50 (7.51), O 12.39% (11.92); **MS** (EI): 134 (68.6, M⁺), 119 (99.2), 91 (100.0%); **IR** (NaCl): 3030w, 2963m, 2927m, 2872m, 1597m, 1482s, 1462s, 1329w, 1227,s, 1165w, 1017w, 967 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.16 (1H, mc, H_{Ar}), 7.12 (1H, mc, H_{Ar}), 6.88 (1H, dt, J_{HH} = 7.4 Hz, J_{HH} = 0.9 Hz, H_{Ar}), 6.80 (1H, dt, J_{HH} = 8.0 Hz, J_{HH} = 0.4 Hz, H_{Ar}), 4.69 (1H, dd, J_{HH} = 8.8 Hz, J_{HH} = 8.6 Hz, CH₂CHCH₃), 4.08 (1H, dd, J_{HH} = 8.6 Hz, J_{HH} = 7.5 Hz, CH₂CHCH₃), 3.55 (1H, sextett, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂CHCH₃), 1.34 ppm (3H, d, J_{HH} = 6.9 Hz, CH₂CHCH₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 159.8 (s, C_{Ar}), 132.4 (s, C_{Ar}O), 128.1 (s, HC_{Ar}), 123.9 (s, HC_{Ar}), 120.6 (s, HC_{Ar}), 109.6 (s, HC_{Ar}), 78.6 (s, CH₂CHCH₃), 36.6 (s, CH₂CHCH₃), 19.5 ppm (s, CH₂CHCH₃).

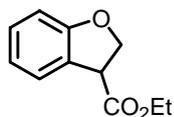
11.13.3 2,3-Dihydrobenzofuran-2-carbonsäureethylester (37c)



Benzofuran-2-carbonsäureethylester (**15c**) (0.329 g, 1.73 mmol) wurde mit Wasserstoff unter Verwendung von Palladiumhydroxid auf Kohle (0.121 g) zu 2,3-Dihydrobenzofuran-2-carbonsäureethylester (**37c**) reduziert. Das farblose Öl wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (10 : 1), 3.5 × 15 cm) gereinigt, und man erhielt ein farbloses Öl **37c**, welches man am Hochvakuum trocknete (0.222 g, 67%, C₁₁H₁₂O₃, 192.21 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.24 (Hexan : EE (10 : 1)); **GC**: Restek Rtx – 1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C min⁻¹, 250 °C, 10 min, 60 kPa H₂, t_R = 13.4 min; **HPLC**: Daicel Chiralcel OB-H (0.46 cm × 25 cm), *n*-Heptan : *i*-Propanol (70 : 30), 0.5 ml min⁻¹, 20 °C, t_R = 17.1 min (+), t_R = 20.8 min (-); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 68.09 (68.74), H 6.30 (6.29), O 25.89% (24.97); **MS** (EI): 192 (57.6, M⁺), 146 (42.7), 119 (100.0), 91 (88.6%); **MS** (+ FAB, NBA): 192 (100.0, M⁺), 146 (15.6), 119 (89.4), 91 (16.4%); **IR** (NaCl): 3053w, 3035w, 2982m, 2938w, 2870w, 1755s, 1735s, 1598m, 1480s, 1464m, 1373m, 1306m, 1233s, 1199s, 1039 cm⁻¹ s; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.17 (1H, mc, H_{Ar}), 7.14 (1H, mc, H_{Ar}), 6.89 (2H, mc, H_{Ar}), 5.19 (1H, dd, J_{HH} = 10.6 Hz, J_{HH} = 7.0 Hz, CH₂CH), 4.27 (2H, dq, J_{HH} = 7.2 Hz, J_{HH} = 1.6 Hz, OCH₂CH₃), 3.56 (1H, dd, J_{HH} = 10.6 Hz, J_{HH} = 5.8 Hz, CH₂CH), 3.38 (1H, dd, J_{HH} = 15.8 Hz, J_{HH} = 7.0 Hz, CH₂CH), 1.31 ppm (3H, t, J_{HH} = 7.1 Hz, OCH₂CH₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 171.4 (s, C(O)), 159.2 (s, C_{Ar}), 128.5 (s, HC_{Ar}), 124.9 (s, C_{Ar}), 124.8 (s, HC_{Ar}), 121.3 (s, HC_{Ar}), 110.0 (s, HC_{Ar}), 79.1 (s, CH₂CH), 61.8 (s, OCH₂CH₃), 34.0 (s, CH₂CH), 14.3 ppm (s, OCH₂CH₃).

11.13.4 2,3-Dihydrobenzofuran-3-carbonsäureethylester (37d)

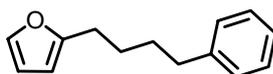


Benzofuran-3-carbonsäureethylester (**15d**) (0.200 g, 1.05 mmol) wurde mit Wasserstoff unter Verwendung von Palladiumhydroxid auf Kohle (73.8 mg) zu 2,3-Dihydrobenzofuran-3-

carbonsäureethylester (**37d**) reduziert. Das farblose Öl wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (5 : 1), 3.5 × 15 cm) gereinigt, und man erhielt ein farbloses Öl **37d**, welches man am Hochvakuum trocknete (0.153 g, 76%, C₁₁H₁₂O₃, 192.21 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.31 (Hexan : EE (5 : 1)); **GC**: Restek Rtx – 1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C min⁻¹, 250 °C, 10 min, 60 kPa H₂, t_R = 13.3 min; **HPLC**: Daicel Chiralcel OB-H (0.46 cm × 25 cm), *n*-Heptan : *i*-Propanol (95 : 5), 0.5 ml min⁻¹, 20 °C, t_R = 19.7 min; t_R = 22.7 min; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 68.41 (68.74), H 6.29 (6.29), O 25.28% (24.97); **MS** (EI): 192 (35.1, M⁺), 119 (100.0), 91 (46.5%); **IR** (NaCl): 3049w, 2981s, 2938m, 2903m, 1735s, 1597m, 1482s, 1459m, 1390w, 1370m, 1325m, 1237s, 1186br, s, 1097 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.38 (1H, mc, H_{Ar}), 7.19 (1H, mc, H_{Ar}), 6.89 (1H, dt, J_{HH} = 7.5 Hz, J_{HH} = 1.0, H_{Ar}), 6.82 (1H, dt, J_{HH} = 8.1 Hz, J_{HH} = 0.5, H_{Ar}), 4.94 (1H, dd, J_{HH} = 9.2 Hz, J_{HH} = 6.8, CH₂CH), 4.33 (1H, dd, J_{HH} = 9.8 Hz, J_{HH} = 6.8 Hz, CH₂CH), 4.24 (2H, dq, J_{HH} = 7.2 Hz, J_{HH} = 5.4 Hz, OCH₂CH₃), 3.67 (1H, dd, J_{HH} = 9.8 Hz, J_{HH} = 9.3, CH₂CH), 1.31 ppm (3H, t, J_{HH} = 7.1 Hz, OCH₂CH₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 171.2 (s, C(O)), 159.9 (s, C_{Ar}), 129.6 (s, HC_{Ar}), 125.4 (s, HC_{Ar}), 124.4 (s, C_{Ar}), 120.7 (s, HC_{Ar}), 110.1 (s, HC_{Ar}), 72.6 (s, CH₂CH), 61.6 (s, OCH₂CH₃), 47.3 (s, CH₂CH), 14.3 ppm (s, OCH₂CH₃).

