

Neue modulare P,N-Liganden
für die
Iridium-katalysierte asymmetrische Hydrierung

Inauguraldissertation

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

von

Frederik Menges
aus Dortmund / Deutschland

Basel 2004

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag von

Prof. Dr. Andreas Pfaltz

Prof. Dr. Wolf-Dietrich Woggon

Basel, den 03.02.2004

Prof. Dr. Marcel Tanner
Dekan

Für Lisa

*Man genießt doch zuletzt,
wenn man fühlt, daß man so manches subsumiren kann,
die Früchte der großen und anfangs unfruchtbar scheinenden Arbeiten,
mit denen man sich in seinem Leben geplagt hat.*

Johann Wolfgang von Goethe, Reise in die Schweiz 1797^[1]

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

P. G. Cozzi, F. Menges, S. Kaiser, “*Iridium-HetPHOX Complexes for the Catalytic Asymmetric Hydrogenation of Olefins and Imines*”, *Synlett*, **2003**, 833-836.

A. Pfaltz, J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hörmann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schönleber, S. P. Smidt, B. Wüstenberg, N. Zimmermann, “*Iridium-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of Olefins*”, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 33-43.

F. Menges, M. Neuburger, A. Pfaltz, “*Synthesis and Application of Chiral Phosphino-Imidazoline Ligands: Ir-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation*”, *Org. Lett.* **2002**, 4, 4713-4716.

F. Menges, A. Pfaltz, “*Threonine-Derived Phosphinite-Oxazoline Ligands for the Ir-catalyzed Enantioselective Hydrogenation*”, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 40-44.

A. Pfaltz, J. R. Blankenstein, F. Menges, “*Preparation of phosphinite-oxazolines and their use in transition metal-catalyzed addition reactions to unsaturated organic compounds*”
Eur. Pat. Appl. EP 1191030, 2002.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Andreas Pfaltz möchte ich an dieser Stelle für die Aufnahme in den Arbeitskreis und sein entgegengebrachtes Vertrauen bei der Bearbeitung des gestellten Themas herzlich danken. Neben seiner steten Bereitschaft zu konstruktiven Diskussionen wird mir seine Vorliebe für eine präzise Analyse von Reaktionsmechanismen und den dazugehörigen Übergangszuständen immer in guter Erinnerung bleiben.

Sämtlichen Arbeitskreismitgliedern danke ich für die produktive und freundschaftliche Atmosphäre. Besondere Erwähnung verdient hier die Belegschaft des Labors 203: Bettina, Jonathan, Valentin, Clément, Carine, Pulakesh und Richard.

Unvergessen wird auch William Drury III. bleiben, der mit seiner ganz persönlichen Art zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

A special thank goes to our *native speakers* Jonathan and Bill for the correction of many manuscripts in English.

Weiterhin möchte ich mich bei Beat Herzog herzlich bedanken. Er hat mit seiner Diplomarbeit einen wichtigen Teil zu der vorliegenden Arbeit beitragen können. Einen sehr viel kleineren, aber doch nicht zu verachtenden Beitrag haben zahlreiche Praktikanten in Form von Synthesestufen geleistet, auch ihnen sei an dieser Stelle gedankt.

Esther Hörmann danke ich für die sorgfältig durchgeführten experimentellen Arbeiten und die vielen wertvollen Anregungen.

Axel Franzke, Stefan Kaiser, Sebastian P. Smidt, Eva Neumann und Bettina Wüstenberg haben durch eine kritische Korrektur des Manuskripts geholfen, die Anzahl der Fehler auf ein erträgliches Maß zu reduzieren. An dieser Stelle sei wieder auf Prof. M. Stockhausen verwiesen: „*Sie kennen nicht den vierten Hauptsatz? - Es gibt keine Arbeit ohne Fehler!*“

Dr. Klaus Kulicke sei für die Unterstützung bei der Aufnahme und Diskussion zahlreicher NMR-Spektren gedankt. Ein großer Dank geht auch an Dr. Sigi Gunzenhauser für die vielen wertvollen Tipps und vollen Lösungsmittelflaschen.

Dr. Benoît Pugin möchte ich für die anregenden Diskussionen und die Unterstützung in Patentfragen danken.

Prof. Pier Giorgio Cozzi bin ich für die Überlassung der HetPHOX-Liganden sehr verbunden.

Die vorliegende Arbeit wurde von August 2000 bis Februar 2004 am Department Chemie der Universität Basel durchgeführt. Für finanzielle Unterstützung danke ich dem Fonds der chemischen Industrie zusammen mit dem BMBF, dem Schweizer Nationalfonds und der Universität Basel.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 Einleitung	1
Chiralität	1
Asymmetrische Katalyse	3
Asymmetrische Hydrierung funktionalisierter Alkene	5
Enantioselektive Hydrierung unfunktionalisierter Alkene	6
Zielsetzung	8

Kapitel 2 ThrePHOX-Iridiumkomplexe	11
Asymmetrische Katalyse mit Phosphinit-Liganden	11
Phosphinit-Oxazoline als P,N-Liganden	12
Threonin als Synthesebaustein für Phosphinit-Oxazoline	14
ThrePHOX-Iridiumkomplexe in der enantioselektiven Hydrierung	19
Röntgenstrukturanalyse	29
NMR-Studien	32
Zusammenfassung und Ausblick	34

Kapitel 3 Phosphinoxid-Oxazoline aus Phosphinit-Oxazolinen	37
Zink-katalysierte Umlagerung	37
Reaktionsbedingungen	38
Röntgenstrukturanalyse	39
Mechanistische Betrachtung	40
Eigenschaften der Phosphinoxide	43
Asymmetrische Katalyse	44
Zusammenfassung und Ausblick	46

Kapitel 4	Phosphin-Imidazolin-Iridiumkomplexe	49
	Eigenschaften von Phosphin-Imidazolinen	49
	Synthese von Phosphin-Imidazolinen	50
	PHIM-Iridiumkomplexe in der enantioselektiven Hydrierung	52
	Röntgenstrukturanalyse	64
	Zusammenfassung und Ausblick	67

Kapitel 5	Phosphinit-Imidazoline	69
	Synthese von Phosphinit-Imidazolinen	70
	Phosphinit-Imidazoline für die enantioselektive Hydrierung	74
	Röntgenstrukturanalyse	85
	Zusammenfassung und Ausblick	88

Kapitel 6	HetPHOX-Iridiumkomplexe	91
	PHOX-Analoga mit heteroaromatischem Rückgrat	91
	Synthese der HetPHOX-Iridiumkomplexe	92
	HetPHOX-Iridiumkomplexe in der enantioselektiven Hydrierung	94
	Röntgenstrukturanalyse	102
	Zusammenfassung und Ausblick	103

Kapitel 7	Untersuchungen zur Ligandensynthese an der Festphase	105
	Phosphinit-Oxazoline	107
	Imidazoline	110
	Zusammenfassung und Ausblick	112

Kapitel 8	Enantioselektive Hydrierung von Flaven	115
	Flavane	115
	Enantioselektive Synthese von Flavanen	116
	Zusammenfassung und Ausblick	119

Kapitel 9	Verschiedene Substrate	120
	4-(3,4-Dichlorphenyl)-1,2-dihydro-naphthalin	120
	3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester	122

Kapitel 10	Zusammenfassung	125
-------------------	------------------------	-----

Kapitel 11	Experimenteller Teil	129
	Allgemeines	129
	Phosphinit-Oxazolin-Iridiumkomplexe	133
	Synthese von SimplePHOX-Iridiumkomplexen	160
	Phosphin-Oxazolin-Iridiumkomplexe	164
	Phosphin-Imidazolin-Iridiumkomplexe	174
	Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplexe	202
	HetPHOX-Iridiumkomplexe	241
	Untersuchungen zur Festphasensynthese	247
	Hydrierung neuer Substrate	257
	Kristallstrukturdaten	259

Literaturverzeichnis		264
-----------------------------	--	-----

Abkürzungsverzeichnis

BAr _F	Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
BHT	2,6-Di- <i>tert</i> -Butyl-4-methylphenol
Bn	Benzyl
COD	Cyclooctadien
Cy	Cyclohexyl
DCE	Dichlorethan
DMAP	4-Dimethylamino-pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMT	4,4'-Dimethoxytrityl
EDC	<i>N</i> -Ethyl- <i>N'</i> -(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimid-hydrochlorid
ee	Enantiomerenüberschuss
HOBt	1-Hydroxy-benzotriazol
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
Kat.	Katalysator
Konf./Konfig.	Konfiguration
n.b.	nicht bestimmt
NMR	Kernresonanz(spektroskopie)
NOE	Kern-Overhauser-Effekt
<i>o</i> -Tol	2-Methylphenyl
PHIM	Phosphin-Imidazolin
PHOX	Phosphin-Oxazolin
PVP	Polyvinylpyridin
py	Pyridin
<i>rac</i>	racemisch
RT	Raumtemperatur
SerPHOX	Phosphinit-Oxazolin mit Seringrundgerüst
TBAI	Tetrabutylammoniumiodid
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
THF	Tetrahydrofuran
ThrePHOX	Phosphinit-Oxazolin mit Threoningrundgerüst
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TON	Umsatzzahl
ÜZ	Übergangszustand

Kapitel 1

Einleitung

Chiralität

Der von THOMSON, dem späteren Lord KELVIN OF LARGES, am Anfang des 20. Jahrhunderts geprägte Begriff der Chiralität beschreibt geometrische Körper, die nicht deckungsgleich mit ihrem Spiegelbild sind.^[2] So sind beispielsweise die menschlichen Hände chirale Gebilde. Die linke und rechte Hand besitzen zwar einen identischen Aufbau, lassen sich jedoch nicht miteinander zur Deckung bringen. Aus diesem Grund wird Chiralität auch als Händigkeit bezeichnet.^a Schon einige Zeit vor Kelvins Definition etablierten VAN'T HOFF und LE BEL unabhängig voneinander das Konzept der „Asymmetrie“ auf molekularer Ebene. Sie erkannten, dass vier unterschiedliche Substituenten an einem Kohlenstoffatom zwei mögliche Konfigurationen einnehmen können. Die beiden Konfigurationen verhalten sich hierbei wie Bild und Spiegelbild und werden deshalb auch als Enantiomere bezeichnet.^b

Dass sich zwei zueinander enantiomere Verbindungen in ihrer Wirkung unterscheiden können, bemerkt man im alltäglichen Leben beim Versuch, anstelle einer rechten eine linke Hand zu schütteln. Eine ähnlich ungelenke Situation entsteht auch, wenn ein Enzym das entgegengesetzte (enantiomere) Substrat transformieren soll.

<i>Verbindung</i>	<i>Stereoisomer</i>	<i>Physiologische Eigenschaft</i>
Asparagin	(<i>S</i>)	bitterer Geschmack
	(<i>R</i>)	süßer Geschmack
Limonen	(<i>S</i>)	Zitronengeruch
	(<i>R</i>)	Orangengeruch
Ethambutol	(<i>R,R</i>)	führt zur Erblindung
	(<i>S,S</i>)	antibakteriell/tuberkulostatisch
Penicillamin	(<i>S</i>)	antirheumatisch
	(<i>R</i>)	stark toxisch
Propranolol	(<i>S</i>)	antihypertensiv
	(<i>R</i>)	kontrazeptiv

Tabelle 1.1. Physiologische Wirkungen enantiomerer Verbindungen.

^a χείρ (cheir): Hand

^b ἐνάντιος (enantios): entgegengesetzt

Aus diesem Grund zeigen viele zueinander enantiomere Verbindungen verschiedene Wirkungen auf den menschlichen Organismus (Tabelle 1.1).^c

In Anbetracht der oft stark unterschiedlichen physiologischen Eigenschaften von enantiomeren Verbindungen, ist es im Nachhinein verwunderlich, dass bis vor wenigen Jahren ein beachtlicher Anteil der neu zugelassenen Medikamente einen racemischen Wirkstoff besaß. Im Jahr 2001 wurden hingegen ausschließlich nichtracemische Verbindungen als Arzneistoffe zugelassen.^[3]

Die Zunahme der enantiomerenreinen Wirkstoffe schlägt sich auch in einem stetig steigenden Marktanteil nieder. Dieser betrug 1999 schon beachtliche 32% (115 Mrd. US\$) und wuchs in der kurzen Zeitspanne bis zum Jahre 2002 auf 37% (152 Mrd. US\$). Besonders bei den schwierig zu therapierenden Krebserkrankungen und auch bei den Antibiotika/Antifungika war der Anteil der optisch reinen Verbindungen sehr hoch (2002: 90%, resp. 80%).^[4]

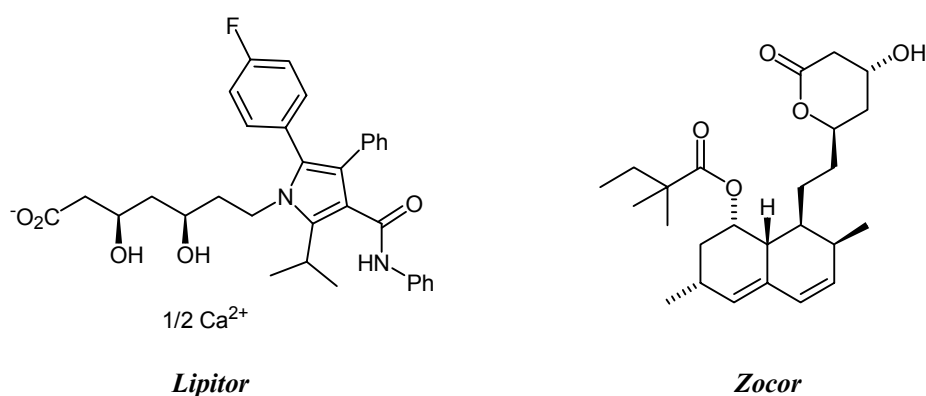


Abbildung 1.1. Strukturformeln der enantiomerenreinen Wirkstoffe *Lipitor* (Pfizer) und *Zocor* (Merck). Die hierauf basierenden Herzmedikamente erreichten 2002 einen Umsatz von ca. 13.6 Mrd US\$.^[4b]

Gekoppelt mit der Entwicklung zu enantiomerenreinen Wirkstoffen ist ein stetig wachsendes Interesse an praktikablen Darstellungsmethoden für solche Verbindungen. Die bestehenden Syntheseverfahren lassen sich grob in vier Gruppen unterteilen:

1. Einsatz von enantiomerenreinen Ausgangsverbindungen (*chiral pool*) - Dieser Ansatz ist für die Synthese von kleinen Molekülen ($M_w < 500 \text{ g/mol}$) aufgrund des begrenzten Angebots an preiswerten chiralen Bausteinen beschränkt.
2. Racematspaltung - Eine heutzutage häufig eingesetzte Variante. Besonders unter Verwendung der *simulated moving bed* (SMB) Technologie^[5] ist eine schnelle Trennung der Enantiomeren möglich. Um eine höhere Ausbeute als 50% zu ermöglichen, muss das abgetrennte Stereoisomer aufwändig rückracemisiert werden.
3. Enzymatische und mikrobiologische asymmetrische Methoden - Diese Transformationen sind zumeist auf natürlich vorkommende Enzymreaktionen beschränkt, sind aber dann

^c Auf das dramatische Beispiel von Thalidomid mit teratogenen und sedativen Eigenschaften wurde hier bewusst verzichtet, da es nicht eindeutig erwiesen ist, dass nur das (*S*)-Enantiomer im Menschen teratogen wirkt. Ausserdem ist das Stereozentrum im Thalidomid konformativ labil, so dass die Verabreichung eines enantiomerenreinen Wirkstoffes nicht zwangsläufig eine teratogene Wirkung vermieden hätte.^[3]

besonders effizient. Problematisch sind hierbei die Produktinhibierung und Substratspezifität.^[6]

4. Nichtenzymatische asymmetrische Synthese - Neben der Verwendung von chiralen Auxilliaren für die enantioselektive Synthese steht unter einem ökonomischen Aspekt vor allem die asymmetrische Katalyse im Vordergrund.^[7] Meistens besitzen die eingesetzten Katalysatoren keine große Substratspezifität und können somit die durch den Liganden definierte Stereoinformation in eine Vielzahl von Substraten kopieren.

Asymmetrische Katalyse

Historische Entwicklung^[8]

Im Jahre 1835 etablierte BERZELIUS den Begriff Katalyse für Reaktionen, die durch die bloße Gegenwart einer Verbindung schneller ablaufen oder überhaupt so erst stattfinden können. Dieser Definition gingen Beobachtungen von DAVEY (1816) und DÖBEREINER (1823) voraus. Sie entdeckten, dass durch die Anwesenheit von Platinmetall Wasserstoffgas mit Sauerstoff oder Kohlenwasserstoffen reagieren kann, ohne dass vorher eine Energie zugeführt werden musste.

Eine noch heute gültige Definition des Begriffes Katalysator stammt von OSTWALD (1904, Nobelpreis 1909): Katalysatoren setzen die Aktivierungsenergie zum Ablauf einer bestimmten Reaktion herab und erhöhen hierdurch die Reaktionsgeschwindigkeit, ohne im Endprodukt der Reaktion zu erscheinen.

Große allgemeine Bekanntheit hat der Begriff Katalysator nicht zuletzt durch die Einführung von Abgasreinigungssystemen für Kraftfahrzeuge erlangt. In ihnen katalysieren die Metalle Platin und Palladium oder Rhodium die Oxidation der Abgase.

Das erste bedeutende Beispiel für eine katalytische Reaktion, in der ein Metallkatalysator nicht als Festkörper, sondern in homogener Phase an der Reaktion teilnimmt, war die von ROELEN entwickelte „Oxo-Synthese“.^[9] In der heute als Hydroformylierung bezeichneten Reaktion werden ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Umsetzung mit einem Kohlenmonoxid/Wasserstoffgemisch in Aldehyde überführt. Vor dieser Entdeckung wurde unter Katalyse meist der Einsatz von heterogenen Katalysatoren verstanden.

NOZAKI berichtete 1966 über eine asymmetrische Cyclopropanierung, die durch einen homogenen Kupfer(II)komplex katalysiert wurde.^[10] Ähnlich wie in Metalloenzymen ist das Metallzentrum hier von chiralen Liganden umgeben, diese Funktion übernimmt bei Enzymen die Proteinhülle. Trotz der geringen Stereoselektivität dieser Reaktion war damit der Grundstein der modernen asymmetrischen Katalyse gelegt.