11.13.5 2-(4'-Phenylbutyl)-furan (14e)

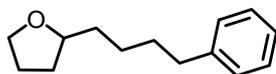


2-(4'-Phenylbutyl-1'-enyl)-furan (**14d**) (2.00 g, 10.0 mmol) wurde mit Wasserstoff unter Verwendung von Palladiumhydroxid auf Kohle (700 mg) zu 2-(4'-Phenylbutyl)-furan (**14e**) reduziert. Das farblose Öl wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (50 : 1), 3.5 × 15 cm) gereinigt, und man erhielt ein farbloses Öl **14e**, welches man am Hochvakuum trocknete (1.96 g, 98%, C₁₄H₁₆O, 200.28 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.58 (Hexan : EE (50 : 1)); **GC**: Restek Rtx – 1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C min⁻¹, 250 °C, 10 min, 60 kPa He, t_R = 17.9 min; **HPLC**: Daicel Chiralcel OB-H (0.46 cm × 25 cm), *n*-Heptan : *i*-Propanol (99 : 1), 0.5 ml min⁻¹, 20 °C, t_R = 21.6 min; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 83.69 (83.96), H 8.02 (8.05), O 8.18% (7.99); **MS** (EI): 200 (57.3, M⁺), 144 (63.3), 91 (58.2), 81 (100.0%); **IR** (NaCl): 3113w, 3062m, 3027s, 2933s,

2858s, 1945w, 1805w, 1743w, 1709w, 1653w, 1597s, 1501s, 1454s, 1338m, 1207m, 1178m, 1147s, 1078s, 1006s, 926 cm⁻¹ s; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.31 (1H, mc, H_{Ar} (furyl)), 7.29 (2H, mc, H_{Ar}), 7.20 (3H, mc, H_{Ar}), 6.29 (1H, mc, H_{Ar} (furyl)), 5.99 (1H, mc, H_{Ar} (furyl)), 2.67 (4H, mc, OC_{Ar}CH₂, ArCH₂), 1.70 ppm (4H, mc, CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 156.4 (s, C_{Ar} (furyl)), 142.8 (s, C_{Ar}), 140.8 (s, HC_{Ar} (furyl)), 128.5 (s, HC_{Ar}), 128.4 (s, HC_{Ar}), 125.8 (s, HC_{Ar}), 110.2 (s, HC_{Ar} (furyl)), 104.8 (s, OC_{Ar}CH₂), 35.8 (s, ArCH₂), 31.1 (s, CH₂), 28.0 (s, OC_{Ar}CH₂), 27.8 ppm (s, CH₂).

11.13.6 2-(4'-Phenylbutyl)-tetrahydrofuran (38a)



2-(4'-Phenylbutyl)-furan (**14e**) (0.200 g, 0.999 mmol) wurde mit Wasserstoff unter Verwendung von Palladiumhydroxid auf Kohle (70.1 mg) zu 2-(4'-Phenylbutyl)-tetrahydrofuran (**38a**) reduziert. Das farblose Öl wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (10 : 1), 3.5 × 15 cm) gereinigt, und man erhielt ein farbloses Öl **38a**, welches man am Hochvakuum trocknete (61.9 mg, 51%, C₁₄H₂₀O, 204.31 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.31 (Hexan : EE (10 : 1)); **GC**: Restek Rtx – 1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C min⁻¹, 250 °C, 10 min, 60 kPa He, t_R = 19.7 min; **HPLC**: Daicel Chiralcel OB-H (0.46 cm × 25 cm), *n*-Heptan : *i*-Propanol (99 : 1), 0.5 ml min⁻¹, 20 °C, t_R = 17.8 min (+); t_R = 19.7 min (-); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 81.11 (82.30), H 9.82 (9.87), O 7.83% (9.04); **MS** (EI): 204 (4.3, M⁺), 186 (37.2), 144 (15.8), 117 (20.7), 104 (77.0), 91 (55.1), 71 (100.0%); **IR** (NaCl): 3062w, 3026w, 2972s, 2938s, 2873s, 1713w, 1603w, 1455m, 1326w, 1115m, 1050 cm⁻¹ br, s; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.25 (2H, mc, H_{Ar}), 7.18 (2H, mc, H_{Ar}), 7.15 (1H, mc, H_{Ar}), 3.84 (1H, mc, OCH₂), 3.77 (1H, quintett, J_{HH} = 6.6 Hz, OCH), 3.70 (1H, ,mc, OCH₂), 2.61 (2H, t, J_{HH} = 7.8 Hz, ArCH₂), 1.94 (1H, mc, OCH₂CH₂CH₂CH), 1.85 (2H, mc, OCH₂CH₂CH₂CH), 1.62 (2H, mc, ArCH₂CH₂), 1.60 (1H, mc, ArCH₂CH₂CH₂CH₂), 1.48 (1H, mc, ArCH₂CH₂CH₂CH₂), 1.47 (1H, mc, ArCH₂CH₂CH₂CH₂), 1.39 (1H, mc, OCH₂CH₂CH₂CH), 1.36 ppm (1H, mc, ArCH₂CH₂CH₂CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 142.8 (s, C_{Ar}), 128.5 (s, HC_{Ar}), 128.4 (s, HC_{Ar}), 125.7 (s, HC_{Ar}), 79.5 (s, OCH), 67.8 (s,

OCH₂), 36.1 (s, ArCH₂), 35.8 (s, ArCH₂CH₂CH₂CH₂), 31.8 (s, ArCH₂CH₂CH₂CH₂), 31.5 (s, OCH₂CH₂CH₂CH), 26.3 (s, ArCH₂CH₂CH₂CH₂), 25.9 ppm (s, OCH₂CH₂CH₂CH).

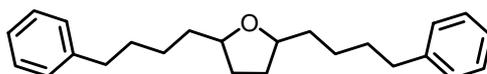
11.13.7 2,5-Bis-(4'-phenylbutyl)-furan (14f)



2-(4'-Phenylbut-1'-enyl)-5-(4'-phenylbutyl)-furan (**50**) (0.300 g, 0.908 mmol) wurde mit Wasserstoff unter Verwendung von Palladiumhydroxid auf Kohle (63.5 mg) zu 2,5-Bis-(4'-phenylbutyl)-furan (**14f**) reduziert. Das farblose Öl wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (5 : 1), 3.5 × 15 cm) gereinigt, und man erhielt ein farbloses Öl **14f**, welches man am Hochvakuum trocknete (137 mg, 45%, C₂₄H₂₈O, 332.48 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.69 (Hexan : EE (5 : 1)); **GC:** Restek Rtx – 1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C min⁻¹, 250 °C, 20 min, 60 kPa He, t_R = 35.0 min; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 86.53 (86.70), H 8.39 (8.49), O 5.12% (4.81); **MS** (EI): 332 (59.6, M⁺), 239 (76.8), 213 (95.1), 156 (37.0), 117 (55.0), 91 (100.0%); **IR** (NaCl): 3061w, 3025m, 2932s, 2857m, 1603w, 1565w, 1496m, 1454m, 1179w, 1080w, 1011m, 960 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.27 (2H, mc, H_{Ar}), 7.18 (8H, mc, H_{Ar}), 5.84 (2H, s, H_{Ar} (furyl)), 2.64 (4H, t, J_{HH} = 7.1 Hz, ArCH₂), 2.61 (4H, t, J_{HH} = 7.0 Hz, OC_{Ar}CH₂), 1.68 ppm (8H, quintett, J_{HH} = 3.6 Hz, CH₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 154.3 (s, C_{Ar} (furyl)), 142.5 (s, C_{Ar}), 128.4 (s, HC_{Ar}), 128.2 (s, HC_{Ar}), 125.6 (s, HC_{Ar}), 105.0 (s, HC_{Ar} (furyl)), 35.7 (s, ArCH₂), 30.9 (s, CH₂), 27.9 (s, OC_{Ar}CH₂), 27.8 ppm (s, CH₂).

11.13.8 2,5-Bis-(4'-phenylbutyl)-tetrahydrofuran (38b und 38c)



2,5-Bis-(4'-phenylbutyl)-furan (**14f**) (0.500 g, 1.50 mmol) wurde mit Wasserstoff unter Verwendung von Palladiumhydroxid auf Kohle (105 mg) zu 2,5-Bis-(4'-phenylbutyl)-tetrahydrofuran (**38b** und **38c**) reduziert. Das farblose Öl wurde säulenchromatographisch

(Kieselgel, Hexan : EE (10 : 1), 3.5×15 cm) gereinigt, und man erhielt ein farbloses Öl **38b** und **38c**, welches man am Hochvakuum trocknete (405 mg, 80%, $C_{24}H_{32}O$, $336.51 \text{ g mol}^{-1}$). Mittels einer chiralen semipräparativen HPLC konnte ein Enantiomer vom Rest abgetrennt und ein Drehwert gemessen werden (Daicel Chiralcel OD ($2 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$), *n*-Hexan : *i*-Propanol (99.5 : 0.5), 6 ml min^{-1} , $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_R = 27.7 \text{ min}$ (-)).

DC: $R_f = 0.37$ (Hexan : EE (10 : 1)); **GC**: Restek Rtx – 1701 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$), $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 min, $7 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 min, 60 kPa He, $t_R = 24.3 \text{ min}$ (*meso*), $t_R = 25.3 \text{ min}$ (Enantiomerenpaar); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 84.75 (85.66), H 9.47 (9.58), O 5.70% (4.75); **MS** (EI): 334 (7.6, $M-2H^+$), 316 (16.8), 247 (15.0), 158 (23.0), 144 (15.9), 117 (48.4), 91 (100.0%); **MS** (+ FAB, NBA): 335 (34.6, $M-H^+$), 131 (19.2), 117 (41.6), 91 (100.0%); **IR** (NaCl): 3061w, 3026m, 2931s, 2860s, 1944w, 1871w, 1803w, 1603m, 1495m, 1455s, 1325m, 1114m, 1060s, 962 cm^{-1} s.

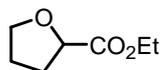
meso-2,5-Bis-(4'-phenylbutyl)-tetrahydrofuran (**38b**):

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.27 (4H, mc, H_{Ar}), 7.19 (4H, mc, H_{Ar}), 7.17 (2H, s, H_{Ar}), 3.77 (2H, quintett, $J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}$, CH), 2.62 (4H, t, $J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, ArCH_2), 1.91 (2H, mc, CH_2CH), 1.65 (6H, mc, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$, ArCH_2CH_2), 1.44 (6H, mc, CH_2CH , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 1.36 ppm (2H, mc, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$); **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ 142.9 (s, C_{Ar}), 128.5 (s, HC_{Ar}), 128.4 (s, HC_{Ar}), 125.7 (s, HC_{Ar}), 79.4 (s, CH), 36.1 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 36.0 (s, ArCH_2), 31.8 (s, ArCH_2CH_2), 31.2 (s, CH_2CH), 26.1 ppm (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$).

rac.-2,5-Bis-(4'-phenylbutyl)-tetrahydrofuran (**38c**):

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.27 (4H, mc, H_{Ar}), 7.19 (4H, mc, H_{Ar}), 7.17 (2H, s, H_{Ar}), 3.91 (2H, quintett, $J_{\text{HH}} = 6.1 \text{ Hz}$, CH), 2.62 (4H, t, $J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, ArCH_2), 2.00 (2H, mc, CH_2CH), 1.68 (2H, mc, CH_2CH), 1.65 (6H, mc, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$, ArCH_2CH_2), 1.44 (4H, mc, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 1.36 ppm (2H, mc, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$); **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ 142.9 (s, C_{Ar}), 128.5 (s, HC_{Ar}), 128.4 (s, HC_{Ar}), 125.7 (s, HC_{Ar}), 78.7 (s, CH), 36.1 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 36.0 (s, ArCH_2), 32.3 (s, CH_2CH), 31.8 (s, ArCH_2CH_2), 26.1 ppm (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$).

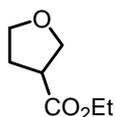
11.13.9 Tetrahydrofuran-2-carbonsäureethylester (**38d**)



Furan-2-carbonsäureethylester (**14a**) (2.00 g, 14.3 mmol) wurde mit Wasserstoff unter Verwendung von Palladiumhydroxid auf Kohle (1.00 g) zu Tetrahydrofuran-2-carbonsäureethylester (**38d**) reduziert. Das farblose Öl wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (5 : 1), 3.5 × 15 cm) gereinigt, und man erhielt ein farbloses Öl **38d**, welches man am Hochvakuum trocknete (1.24 g, 60%, C₇H₁₂O₃, 144.17 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.21 (Hexan : EE (5 : 1)); **GC:** Restek Rtx – 1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 50 °C, 2 min, 3 °C min⁻¹, 120 °C, 30.0 °C min⁻¹, 250 °C 10 min, 60 kPa H₂, t_R = 16.6 min; **HPLC:** Daicel Chiralcel OB-H (0.46 cm × 25 cm), *n*-Heptan : *i*-Propanol (70 : 30), 0.5 ml min⁻¹, 20 °C, t_R = 15.4 min; t_R = 17.9 min; **EA** [gefunden (berechnet)]: C 57.10 (58.32), H 8.34 (8.39), O 34.88% (33.29); **MS** (EI): 71 (100.0), 43 (33.9%); **MS** (+ FAB, NBA): 145 (78.5), 71 (100.0%); **IR** (NaCl): 2982s, 2878m, 1750s, 1446w, 1374w, 1278br, m, 1201br, s, 1090s, 1038 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 4.41 (1H, dd, J_{HH} = 8.2 Hz, J_{HH} = 5.1 Hz, OCH), 4.17 (2H, dq, J_{HH} = 7.1 Hz, J_{HH} = 2.9 Hz, OCH₂CH₃), 3.99 (1H, ,mc, OCH₂), 3.88 (1H, ,mc, OCH₂), 2.22 (1H, mc, CHCH₂), 1.99 (1H, mc, CHCH₂), 1.90 (2H, mc, OCH₂CH₂), 1.25 ppm (3H, t, J_{HH} = 7.1 Hz, OCH₂CH₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 173.5 (s, C(O)), 76.8 (s, OCH), 69.4 (s, OCH₂), 61.0 (s, OCH₂CH₃), 30.2 (s, CH₂CH), 25.3 (s, OCH₂CH₂), 14.3 ppm (s, OCH₂CH₃).

11.13.10 Tetrahydrofuran-3-carbonsäureethylester (**38e**)

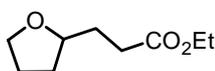


Furan-3-carbonsäureethylester (**14b**) (0.500 g, 3.57 mmol) wurde mit Wasserstoff unter Verwendung von Palladiumhydroxid auf Kohle (0.250 g) zu Tetrahydrofuran-3-carbonsäureethylester (**38e**) reduziert. Das farblose Öl wurde säulenchromatographisch

(Kieselgel, Hexan : EE (5 : 1), 3.5 × 15 cm) gereinigt, und man erhielt ein farbloses Öl **38e**, welches man am Hochvakuum trocknete (0.311 g, 60%, C₇H₁₂O₃, 144.17 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.36 (Hexan : EE (5 : 1)); **GC**: Restek Rtx – 1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 50 °C, 2 min, 3 °C min⁻¹, 120 °C, 30.0 °C min⁻¹, 250 °C 10 min, 60 kPa He, t_R = 32.1 min; **HPLC**: Daicel Chiralcel OB-H (0.46 cm × 25 cm), *n*-Heptan : *i*-Propanol (95 : 5), 0.5 ml min⁻¹, 20 °C, t_R = 19.7 min (-); t_R = 26.2 min (+); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 57.65 (58.32), H 8.35 (8.39), O 33.59% (33.29); **MS** (EI): 144 (1.8, M⁺), 116 (38.6), 101 (97.6), 69 (100.0%); **MS** (+ FAB, NBA): 145 (58.2, MH⁺), 57 (100.0%); **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 4.15 (2H, q, J_{HH} = 7.1 Hz, OCH₂CH₃), 3.98 (1H, t, J_{HH} = 8.4 Hz, OCH₂CH), 3.89 (2H, ,mc, OCH₂CH, OCH₂), 3.80 (1H, ,mc, OCH₂), 3.07 (1H, mc, CH), 2.19 (1H, mc, OCH₂CH₂), 2.11 (1H, mc, OCH₂CH₂), 1.26 ppm (3H, t, J_{HH} = 7.1 Hz, OCH₂CH₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ 173.8 (s, C(O)), 70.3 (s, OCH₂CH), 68.2 (s, OCH₂), 60.8 (s, OCH₂CH₃), 34.8 (s, CH), 29.5 (s, OCH₂CH₂), 14.2 ppm (s, OCH₂CH₃).

11.13.11 3-(2-Tetrahydrofuranyl)-propionsäureethylester (**38f**)



3-Furan-2'-yl-propionsäureethylester (**14c**) (0.200 g, 1.19 mmol) wurde mit Wasserstoff unter Verwendung von Palladiumhydroxid auf Kohle (83.0 mg) zu 3-(2-Tetrahydrofuranyl)-propionsäureethylester (**38f**) reduziert. Das farblose Öl wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : EE (5 : 2), 2.5 × 15 cm) gereinigt, und man erhielt ein farbloses Öl **38f**, welches man am Hochvakuum trocknete (94.3 mg, 46%, C₉H₁₆O₃, 172.22 g mol⁻¹).