Theoretische Betrachtung

Beim Vergleich unterschiedlicher Katalysatorsysteme ist es essentiell, sich den Ursprung der Enantioselektivität zu vergegenwärtigen. Die Energiedifferenzen steigen keineswegs parallel mit den jeweiligen Enantiomerenüberschüssen linear an, sondern exponentiell. Hierdurch wird es schwierig, aus unterschiedlichen ee-Werten Schlüsse auf die relative energetische Veränderung zu ziehen. Folgende Abbildung soll den Sachverhalt erläutern (Abbildung 1.2):

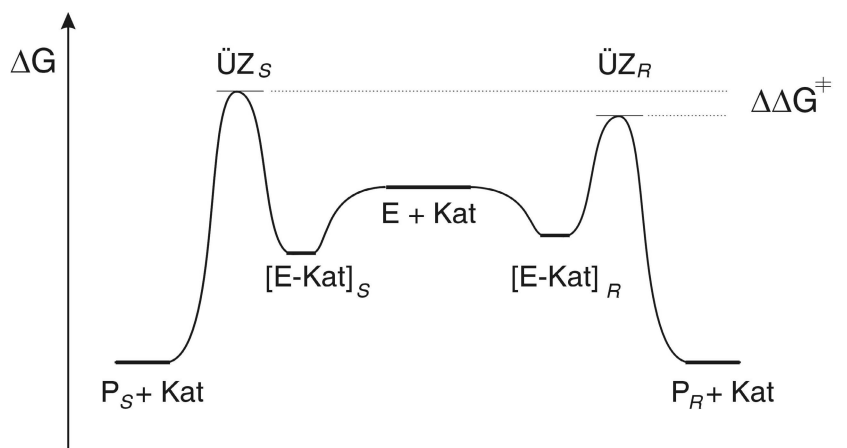


Abbildung 1.2. Energiediagramm für eine enantioselective Katalyse.

Das prochirale Edukt E kann zusammen mit dem chiralen Katalysator zwei verschiedene diastereomere Komplexe ($[E-Kat]_S$ und $[E-Kat]_R$) bilden, die sich in ihrer relativen Energie zueinander unterscheiden können. Die Lage dieses vorgelagerten Gleichgewichts spielt in dem hier dargestellten Beispiel keine Rolle für den Ausgang der Reaktion (Curtin-Hammett Prinzip)^[11]. Mit Durchschreiten der Übergangszustände $\ddot{U}Z_S$ und $\ddot{U}Z_R$ entstehen die energetisch gleichen enantiomeren Produkte P_S und P_R .

Das Verhältnis von (S)- zu (R)-Produkt hängt nur von der Differenz der relativen energetischen Lagen der Übergangszustände $[\Delta(\Delta G^\ddagger)]$ ab (Gleichung 1):

$$\frac{[R]}{[S]} = e^{-\frac{\Delta(\Delta G)}{RT}} \Leftrightarrow \Delta(\Delta G^\ddagger) = -RT \ln \frac{[R]}{[S]} \quad (1).$$

So entspricht etwa einem Enantiomerenüberschuss von 90% ee ($[R] = 0.95$, $[S] = 0.05$) eine Energiedifferenz von 7.3 kJ/mol (1.7 kcal/mol).

Möchte man die Selektivitätsänderung eines, durch eine modifizierte Ligandenstruktur oder veränderte physikalische Bedingungen variierten katalytischen Systems diskutieren, so sollten hierbei stets die Energiedifferenzen in den zu vergleichenden Reaktionen $[\Delta\Delta(\Delta G^\ddagger)]$ in Betracht gezogen werden. Ein Anstieg von 30% ee auf 70% ee ist hinsichtlich der ee-Werte beachtlich, stellt aber, energetisch gesehen, eine ebenso große Differenz dar, wie eine Zunahme von 97% ee auf 99% ee $[\Delta\Delta(\Delta G^\ddagger) = 2.7 \text{ kJ/mol}]$.

Asymmetrische Hydrierung funktionalisierter Alkene

Die Entwicklung der stereoselektiven Hydrierung von Alkenen,^[12] die neben der C-C-Doppelbindung eine zweite Koordinationsstelle besitzen, begann mit der Entdeckung des Rhodiumkomplexes $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ durch WILKINSON (1966).^[13] Diese Verbindung ermöglichte die kontrollierte Hydrierung von Alkenen unter milden Bedingungen. HORNER^[14] und KNOWLES^[15] gelang es, unabhängig voneinander eine asymmetrische Variante dieser homogenen Katalyse zu entwickeln. Durch den Ersatz der symmetrischen Phosphinliganden mit den von MISLOW *et al.* berichteten chiralen Phosphinen^[16] war es möglich, prochirale Alkene stereoselektiv zu hydrieren. Unter Verwendung des optimierten CAMP- (Cyclohexyl-*o*-anisyl-methylphosphin)-Liganden konnte die für die Synthese des Parkinsonmedikaments L-DOPA benötigte Aminosäure durch enantioselective Hydrierung des entsprechenden Enamids mit einem Enantiomerenüberschuss von fast 90% ee hergestellt werden.^[17]

Dass es für eine hohe Stereodifferenzierung nicht zwingend erforderlich ist, Liganden mit einem stereogenen Phosphoratom zu benutzen, zeigte die Gruppe von KAGAN. Sie erzielte bei der Hydrierung von α -Acylaminoacrylsäuren mit einem Diphosphin-Rhodiumkomplex $[(\text{DIOP})_2\text{Rh}]$ einen beachtenswerten Enantiomerenüberschuss von 83% ee (Abbildung 1.3).^[18] Kurze Zeit später benutzte auch KNOWLES bidentate P-stereogene Phosphine (DIPAMP) und konnte so die Stereoselektivität auf 96% ee erhöhen.^[19] In den folgenden Jahren und Jahrzehnten wurden viele verschiedene Liganden beschrieben, ein sehr erfolgreiches Beispiel stellt der von BURK *et al.* entwickelte DuPHOS-Ligand dar.^[20, 21, 22]

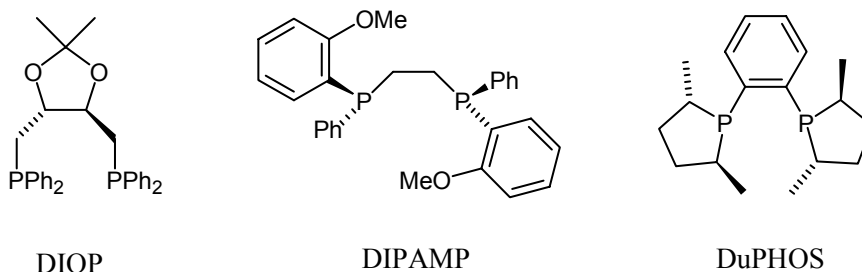


Abbildung 1.3. Bidentate P,P-Liganden für die Rhodium-katalysierte Hydrierung.

Da mit Rhodium-P,P-Systemen nur bei der Hydrierung von Dehydroaminosäuren exzellente Ergebnisse erhalten werden konnten, begann Mitte der 80er Jahre die Suche nach neuen Ligand-Metallkombinationen.

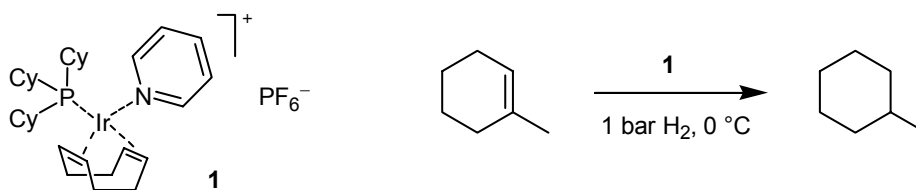
Es war NOYORI (Nobelpreis 2001,^[23] zusammen mit SHARPLESS^[24] und KNOWLES^[15b]), der chirale Rutheniumkomplexe für die asymmetrische Hydrierung etablierte. Er konnte zeigen, dass Rutheniumkomplexe mit den zuvor für die Rhodium-katalysierte Hydrierung von Dehydroaminosäuren entwickelten BINAP-Liganden als sehr effiziente Katalysatoren für eine Vielzahl von Reduktionen eingesetzt werden können.^[25]

Enantioselektive Hydrierung unfunktionalisierter Alkene

Im Gegensatz zur Hydrierung von funktionalisierten Olefinen gibt es für Alkene, die nur über die zu reduzierende Doppelbindung an das Metallzentrum koordinieren können, eine bedeutend geringere Anzahl an effizienten stereoselektiven Systemen.^[26, 27, 28, 29]

BUCHWALD *et al.* konnten zeigen, dass es mit Gruppe-4-Metallocenen möglich ist, tri- und tetrasubstituierte unfunktionalisierte Alkene enantioselektiv zu hydrieren. Die benötigten hohen Katalysatormengen und langen Reaktionszeiten lassen diese Reaktion jedoch wenig attraktiv erscheinen.^[28]

Aufbauend auf den Ergebnissen von CRABTREE, der unter Verwendung des Iridiumkomplexes $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{py})(\text{PCy}_3)]\text{PF}_6$ (**1**) trisubstituierte Olefine mit hohen Umsatzzahlen auch bei niedriger Temperatur hydrieren konnte (Schema 1.1),^[30] wurden in der Gruppe PFALTZ chirale Iridiumkomplexe entwickelt.^[31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38]



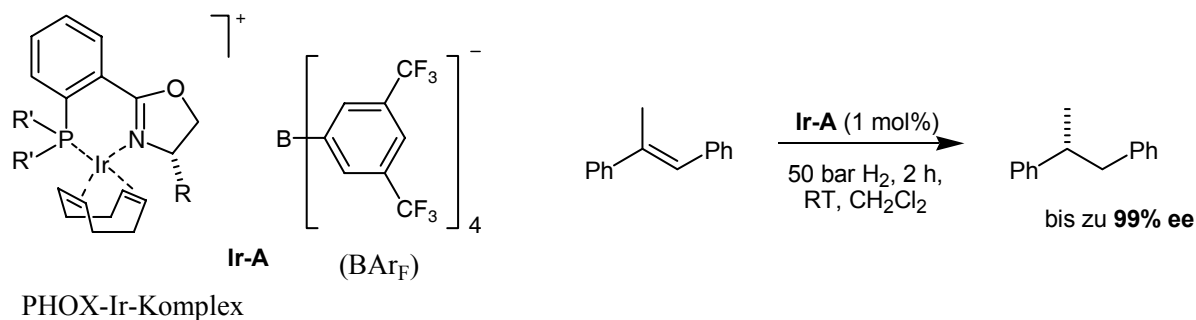
CRABTREE-Katalysator

Schema 1.1. Anwendung des CRABTREE-Katalysators 1.

Anfangs wurden Komplexe untersucht, in denen das Pyridin und das trialkylsubstituierte Phosphin in der Koordinationssphäre des Iridiums durch einen chiralen PHOX-Liganden^[39] (Ligand A, Abbildung 1.4) ersetzt ist. Diese PHOX-Iridiumkomplexe wurden zunächst in der enantioselektiven Hydrierung von Iminen eingesetzt.^[31] Die durch eine solche Reduktion zugänglichen sekundären Amine besitzen eine große industrielle Bedeutung.^[40]

Kurze Zeit darauf stellte sich heraus, dass sich die chiralen P,N-Iridiumkomplexe **Ir-A** auch vorzüglich für die asymmetrische Hydrierung von unfunktionalisierten C-C-Doppelbindungen eignen (Schema 1.2).^[32, 34] Beim Austausch des schwach koordinierenden PF_6^- -Gegenions gegen ein BAR_F^- -Anion erhöhte sich einerseits die Umsatzzahl und Feuchtetoleranz des Katalysators, andererseits war es nun möglich, die Iridium- BAR_F^- -Komplexe durch normale Säulenchromatographie mit Kieselgel zu reinigen.

Der Ersatz des zentralen Phenylringes durch einen heteroaromatischen Pyrrolring (Ligand **B**, Abbildung 1.4) konnte die Selektivität für bestimmte Substrate signifikant erhöhen, andere Olefine hingegen wurden weiterhin nur mit moderaten Enantiomerenüberschüssen hydriert.^[36]



Scheme 1.2. PHOX-Iridiumkomplexe für die enantioselective Hydrierung.

Eine einfach herzustellende Klasse von P,N-Liganden stellen die Phosphinit-Oxazoline **D** dar. Mit Iridiumkomplexen dieser hochmodularen Liganden konnten für fast alle trisubstituierten Olefine gleichgute oder höhere Enantioselectivitäten als mit den PHOX-Komplexen erzielt werden.^[35]

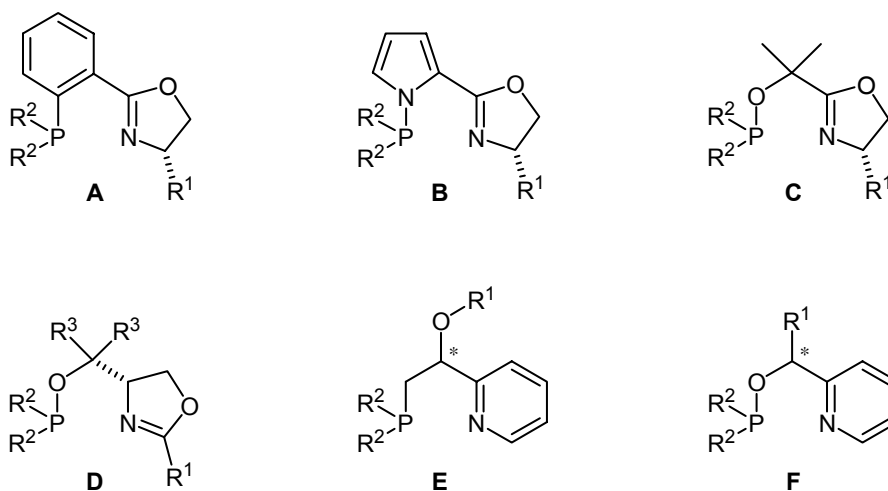


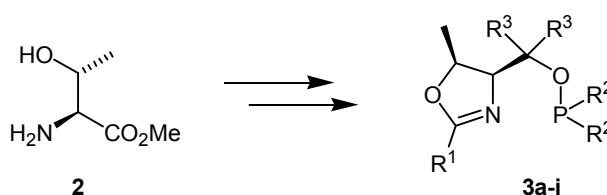
Abbildung 1.4. Verschiedene P,N-Liganden für die Iridium-katalysierte Hydrierung.

Mittlerweile haben auch andere Arbeitsgruppen begonnen, verschiedene P,N- und P,C-Liganden für die Iridium-katalysierte Hydrierung von Alkenen zu untersuchen.^[41, 42, 43, 44, 45, 46] Trotz einiger vielversprechender Ergebnisse, wurden die in der PFALTZ-Gruppe erzielten Bestwerte^[37] für unfunktionalierte Olefine bislang nicht erreicht.

Zielsetzung

Die Einführung von Phosphinit-Oxazolinen als chirale Liganden für die Iridium-katalysierte asymmetrische Hydrierung stellt einen deutlichen Fortschritt in Richtung höherer Enantioselektivität dar. Die Liganden sind in einer kurzen Synthese aus der natürlichen Aminosäure Serin in guten Ausbeuten zugänglich.

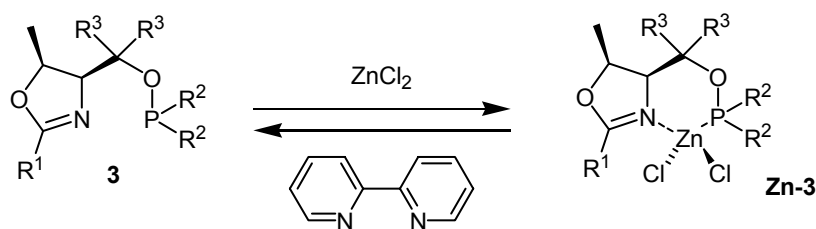
Hier stellt sich zwangsläufig die Frage, ob sich die Liganden durch Verwendung von anderen β -Hydroxyaminosäuren noch weiter optimieren lassen, ohne die hohe Modularität einzuschränken. Als Aminosäure soll zunächst Threonin, bzw. der entsprechende Methylester, zum Einsatz kommen (Schema 1.3).



Schema 1.3. Threoninmethylester als chiraler Baustein für neue Phosphinit-Oxazoline.

Von besonderem Interesse ist hierbei vor allem der Einfluss, den das zusätzliche Stereozentrum auf die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren ausübt. Eine sich hieran anschließende Untersuchung soll die Auswirkung eines weiteren asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatoms zwischen Oxazolin und Phosphiniteinheit aufzeigen.

Um die Stabilität der freien Phosphinit-Oxazolin-Liganden zu erhöhen, wird die reversible Blockierung der Koordinationsstellen mit Zink untersucht werden (Schema 1.4). Ähnliche Zink-P,N-Komplexe sind von einer Synthesevariante für PHOX-Liganden bekannt.^[47, 48] Hier konnte das Zink durch Zugabe von N,N-Chelatliganden aus dem P,N-Liganden herausgelöst werden.



Schema 1.4. Reversible Blockierung eines Phosphinit-Oxazolin-Liganden mit Zink.

Weiterhin ist Gegenstand der Untersuchungen, ob sich die Phosphinit-Oxazoline **3** für eine Synthese an einem festen Trägersystem eignen.

In einem weiteren Teil der Arbeit soll überprüft werden, ob sich Phosphin-Imidazoline als Liganden in der asymmetrischen Hydrierung mit Iridium einsetzen lassen. Derartige Liganden stellen PHOX-Analoga dar, in denen das koordinierende Stickstoffatom elektronisch durch den Substituenten des zweiten Stickstoffzentrums beeinflusst werden kann.^[49] Hierdurch könnten Liganden entstehen, die ein vergleichbar breites Anwendungsspektrum wie die PHOX-Liganden besitzen und zugleich eine höhere Anpassungsmöglichkeit aufweisen (Abbildung 1.5).

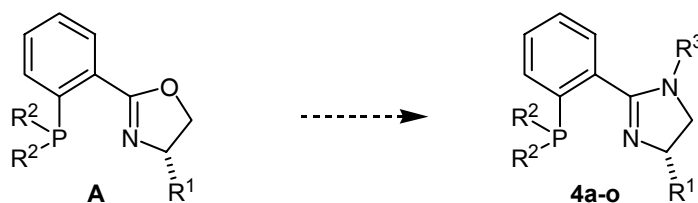


Abbildung 1.5. Phosphin-Imidazoline **4** als PHOX-Analoga.

Bei entsprechenden Ergebnissen soll dieses Konzept auch auf weitere Ligandensysteme übertragen werden.

Eine andere Klasse von PHOX-analogen Liganden stellen die in den Arbeitsgruppen COZZI und TIETZE zeitgleich entwickelten HetPHOX-Liganden dar (Abbildung 1.6).^[50, 51] Die Untersuchung der Eigenschaften entsprechender HetPHOX-Iridiumkomplexe in der enantioselektiven Hydrierung wird in einem separaten Teil dieser Arbeit beschrieben.

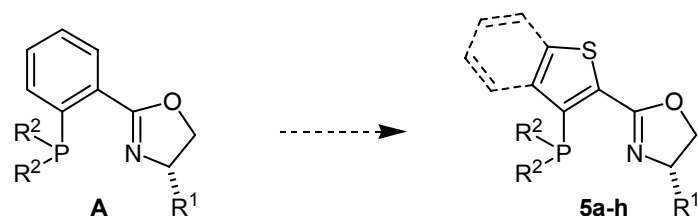
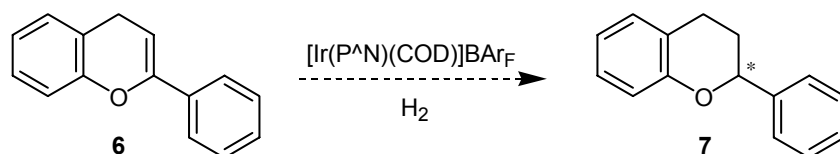


Abbildung 1.6. HetPHOX-Liganden mit einem Thiophenrückgrat.