DC: R_f = 0.43 (Hexan : EE (5 : 1)); **GC**: Restek Rtx – 1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C min⁻¹, 250 °C 10 min, 60 kPa He, t_R = 11.9 min; **GC** (chiral): γ-Cyclodextrin-trifluoracetyl (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 85 °C isotherm, 60 kPa H₂, t_R = 29.4 min (+), t_R = 30.1 min (-); **EA** [gefunden (berechnet)]: C 62.62 (62.77), H 9.14 (9.36), O 27.94% (27.87); **MS** (EI): 127 (30.6), 85 (24.9), 71 (100.0%); **MS** (+ FAB, NBA): 171 (22.7, M-H⁺), 55 (100.0%); **IR** (NaCl): 2973s, 2869s, 1736s, 1447w, 1372w, 1175 cm⁻¹ m; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 4.12 (2H, q, J_{HH} = 7.1 Hz, OCH₂CH₃), 3.82 (2H, mc, OCH, CH₂), 3.70 (1H, ,dt, J_{HH} = 7.9 Hz, J_{HH} = 6.3 Hz, CH₂), 2.41 (2H, ,mc, CH₂), 1.97 (1H, mc, CH₂), 1.88

(2H, mc, CH_2), 1.82 (2H, mc, CH_2), 1.46 (1H, mc, CH_2), 1.24 ppm (3H, t, $J_{HH} = 7.1$ Hz, OCH_2CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 173.7 (s, $C(O)$), 78.3 (s, OCH), 67.8 (s, CH_2), 60.4 (s, OCH_2CH_3), 31.3 (s, CH_2), 30.9 (s, CH_2), 25.8 (s, CH_2), 14.4 ppm (s, OCH_2CH_3).

12 Katalysen

12.1 *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hochdruckhydrierung*^[24]

Die Hydrierungen wurden standardmässig in der Glove Box unter Verwendung von Substrat (0.1 mmol), Katalysator (1–2 μmol) und 0.5 ml abs. Dichlormethan angesetzt. Als Reaktionsgefässe dienten vier 2 ml Schraubdeckelgläser mit passendem Magnetrührstab, welche in den 60 ml Autoklaven (*Premex*) eingesetzt wurden. Anschliessend rührte man bei einem Wasserstoffgasdruck zwischen 50–100 bar, 2–24 Stunden bei Raumtemperatur oder 40 °C mit einer Rührgeschwindigkeit von 700–800 Umdrehungen pro Minute. Nach beendeter Katalyse wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 3 ml HPLC-reinem Hexan gelöst und durch einen Spritzenfilter (0.2 mm, CHROMAFIL Typ 020/15, *Macherey-Nagel*) filtriert. Der Umsatz und die Enantiomerenüberschüsse bestimmte man mittels GC- und HPLC-Analytik.^{8[24,125,134,141]}

12.2 *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Normaldruckhydrierung*

In einem 10 ml Fingerschlenk mit Magnetrührstab wurde der Katalysator (1 μmol), das Substrat (0.1 mmol) und 3 ml Dichlormethan vorgelegt und dreimal entgast. Anschliessend wurde bei Raumtemperatur Wasserstoffgas durch eine Kanüle in die Reaktionslösung geleitet. Nach 30–minütiger Reaktion wurde die Probe eingedampft, der Rückstand in 3 ml HPLC-reinem Hexan gelöst und durch einen Spritzenfilter (0.2 mm, CHROMAFIL Typ 020/15, *Macherey-Nagel*) filtriert. Der Umsatz und die Enantiomerenüberschüsse bestimmte man mittels GC- und HPLC-Analytik.

⁸ Die HPLC-Analysebedingungen für (*Z*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**59b**) bei vollem Umsatz waren Daicel Chiralcel OB-H (0.46 cm \times 25 cm), *n*-Heptan : *i*-Propanol (99.8 : 0.2), 0.5 ml min⁻¹, 20 °C. Bei unvollständigem Umsatz musste das Lösungsmittelgemisch auf *n*-Heptan : *i*-Propanol (99 : 1) geändert werden, da sonst das Edukt mit dem (*R*)-Enantiomer überlagert.

Anhang

1 Röntgenstrukturanalysen

Geeignete Einkristalle wurden durch Kristallisation aus Diethylether : Pentan oder Dichlormethan : Diethylether üblicherweise durch Überschichten des Nichtlösungsmittels erhalten. Die Kristalle wurden auf eine Glasfaser des Gonjometerkopfes mit Parafinöl geklebt und anschliessend in den KappaCCD Vierkreisdiffraktometer gebracht. Die Messungen nahm man hauptsächlich bei 173 K vor. Die Raumgruppe wurde durch die systematische Auslöschung mit Hilfe des Programms Collect suite (Nonius BV, 2002) bestimmt. Nach der Datenreduktion mit dem Programm EvalCCD (Bruker Nonius BV, 2002)^[188] oder DENZO^[189] wurde die Struktur mit den Programmen SIR92^[190] oder SIR97^[191] gelöst und mit CRYSTALS^[173] verfeinert. Ein Chebychev polynomial Gewichtungsschema mit 3, 4 oder 5 Parametern wurde angewandt.^[192] Für entartete CF₃-Gruppen wurden im BARF-Anion Einschränkungen geschrieben. Die Protonenpositionen wurden angerechnet und mit Ride-Anweisungen verfeinert.

Tabelle 75: Kristallstrukturdaten von **13a** und **13c**.

Verbindung (CCDC Nr.)	13a	13c
Summenformel	C ₆₇ H ₆₀ B ₁ F ₂₄ Ir ₁ N ₁ O ₁ P ₁	C ₆₆ H ₅₈ B ₁ F ₂₄ Ir ₁ N ₁ O ₁ P ₁
Molekulare Masse [g mol ⁻¹]	1585.18	1571.15
Kristallmorphologie	Plättchen	Plättchen
Farbe	orange	orange
Temperatur [K]	173	173
Kristalldimensionen [mm ³]	0.10×0.20×0.30	0.05×0.10×0.18
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P -1	P 1
a [Å]	13.8677 (3)	14.12590(10)
b [Å]	15.3033 (5)	15.6793(2)
c [Å]	18.0081 (2)	17.6490(2)
α [°]	114.0261 (16)	64.0368(4)
β [°]	105.8333 (15)	67.6350(4)
γ [°]	97.324 (2)	81.7292(6)
Volumen [Å ³]	3232.03 (15)	3248.89(6)
Z	2	2
Dichte (ber.) [g cm ⁻³]	1.629	1.606
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	2.204	2.192
Transmission (min; max)	0.64; 0.80	0.80 0.90
Scantyp	φ und ω scans	φ und ω scans
Strahlung (λ [Å])	MoKα (0.71073)	MoKα (0.71073)
F(000)	1580.000	1564
θ Bereich der Datensammlung [°]	1.326–33.799	1.828–28.747
Komplettheit θ = max [%]	99.6	99.6
Gemessene Reflexe	113445	33028
Unabhängige Reflexe	25871 (merging r = 0.09)	33026 (merging r = 0.00)
Beobachtete Reflexe	14923	26987
Anzahl Parameter	947	1731
R	0.0370 (I > 3σ (I))	0.0355 (I > 3σ (I))
wR	0.0321 (I > 3σ (I))	0.0408 (I > 3σ (I))
Goodness of fit on F	1.0605	1.0678
Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	0.86; -1.22	4.04; -1.44
Flack	—	0.005(3)

Tabelle 76: Kristallstrukturdaten von **13f** und **13g**.

Complex (CCDC Nr.)	13f	13g
Summenformel	C ₅₇ H ₅₂ B ₁ F ₂₄ Ir ₁ N ₁ O ₁ P ₁	C ₆₂ H ₅₈ B ₁ F ₂₄ Ir ₁ N ₁ O ₁ P ₁
Molekulare Masse [g mol ⁻¹]	1457.00	1523.11
Kristallmorphologie	Würfel	Plättchen
Farbe	orange	orange
Temperatur [K]	173	173
Kristalldimensionen [mm ³]	0.30×0.32×0.33	0.10×0.20×0.24
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [Å]	18.864 (2)	13.2943 (4)
b [Å]	24.501 (5)	26.8375 (7)
c [Å]	25.574 (6)	53.5320 (18)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	11820.0 (39)	19099.5 (10)
Z	8	12
Dichte (ber.) [g cm ⁻³]	1.637	1.589
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	2.402	2.234
Transmission (min; max)	0.46; 0.49	0.64; 0.80
Scantyp	φ und ω scans	φ und ω scans
Strahlung (λ [Å])	MoKα (0.71073)	MoKα (0.71073)
F(000)	5775.995	9096.000
θ Bereich der Datensammlung [°]	3.105–30.018	1.074–25.004
Komplettheit θ = max [%]	99.1	98.7
Gemessene Reflexe	225007	99677
Unabhängige Reflexe	34336 (merging r = 0.08)	33244 (merging r = 0.06)
Beobachtete Reflexe	24095	19632
Anzahl Parameter	1767	2243
R	0.0357 (I > 3σ (I))	0.0729 (I > 3σ (I))
wR	0.0333 (I > 3σ (I))	0.0666 (I > 3σ (I))
Goodness of fit on F	1.0309	1.0110
Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	1.36; -2.47	7.11; -3.82
Flack	-0.005 (3)	0.017 (7)

Tabelle 77: Kristallstrukturdaten von **13i** und **13j**.

Complex (CCDC Nr.)	13i	13j
Summenformel	C ₆₇ H ₆₀ B ₁ F ₂₄ Ir ₁ N ₁ O ₁ P ₁	C ₆₃ H ₅₆ B ₁ F ₂₄ Ir ₁ N ₁ O ₁ P ₁
Molekulare Masse [g mol ⁻¹]	1585.18	1533.10
Kristallmorphologie	Plättchen	Plättchen
Farbe	orange	orange
Temperatur [K]	173	173
Kristalldimensionen [mm ³]	0.10×0.20×0.30	0.08×0.20×0.32
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P -1	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [Å]	13.8677 (3)	16.999 (3)
b [Å]	15.3033 (5)	19.456 (5)
c [Å]	18.0081 (2)	37.10 (1)
α [°]	114.0261 (16)	90
β [°]	105.8333 (15)	90
γ [°]	97.324 (2)	90
Volumen [Å ³]	3232.03 (15)	12271.4 (53)
Z	2	8
Dichte (ber.) [g cm ⁻³]	1.629	1.660
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	2.204	2.318
Transmission (min; max)	0.64; 0.80	0.63; 0.83
Scantyp	φ und ω scans	φ und ω scans
Strahlung (λ [Å])	MoKα (0.71073)	MoKα (0.71073)
F(000)	1580.000	6096.000
θ Bereich der Datensammlung [°]	1.326–33.799	3.034–30.004
Komplettheit θ = max [%]	99.6	99.7
Gemessene Reflexe	113445	248187
Unabhängige Reflexe	25871 (merging r = 0.09)	35738 (merging r = 0.09)
Beobachtete Reflexe	14923	25384
Anzahl Parameter	947	1875
R	0.0370 (I > 3σ (I))	0.0359 (I > 3σ (I))
wR	0.0321 (I > 3σ (I))	0.0351 (I > 3σ (I))
Goodness of fit on F	1.0605	1.0379
Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	0.86; -1.22	1.75; -3.89
Flack	—	0.005 (3)

Tabelle 78: Kristallstrukturdaten von **13n** und **32**.

Complex (CCDC Nr.)	13n	32
Summenformel	C ₆₁ H ₄₄ B ₁ F ₂₄ Ir ₁ N ₁ O ₁ P ₁	C ₆₂ H ₄₆ B ₁ F ₂₄ Ir ₁ N ₁ P ₁
Molekulare Masse [g mol ⁻¹]	1496.99	1495.01
Kristallmorphologie	Nadeln	Plättchen
Farbe	orange	orange
Temperatur [K]	293	173
Kristalldimensionen [mm ³]	0.08×0.11×0.29	0.09×0.16×0.18
Kristallsystem	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	P 2 ₁ /n	P 4 ₁ 2 ₁ 2
a [Å]	18.2809 (3)	12.8827 (19)
b [Å]	18.1570 (3)	12.8827 (19)
c [Å]	19.2125 (2)	73.769 (6)
α [°]	90	90
β [°]	106.7661 (8)	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	6106.0	12243.0 (28)
Z	4	8
Dichte (ber.) [g cm ⁻³]	1.628	1.622
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	2.328	2.321
Transmission (min; max)	0.77; 0.83	0.69; 0.81
Scantyp	φ und ω scans	φ und ω scans
Strahlung (λ [Å])	MoKα (0.71073)	MoKα (0.71073)
F(000)	2945.675	5904.000
θ Bereich der Datensammlung [°]	2.48–27.50	3.143–25.996
Komplettheit θ = max [%]	100.0	90.1
Gemessene Reflexe	24713	33394
Unabhängige Reflexe	24261 (merging r = 0.00)	101385 (merging r = 0.10)
Beobachtete Reflexe	16307	5849
Anzahl Parameter	802	921
R	0.0406 (I > 2σ (I))	0.0549 (I > 1σ (I))
wR	0.0415 (I > 2σ (I))	0.0418 (I > 1σ (I))
Goodness of fit on F	1.1243	1.0131
Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	2.61; -1.16	1.21; -1.20
Flack	—	0.003 (8)

Tabelle 79: Kristallstrukturdaten von **34a** und **35a**.

Complex (CCDC Nr.)	34a	35a
Summenformel	C ₂₁ H ₂₀ N ₁ O ₁ P ₁	C ₂₁ H ₂₃ B ₁ N ₁ P ₁
Molekulare Masse [g mol ⁻¹]	333.37	331.21
Kristallmorphologie	Würfel	Plättchen
Farbe	farblos	farblos
Temperatur [K]	173	173
Kristalldimensionen [mm ³]	0.27×0.28×0.30	0.24×0.25×0.36
Kristallsystem	monoklin	hexagonal
Raumgruppe	P 2 ₁ /n	P 6 ₅
a [Å]	14.6603 (9)	8.879 (1)
b [Å]	7.7611 (3)	8.879 (1)
c [Å]	15.5589 (11)	39.690 (3)
α [°]	90	90
β [°]	109.017 (5)	90
γ [°]	90	120
Volumen [Å ³]	1673.7	2709.7
Z	4	6
Dichte (ber.) [g cm ⁻³]	1.323	1.218
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.171	0.153
Transmission (min; max)	0.95; 0.95	0.96; 0.96
Scantyp	φ und ω scans	φ und ω scans
Strahlung (λ [Å])	MoKα (0.71073)	MoKα (0.71073)
F(000)	704.606	1056.840
θ Bereich der Datensammlung [°]	4.17–28.99	4.47–29.97
Komplettheit θ = max [%]	99.9	100
Gemessene Reflexe	41623	34938
Unabhängige Reflexe	4440 (merging r = 0.06)	5206 (merging r = 0.09)
Beobachtete Reflexe	2583	3129
Anzahl Parameter	217	231
R	0.0328 (I > 3σ (I))	0.0310 (I > 3σ (I))
wR	0.0353 (I > 3σ (I))	0.0305 (I > 3σ (I))
Goodness of fit on F	1.0756	1.0654
Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	0.29; -0.26	0.44; -0.27
Flack	—	-0.03 (7)

Tabelle 80: Kristallstrukturdaten von **79a** und **79b**.

Complex (CCDC Nr.)	79a (218218)	79b (218219)
Summenformel	C ₄₀ H ₅₂ F ₆ Ir ₁ N ₁ O ₁ P ₂ Si ₁	C ₄₇ H ₅₀ F ₆ Ir ₁ N ₁ O ₁ P ₂ Si ₁
Molekulare Masse [g mol ⁻¹]	959.10	1041.16
Kristallmorphologie	Plättchen	Würfel
Farbe	orange	orange
Temperatur [K]	173	173
Kristalldimensionen [mm ³]	0.12×0.20×0.30	0.20×0.22×0.24
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P -1	P -1
a [Å]	11.1711 (14)	10.9930 (8)
b [Å]	13.7076 (16)	12.8619 (7)
c [Å]	26.468 (3)	15.8814 (12)
α [°]	85.497 (7)	98.936 (9)
β [°]	88.686 (8)	104.955 (6)
γ [°]	89.069 (7)	95.555(7)
Volumen [Å ³]	4039.1 (8)	2120.9 (3)
Z	4	2
Dichte (ber.) [g cm ⁻³]	1.577	1.630
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	3.474	3.316
Transmission (min; max)	0.50; 0.66	0.48; 0.52
Scantyp	φ und ω scans	φ und ω scans
Strahlung (λ [Å])	MoKα (0.71073)	MoKα (0.71073)
F(000)	1928.000	1044.000
θ Bereich der Datensammlung [°]	3.021–32.500	3.168–33.000
Komplettheit θ = max [%]	99.1	99.8
Gemessene Reflexe	177925	108123
Unabhängige Reflexe	28949 (merging r = 0.08)	15971 (merging r = 0.07)
Beobachtete Reflexe	21172	12910
Anzahl Parameter	937	532
R	0.0357 (I > 3σ (I))	0.0345 (I > 3σ (I))
wR	0.0379 (I > 3σ (I))	0.0242 (I > 3σ (I))
Goodness of fit on F	0.9630	1.1029
Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	3.87; -4.06	3.06; -2.55
Flack	—	—

Tabelle 81: Kristallstrukturdaten von **80a** und **80b**.