Weiterhin sollen neue Substrattypen untersucht werden. Eine neue Anwendung der asymmetrischen Hydrierung wäre beispielsweise die Reduktion der prochiralen Doppelbindung in Phenylchromenen (Schema 1.5). Bislang ist es nicht möglich, solche Enoether enantioselektiv zu hydrieren.



Schema 1.5. Synthese von Flavanen durch katalytische enantioselektive Hydrierung.

Kapitel 2

ThrePHOX-Iridiumkomplexe

Asymmetrische Katalyse mit Phosphinit-Liganden

Neben Phosphinen und Phosphiten kommen in der Übergangsmetallkatalyse auch Dialkyl- und Diarylphosphinite als Phosphorliganden zum Einsatz (Abbildung 2.1). Die drei Ligandenklassen unterscheiden sich in ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften sowie in ihrer Darstellungsmöglichkeit.

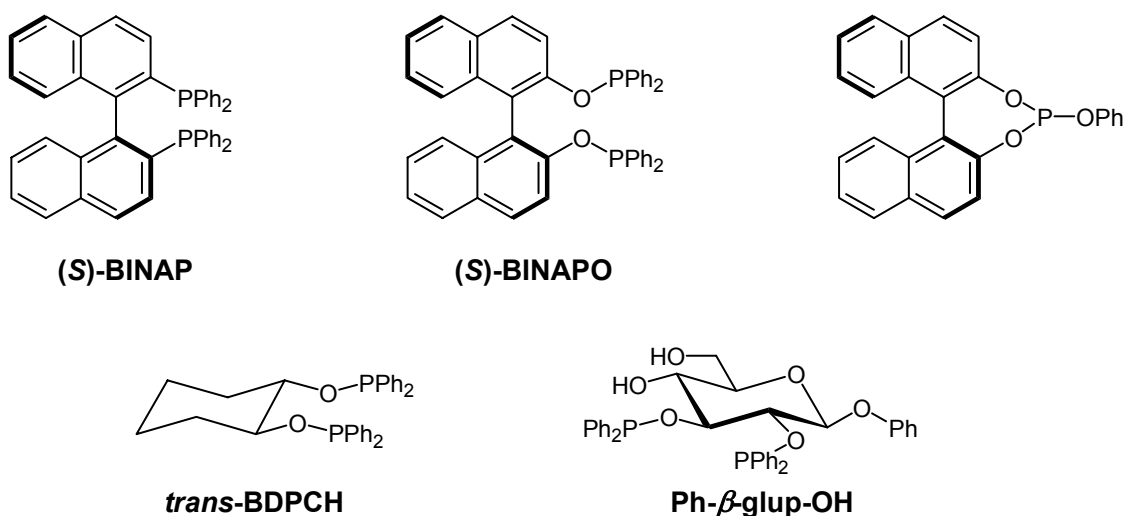


Abbildung 2.1. Reihe 1: Phosphine,^[52] Phosphinite^[53] und Phosphite^[54] als Beispiele chiraler P,P-Liganden ausgehend von (*S*)-BINOL.
Reihe 2: Weitere Bisphosphinite für die enantioselektive Hydrierung mit Rhodium (*trans*-BDPCH^[55] und Ph-β-glup-OH^[56]).^[22]

Die Synthese von Phosphiniten meist als nucleophiler Angriff eines Alkohols oder Alkoholates auf ein positiviertes Phosphoratom durchgeführt. Die Deprotonierung der Alkohole verläuft oft unproblematisch. Mit dem häufigen Auftreten von Hydroxyfunktionen in natürlich vorkommenden chiralen Verbindungen ergibt sich somit eine große Variationsbreite an einfach zugänglichen Phosphiniten.

Eine Synthesevariante für Phosphinite stellt die Reaktion von Phosphoramiden (ATPA, Amide der Säuren trivalenter Phosphorverbindungen) mit Alkoholen dar. Diese Umsetzung wird durch Zusatz stöchiometrischer Mengen von Aminohydrochloriden (AHC) oder Stickstoffheterocyclen (Tetrazol, Triazol oder Imidazol) katalysiert und verläuft gewöhnlich in guten Ausbeuten.^[57]

Durch die P-O-Bindung unterscheiden sich Phosphinite von Phosphinen in ihren elektronischen Eigenschaften als σ -Donor und π -Akzeptor. Aufgrund der größeren Elektronegativitätsdifferenz^[58, 59] von P-O im Vergleich zu P-C, ist bei Phosphiniten generell eine geringere Elektronendichte am Phosphoratom zu erwarten als bei entsprechenden Phosphinen.

Dass hierdurch die Phosphor-Metall- σ -Bindung schwächer wird, spiegelt sich auch in einem abnehmenden „*trans*-Effekt“ wider.^[60]

Die Metall-Ligand-Bindung eines zum Phosphor-Donor *trans*-ständigen Liganden wird bei Phosphiniten weniger gestreckt als dies für Phosphine der Fall ist. So steigt die Wellenzahl der C-O-Streckschwingung des Carbonylsubstituenten von 1978 cm^{-1} (*trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)])^[61] auf 1991 cm^{-1} (*trans*-[RhCl(CO)(PhOPPh₂)])^[62] an.

Auch die π -Acidität wird durch den Ersatz einer Arylgruppe durch ein Sauerstoffatom herabgesetzt. Durch das Sauerstoffatom nimmt auch die Härte des sonst eher „weichen“ P-Atoms zu.^[63] Aus diesem Grund ist die Metall-Ligand-Rückbindung im Vergleich zu Phosphinen schwächer.

Auch die Geometrien in Phosphiniten unterscheiden sich von denen in Phosphinen. So beträgt der Mittelwert der P-O-Bindungslängen der in dieser Arbeit beschriebenen Kristallstrukturen ca. 1.6 Å, der für P-C-Bindungen in Phosphinen ist hingegen mit 1.8 Å um ca. 0.2 Å länger. Diese Differenz ist größer als es die Unterschiede der jeweiligen O-O- und C-C-Einfachbindungen erwarten lassen würden (O-O: 1.48 Å, C-C: 1.54 Å).^[58] Die reale Bindungsordnung zwischen Phosphor und Sauerstoff scheint somit größer als die zwischen Phosphor und Kohlenstoff zu sein. Dies spricht ebenfalls für eine Verschiebung der Elektronendichte in Richtung des elektronegativeren Atoms.

Phosphinit-Oxazoline als P,N-Liganden

Neben Phosphinit-Pyridinen^[38, 64] und Phosphinit-Aminen^[65] sind auch Phosphinit-Oxazoline als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse beschrieben worden. Zuerst berichteten GÓMEZ-SIMÓN und MULLER über den Einsatz dieser Liganden in der asymmetrischen Epoxidierung von Styrol. Mit den chiralen Mangankomplexen von **G** (Abbildung 2.2) konnten aber keine nennenswerten Enantiomerenüberschüsse beobachtet werden.^[66]

Die Arbeitsgruppe von UEMURA benutzte D-Glucosamin als Ausgangsmaterial für Phosphinit-Oxazoline **H**, die sich in der asymmetrischen allylischen Substitution bewährten. Für die allylische Alkylierung von 1,3-Diphenyl-3-acetoxyprop-1-en wurde ein Enantiomerenüberschuss von 96% ee erreicht, für die allylische Aminierung von 1,3-Diphenylprop-2-en-1-kohlensäureethylester wurden 95% ee berichtet.^[67]

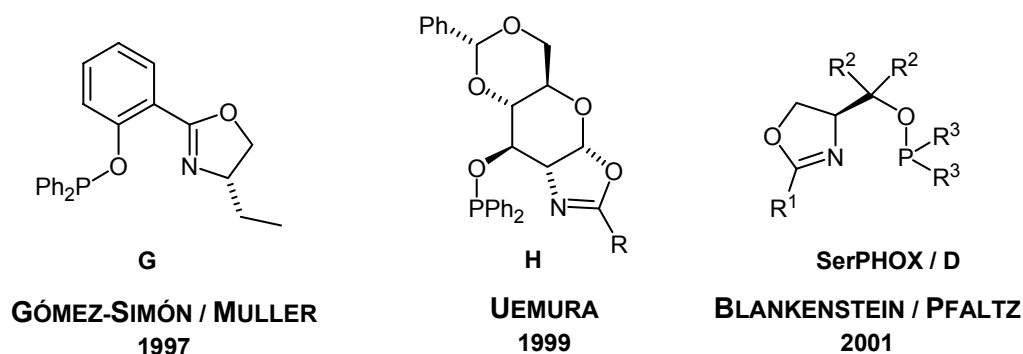
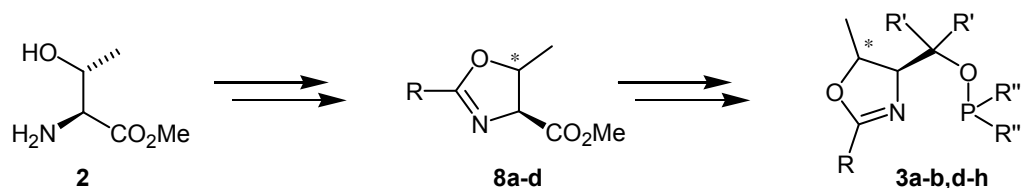


Abbildung 2.2. Phosphinit-Oxazoline für die asymmetrische Katalyse.

Die von J. BLANKENSTEIN in der Arbeitsgruppe PFALTZ entwickelten Phosphinit-Oxazoline **SerPHOX (D)** leiten sich von der natürlich vorkommenden Aminosäure Serin ab.^[35, 68] Ein Charakteristikum dieser SerPHOX-Liganden ist ihre hohe Modularität. Sie ermöglicht es, die sterischen und elektronischen Eigenschaften an die jeweilige Problemstellung anzupassen. Über vergleichbare Liganden wurde von RICHARDS *et al.* berichtet.^[69]

Bezüglich der Stereoselektivität in der asymmetrischen Hydrierung stellten SerPHOX-Iridiumkomplexe eine bedeutende Weiterentwicklung der ursprünglichen PHOX-Iridiumkomplexe dar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nach einer generellen Verbesserung der SerPHOX-Komplexe gesucht. Es war nahe liegend, zunächst ähnliche Aminosäuren auf ihre Eignung als Grundbaustein für solche Liganden zu untersuchen. Im Folgenden wird die Synthese und Anwendung von SerPHOX-analogen Phosphinit-Oxazolinen beschrieben, die sich vom Threonin ableiten. Threonin besitzt im Vergleich zu Serin eine zusätzliche Methylgruppe in β -Position. Schlüsselintermediat der Synthese war das 4-Carboxymethyl-5-methyl-oxazolin **8**, das in *cis*- und *trans*-Konfiguration dargestellt wurde.



Schema 2.1. Threoninmethylester für die Synthese von Phosphinit-Oxazolinen. Oxazolin **8** als Schlüsselintermediat.

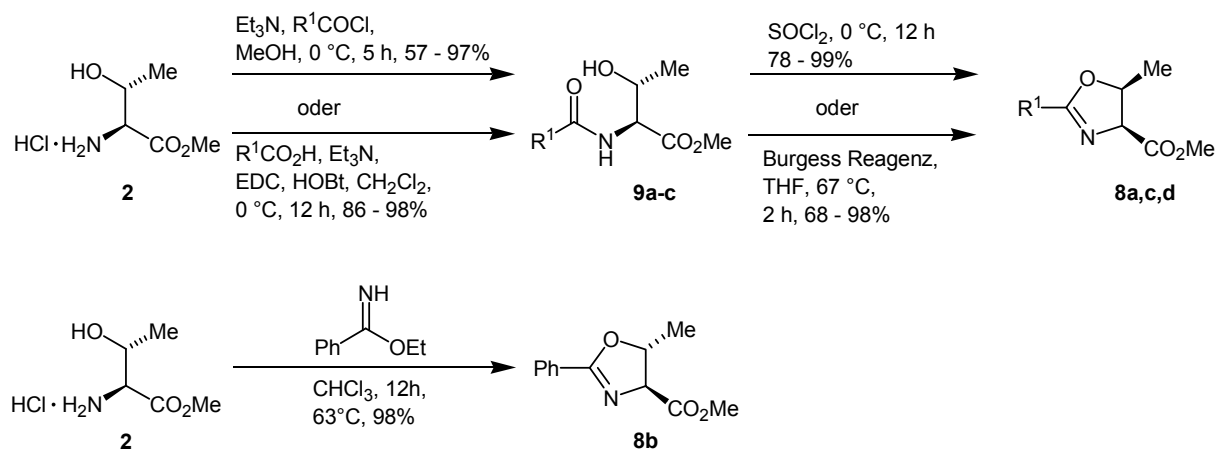
Neben dem rein sterischen Effekt durch die Anwesenheit eines zusätzlichen Substituenten konnte somit auch der Einfluss der Konfiguration eines zweiten Stereozentrums untersucht werden.

Threonin als Synthesebaustein für Phosphinit-Oxazoline

Die Synthese der neuen ThrePHOX-Liganden und ihrer Iridiumkomplexe erfolgte nach der für analoge SerPHOX-Komplexe ausgearbeiteten Route.^[35, 68] Anstelle von Serinmethylester wurde der entsprechende Threoninmethylester (kommerziell erhältlich in allen enantiomeren und diastereomeren Formen) als Ausgangsverbindung eingesetzt.

Zunächst wurde der Aminosäureester **2** in die verschiedenen Benzamide **9a-d** überführt (Schema 2.2). Hierzu wurden zwei verschiedene Synthesewege benutzt. Für unsubstituierte Benzamide wurde die Kupplung mit Benzoylchlorid vorzugsweise in Methanol in Anwesenheit einer Base durchgeführt. Durch die Verwendung von Methanol konnten bessere Ausbeuten und eine höhere Reinheit des Rohproduktes als beim Einsatz von Dichlormethan als Lösungsmittel erhalten werden.^[70] Die Bildung von Benzoesäuremethylester aus Methanol und Benzoylchlorid wurde nicht beobachtet. Die Rohprodukte dieser Reaktion waren meist von so hoher Reinheit, dass zum Abtrennen von Verunreinigungen zweimaliges Waschen mit Diethylether ausreichte.

Als Alternative zu dieser Säurechloridroute wurde die Peptidkupplung des Threoninmethylesters und der Carbonsäure unter Zuhilfenahme von EDC [*N*-Ethyl-*N'*-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimid-hydrochlorid] und HOBt (1-Hydroxy-benzotriazol) durchgeführt. Diese Reaktion wurde nach einem Standardprotokoll ausgeführt und lieferte die gewünschten Amide in sehr guten Ausbeuten.^[71] Eine Epimerisierung des Stereozentrums in α -Position zur Estergruppe wurde nicht beobachtet, so dass eine Zugabe von Kupfer(II)chlorid nicht nötig war.^[72]

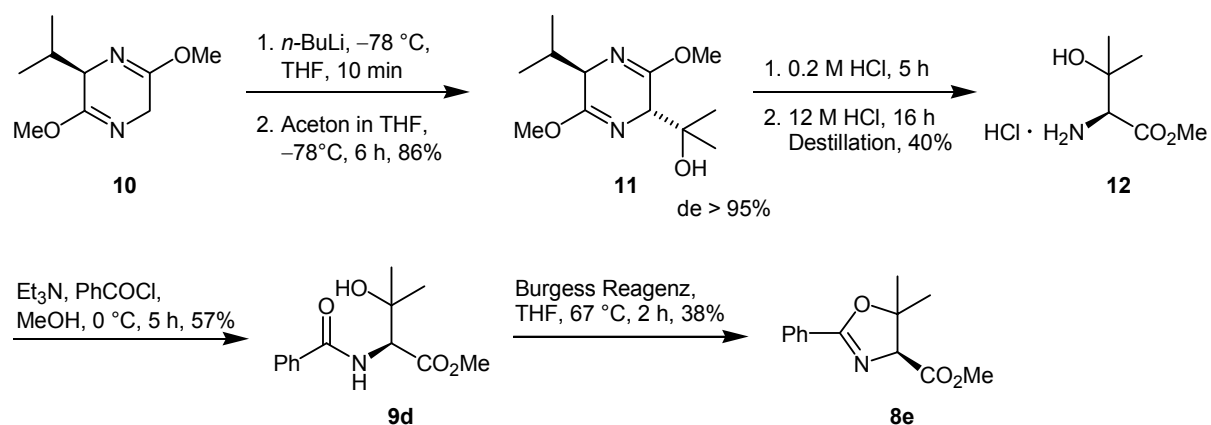


Schema 2.2. Synthese von *cis*- und *trans*-4-Carboxymethyl-5-methyloxazolinen.

Auch für die anschließende Cyclisierung zum Oxazolin wurden zwei verschiedene Methoden benutzt. Für Reaktionsansätze im größeren Maßstab wurde Thionylchlorid^[73] als Aktivierungsreagenz benutzt, für kleinere BURGESS-Reagenz.^[74] Beim Ringschluss invertierte die Konfiguration am Kohlenstoffatom in 5-Position des Oxazolinringes vollständig, dieses steht im Einklang mit einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -artigem Mechanismus. Das *cis*-Oxazolin konnte in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden.

Das entsprechende *trans*-Oxazolin konnte ausgehend von *allo*-Threoninmethylester über die erwähnte Amidroute oder durch Kondensation von Threoninmethylester mit einem Benzimidat dargestellt werden. Bei der Cyclisierung mit dem Imidat verlief die Reaktion unter nucleophilem Angriff des Sauerstoffes der β -Hydroxyfunktion, so dass sich dieses Stereozentrum hierbei nicht umkehrte.