Complex (CCDC Nr.)	80a	80b
Summenformel	C ₃₀ H ₃₄ F ₆ Ir ₁ N ₁ O ₁ P ₂	C ₃₀ H ₃₄ F ₆ Ir ₁ N ₁ O ₁ P ₂ (Et ₂ O)
Molekulare Masse [g mol ⁻¹]	792.76	792.75
Kristallmorphologie	Plättchen	Plättchen
Farbe	orange	orange
Temperatur [K]	173	173
Kristalldimensionen [mm ³]	0.04×0.20×0.33	0.08×0.16×0.24
Kristallsystem	triklinin	monoklin
Raumgruppe	P 1	P 2 ₁
a [Å]	10.7743 (2)	12.8029 (3)
b [Å]	12.4260 (2)	8.7457 (5)
c [Å]	13.9762 (2)	15.2369 (15)
α [°]	64.7415 (7)	90
β [°]	69.2374 (7)	93.812 (3)
γ [°]	65.5035 (4)	90
Volumen [Å ³]	1503.66 (4)	1702.3 (2)
Z	2	2
Dichte (ber.) [g cm ⁻³]	1.751	1.691
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	4.608	4.081
Transmission (min; max)	0.40; 0.83	0.52; 0.72
Scantyp	φ und ω scans	φ und ω scans
Strahlung (λ [Å])	MoKα (0.71073)	MoKα (0.71073)
F(000)	780	864
θ Bereich der Datensammlung [°]	2.961–33.751	3.026–28.499
Komplettheit θ = max [%]	99.7	99.8
Gemessene Reflexe	23566	65908
Unabhängige Reflexe	23563 (merging r = 0.00)	86166 (merging r = 0.11)
Beobachtete Reflexe	13109	7843
Anzahl Parameter	740	416
R	0.0290 (I > 3σ (I))	0.0334 (I > 3σ (I))
wR	0.0319 (I > 3σ (I))	0.0389 (I > 3σ (I))
Goodness of fit on F	1.0654	1.0480
Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	3.23; -3.40	4.40; -3.92
Flack	0.017 (5)	0.059 (7)

Tabelle 82: Kristallstrukturdaten von **81b** und **83**.

Complex (CCDC Nr.)	81b	83
Summenformel	C ₄₂ H ₄₀ Pd ₁ N ₂ P ₂ Cl ₂ (3×CH ₂ Cl ₂ ,CHCl ₃)	C ₇₂ H ₆₄ B ₁ F ₂₄ Ir ₁ N ₂ P ₂
Molekulare Masse [g mol ⁻¹]	776.60	1678.24
Kristallmorphologie	Würfel	Plättchen
Farbe	gelb	rot
Temperatur [K]	173	173
Kristalldimensionen [mm ³]	0.26×0.30×0.32	0.09×0.11×0.16
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P -1	P 2 ₁ /a
a [Å]	13.3529(15)	19.475 (4)
b [Å]	13.6911(17)	18.613 (2)
c [Å]	17.140(3)	19.506 (2)
α [°]	67.854(9)	90
β [°]	69.351(8)	99.198 (11)
γ [°]	62.673(11)	90
Volumen [Å ³]	2516.2(6)	6979.8 (18)
Z	2	4
Dichte (ber.) [g cm ⁻³]	1.566	1.597
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	1.052	2.067
Transmission (min; max)	0.73; 0.76	0.80; 0.83
Scantyp	φ und ω scans	φ und ω scans
Strahlung (λ [Å])	MoKα (0.71073)	MoKα (0.71073)
F(000)	1200	3352.000
θ Bereich der Datensammlung [°]	3.054–29.999	3.044–31.999
Komplettheit θ = max [%]	99.7	99.9
Gemessene Reflexe	94822	182111
Unabhängige Reflexe	14646 (merging r = 0.06)	24216 (merging r = 0.06)
Beobachtete Reflexe	11170	13900
Anzahl Parameter	560	919
R	0.0451 (I > 3σ (I))	0.0332 (I > 3σ (I))
wR	0.0425 (I > 3σ (I))	0.0327 (I > 3σ (I))
Goodness of fit on F	1.0675	1.0763
Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	1.61; -1.59	1.76; -1.04
Flack	—	—

Literaturverzeichnis

- [1] A. Fuchs, in *Stereoselectivity of Pesticides: Biological and Chemical Problems* (Eds. E. J. Ariëns, J. J. S. van Rensen, W. Welling), Elsevier, Amsterdam, **1988**, p. 203.
- [2] H. Takano, Y. Oguri, T. Kato, *Nippon Noyaku Gakkaishi* **1986**, *11*, 373-378.
- [3] W. Koeller, *Pestic. Sci.* **1987**, *18*, 129-147.
- [4] *Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III, Vol. I* (Eds. E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**.
- [5] *Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III, Vol. II* (Eds. E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**.
- [6] *Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III, Vol. III* (Eds. E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**.
- [7] *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Supplement: Vol. 1* (Eds. E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **2004**.
- [8] *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Supplement: Vol. 2* (Eds. E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **2004**.
- [9] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Inorg. Phys. Theor.* **1966**, 1711-1732.
- [10] L. Horner, H. Siegel, H. Bueth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, *7*, 942.
- [11] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445-1446.
- [12] H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 481.
- [13] H. B. Kagan, P. Dang Tuan, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429-6433.
- [14] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946-5952.
- [15] T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3174-3176.
- [16] C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1746-1754.
- [17] I. D. Gridnev, T. Imamoto, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 633-644.
- [18] M. Kitamura, M. Tsukamoto, Y. Bessho, M. Yoshimura, U. Kobs, M. Widhalm, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6649-6667.
- [19] T. Ohkuma, M. Kitamura, R. Noyori, in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Eds. I. Ojima), Wiley, New York, **2000**, pp. 1-110.
- [20] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233-247.
- [21] R. D. Broene, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12569-12570.
- [22] M. V. Troutman, D. H. Appella, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4916-4917.
- [23] H. A. McManus, P. J. Guiry, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4151-4202.
- [24] A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2897-2899.
- [25] R. Hilgraf, A. Pfaltz, *Synlett* **1999**, 1814-1816.
- [26] D. G. Blackmond, A. Lightfoot, A. Pfaltz, T. Rosner, P. Schnider, N. Zimmermann, *Chirality* **2000**, *12*, 442-449.
- [27] J. Blankenstein, A. Pfaltz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4445-4447.
- [28] P. G. Cozzi, N. Zimmermann, R. Hilgraf, S. Schaffner, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 450-454.
- [29] F. Menges, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 40-44.
- [30] P. G. Cozzi, F. Menges, S. Kaiser, *Synlett* **2003**, 833-836.
- [31] W. Tang, W. Wang, X. Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 943-946.
- [32] G. Xu, S. R. Gilbertson, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 953-955.

- [33] D. Liu, W. Tang, X. Zhang, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 513-516.
- [34] S. P. Smidt, F. Menges, A. Pfaltz, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3653.
- [35] R. Hilgraf, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 61-77.
- [36] R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331-337.
- [37] W. J. Drury III, N. Zimmermann, M. Keenan, M. Hayashi, S. Kaiser, R. Goddard, A. Pfaltz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 70-74.
- [38] S. Kaiser, *Diplomarbeit*, Universität Basel, **2001**.
- [39] F. W. Vierhapper, E. L. Eliel, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2729-2734.
- [40] M. Hoemel, F. W. Vierhapper, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1980**, 1933-1939.
- [41] M. Hoemel, F. W. Vierhapper, *Monatsh. Chem.* **1984**, *115*, 1219-1228.
- [42] V. Boekelheide, W. J. Linn, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1286-1291.
- [43] M. Uchida, S. Morita, M. Chihiro, T. Kanbe, K. Yamasaki, Y. Yabuuchi, K. Nakagawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37*, 1517-1523.
- [44] C. Fontenas, E. Bejan, H. A. Haddou, G. G. A. Galavoine, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 629-633.
- [45] C. Copéret, H. Adolfsson, T.-A. V. Khuong, A. K. Yudin, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1740-1741.
- [46] G. Jones, R. K. Jones, M. J. Robinson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1973**, 968-972.
- [47] S.-i. Yamada, T. Goto, E. Shimanuki, S.-i. Narita, *Chem. Pharm. Bull.* **1994**, *42*, 718-720.
- [48] S.-i. Yamada, T. Goto, T. Yamaguchi, K. Aihara, K. Kogi, S.-i. Narita, *Chem. Pharm. Bull.* **1995**, *43*, 421-431.
- [49] G. Kinast, L. F. Tietze, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 261-262.
- [50] G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz, R. Terrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 207-222.
- [51] D. Sielemann, R. Keuper, N. Risch, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 487-491.
- [52] D. Sielemann, R. Keuper, N. Risch, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 543-548.
- [53] K. Omura, A. K. Sharma, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 957-962.
- [54] S. L. Huang, K. Omura, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3329-3331.
- [55] V. C. Pham, A. Jossang, A. Chiaroni, T. Sevenet, B. Bodo, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7565-7568.
- [56] J.-i. Uenishi, T. Hiraoka, S. Hata, K. Nishiwaki, O. Yonemitsu, K. Nakamura, H. Tsukube, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2481-2487.
- [57] J. Uenishi, M. Hamada, *Synthesis* **2002**, 625-630.
- [58] H. C. Brown, J. Chandrasekharan, P. V. Ramachandran, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1539-1546.
- [59] D. A. Beardsley, G. B. Fisher, C. T. Goralski, L. W. Nicholson, B. Singaram, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1511-1514.
- [60] E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5551-5553.
- [61] S. Itsuno, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III, Vol. 1* (Eds. E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**, pp. 289-315.
- [62] M. Keenan, *unveröffentlichte Resultate*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, **1998**.
- [63] E. J. Corey, C. J. Helal, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5675-5678.
- [64] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97-102.
- [65] T. Ohkuma, R. Noyori, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III, Vol. 1* (Eds. E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**, pp. 199-246.
- [66] E. E. Nifantiev, M. K. Grachev, S. Y. Burmistrov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3755-3799.
- [67] H. J. Cristau, A. Chêne, H. Christol, *Synthesis* **1980**, 551-554.
- [68] S. Mayer, *Diplomarbeit*, Universität Basel, **2003**.
- [69] J. P. Richard, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1383-1396.