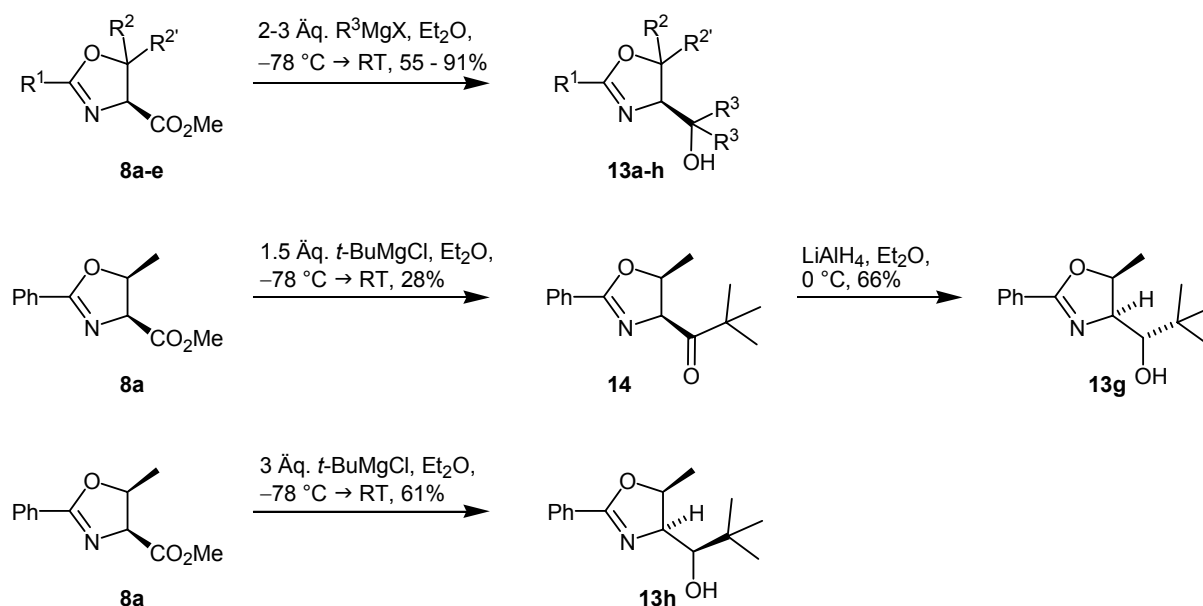
Um das 5,5-disubstituierte Oxazolin herzustellen, konnte nicht auf natürlich vorkommende Aminosäuren zurückgegriffen werden. Der benötigte Aminosäuremethylester wurde deshalb nach der Bislactimethermethode von SCHÖLLKOPF hergestellt (Schema 2.3).^[75] Nach Deprotonierung des aus Valin und Glycin zugänglichen Bislactimethers **10**, wurde das Carbanion mit Aceton umgesetzt. Die hohe Diastereoselektivität ($de > 95\%$) wird durch die Abschirmung der einen Hemisphäre mit der Isopropylgruppe der Valineinheit erreicht. Durch Acidolyse des Dihydropyrazins **11** mit Salzsäure erhielt man nach Kugelrohrdestillation den gewünschten 3,3-Dimethylserinmethylester in Form seines Hydrochlorids. Nach Amidbildung folgte die Kondensation zum entsprechenden Oxazolin **8c** mit BURGESS-Reagenz.



Schema 2.3. Synthese von 4-Carboxymethyl-5,5-dimethyloxazolin **8e**.

Aus den Oxazolinestern **8a-e** wurden durch zweifache Addition von Grignardreagenzien (Methyl und Benzyl) die entsprechenden tertiären Alkohole hergestellt (Schema 2.4). Bei dieser Reaktion war es unbedingt erforderlich, die Zugabe der Grignardverbindung bei einer Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchzuführen, andernfalls war eine teilweise Epimerisierung des α -C-Atoms zu beobachten.

Um ThrePHOX-Liganden mit einem dritten Stereozentrum herzustellen, wurde zunächst, unter Zuhilfenahme des sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgrignardreagenzes, das entsprechende Oxazolin-*tert*-butylketon dargestellt. Beim Einsatz von 1.5 Äquivalenten Grignardreagenz konnte dieses Produkt aber nur in einer geringen Ausbeute (28%) isoliert werden. Ein Teil des Ketons wurde bereits während der Reaktion durch Grignardreduktion zum sekundären Alkohol umgesetzt. Die sich anschließende Reduktion des Ketons zum Alkohol mit Lithiumaluminiumhydrid erfolgte hoch diastereoselektiv. Im $^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts wurde nur das Stereoisomer **13h** beobachtet.



Schema 2.4. Synthese der tertiären Alkohole **13a-f** und der sekundären Alkohole **13g-h**.

Setzte man den Oxazolinester mit 3.0 anstelle von 1.5 Äquivalenten *tert*-Butylmagnesiumchlorid um, so wurde nach der Reaktion kein Keton gefunden. Das Hauptprodukt (61%) war nun der sekundäre Alkohol **13h**, jedoch in der zu **13g** epimeren Konfiguration. Um Verunreinigungen abzutrennen, reichte normale Säulenchromatographie nicht aus. Daher wurde der Alkohol nochmals mittels semipräparativer HPLC gereinigt.

Das kleine Hydridion kann das Keton von der sterisch weniger abgeschirmten Seite aus angreifen (Abbildung 2.3). Im dem hierdurch entstehenden Alkohol besitzen die Methylgruppe und die *tert*-Butylgruppe nur geringe abstoßende Wechselwirkungen. Die Reduktion durch das sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylmagnesiumchlorid findet hingegen von der gegenüberliegenden Seite statt, der epimere Alkohol **13h** entsteht.

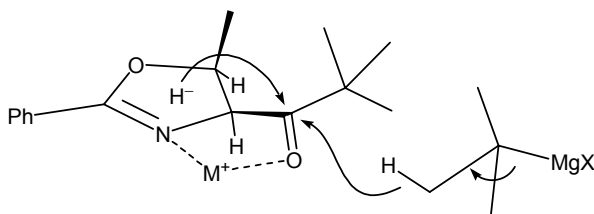
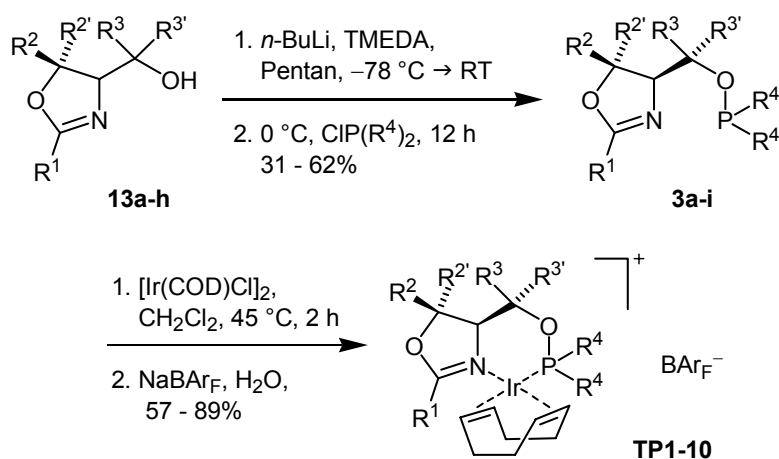


Abbildung 2.3. Unterschiedliche Selektivität bei der Reduktion des Ketons **14**.

Zur Synthese der Phosphinite wurden die tertiären und sekundären Alkohole mit *n*-Butyllithium in Anwesenheit von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) bei einer Temperatur von $-78 \text{ }^\circ C$ deprotoniert. Nach einer Reaktionszeit von ca. 1 h wurde das Diaryl- bzw. Dialkylchlorphosphin zugetropft. Oftmals bildete sich sogleich ein Niederschlag von Lithiumchlorid. Die diarylsubstituierten Phosphinite wurden zur Reinigung einer Säulenchromatographie unter Schutzgas unterzogen. Das dialkylsubstituierte Phosphinit wurde nur filtriert und sogleich zum Metallkomplex umgesetzt. Die Ausbeuten der Phosphinitbildung lagen zwischen 31% und 62%.

Die Iridiumkomplexe konnten nach der von SCHNIDER und LIGHTFOOT entwickelten Methode in meist sehr guten Ausbeuten dargestellt werden (Schema 2.5).^[32] Bei der Umsetzung des elektronenreicheren Dialkylphosphinites **3e** war es notwendig, den Liganden langsam zum Übergangsmetall zu tropfen. Bei rascher Zugabe wurde die Bildung eines L₂M-Komplexes beobachtet, dessen Abtrennung nicht gelang.

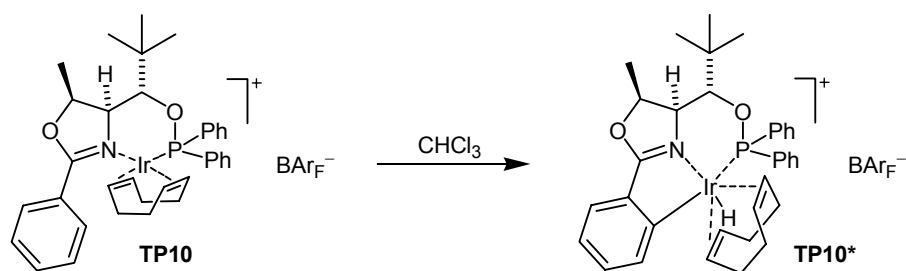


Schema 2.5. Synthese der ThrePHOX-Iridiumkomplexe **TP1-TP10** (Substituenten R¹ - R⁴ vgl. Tabelle 2.1).

Der Komplex **TP10** mit einer (*S*)-Konfiguration am Stereozentrum neben der Phosphinitereinheit zeigte während der NMR-Messung in Chloroform einen Farbwechsel von orangefarben zu blassgelb. Dieses war auf eine Insertion des Metallzentrums in die C-H-Bindung des *ortho*-ständigen Wasserstoffatoms am Phenylring in 2-Position des Oxazolins zurückzuführen (Schema 2.6). Hierdurch erhöht sich die Oxidationszahl des Iridiumatoms von +I auf +III. Die *d*-Elektronen des dreiwertigen Iridiums befinden sich hierdurch in einer *low-spin d⁶*-Konfiguration. Das Signal des metallgebundenen Hydrids besitzt im ¹H-NMR eine chemische Verschiebung von -14.4 ppm und ist durch die Kopplung mit dem Phosphoratom in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 6.9 Hz aufgespalten. Dieser Wert spricht für eine *cis*-Anordnung von Hydrid und Phosphoratom,^[76] was auch durch die beobachteten NOE-Kontakte zwischen Hydrid und Protonen der Diphenylphosphinitgruppe und des Phenylringes am Oxazolin belegt wird.

Der Iridium(III)komplex **TP10*** zeichnet sich durch eine sehr hohe Stabilität aus. Bislang schlugen alle Versuche ihn für die katalytische Hydrierung einzusetzen fehl. Durch den Zusatz von BAR_F-Säure (HBAR_F) wird der Komplex zerstört.

Sowohl der epimere Komplex **TP9** als auch die übrigen Phosphinit-Oxazolin-Iridiumkomplexe zeigten in Anwesenheit von Chloroform keine solche Insertionsreaktion. Lediglich durch die Zugabe von Trifluoressigsäure wurde ein entsprechendes Verhalten auch für Komplex **TP1** beobachtet.



Schema 2.6. Desaktivierung von TP10 durch *ortho*-Metallierung.

Komplex	R^1	R^2	$R^{2'}$	R^3	$R^{3'}$	R^4	Ligand		Komplex	
							Ausbeute [%]	$^{31}\text{P-NMR}$ [ppm] ^{a)}	Ausbeute [%]	$^{31}\text{P-NMR}$ [ppm] ^{a)}
TP1	Ph	Me	H	Bn	Ph	Ph	62	88.7	68	93.6
<i>ent</i> -TP1	Ph	Me	H	Bn	Ph	Ph	47	88.7	89	93.6
TP2	Ph	H	Me	Bn	Ph	Ph	41	85.3	73	96.7
TP3	Ph	Me	Me	Bn	Ph	Ph	44	89.4	72	94.4
TP4	Ph	Me	H	Bn	<i>o</i> -Tol	Ph	52	70.7	73	101.1
TP5 ^{b)}	Ph	Me	H	Bn	Cy	Cy	–	n.b.	54 ^{c)}	123.8
TP6	Ph	Me	H	Me	Ph	Ph	57	85.4	81	92.3
TP7	3,5-Me ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph	Ph	53	88.6	78	93.7
TP8	3,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph	Ph	46	88.1	68	92.1
TP9	Ph	Me	H	<i>t</i> -Bu	H	Ph	31	110.6	57	102.8
TP10*	Ph	Me	H	H	<i>t</i> -Bu	Ph	52	114.3	45	79.5 ^{d)}

a) Resonanzfrequenz: 162.0 MHz, Temperatur: 300 K.

b) Synthese von TP5 und jeweilige Katalysen wurden von E. HÖRMANN durchgeführt.

c) Ausbeute über zwei Stufen.

d) Durch Insertion entstand ein Iridium(III)komplex.

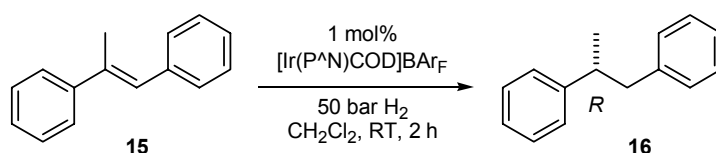
Tabelle 2.1. Ausbeuten und $^{31}\text{P-NMR}$ Daten der dargestellten ThrePHOX-Iridiumkomplexe.

ThrePHOX-Iridiumkomplexe in der enantioselektiven Hydrierung

Um die neuen ThrePHOX-Komplexe hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften zu charakterisieren, wurden sie in der enantioselektiven Hydrierung von Alkenen und Iminen eingesetzt.^[77] Um den Einfluss der zusätzlichen Methylgruppe hervorzuheben, werden in den nachfolgenden Tabellen auch Ergebnisse mit SerPHOX-Komplexen aufgeführt.

(*E*)-1,2-Diphenyl-1-propen

Die diarylsubstituierte C-C-Doppelbindung dieses Modellsubstrates wurde durch nahezu alle ThrePHOX-Iridiumkomplexe mit ausgezeichneter Enantioselektivität hydriert (97-99% ee, Tabelle 2.2). Die zusätzliche Methylgruppe in 5-Position des Oxazolins hatte einen bemerkenswert starken positiven Einfluss auf die Selektivität. Der entsprechende SerPHOX-Komplex mit identischen Substituenten (SP1, $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Bn}$, $R^3 = \text{Ph}$) zeigte für dieses Substrat deutlich geringere Enantiomerenüberschüsse (89% ee vs. 99% ee). Die Konfiguration des zusätzlichen Stereozentrums spielte eine untergeordnete Rolle, beide diastereomere Katalysatoren ergaben signifikant höhere ee-Werte.



Komplex	R^1	R^2	$R^{2'}$	R^3	$R^{3'}$	R^4	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
TP1	Ph	Me	H	Bn	Ph		>99	99
TP2	Ph	H	Me	Bn	Ph		>99	97
TP3	Ph	Me	Me	Bn	Ph		>99	77
TP4	Ph	Me	H	Bn	<i>o</i> -Tol		>99	98
TP5	Ph	Me	H	Bn	Cy		>99	>99
TP6	Ph	Me	H	Me	Ph		>99	98
TP7	3,5-Me ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph		>99	99
TP8	3,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph		>99	99
TP9	Ph	Me	H	<i>t</i> -Bu	H	Ph	>99	>99
SP1 ^{c)}	Ph	H	H	Bn	Ph		>99	89
SP2 ^{d)}	Ph	H	H	Bn	<i>o</i> -Tol		>99	99

a) Bestimmung durch GC. b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OJ, Heptan/Isopropanol 99:1).

c) Aus Referenz.^[68] d) Aus Referenz.^[78]

Tabelle 2.2. Hydrierung von (*E*)-1,2-Diphenyl-1-propen mit ThrePHOX-Iridiumkomplexen.

Bei der Substitution des zweiten Wasserstoffatoms an C-5 durch eine weitere Methylgruppe erhielt man Komplexe, deren Selektivität drastisch vermindert war (77% ee). Auch der Ersatz der Phenylringe am Phosphoratom durch *ortho*-Tolylsubstituenten verbesserte den

Enantiomerenüberschuss für dieses Substrat nicht. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen mit den PHOX- und SerPHOX-Systemen, bei denen sich ein Austausch der Phenylgruppen gegen *ortho*-Tolylsubstituenten günstig auf die Stereoselektivität auswirkte.

Beim Austausch der Benzylsubstituenten des Chelatringes durch zwei Methylgruppen (**TP6**) verminderte sich die Enantioselektivität in der Hydrierung nur geringfügig.

Von den ThrePHOX-Komplexen am geeignetsten für die Hydrierung des Methylstilben-substrats **15** erschien der Ligand mit einem dialkylsubstituierten Phosphor-Zentrum und derjenige mit einem zusätzlichen Stereozentrum im 6-gliedrigen Chelatring. Für beide wurden jeweils ee-Werte von über 99% ee erreicht.

Umsatzzahlen (TON)

Um die praktische Anwendbarkeit dieser Iridiumkomplexe zu prüfen, wurde mit dem ThrePHOX-Iridiumkomplex **TP1** die maximale Umsatzzahl (*turnover number*, TON) für dieses Substrat bestimmt. Es zeigte sich, dass bis zu einem Substrat/Metallkomplex-Verhältnis von 1:5000 nach 4 h Reaktionsdauer noch eine vollständige Umsetzung des Alkens stattfand (Tabelle 2.3). Eine Verwendung von absoluten und entgasten Lösungsmitteln und der strikte Ausschluss von Luftsauerstoff waren nicht von Vorteil. Beim Einsatz noch geringerer Katalysatoranteile wurde keine quantitative Umsetzung mehr beobachtet.

Komplex	Substrat / Ir-Komplex [mol %]	C_{Substrat} [mol/L]	Reaktionszeit	TON	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
TP1	1.0	0.1	2 h	100	>99	99
	0.5	0.2	2 h	200	>99	99
	0.1	1.0	2 h	1000	>99	99
	0.05	1.0	2 h	2000	>99	99
	0.02	2.5	2 h	4550	91	99
	0.02	2.5 ^{c)}	4 h	5000	>99	99
	0.01	2.5	24 h	5400	54	99
	0.005	5.0	24 h	2800	14	99

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OJ, Heptan/Isopropanol 99:1).

c) Verwendung von Dichlormethan in HPLC-Qualität.

Tabelle 2.3. Bestimmung der maximalen Umsatzzahlen (TON) bei der Hydrierung von (*E*)-1,2-Diphenyl-1-propen mit ThrePHOX-Iridiumkomplex **TP1**.

Druckabhängigkeit

Die Druckabhängigkeit der Enantioselektivität bei der Hydrierung von (*E*)-1,2-Diphenyl-1-propen (**15**) wurde bei vier verschiedenen Drücken untersucht. Beim Übergang von 5 bar zu 25 bar konnte man einen leichten Anstieg des Enantiomerenüberschusses von 97.5% ee auf 98.7% ee feststellen (Tabelle 2.4). Der Unterschied in den ee-Werten korreliert mit einer Energiedifferenz in den selektivitätsbestimmenden Übergangszuständen von ca. 1.6 kJ/mol. Eine weitere Druckerhöhung auf schließlich 100 bar hatte keinen signifikanten Einfluss. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit unterschiedlichen Chiralen des Iridiumkomplexes zu überprüfen, wurde ebenfalls der zu **TP1** enantiomere Iridiumkomplex *ent*-**TP1** eingesetzt. Dieser war zuvor aus nicht natürlich vorkommendem D-Threonin (bzw. D-Threoninmethylester) hergestellt worden. Der erzielte Enantiomerenüberschuss war im Rahmen der Messgenauigkeit identisch.