- [70] A. D. Allen, V. M. Kanagasabapathy, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4513-4519.
- [71] J. Uenishi, M. Hamada, S. Aburatani, K. Matsui, O. Yonemitsu, H. Tsukube, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6781-6789.
- [72] J. Uenishi, M. Hamada, *Chem. Pharm. Bull.* **2002**, *50*, 697-700.
- [73] X.-M. Gan, S. Parveen, W. L. Smith, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4591-4598.
- [74] H. Fritzsche, U. Hasserodt, F. Korte, G. Friese, K. Adrian, H. J. Arenz, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1988-1993.
- [75] Y. Tagawa, M. Nomura, H. Yamashita, Y. Goto, M. Hamana, *Heterocycles* **1999**, *51*, 2385-2397.
- [76] B. Wüstenberg, *Dissertation*, Universität Basel, **2003**.
- [77] M. Cugnon de Sevrécourt, M. Robba, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, 142-144.
- [78] S. Nielek, T. Lesiak, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1247-1251.
- [79] B. R. Henke, C. J. Aquino, L. S. Birkemo, D. K. Croom, R. W. Dougherty Jr., G. N. Ervin, M. K. Grizzle, G. C. Hirst, M. K. James, M. F. Johnson, K. L. Queen, R. G. Sherrill, E. E. Sugg, E. M. Suh, J. W. Szewczyk, R. J. Unwalla, J. Yingling, T. M. Willson, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 2706-2725.
- [80] J. S. Ng, J. R. Behling, A. L. Campbell, N. Duy, B. Lipshutz, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3045-3048.
- [81] D. J. Chadwick, C. Willbe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 887-893.
- [82] R. H. Crabtree, H. Felkin, G. E. Morris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 716-717.
- [83] M. A. Bennett, D. L. Milner, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6983-6994.
- [84] P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614-615.
- [85] J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1769-1772.
- [86] G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3149-3150.
- [87] T. Bunlaksananusorn, K. Polborn, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3941-3943.
- [88] L. F. Tietze, J. K. Lohmann, *Synlett* **2002**, 2083-2085.
- [89] T. G. Kilroy, P. G. Cozzi, N. End, P. J. Guiry, *Synlett* **2004**, 106-110.
- [90] F. Menges, M. Neuburger, A. Pfaltz, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4713-4716.
- [91] D.-R. Hou, J. Reibenspies, T. J. Colacot, K. Burgess, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5391-5400.
- [92] F. Menges, A. Pfaltz, WO 2005021562 (Solvias AG, Switz.), **2005**.
- [93] K. Kaellstroem, C. Hedberg, P. Brandt, A. Bayer, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14308-14309.
- [94] R. H. Crabtree, P. C. Demou, D. Eden, J. M. Mihelcic, C. A. Parnell, J. M. Quirk, G. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6994-7001.
- [95] R. H. Crabtree, H. Felkin, G. E. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 205-215.
- [96] R. H. Crabtree, H. Felkin, T. Khan, G. E. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *144*, C15-C17.
- [97] R. H. Crabtree, H. Felkin, T. Fillebeen-Khan, G. E. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, 183-195.
- [98] P. Brandt, C. Hedberg, P. G. Andersson, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 339-347.
- [99] R. Dietiker, P. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5513-5516.
- [100] S. P. Smidt, *Dissertation*, Universität Basel, **2003**.
- [101] C. Mazet, S. P. Smidt, M. Meuwly, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14176-14181.
- [102] Y. Fan, X. Cui, K. Burgess, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16688-16689.

- [103] N. Zimmermann, *Dissertation*, Universität Basel, **2001**.
- [104] W. J. Drury III, *unveröffentlichte Resultate*, Universität Basel, **2003**.
- [105] F. Menges, *Dissertation*, Universität Basel, **2004**.
- [106] J. Giovannoni, J. Schröer, S. Kaiser, A. Pfaltz, Chemspeed Ltd. University of Basel, Augst, **2004**.
- [107] R. H. Crabtree, M. W. Davis, *Organometallics* **1983**, *2*, 681-682.
- [108] J. W. Suggs, S. D. Cox, R. H. Crabtree, J. M. Quirk, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 303-306.
- [109] R. H. Crabtree, M. W. Davis, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2655-2661.
- [110] R. H. Crabtree, J. W. Faller, M. F. Mellea, J. M. Quirk, *Organometallics* **1982**, *1*, 1361-1366.
- [111] A. C. Jesse, M. A. M. Meester, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *26*, 129-136.
- [112] R. H. Crabtree, G. E. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, 395-403.
- [113] H. Takaya, T. Ohta, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, S. Inoue, I. Kasahara, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1596-1597.
- [114] A. H. Hoveyda, D. A. Evans, G. C. Fu, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1307-1370.
- [115] T. Chiba, A. Miyashita, H. Nohira, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4745-4748.
- [116] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062-4066.
- [117] A. Pfaltz, H. C. Brown, in *Methods of Organic Chemistry, E 21d* (Eds. J. P. Richmond, J. Y. Rowden, V. Pock, J. Stinchcombe), Thieme, Stuttgart, **1995**, pp. 4334-4359.
- [118] U. Leutenegger, A. Madin, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 61-62.
- [119] P. von Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 691-700.
- [120] A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339-345.
- [121] M. Misun, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 961-972.
- [122] C. Geiger, P. Kreitmeier, O. Reiser, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 249-254.
- [123] A. Pfaltz, J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hörmann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schönleber, S. P. Smidt, B. Wüstenberg, N. Zimmermann, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 33-44.
- [124] B. H. Lipshutz, J. M. Servesko, B. R. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8352-8353.
- [125] M. Schönleber, *Dissertation*, Universität Basel, **2005**.
- [126] H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 17-31.
- [127] Y. Ng Cheong Chan, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9400-9401.
- [128] Y. N. C. Chan, D. Meyer, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 869-871.
- [129] F. Spindler, B. Pugin, H. U. Blaser, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 561-562.
- [130] B. Pugin, H. Landert, F. Spindler, H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 974-979.
- [131] D. Xiao, X. Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3425-3428.
- [132] K. Tani, J.-i. Onouchi, T. Yamagata, Y. Kataoka, *Chem. Lett.* **1995**, 955-956.
- [133] R. Sablong, J. A. Osborn, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 3059-3062.
- [134] P. Schnider, G. Koch, R. Prétôt, G. Wang, F. M. Bohnen, C. Kruger, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 887-892.
- [135] A. Trifonova, J. S. Diesen, C. J. Chapman, P. G. Andersson, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3825-3827.
- [136] M. Solinas, A. Pfaltz, P. G. Cozzi, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16142-16147.
- [137] P. Schnider, *Dissertation*, Universität Basel, **1996**.