Druck [bar]	5	25	50	50	100
ee [%] ^{b)}	97.5 ± 0.2	98.7 ± 0.3	98.5 ± 0.3	98.4 ± 0.1 ^{a)}	98.8 ± 0.3

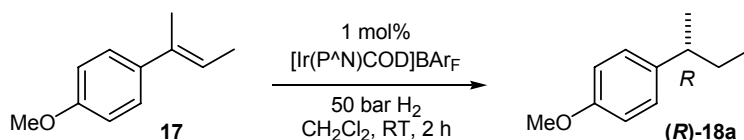
a) Einsatz des enantiomeren Iridiumkomplexes *ent*-**TP1**. Man erhielt das (*S*)-Produkt.

Tabelle 2.4. Druckabhängigkeit der Enantioselektivität bei der Hydrierung von (*E*)-1,2-Diphenyl-2-propen mit ThrePHOX-Iridiumkomplexen **TP1** und *ent*-**TP1**.

(*E*)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten

Die dreifachsubstituierte Doppelbindung des (*E*)-Butenderivates **17** wurde bis auf zwei Ausnahmen mit allen ThrePHOX-Komplexen mit exzellenter Stereoselektivität (98 - 99% ee, Tabelle 2.5) hydriert. Neben einem *tert*-Butylsubstituenten im Chelatring zeigte wiederum die zweite Methylgruppe in 5-Position des Oxazolins eine ungünstige Auswirkung (65% ee, resp. 83% ee). Auch bei diesem Substrat sinkt die Stereoselektivität des Iridiumkomplexes durch Ersatz der Benzylsubstituenten gegen sterisch weniger anspruchsvolle Methylgruppen nur geringfügig.

Mit ThrePHOX-Komplex **TP8**, der einen 3,5-Di-*tert*-butylphenylsubstituenten in 2-Position des Oxazolins aufweist, erhielt man das Hydrierprodukt **18** mit dem bislang höchsten Enantiomerenüberschuss (99.4% ee). Für das synthetisch aufwändigere SerPHOX-System, das neben demselben Substituenten am sp²-Kohlenstoff des Oxazolins ein *spiro*-Kohlenstoffatom im Chelatring besitzt, wurde ein identischer Wert berichtet.^[78, 37] Mit dem zu **TP1** und **TP2** analogen SerPHOX-Komplex **SP1** wurde anstelle von 99% ee, bzw. 98% ee, nur ein Wert von 93% ee erreicht.



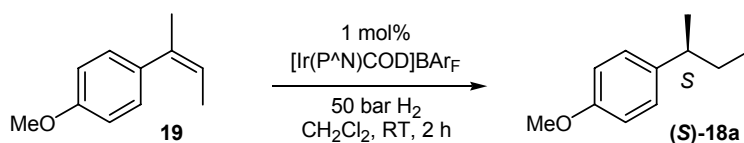
Komplex	R^1	R^2	$R^{2'}$	R^3	$R^{3'}$	R^4	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
TP1	Ph	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	99
TP2	Ph	H	Me	Bn	Ph	Ph	>99	98
TP3	Ph	Me	Me	Bn	Ph	Ph	>99	83
TP4	Ph	Me	H	Bn	Ph	<i>o</i> -Tol	>99	98
TP5	Ph	Me	H	Bn	Ph	Cy	>99	99
TP6	Ph	Me	H	Me	Ph	Ph	>99	98
TP7	3,5-Me ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	99
TP8	3,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	>99 ^{d)}
TP9	Ph	Me	H	<i>t</i> -Bu	H	Ph	>99	65
SP1	Ph	H	H	Bn	Ph	Ph	>99	93
SP3^{c)}	3,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₄	H	H	-(CH ₂) ₄ -	Ph	Ph	>99	>99

a) Bestimmung durch GC. b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OD-H, Heptan).
 c) Aus Referenz.^[78] d) 0.1 mol% Ir-Komplex

Tabelle 2.5. Hydrierung von (*E*)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten mit ThrePHOX-Iridiumkomplexen.

(*Z*)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten

Das zu **17** analoge (*Z*)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten (**19**) konnte nur mit deutlich geringeren Enantioselektivitäten hydriert werden. Wie mit P,N-Iridiumkatalysatoren, die ein (*S*)-konfiguriertes Chiralitätszentrum am Oxazolinring besitzen, üblich, entsteht das (*S*)-Produkt. Die SerPHOX-Systeme zeigten für dieses Substrat signifikant geringere Enantiomerenüberschüsse von maximal 86% ee (**SP3**, Tabelle 2.6). Bei der ThrePHOX-Serie induzierte der Ligand die höchste Stereoselektivität (**TP9**, 94% ee), der bei **17** den niedrigsten ee-Wert zeigte. Im Gegensatz hierzu spiegelte sich die Reduzierung des sterischen Anspruchs im Chelatring beim Wechsel von Benzyl zu Methyl kaum in den ee-Werten wider (**TP1**: 89% ee vs. **TP8**: 88% ee). Betrachtet man die Substituenten am Phosphoratom, so kann man ein kontinuierliches Absinken der Stereoselektivität beim Wechsel von Phenyl zu *ortho*-Tolyl und schließlich Cyclohexyl feststellen (**TP1**: 89% ee, **TP4**: 83% ee, **TP5**: 72% ee). Bei der schrittweisen Erhöhung des sterischen Anspruchs des Phenylsubstituenten in 2-Position des Oxazolins wurde mit dem 3,5-Dimethylphenylderivat **TP7** ein Maximum in der Stereoselektivität beobachtet, beim Übergang zu noch voluminöseren Substituenten (3,5-Di-*tert*-butylphenyl, **TP8**) sank der gemessene ee-Wert sogar unter den Ursprungswert von **TP1** (**TP1**: 89% ee, **TP7**: 92% ee, **TP8**: 84% ee). Das Vorhandensein eines zusätzlichen quartären Zentrums im Oxazolinring wirkte sich auch bei diesem Substrat negativ aus (**TP3**, 70% ee).



Komplex	R^1	R^2	$R^{2'}$	R^3	$R^{3'}$	R^4	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
TP1	Ph	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	89
TP2	Ph	H	Me	Bn	Ph	Ph	>99	88
TP3	Ph	Me	Me	Bn	Ph	Ph	>99	70
TP4	Ph	Me	H	Bn	<i>o</i> -Tol	Ph	>99	83
TP5	Ph	Me	H	Bn	Cy	Ph	>99	72
TP6	Ph	Me	H	Me	Ph	Ph	>99	88
TP7	3,5-Me ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	92
TP8	3,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	84
TP9	Ph	Me	H	<i>t</i> -Bu	H	Ph	>99	94
SP1	Ph	H	H	Bn	Ph	Ph	>99	81
SP3^{c)}	3,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₄	H	H	-(CH ₂) ₄ -	Ph	Ph	>99	86

a) Bestimmung durch GC.

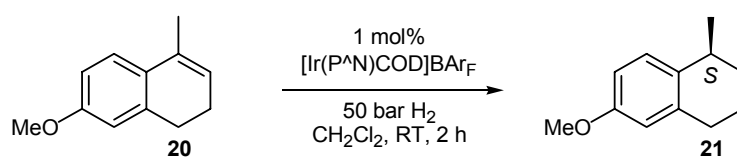
b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OD-H, Heptan).

c) Aus Referenz.^[78]

Tabelle 2.6. Hydrierung von (*Z*)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten mit ThrePHOX-Iridiumkomplexen.

6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin

Für das cyclische Substrat **20** konnten mit den ThrePHOX-Liganden Enantiomerenüberschüsse zwischen 64% ee und 88% ee erreicht werden (Tabelle 2.7). Wiederum ergab der Iridiumkomplex **TP3** das schlechteste Resultat (58% ee). Der zweithöchste ee-Wert wurde mit dem Liganden erreicht, in dem das Oxazolin eine *trans*-Konfiguration aufweist. Die beste Selektivität zeigte der Komplex **TP9** mit einem *tert*-Butylsubstituenten im Chelatring (88% ee). Ein ähnlich gutes Ergebnis wurde für den SerPHOX-Komplex **SP4** berichtet (87% ee). Der direkte Vergleich von **TP1** und dem analogen Iridiumkomplex **SP1** zeigt eine deutliche Überlegenheit des Threoninliganden (71% ee vs. 55% ee).



Komplex	R^1	R^2	$R^{2'}$	R^3	$R^{3'}$	R^4	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
TP1	Ph	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	71
TP2	Ph	H	Me	Bn	Ph	Ph	>99	85
TP3	Ph	Me	Me	Bn	Ph	Ph	>99	58
TP4	Ph	Me	H	Bn	<i>o</i> -Tol	Ph	>99	66
TP5	Ph	Me	H	Bn	Cy	Ph	>99	67
TP6	Ph	Me	H	Me	Ph	Ph	>99	65
TP7	3,5-Me ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	74
TP8	3,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	64
TP9	Ph	Me	H	<i>t</i> -Bu	H	Ph	>99	88
SP1^{c)}	Ph	H	H	Bn	Ph	Ph	>99	55
SP4^{d)}	Ph	H	H	-(CH ₂) ₄ -	Ph	Ph	>99	87

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OD-H, Heptan).

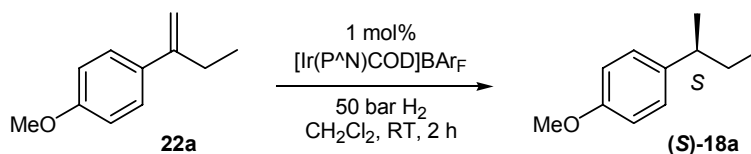
c) Aus Referenz.^[68]

d) Aus Referenz.^[78]

Tabelle 2.7. Hydrierung von 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin mit ThrePHOX-Iridiumkomplexen.

2-(4-Methoxyphenyl)-1-buten

Um eine Vergleichbarkeit der experimentellen Daten zu gewährleisten, wurde die Hydrierung des geminal substituierten Alkens **22a** zunächst bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar und einer Reaktionszeit von 2 h durchgeführt. Die gemessenen Enantiomerenüberschüsse lagen zwischen 33% ee (**TP9**, Tabelle 2.8) und 71% ee (**TP1**). Eine *trans*-Konfiguration des Oxazolins beeinflusste die Stereoselektivität negativ, ebenso ein *tert*-Butylsubstituent am Kohlenstoffatom neben dem Sauerstoff. Die höchste Enantioselektivität wurde beim Einsatz von ThrePHOX **TP1** gemessen. Besonders im Vergleich zum identisch substituierten SerPHOX-System **SP1** zeigte sich der große Einfluss, den die zusätzliche Methylgruppe ausübt (71% ee vs. 14% ee).



Komplex	R^1	R^2	$R^{2'}$	R^3	$R^{3'}$	R^4	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
TP1	Ph	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	71
TP2	Ph	H	Me	Bn	Ph	Ph	>99	45
TP4	Ph	Me	H	Bn	<i>o</i> -Tol	Ph	>99	52
TP5	Ph	Me	H	Bn	Cy	Ph	>99	58
TP6	Ph	Me	H	Me	Ph	Ph	>99	56
TP7	3,5-Me ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	66
TP8	3,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	60
TP9	Ph	Me	H	<i>t</i> -Bu	H	Ph	>99	33
SP1^{c)}	Ph	H	H	Bn	Ph	Ph	>99	14
SP3^{d)}	3,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₄	H	H	-(CH ₂) ₄ -	Ph	Ph	>99	61

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OD-H, Heptan).

c) Aus Referenz.^[68]

d) Aus Referenz.^[78]

Tabelle 2.8. Hydrierung von 2-(4-Methoxyphenyl)-1-buten mit ThrePHOX-Iridiumkomplexen.

Druck- und Temperatureinfluß

Schon in der Arbeit von J. BLANKENSTEIN wurde berichtet, dass bei der Hydrierung des terminalen Alkens **22a** mit Iridium-Phosphinit-Katalysatoren eine sehr starke Druckabhängigkeit auftritt.^[35, 68] Auch für die neuen ThrePHOX-Iridiumkomplexe konnte ein solches Verhalten beobachtet werden (Tabelle 2.9). Für ThrePHOX **TP1** stieg der gemessene Enantiomerenüberschuss von 71% ee auf 94% ee an, dies entspricht einem Anstieg der selektivitätsbestimmenden Energiedifferenz um ca. 2.9 kJ/mol. Beim Einsatz von **TP5** ist der Effekt noch eindrucksvoller. Hier steigt der ee-Wert von 58% ee auf 94% ee an [$\Delta\Delta(\Delta G^\ddagger) = 5.3$ kJ/mol]. Aus den bei 50 bar erhaltenen Werten war keine Vorhersage für die Hydrierung bei Normaldruck möglich. So erreichte der bei Hochdruck zweitbeste Metallkomplex **TP7** bei 1 bar nur einen Wert von 86% ee [$\Delta\Delta(\Delta G^\ddagger) = 2.5$ kJ/mol]. Die Reaktionstemperatur schien für die ThrePHOX-Komplexe nur eine untergeordnete Rolle zu spielen, am ausgeprägtesten war sie für **TP5** (94% ee bei 25 °C gegenüber 90% ee bei 0 °C), für **TP1** und **TP7** war ein Temperatureffekt unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit nicht vorhanden. Für den SerPHOX-Iridiumkomplex **SP4** hingegen wurde ein starker Temperatureffekt gefunden (90% ee/25 °C, 78% ee/0 °C).^[79]

Komplex	R^1	R^3	R^4	T [°C]	p [bar]	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
TP1	Ph	Bn	Ph	25	50	>99	71
				25	1	>99	90
				0	1	>99	89
TP5	Ph	Bn	Cy	25	50	>99	58
				25	1	>99	94
				0	1	>99	90
TP7	3,5-Me ₂ C ₆ H ₄	Bn	Ph	25	50	>99	66
				25	1	>99	86
				0	1	>99	86
TP8	3,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₄	Bn	Ph	25	50	>99	60
				0	1	>99	85
				25	50	>99	61
SP4 ^{c)}	Ph	-(CH ₂) ₄ -	Ph	25	1	>99	90
				0	1	>99	78

a) Bestimmung durch GC.

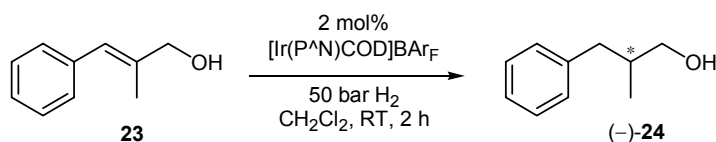
b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OD-H, Heptan).

c) Aus Referenz.^[78, 79]

Tabelle 2.9. Temperatur- und Druckabhängigkeit bei der Hydrierung von 2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten mit ThrePHOX-Iridiumkomplexen.^[78, 79]

(Z)-2-Methyl-3-phenyl-prop-2-enol

Die enantioselektive Hydrierung des allylischen Alkohols **23** mit ThrePHOX-Iridiumkomplexen wurde ebenfalls untersucht. Der höchste Enantiomerenüberschuss (92% ee, Tabelle 2.10) liegt leicht über den Bestwerten der SerPHOX-Komplexe (**SP5**: 90% ee).^[78] Bei diesem Substrat spielen die Substituenten des Phosphoratoms eine große Rolle. Wie auch schon für das (Z)-Buten **19** konnte ein graduelles Absinken der Stereoselektivität beim Übergang von Phenyl über *ortho*-Tolyl zu Cyclohexyl beobachtet werden (**TP1**: 92% ee, **TP4**: 89% ee, **TP5**: 72% ee). Der Raumanpruch des Phenylsubstituenten am Oxazolin hingegen hatte keinen großen Einfluss.



Komplex	R^1	R^2	$R^{2'}$	R^3	$R^{3'}$	R^4	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
TP1	Ph	Me	H	Bn	Ph	Ph	97	92
TP2	Ph	H	Me	Bn	Ph	Ph	Gemisch	–
TP4	Ph	Me	H	Bn	<i>o</i> -Tol	Ph	>99	89
TP5	Ph	Me	H	Bn	Cy	Ph	>99	72
TP7	3,5-Me ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	91
TP9	Ph	Me	H	<i>t</i> -Bu	H	Ph	>99	n.b. ^{c)}
SP5^{d)}	Ph	H	H	Et	Ph	Ph	33	90

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OD-H, Heptan/Isopropanol 95:5)

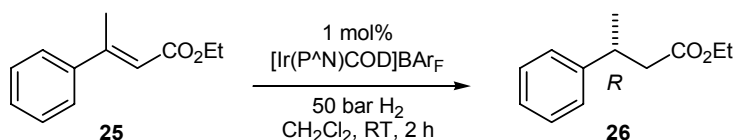
c) Enantiomerenüberschuss konnte aufgrund eines komplexen Produktgemisches nicht bestimmt werden.

d) Aus Referenz.^[78]

Tabelle 2.10. Hydrierung von (*Z*)-2-Methyl-3-phenyl-prop-2-enol mit ThrePHOX-Iridiumkomplexen.

(*E*)-2-Methylzimtsäureethylester

Als weiteres funktionalisiertes Alken wurde (*E*)-2-Methylzimtsäureethylester (**25**) als Substrat eingesetzt. Bis auf **TP8** (61% ee) erzielten alle ThrePHOX-Iridiumkomplexe eine hohe Stereoselektivität (85% ee - 94% ee, Tabelle 2.11). Die Einführung eines dritten Stereozentrums am Chelatring hatte keinen großen Einfluss (**TP9**: 93% ee). Die besten Werte wurden mit **TP7** und **TP5** erreicht (jeweils 94% ee). **TP5** besaß zudem ein cyclohexylsubstituiertes Phosphoratom, wie auch der für dieses Substrat beste SerPHOX-Ligand **SP6**, der einen Enantiomerenüberschuss von 96% ee bei einem Druck von 100 bar (94% ee bei 50 bar) erreichte. Einen solchen Druckeffekt konnte man hingegen für **TP5** nicht beobachten.



Komplex	R^1	R^2	$R^{2'}$	R^3	$R^{3'}$	R^4	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
TP1	Ph	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	92
TP2	Ph	H	Me	Bn	Ph	Ph	97	85
TP4	Ph	Me	H	Bn	Ph	<i>o</i> -Tol	>99	89
TP5	Ph	Me	H	Bn	Ph	Cy	>99	94
TP6	Ph	Me	H	Me	Ph	Ph	>99	88
TP7	3,5-Me ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	94
TP8	3,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph	Ph	94	61
TP9	Ph	Me	H	<i>t</i> -Bu	H	Ph	>99	93
SP1^{c)}	Ph	H	H	Bn	Ph	Ph	61	85
SP6^{d)}	Ph	H	H	Bn	Ph	Cy	>99	96

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale GC (Chiraldex G-TA).

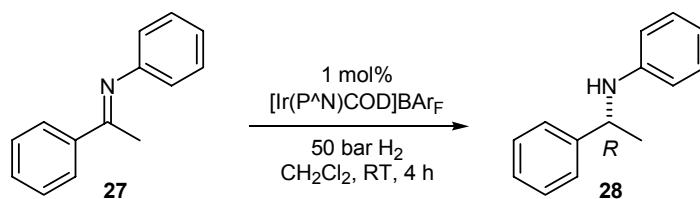
c) Aus Referenz.^[68]

d) Aus Referenz.^[36]

Tabelle 2.11. Hydrierung von (*E*)-2-Methylzimtsäureethylester mit ThrePHOX-Iridiumkomplexen.

N-(1-Phenylethyliden)-anilin

Bei der Hydrierung der C-N-Doppelbindung des Imins **27** wurden mit den verschiedenen ThrePHOX-Komplexen sehr unterschiedliche Enantiomerenüberschüsse gemessen (Tabelle 2.12). Die *cis*-Konfiguration des Oxazolins war hier günstiger als eine entsprechende *trans*-Anordnung (**TP1**: 68% ee vs. **TP2**: 53% ee), ebenso war ein *ortho*-tolylsubstituiertes Phosphoratom deutlich dem mit Cyclohexyl- oder Phenylsubstituenten überlegen (**TP4**: 80% ee, **TP5**: 72% ee, **TP1**: 68% ee). Auch die Substituenten des Phenylringes am Oxazolin hatten einen großen, wenn auch uneinheitlichen Einfluss auf die Stereoselektivität. So sank der Wert durch die Einführung zweier Methylgruppen in *meta*-Position stark ab (**TP1**: 68% ee vs. **TP7**: 39% ee). Ebenso stark stieg er aber auch durch zwei *tert*-Butylgruppen wieder an (**TP8**: 80% ee). Die geringste Stereodifferenzierung wurde mit Komplex **TP9** beobachtet, hier betrug der ee-Wert lediglich 12%.



Komplex	R^1	R^2	$R^{2'}$	R^3	$R^{3'}$	R^4	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
TP1	Ph	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	68
TP2	Ph	H	Me	Bn	Ph	Ph	>99	53
TP4	Ph	Me	H	Bn	Ph	<i>o</i> -Tol	>99	80
TP5	Ph	Me	H	Bn	Ph	Cy	>99	72
TP6	Ph	Me	H	Me	Ph	Ph	>99	46
TP7	3,5-Me ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	39
TP8	3,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph	Ph	>99	80
TP9	Ph	Me	H	<i>t</i> -Bu	H	Ph	>99	12
SP1 ^{c)}	Ph	H	H	Bn	Ph	Ph	>99	75
SP3 ^{d)}	3,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₄	H	H	-(CH ₂) ₄ -	Ph	Ph	>99	80

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OD-H, Heptan/Isopropanol 99:1).

c) Aus Referenz.^[31]

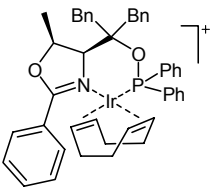
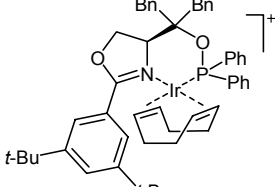
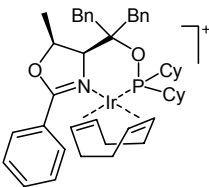
d) Aus Referenz.^[78]

e) Ir-Komplex: 0.1 mol%, Substratkonzentration: 0.03 M.

Tabelle 2.12. Hydrierung von *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin mit ThrePHOX-Iridiumkomplexen.

Röntgenstrukturanalyse

Von dem ThrePHOX-Iridiumkomplex (TP1) mit BARF als Anion konnten durch Lagern einer Dichlormethan/Pentan Mischung bei 5 °C geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Elementarzelle ist dreifach besetzt und weist drei unabhängige Iridiumeinheiten auf, von denen eine in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Die Metallzentren sind jeweils quadratisch planar von dem Phosphinit-Oxazolin und Cyclooctadien umgeben. Der Chelatring befindet sich in einer „Boot“-artigen Konformation, das Metallzentrum liegt somit oberhalb einer imaginären Ebene, die vom N- und P-Donoratom sowie vom benachbarten Sauerstoffatom aufgespannt wird. In der Frontalansicht ist zu erkennen, dass durch die Phenylsubstituenten des Phosphors und des Oxazolins die unteren zwei Raumquadranten^[30c] der Koordinationssphäre abgeschirmt sind. Der mittlere Torsionswinkel τ zwischen dem Oxazolin-Sauerstoff und dem quartären Kohlenstoffatom des Chelatringes beträgt 163°. Weitere Strukturdaten sind in Tabelle 2.13 aufgeführt.

Verbindung			
Anion	BAR_F^-	PF_6^-	BAR_F^-
Bezeichnung	TP1	SP7	TP5
R/R _w	5.7 / 6.1	4.1 / 4.9	4.0 / 2.4
Ir-N [Å]	2.104(5) / 2.113(5) / 2.095 (7)	2.094(5)	2.115(2)
Ir-P [Å]	2.2510(15)/2.2494(14)/2.2567(17)	2.2627(16)	2.2755(7)
N-Ir-P [°]	82.09(14) / 84.30 (13) / 82.54(17)	89.17(15)	85.78(6)
τ [°] ^{a)}	-166.0 / -158.5 / -164.5	-102.7	-167.2
κ [°] ^{b)}	122 / 124 / 123	171	126
Ir- (trans zu N) [Å]	2.02 / 2.02 / 2.03	2.04	2.03
Ir- (trans zu P) [Å]	2.14 / 2.16 / 2.12	2.14	2.12

a) τ stellt den Torsionswinkel $\text{O}_{\text{ox}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}_{\text{quart}}$ dar.

b) κ stellt den Winkel zwischen der P-Ir-N-Ebene und der P-C-N-Ebene dar.



Tabelle 2.13. Daten von ThrePHOX- und SerPHOX-Kristallstrukturen.

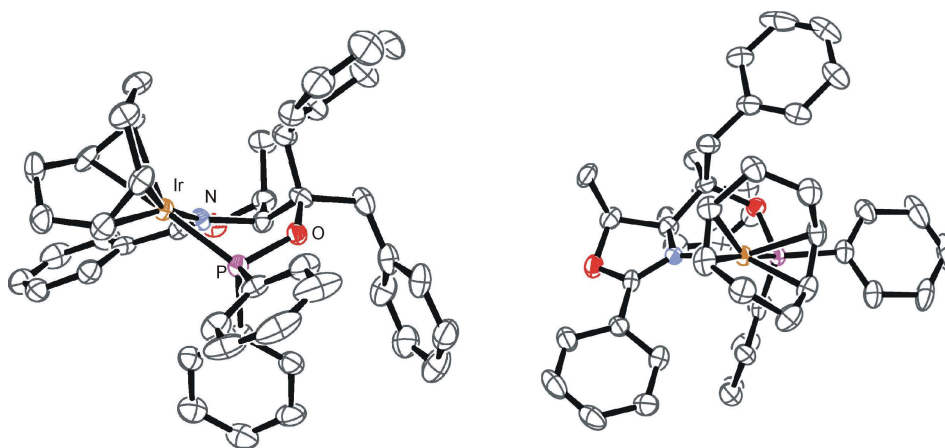


Abbildung 2.4. Seiten- und Frontalansicht der Kristallstruktur von **TP1**.
(Ortep 3 Darstellung,^[80] Ellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.)

Vergleicht man nun die ThrePHOX-Struktur mit der eines SerPHOX-Iridiumkomplexes, so fällt sofort die unterschiedliche Konformation des Chelatringes auf (Abbildung 2.5). Bei dem Komplex ohne Methylgruppe in 5-Position des Oxazolins befindet sich der 6-Ring

Heterocyclus in einer „Sessel“-ähnlichen Anordnung. Der Torsionswinkel τ beträgt in diesem Fall ca. -103° . Dieser Winkel würde im Falle des Threonin-abgeleiteten Rückgrats eine ekliptische Stellung der Methylgruppe und des quartären Kohlenstoffatoms bedeuten.

Die Abschirmung der Koordinationsquadranten ist fast spiegelbildlich zu der des ThrePHOX-Komplexes. Für den Fall, dass der aktive Komplex eine ähnliche Raumausfüllung besäße, wäre somit eine entgegengesetzte Stereinduktion in der asymmetrischen Katalyse zu erwarten. Dieses wurde aber für die untersuchten Hydrierungen nicht beobachtet. Es ist nicht auszuschließen, dass es sich bei der Struktur für **SP7** um eine Konformation handelt, die durch Packungseffekte im Kristall begünstigt wird.

Alternativ besteht auch die Möglichkeit, dass sich die Ligandengeometrie der katalytisch aktiven Spezies in oktaedrischer Koordination grundlegend von der der quadratisch planaren Strukturen unterscheidet.

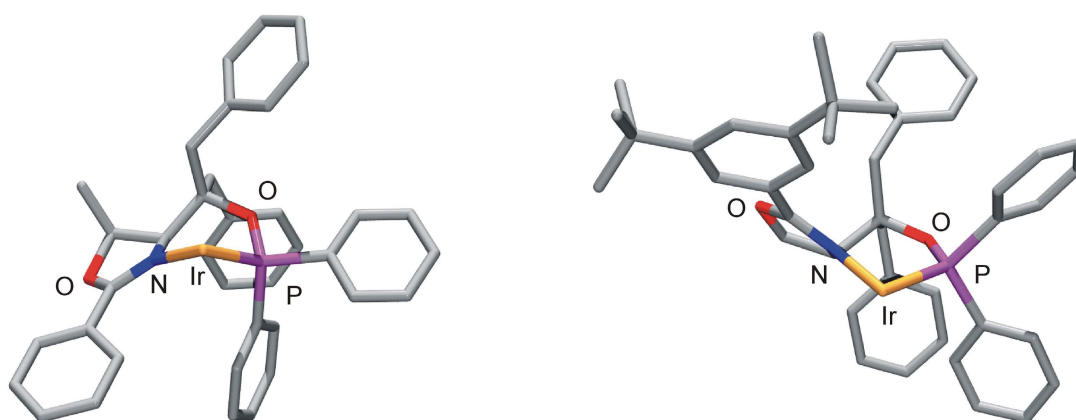


Abbildung 2.5. Vergleich der Kristallstrukturen von ThrePHOX-Iridium **TP1** und SerPHOX-Iridium **SP7**.^[35, 68] Cyclooctadien und Anion (**TP1**: BAr_F^- ; **SP7**: PF_6^-) sind nicht abgebildet.

Auch für den zu **TP1** analogen Iridiumkomplex **TP5**, bei dem die Phenylsubstituenten des Phosphors durch Cyclohexylringe ersetzt sind, konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die vorgefundenen Geometrien sind nahezu identisch mit denen für **TP1** (Abbildung 2.6).

Obwohl das dialkylsubstituierte Phosphoratom eine höhere Elektronendichte besitzt und damit zu einer stärkeren n_σ - d_σ -Hinbindung befähigt sein sollte, ist die Distanz zwischen Iridium und der C-C-Doppelbindung des Cyclooctadiens *trans* zum Phosphor nicht gestreckt (**TP1**: 2.14 Å und **TP5**: 2.12 Å, Tabelle 2.13).

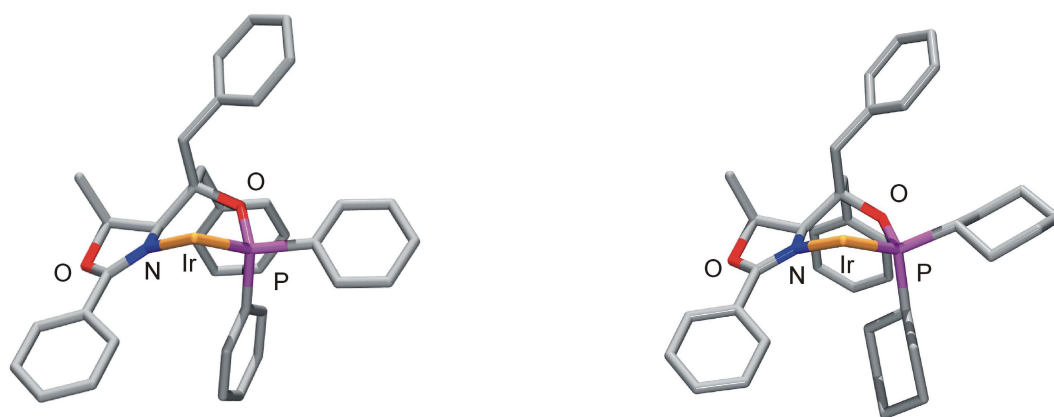


Abbildung 2.6. Vergleich der Kristallstrukturen von ThrePHOX-Iridium **TP1** und **TP5**. Cyclooctadien und Anion (BAr_F^-) sind nicht abgebildet.

NMR-Studien

Da für bestimmte ThrePHOX-Komplexe auffällig breite Signale sowohl im Proton- als auch im Phosphor-NMR erschienen, wurden weitergehende Untersuchungen durchgeführt. Bei der temperaturaufgelösten NMR-Spektroskopie (300 K - 190 K) wurde, abhängig vom Substitutionsmuster der Komplexe, eine Koaleszens der Phosphorresonanzen beobachtet (Abbildung 2.7).

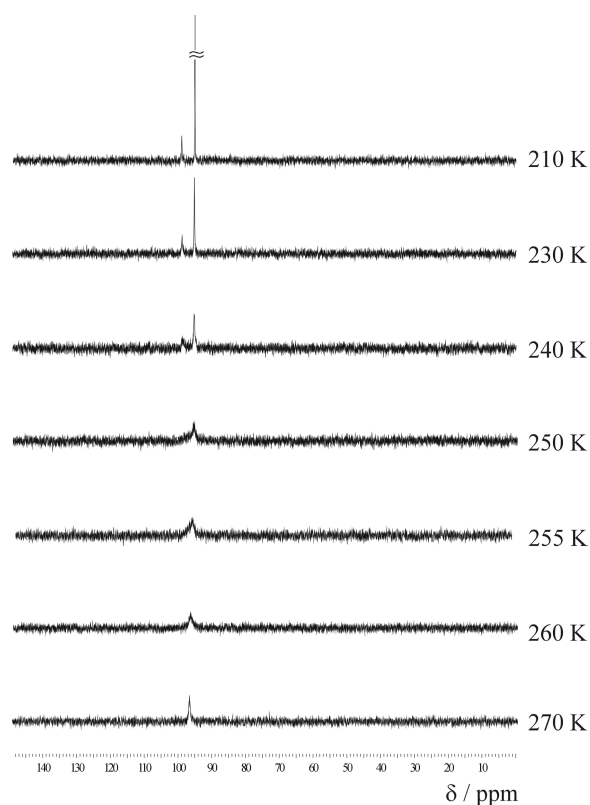


Abbildung 2.7. ^{31}P -NMR Spektren von **TP1** in einem Temperaturbereich von 270 K bis 210 K (202.5 MHz).

Aus der Koaleszenstemperatur und der resultierenden Signalaufspaltung konnte die Energiebarriere abgeschätzt werden (Tabelle 2.14).

Dieses geschah unter Vernachlässigung der Tatsache, dass die zwei „ausgefrorenen“ Spezies zum Teil unterschiedlich populiert waren.

Komplex	R^1	R^2	$R^{2'}$	$R^{3,3'}$	R^4	T_K [K]	$\Delta\nu$ [Hz]	ΔG^\ddagger [kJ/mol] ^{a)}	³¹ P-NMR δ [ppm] ^{b)}	Intensitäts-verhältnis
TP1	Ph	Me	H	Bn	Ph	260	710	47.6	99.0/95.4	1:2
TP2	Ph	H	Me	Bn	Ph		–		100.6	–
TP3	Ph	Me	Me	Bn	Ph		–		98.0	–
TP4	Ph	Me	H	Bn	<i>o</i> -Tol		–		104.6	–
TP5	Ph	Me	H	Bn	Cy		–		123.8	–
TP6	Ph	Me	H	Me	Ph		–		95.4	–
TP7	3,5-Me ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph	270	723	49.3	98.6/95.1	1:1
TP8	3,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₄	Me	H	Bn	Ph	262	642	48.1	97.1/94.0	1:1.3
SP1	Ph	H	H	Bn	Ph		–		100.5	–
SP7	3,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₄	H	H	Bn	Ph		–		98.8	–
SP8	3,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₄	H	H	Bn	Cy		–		131.6	–

a) berechnet nach $\Delta G^\ddagger = RT_K[22.96 + \ln(T_K/\delta\nu)]$, unterschiedliche Populationen sind nicht berücksichtigt.^[81]

b) Angabe der ³¹P-Verschiebung bei $T \approx 210$ K.

Tabelle 2.14. Temperatur aufgelöste NMR-Untersuchungen an Phosphinit-Oxazolin Iridiumkomplexen (Resonanzfrequenz: 202.5 MHz, CDCl₃).

Aus den durchgeführten Messungen ist ersichtlich, dass sich nur bei einer bestimmten Substituentenkombination das Phosphorsignal verbreitert und ein Koaleszenzphänomen zeigt. Dieses trat nur auf, wenn das Oxazolin in *cis*-Konfiguration vorlag, Benzylsubstituenten am mittleren C-Atom waren und sich am Phosphoratom Phenylreste befanden. Die Energiebarriere des Umwandlungsprozesses für solche Komplexe konnte auf ca. 48 kJ/mol (11.5 kcal/mol) abgeschätzt werden. Für ThrePHOX-Komplex **TP1** wurden bei einer Temperatur von 190 K korrelierte NMR-Spektren aufgenommen. Aufgrund der starken Signalüberlappung im aromatischen Bereich konnten nicht alle Signale eindeutig zugeordnet werden. Die erhaltenen Daten deuten auf ein gleichzeitiges Vorliegen einer „Boot“- und „Sessel“-Konformation des sechsgliedrigen Ringes mit dem Übergangsmetall hin. Der beobachtete Prozess wäre somit die konformative Umwandlung dieser beiden Zustände (Abbildung 2.8). Durch die Anwesenheit der Methylgruppe in 5-Position des Oxazolins und sterisch anspruchsvollen Benzylsubstituenten wird die Energiebarriere dieses Gleichgewichtes soweit erhöht, dass der Prozess auf der NMR-Zeitskala aufgelöst werden kann. Eine Simulation dieses „Sessel-Boot“-Gleichgewichtes an einem einfachen Stabmodell ergab, dass bei der konformativen Umwandlung eine ekliptische Anordnung von Methylsubstituent und quartärem Kohlenstoffatom im Chelatring durchschritten wird.

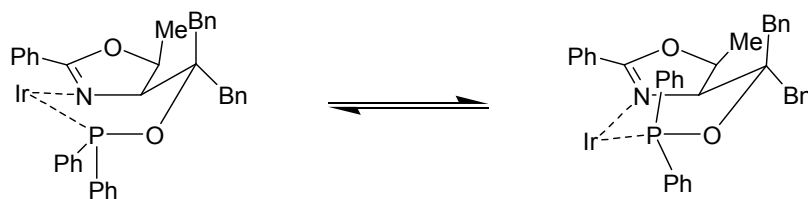


Abbildung 2.8. Konformatives Gleichgewicht zwischen „Boot“ und „Sessel“-Konformation.