- [138] C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11703-11714.
- [139] N. E. Lee, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5985-5986.
- [140] B. H. Lipshutz, H. Shimizu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2228-2230.
- [141] C. Valla, *unveröffentlichte Resultate*, Universität Basel, **2004**.
- [142] R. Livingstone, in *Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 36* (Eds. A. Weissberger, E. C. Taylor), Wiley, New York, **1981**, pp. 7-57.
- [143] R. Livingstone, in *Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 36* (Eds. A. Weissberger, E. C. Taylor), Wiley, New York, **1981**, pp. 161-187.
- [144] W.-B. Pan, F.-R. Chang, L.-M. Wei, Y.-C. Wu, *J. Nat. Prod.* **2003**, *66*, 161-168.
- [145] J. Takashima, A. Ohsaki, *J. Nat. Prod.* **2001**, *64*, 1493-1496.
- [146] R. Valsaraj, P. Pushpangadan, U. W. Smitt, A. Adersen, S. B. Christensen, A. Sittie, U. Nyman, C. Nielsen, C. E. Olsen, *J. Nat. Prod.* **1997**, *60*, 739-742.
- [147] A. Arnone, G. Nasini, L. Merlini, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 2637-2640.
- [148] N. Desideri, I. Sestili, M. L. Stein, C. Conti, P. Tomao, N. Orsi, *Antiviral Chem. Chemother.* **1990**, *1*, 307-312.
- [149] N. Mahmood, C. Pizza, R. Aquino, N. De Tommasi, S. Piacente, S. Colman, A. Burke, A. J. Hay, *Antiviral Res.* **1993**, *22*, 189-199.
- [150] S. Chandrasekhar, M. Venkat Reddy, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6339-6344.
- [151] J. L. Gross, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8563-8565.
- [152] K. J. Hodgetts, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8655-8659.
- [153] M. E. Fraley, R. W. Hungate, A. M. Naylor-Olsen, J. P. Vacca, WO 9806396 (Merck & Co., Inc., USA), **1998**.
- [154] T. Koskelainen, L. Otsomaa, A. Karjalainen, P. Kotovuori, J. Tenhunen, S. Rasku, P. Nore, E. Tiainen, O. Toermaekangas, WO 03006452 (Orion Corporation, Finland), **2003**.
- [155] N. Otake, M. Koenuma, H. Miyamae, S. Sato, Y. Saito, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4147-4150.
- [156] C. Riche, C. Pascard-Billy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 951-952.
- [157] M. Tsuda, T. Endo, J.-i. Kobayashi, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1349-1352.
- [158] T. Kubota, T. Endo, M. Tsuda, M. Shiro, J. Kobayashi, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 6175-6179.
- [159] J.-i. Kobayashi, T. Kubota, T. Endo, M. Tsuda, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 134-142.
- [160] E. A. Colby, K. C. O'Brien, T. F. Jamison, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 998-999.
- [161] H. Fukami, M. Nakajima, *Nat. Occ. Insectic.* **1971**, 71-97.
- [162] G. L. Willey, A. M. Roe, US 3513239 (Smith Kline and French Laboratories), **1970**.
- [163] B. Libis, E. Habicht, DE 1927452 (Geigy, J. R., A.-G.), **1969**.
- [164] B. Libis, E. Habicht, DE 1927393 (Geigy, J. R., A.-G.), **1969**.
- [165] M. Studer, C. Wedemeyer-Exl, F. Spindler, H.-U. Blaser, *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 1335-1343.
- [166] R. R. Frazer, M. A. Petit, J. K. Saunders, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1450-1451.
- [167] M. Calmes, J. Daunis, R. Jacquier, J. Verducci, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2285-2292.
- [168] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [169] POV-Ray 3.6 ed., Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd., **2004**, <http://www.povray.org>.
- [170] WebLab Viewer 3.7 ed., Molecular Simulations Inc., **2000**, <http://www.msi.com>.
- [171] M. S. Abbassioun, P. B. Hitchcock, P. A. Chaloner, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1989**, *C45*, 331-333.
- [172] H. M. Lee, T. Jiang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2001**, *20*, 1255-1258.
- [173] D. Watkin, R. Cooper, C. K. Prout, *Z. Kristallogr.* **2002**, *217*, 429-430.

- [174] S. Nanchen, *unveröffentlichte Resultate*, Universität Basel, **2005**.
- [175] K. C. Nicolaou, B. S. Safina, C. Funke, M. Zak, F. J. Zecri, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1937-1940.
- [176] K. C. Nicolaou, M. Zak, B. S. Safina, S. H. Lee, A. A. Estrada, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5092-5097.
- [177] R. E. Lehr, S. Kumar, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3675-3681.
- [178] S. Higashibayashi, T. Mori, K. Shinko, K. Hashimoto, M. Nakata, *Heterocycles* **2002**, *57*, 111-122.
- [179] K. Konno, K. Hashimoto, H. Shirahama, T. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3865-3868.
- [180] R. W. Hartmann, M. Frotscher, *Arch. Pharm.* **1999**, *332*, 358-362.
- [181] S. Bell, *unveröffentlichte Resultate*, Universität Basel, **2005**.
- [182] *Purification of Laboratory Chemicals* (Eds. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego), Pergamon Press, Oxford **1988**.
- [183] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.
- [184] T. A. Crabb, P. A. Jupp, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 913-918.
- [185] H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2773-2776.
- [186] T. Kauffmann, H. Lexy, R. Kriegesmann, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3667-3673.
- [187] D. L. Reger, T. D. Wright, C. A. Little, J. J. S. Lamba, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3810-3814.
- [188] A. J. M. Duisenberg, L. M. J. Kroon-Batenburg, A. M. M. Schreurs, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 220-229.
- [189] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology* **1997**, *276*, 307-326.
- [190] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343-350.
- [191] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115-119.
- [192] J. R. Carruthers, D. J. Watkin, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1979**, *A35*, 698-699.

Persönliche Daten

Name: Kaiser
Vorname: Stefan
Geburtsdatum: 30.10.1976
Heimatort: Oberkirch / Luzern
Zivilstand: ledig

Ausbildung

01.2002 bis 06.2005 Dokotorarbeit an der Universität Basel unter der Leitung von Prof. Dr. Andreas Pfaltz: *“Neue Phosphor-Pyridin-Liganden für die Iridium-katalysierte enantioselektive Hydrierung“*.

10.2000 bis 02.2001 Diplomarbeit an der Universität Basel unter der Leitung von Prof. Dr. Andreas Pfaltz: *“Synthese neuer P,N-Liganden für die Iridium-katalysierte enantioselektive Hydrierung“*.

10.1996 bis 02.2001 Chemiestudium an der Universität Basel

23.02.2001 Diplom

14.10.1998 2. Vordiplom

16.10.1997 1. Vordiplom

1992 bis 1995 Gymnasium Oberwil, Matur Typus C

1988 bis 1992 Sekundarschule Binningen, Progymnasiale Abteilung, Spiegelfeldschulhaus

1983 bis 1988 Primarschule Binningen, Neusatzschulhaus

Weitere Tätigkeiten

10.2002 bis 10.2004 Assistenzstätigkeit im organisch chemischen Praktikum für Studierende des Hauptfaches Chemie

02.2004 Forschungszusammenarbeit mit Chemspeed Ltd., Augst, Schweiz

02.07. bis 24.08.2001 Praktischer Dienst

26.03. bis 18.05.2001 Praktischer Dienst

28.06. bis 22.10.1999 Offiziersschule

08.07. bis 18.10.1996 Praktischer Dienst

28.05. bis 05.07.1996 Unteroffiziersschule

05.02. bis 10.05.1996 Rekrutenschule

Während meiner Ausbildung an der Universität Basel habe ich Vorlesungen, Seminare und Praktika der folgenden Dozenten besucht:

T. Arnsfeld, M. Bruhn, S. L. Buchwald, E. Constable, G. Gescheid, B. Giese, P. C. Hauser, C. Housecroft, H. Huber, H.-C. ImHof, E. N. Jacobsen, M. Jungen, Th. Kaden, J. P. Maier, W. Meier, K. Müller, W. R. Müller, R. Nef, M. Neuburger-Zehnder, M. Oehme, A. Pfaltz, H. Schierenbeck, C. Schönenberger, U. Séquin, I. Sick, H. Siegel, P. Strazewski, M. Studer, T. Tollkühn, Ch. Ullrich, A. Vedani, H. Wennemers, T. Wirth, H.-J. Wirz, W.-D. Woggon und A. Zuberbühler.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation "Neue Phosphor-Pyridin-Liganden für die Iridium-katalysierte enantioselektive Hydrierung" nur mit der darin angegebenen Hilfe verfasst und bei keiner anderen Universität und keiner anderen Fakultät der Universität Basel eingereicht habe.



Basel, den 21.06.2005

Stefan Kaiser