Für vom Serin abgeleitete Komplexe bedeuten die Ergebnisse, dass eine Energiebarriere signifikant niedriger läge oder nur eine Vorzugskonformation des sechsgliedrigen Ringes existiert. Die Kristallstruktur eines solchen Komplexes zeigte eine „Sessel-ähnliche“ Konformation, in der das quartäre Kohlenstoffatom zum *cis*-ständigen Wasserstoffatom eine ekliptische Position einnimmt. Diese Anordnung wäre für die *cis*-5-Methyloxazoline jedoch energetisch sehr ungünstig.

Zusammenfassung und Ausblick

Durch den einfachen Austausch von Serin durch Threonin als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Phosphinit-Oxazolin Liganden konnte die Selektivität der entsprechenden Iridiumkomplexe signifikant erhöht werden. Auch die Modularität der Liganden wird durch den zusätzlichen Substituenten gesteigert.

Die Synthese gelang in guten Ausbeuten und ist auch für Darstellungen im größeren Maßstab geeignet, da sie nicht zwingend kostspielige Kupplungsreagenzien oder Trennverfahren benötigt. Der Ligand **3a**, hergestellt aus Benzoylchlorid, Threoninmethylester, Benzylmagnesiumbromid und Diphenylchlorphosphin, bzw. Dicyclohexylchlorphosphin ist für die meisten Anwendungen in der Lage, eine gute bis exzellente Stereoselektivität zu induzieren.

Die zusätzliche Methylgruppe beeinflusst die Lage des konformativen Gleichgewichtes der Katalysator-Vorstufen in günstiger Weise. Für einige Komplexe konnte die Energiebarriere des „Boot-Sessel“ Gleichgewichtes mit 48 kJ/mol abgeschätzt werden. Dieser Wert liegt in derselben Größenordnung wie der für Cyclohexansysteme (45 kJ/mol).^[82]

Um zu untersuchen, ob die Methylgruppe am Oxazolin wirklich eine sterische Fixierung des Liganden zur Folge hat, könnten Liganden mit etwas größeren Substituenten in dieser Position synthetisiert und in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden. Um elektronische Effekte zu untersuchen, könnte beispielsweise auch Trifluormethylthreonin als Ausgangsmaterial eingesetzt werden, anstelle einer Methylgruppe besäße der Ligand dann eine Trifluormethylgruppe in 5-Position des Oxazolins (Abbildung 2.9).

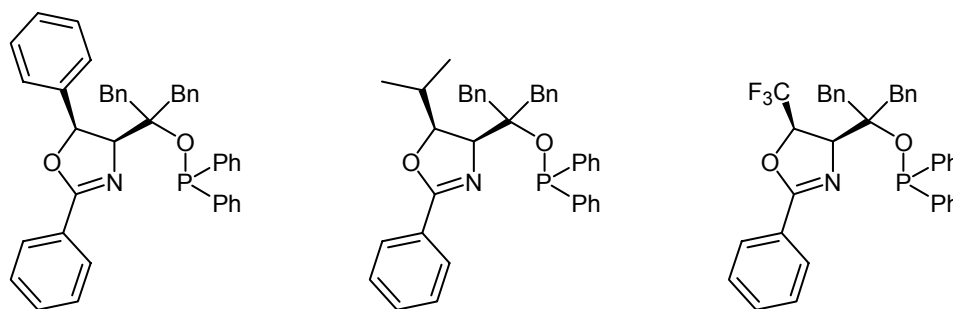


Abbildung 2.9. Mögliche Variationen des Substituenten in 5-Position des Oxazolinrückgrates.

Durch eine abgewandelte Synthesevorschrift waren Liganden mit einem zusätzlichen dritten Stereozentrum zugänglich. Die Konfiguration dieses Zentrums konnte durch die Reaktionsführung der Grignardaddition an den Ester kontrolliert werden. Es zeigte sich, dass einer der resultierenden epimeren Iridiumkomplexe rasch durch eine Insertion des Metallzentrums in eine C-H-Bindung des Liganden deaktiviert wurde. Eine Reaktivierung dieser Iridium(III)-Verbindung als Hydrierkatalysator war bislang nicht erfolgreich. Es sollte möglich sein, dass bei einem Liganden, der in *ortho*-Position des Phenylringes zwei Methylgruppen besitzt, eine C-C-Aktivierung stattfindet (Abbildung 2.10). Thermodynamisch ist für die späten Übergangsmetalle Rhodium und Iridium die C-C- der C-H-Aktivierung bevorzugt, da hier die M-C-Bindung stabiler ist als die entsprechende M-H-Bindung.^[83]

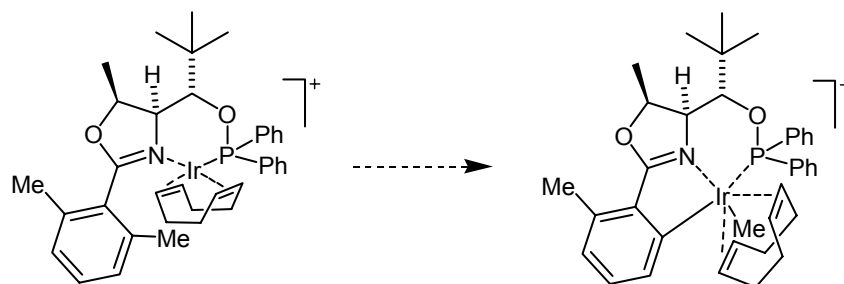


Abbildung 2.10. Mögliche C-C-Aktivierung in einem ThrePHOX-Iridium(I)komplex.

Ein dialkylsubstituiertes Phosphoratom erwies sich für manche Substrate als vorteilhaft. Da hier bislang nur Cyclohexyl als Substituent untersucht worden ist, erscheint es sinnvoll, weitere Alkylreste an dieser Position zu testen.

Problematisch für die Anwendung der Phosphinit-Oxazolin Liganden in katalytischen Reaktionen, bei denen der aktive Metallkomplex *in situ* gebildet wird, ist ihre im Vergleich zu den Phosphin-Oxazolin geringere Stabilität gegenüber Oxidation. Insbesondere gilt dies für dialkylsubstituierte Phosphinite. Eine Abhilfe könnte hier die Einführung sperriger Substituenten am Phosphoratom schaffen (Abbildung 2.11).

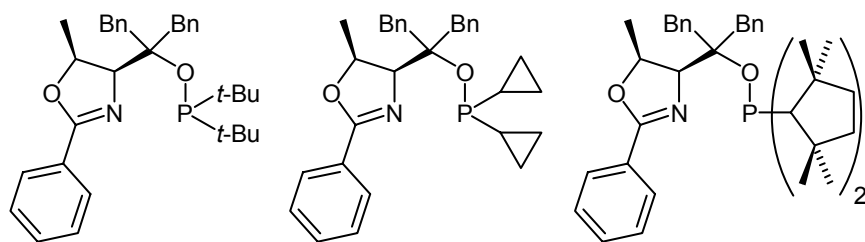


Abbildung 2.11. ThrePHOX-Liganden mit alkylsubstituiertem Phosphoramidat.

Eine weitere Anwendung des Oxazolinrückgrates könnte in der Synthese von neuen Phosphit-Oxazolinen liegen (Abbildung 2.12). Die Synthese der Liganden unterscheidet sich lediglich im letzten Schritt, das Alkoholat könnte einfach mit einem Chlorphosphonit anstelle eines Chlorphosphins gekoppelt werden. Ähnliche Liganden wurden bereits erfolgreich in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt.^[84]

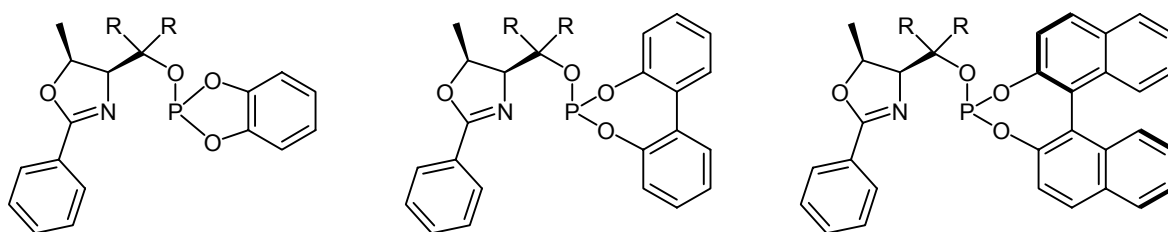


Abbildung 2.12. ThrePHOX-Liganden in Form von Phosphit-Oxazolinen.

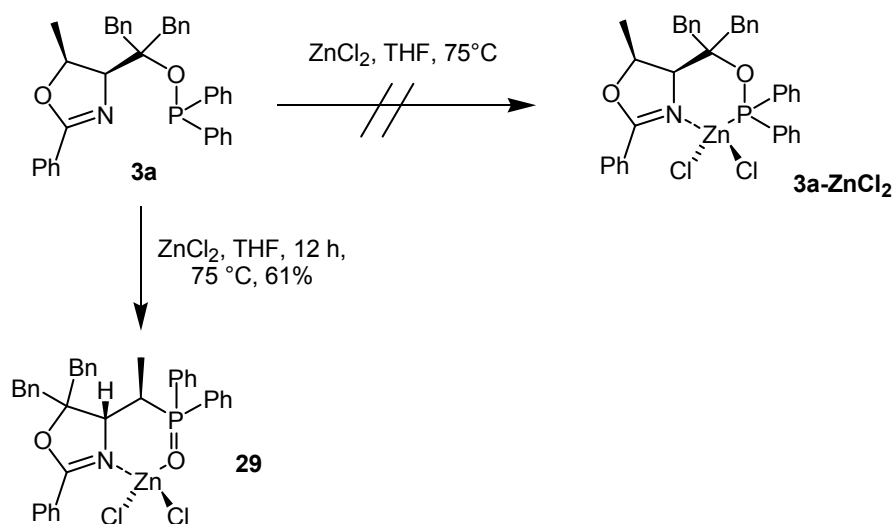
Kapitel 3

Phosphinoxid-Oxazoline aus Phosphinit-Oxazolinen

Zink-katalysierte Umlagerung

Die in Kapitel 2 beschriebenen ThrePHOX-Liganden besitzen im Vergleich zu den etablierten Phosphin-Oxazolinen^[39] bezüglich ihrer Stabilität zwei nachteilige Eigenschaften. Sie sind leichter durch Luftsauerstoff oxidierbar und der reine Ligand fällt als Feststoff zumeist in Form eines hochvoluminösen schlecht handhabbaren Schaumes an. Um beide Probleme zu umgehen, wurde versucht, die Phosphinit-Oxazoline in Zink(II)chloridkomplexe zu überführen (Schema 3.1). Derartige Komplexe sind von der Oxazolinsynthese über die Zink-katalysierte Kondensation eines Nitrils mit einem Aminoalkohol bekannt.^[48, 85] Das Zink blockiert in den P,N-Komplexen die Koordinationsstellen des Liganden, kann aber auch wieder durch geeignete Stickstoffbasen entfernt werden. Ein weiterer Vorteil dieser reversiblen Zinkkomplexe wäre die für solche Verbindungen zu erwartende höhere Kristallinität, die ihrerseits die Stabilität der Phosphinite noch erhöhen sollte.

Nach der Umsetzung des ThrePHOX-Liganden **3a** mit wasserfreiem Zink(II)chlorid in Tetrahydrofuran kristallisierte das Hauptprodukt erwartungsgemäß aus einer Chloroform/Diethylether Mischung aus. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle zeigte jedoch, dass es sich nicht um den erwarteten Phosphinit-Oxazolin-Zinkkomplex handelte, sondern um einen Phosphinoxid-Oxazolin-Komplex (Schema 3.1).

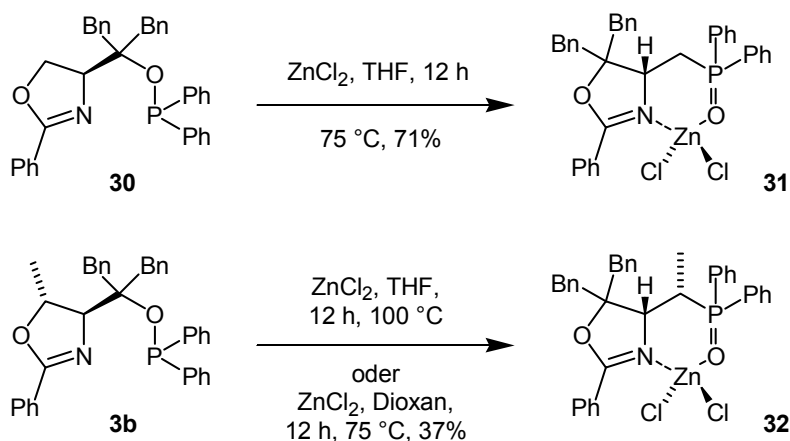


Schema 3.1. Umlagerung von Phosphinit-Oxazolin **3a** zu Phosphinoxid-Oxazolin **29**. Die Absolutkonfiguration der Stereozentren ist durch Röntgenstrukturanalyse verifiziert.

Das ^1H -NMR-Spektrum bestätigte diesen Sachverhalt. Durch die zusätzliche Kopplung mit dem Phosphoratom wurde das charakteristische Signal der Methylgruppe in ein Dublett von Dublett aufgespalten ($^3J_{\text{PH}} = 18.4 \text{ Hz}$ und $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$). Die Resonanzfrequenz des Phosphorkerns erfuhr eine Hochfeldverschiebung von 88.7 ppm auf 47.4 ppm.

Reaktionsbedingungen

Aus den von Serin abgeleiteten SerPHOX-Liganden entstanden nach Zusatz von Zink(II)chlorid ebenfalls analoge Phosphinoxid-Oxazolin-Komplexe. Im Gegensatz hierzu reagierte das von Threonin abgeleitete Phosphinit mit *trans*-Oxazolinrückgrat zunächst nicht unter identischen Bedingungen. Erhöhte man jedoch die Reaktionstemperatur von 75 °C auf 100 °C oder wechselte von Tetrahydrofuran zu Dioxan als Lösungsmittel, dann konnte auch hier eine Umlagerung beobachtet werden (Schema 3.2).



Schema 3.2. Umlagerung von SerPHOX **30** und *trans*-ThrePHOX **3b** zu Phosphinoxid-Oxazolinen **31** und **32**.

Setzte man für die Reaktion mit Zink(II)chlorid die Reaktionstemperatur auf 40 °C (in Dichlormethan) herab, so konnte man nach 18 h einen breiten Peak bei 72.7 ppm im ³¹P-NMR beobachten, der wahrscheinlich einem Phosphinit-Zinkkomplex entsprach. Nach weiteren 6 Tagen konnte nur noch das Signal des Phosphinoxid-Komplexes (47.4 ppm) detektiert werden.

Führte man die Reaktion mit dem *trans*-konfigurierten Oxazolin unterhalb der für die Umlagerung benötigten Temperatur durch, so konnte wiederum der Peak bei 72.7 ppm (³¹P-NMR) beobachtet werden. Dieser verschwand nach der Zugabe von Polyvinylpyridin (PVP) und die ursprüngliche ³¹P-NMR-Verschiebung des ThrePHOX-Liganden (85.3 ppm) kehrte wieder zurück. Analoges Verhalten wurde für das *cis*-Phosphinit-Oxazolin bei der Verwendung von Kupfer(I)iodid als Lewis-Säure beobachtet.

Beim Einsatz von Eisen(III)chlorid oder Lanthan(I)triflat konnte keinerlei Isomerisierung festgestellt werden.

Röntgenstrukturanalyse

Von allen drei Zinkkomplexen konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Leider sind die Daten für **31** von minderer Qualität, so dass die hierfür in Tabelle 3.1 aufgeführten Werte nur eine Näherung darstellen. Bislang existieren keine Beispiele für Zinkkomplexe in einem Sechsringschelat mit einem Stickstoff-Phosphinoxid-Liganden.

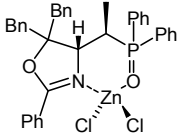
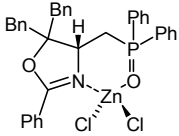
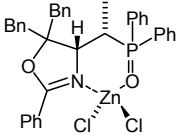
Verbindung			
Bezeichnung	29	31	32
R/R _w	4.4 / 4.4	10.3 / 10.6	6.7 / 6.7
Zn-N [Å]	2.068(3)	2.046(9)	2.051(3)
Zn-O [Å]	1.974(3)	1.966(7)	1.983(3)
P-O [Å]	1.496(3)	1.529(8)	1.505(3)
N-Zn-P [°]	94.06(11)	97.7(3)	97.72(13)

Tabelle 3.1. Kristallstrukturdaten der Phosphinoxid-Oxazolin-Zinkkomplexe (vorläufige Daten für **31**).

Die Strukturen der Zinkkomplexe **29** und **32** sind in Abbildung 3.1 wiedergegeben. Es ist jeweils die tetraedrische Koordination des Metallatoms durch den bidentaten Liganden und die Chlorsubstituenten zu erkennen. Bis auf den Kohlenstoff direkt neben dem Phosphoratom liegen alle übrigen Atome des sechsgliedrigen Chelatrings nahezu in einer Ebene. Die Distanz zwischen Zink und Stickstoff liegt in einem Bereich von 2.05 - 2.07 Å, der Zn-O Abstand beträgt ca. 1.97 Å. Der Winkel zwischen Metall und den beiden Koordinationsstellen des Liganden ist für **29** etwas kleiner als für **32** (94.1° vs. 97.7°). Die epimeren Konfigurationen der Methylgruppe im Chelatring spiegeln sich in einer pseudoäquatorialen (**29**) und pseudoaxialen (**32**) Anordnung wider.

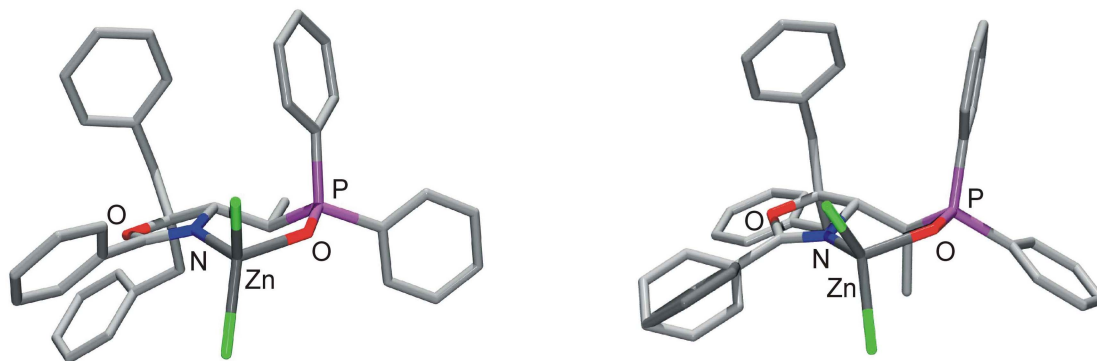
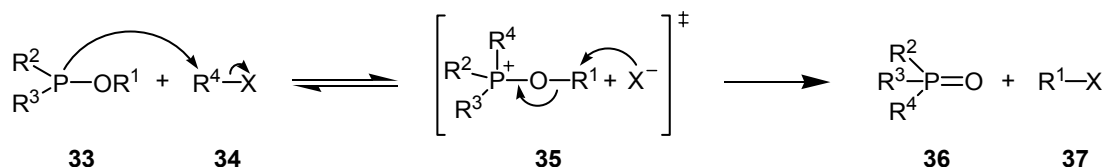


Abbildung 3.1. Stabmodell der Kristallstrukturen von **29** (links) und **32** (rechts).

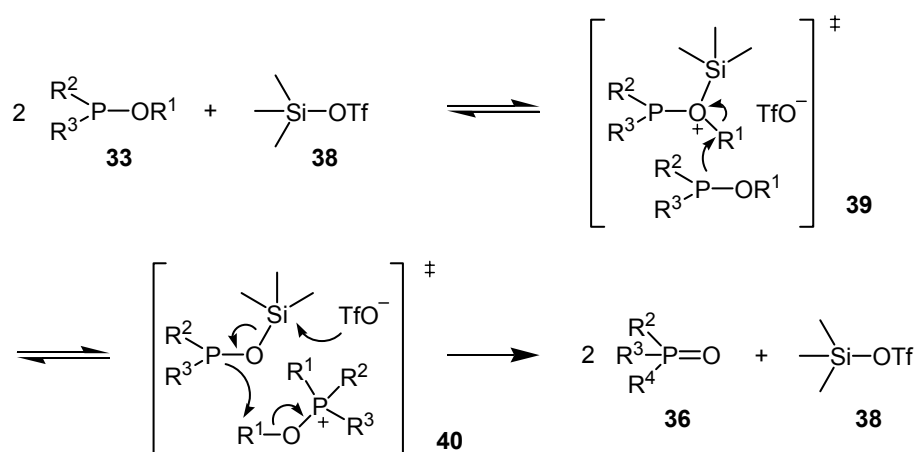
Mechanistische Betrachtung

Bei der vorliegenden Umlagerung handelt es sich um eine Variante der MICHAELIS-ARBUSOV Reaktion.^[86] In der zuerst für Phosphite gefundenen Reaktion, greift das freie Elektronenpar des Phosphors in einer S_N2-Reaktion ein primäres oder sekundäres Alkylhalogenid an, das Phosphoniumsalz **35** entsteht. Als letzter Schritt wird unter Abspaltung eines Alkylrestes die P-O-Doppelbindung ausgebildet, wodurch die gesamte Reaktionssequenz ihre Triebkraft erhält (Schema 3.3).



Schema 3.3. Allgemeiner Mechanismus der MICHAELIS-ARBUSOV Umlagerung.

Durch Zusatz von Katalysatoren wie z. B. Nickel(II)chlorid können die normalerweise benötigten hohen Temperaturen herabgesetzt werden. Zum Teil wird so die Umsetzung von reaktionsträgen Phosphiten erst ermöglicht.^[87] Eine effiziente, auch bei Raumtemperatur ablaufende Variante wurde kürzlich von RENARD und MIOSKOWSKI beschrieben.^[88] Mit Trimethylsilyliodid oder dem entsprechenden Bromid als Katalysator wurde das benötigte Alkylhalogenid *in situ* erzeugt und musste aus diesem Grund nicht zusätzlich zugegeben werden. Wurde hingegen Trimethylsilyltriflat (**38**) eingesetzt, lief die Umlagerung sogar ohne intermediäre Bildung eines Alkylhalogenids bzw. Triflates ab. Als Mechanismus wurde ein bimolekularer Prozess postuliert, der durch ein *cross-over* Experiment bestätigt wurde (Schema 3.4). Die beobachteten Reaktionszeiten sind vergleichbar mit denen für die Zink-katalysierten Isomerisierungen von Phosphinit-Oxazolinen.



Schema 3.4. Mechanismus der Trimethylsilyltriflat-katalysierten intermolekularen MICHAELIS-ARBUSOV Umlagerung.^[88]

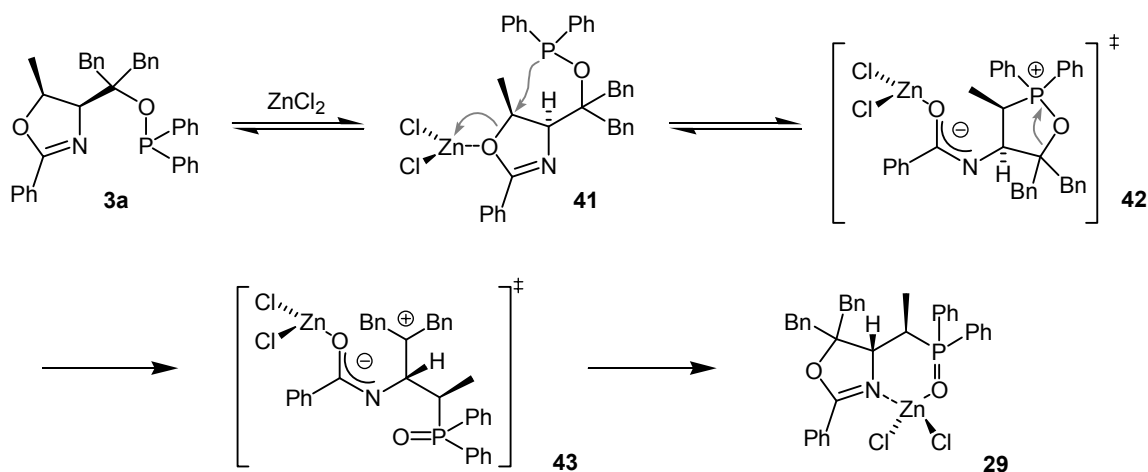
Bei der Verwendung von Zink(II)triflat oder Zink(II)chlorid als Katalysator konnte bei der intermolekularen Reaktion das gewünschte Phosphinoxid nur in Spuren, bzw. gar nicht beobachtet werden.

Die in dieser Dissertation gefundene Isomerisierung fand jedoch bevorzugt in Anwesenheit der „harten“ Lewis-Säure Zink(II)chlorid statt. Es liegt daher nahe anzunehmen, dass die Umlagerung über einen anderen Mechanismus abläuft. Eine Möglichkeit wird im Folgenden vorgestellt:

Durch Koordination des Zinks an das Sauerstoffatom im Oxazolinring wird die 5-Position des Heterocyclus für einen nucleophilen Angriff aktiviert (**41**, Schema 3.5). Der Phosphor kann nun eine intramolekulare nucleophile Substitution eingehen. Da hierbei das Stereozentrum vollständig invertiert, verläuft die Reaktion wahrscheinlich nach einem S_N2 -Mechanismus.^[89] Solche intramolekularen Substitutionen mit Phosphor-Nucleophilen sind in der Literatur vor allem für Allylphosphinite beschrieben.^[90, 91] Es bildet sich ein Oxaphospholan **42**, das eine positive Ladung am Phosphor und eine zwischen Zink und Stickstoff delokalisierte negative Ladung besitzt. Bei der Öffnung des Fünfringes entsteht unter Ausbildung der energetisch günstigen P-O-Doppelbindung das Carbeniumion **43**. Durch den Angriff des negativ geladenen Sauerstoffs auf dieses Zentrum bildet sich wieder ein Oxazolin, das nun eine invertierte Konfiguration an C-4 und in 5-Position ein quartäres Kohlenstoffatom besitzt. Es ist durchaus möglich, dass die Ringöffnung zum Phosphinoxid und der erneute Oxazolinringschluss in einer konzertierten Reaktion ablaufen.

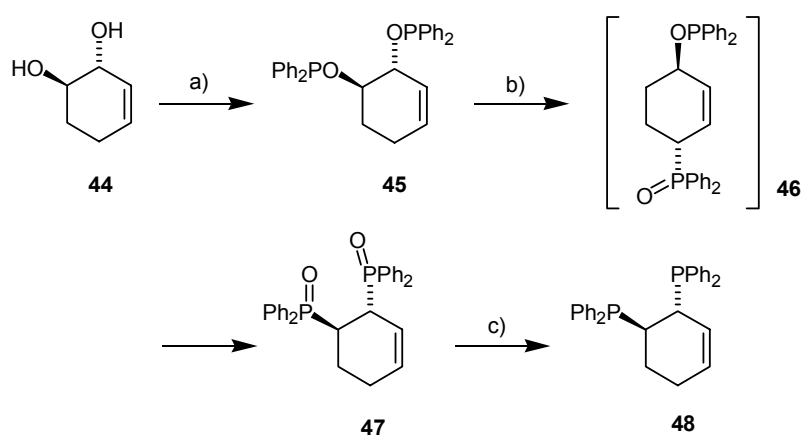
Bislang wurden keine Versuche unternommen, eines der möglichen Intermediate spektroskopisch nachzuweisen.

Am Ende der Reaktion entsteht der sehr stabile Zinkkomplex **29**.



Schema 3.5. Mechanismus der Zink-katalysierten Phosphinit-Phosphinoxid-Umlagerung.

Die bislang einzige Anwendung der MICHAELIS-ARBUSOV Reaktion für die Ligandensynthese wurde von der Arbeitsgruppe KNOCHEL berichtet.^[90] Zunächst wurden 1,2-, 1,3- und 1,4-Diole **44** mit mindestens einer Doppelbindung in allylischer Position in die Phosphinite **45** überführt und anschließend thermisch zu den Phosphinoxiden **47** isomerisiert (Schema 3.6).



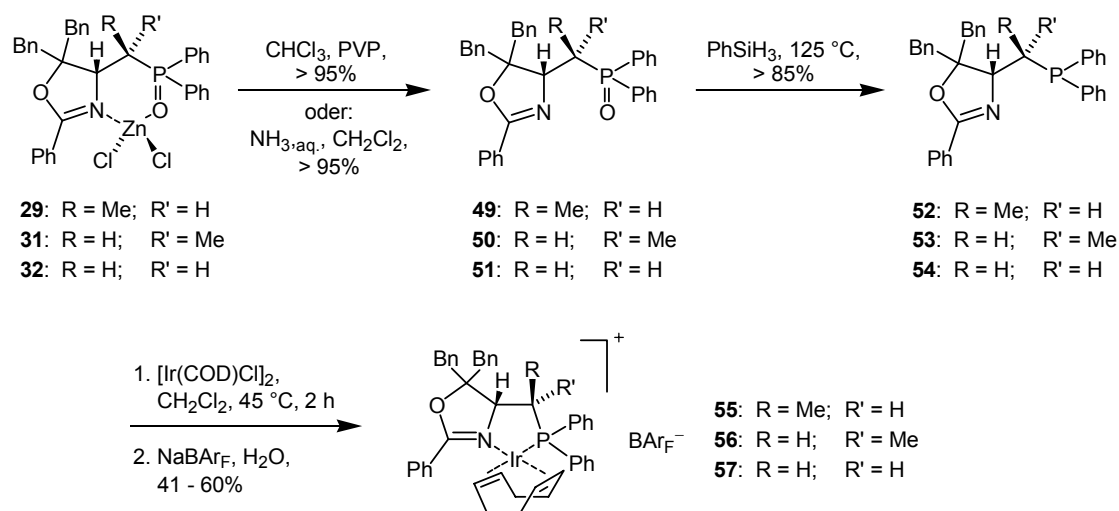
a) ClPPh_2 , 4-DMAP, Et_2O , RT. b) Toluol, 115 °C, 42 h. c) HSiCl_3 , Toluol, 110 °C, 14 h.

Schema 3.6. Synthese von chiralen P,P-Liganden via MICHAELIS-ARBUSOV Umlagerung.^[90]

Nach Reduktion mit Trichlorsilan standen die P,P-Liganden **48** zur Komplexierung bereit. Bei dieser Reaktionssequenz wurden die P-C-Verknüpfungen durch die Bildung eines Phosphinites mit anschließender Umlagerung und Reduktion ersetzt. Formal wurden die Hydroxygruppen durch Diphenylphosphineinheiten unter Retention substituiert. Hierdurch wurde die Problematik der stereokontrollierten Deprotonierung umgangen.^[92]

Eigenschaften der Phosphinoxide

Das ligandgebundene Zink(II)chlorid wurde mittels Filtration durch eine Schicht aus Polyvinylpyridin oder durch Waschen mit wässriger Ammoniaklösung entfernt. Das Phosphinoxid-Oxazolin konnte in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden (Schema 3.7). Die optische Reinheit wurde exemplarisch für das noch nicht kristallisierte Rohprodukt von **49** per HPLC durch Vergleich mit der enantiomeren Verbindung **ent-49** auf > 99% ee bestimmt. Nach Reduktion der Phosphinoxide mit Phenylsilan^[93,94] wurden aus den Phosphin-Oxazolinen die korrespondierenden Iridiumkomplexe in akzeptablen Ausbeuten dargestellt.



Schema 3.7. Freisetzung der Phosphinoxide, Reduktion zu den Phosphinen und Synthese der Iridiumkomplexe **55-57**.

Die reduzierten Liganden **52-54** entsprechen dem von BURGESS *et al.* entwickelten JM-Phos-System der 1. Generation^[95] (**58**) mit dem Unterschied, dass sie direkt neben dem Phosphoratom ein zusätzliches Stereozentrum besitzen (Abbildung 3.2). Eine weitere Gruppe von P,N-Fünfringchelatligenanden stellen die in der Arbeitsgruppe von ZHANG untersuchten Phospholan-Oxazoline **59** dar.^[43] Im Gegensatz zu den JM-Phos-Liganden sind diese über die 2-Position des Oxazolins verknüpft.

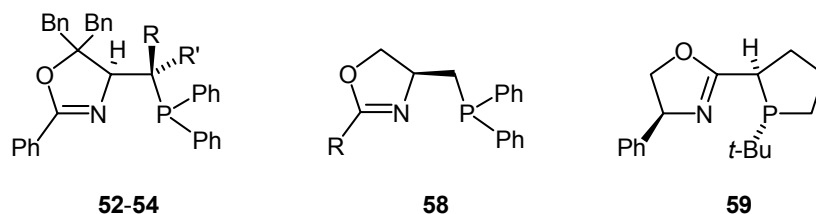
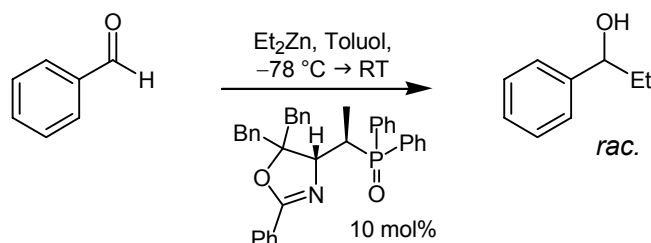


Abbildung 3.2. Vergleich der neuen Phosphin-Oxazoline **52-54** mit bekannten P,N-Fünfringchelaten für die asymmetrische Katalyse.^[43, 95]

Asymmetrische Katalyse

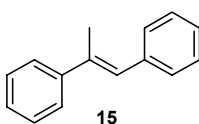
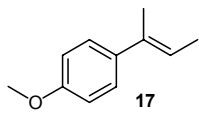
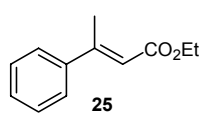
Das Phosphinoxid **49** wurde als Katalysator für die asymmetrische Addition von Diethylzink an Benzaldehyd eingesetzt (Schema 3.8).^[96] Die HPLC-Analyse des erhaltenen 1-Phenylpropanols zeigt jedoch, dass sich ein Racemat gebildet hatte.



Schema 3.8. Addition von Diethylzink an Benzaldehyd mit Phosphinoxid-Oxazolin **49** als Katalysator.

Die aus den neuen Liganden dargestellten Iridiumkomplexe **55** - **57** wurden als Katalysatorvorstufen in der enantioselektiven Hydrierung von Alkenen und Iminen eingesetzt.^[97] Durch den Vergleich der beiden Diastereomere **55** und **56** mit dem JM-Phos analogen **57** wird der Einfluss des zusätzlichen Stereozentrums deutlich.

Für einige der hydrierten unfunktionalisierten Alkene konnten mit den neuen Iridiumkomplexen gute bis sehr gute Enantiomerenüberschüsse erhalten werden.

Substrat	Komplex	R	R'	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}	Konfig. Produkt
 15	55	Me	H	>99	50	(S)
	56	H	Me	>99	93	(S)
	57	H	H	>99	37	(S)
 17	55	Me	H	>99	10	(S)
	56	H	Me	>99	83	(S)
	57	H	H	>99	23	(S)
 25	55	Me	H	98	23	(S)
	56	H	Me	>99	92	(S)
	56	H	Me	>99	93 ^{c)}	(S)
	57	H	H	>99	58	(S)

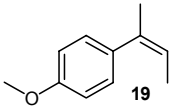
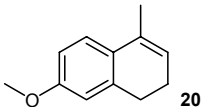
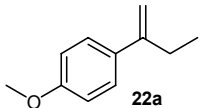
Reaktionsbedingungen: 1 mol% Iridiumkomplex, 2 h, 50 bar H₂, Raumtemperatur, Dichlormethan.

a) Bestimmung durch GC. b) Bestimmung durch chirale HPLC. c) 100 bar H₂.

Tabelle 3.2. Enantioselektive Hydrierung von *trans*- α -Methylstilben, (*E*)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten und (*E*)-2-Methylzimtsäureethylester.

So betrug die höchste Selektivität für *trans*- α -Methylstilben (**15**) 93% ee und für (*E*)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten (**17**) 83% ee (Tabelle 3.2). Auch für das Zimtsäureesterderivat **25** wurde ein hoher Enantiomerenüberschuss von 93% erreicht. Komplex **56**, der ein tertiäres Zentrum in (*S*)-Konfiguration neben dem Phosphor besitzt, ergab stets die höchsten Stereoselektivitäten. Die zweitbesten ee-Werte lieferte der Iridiumkomplex des JM-Phos analogen Liganden **54**. Nur für das Stilbenderivat **15** war die Selektivitätsreihenfolge von **57** und **55** vertauscht. Eine Druckerhöhung von 50 auf 100 bar Wasserstoff beeinflusste bei der Hydrierung des α,β -ungesättigten Esters **25** den erreichten Enantiomerenüberschuss nicht signifikant.

Für die beiden Alkene in (*Z*)-Konfiguration (**19** und **20**) und das terminale Olefin **22a** wurden nur geringe Enantiomerenüberschüsse erreicht (Tabelle 3.3).

Substrat	Komplex	R	R'	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}	Konfig. Produkt
	55	Me	H	>99	8	(<i>S</i>)
	56	H	Me	>99	32	(<i>R</i>)
	57	H	H	>99	22	(<i>R</i>)
	55	Me	H	>99	2	(<i>S</i>)
	56	H	Me	>99	7	(<i>S</i>)
	57	H	H	>99	4	(<i>S</i>)
	55	Me	H	>99	2	(<i>S</i>)
	56	H	Me	>99	2	(<i>S</i>)
	56	H	Me	20	13 ^{c)}	(<i>R</i>)
	57	H	H	>99	4	(<i>R</i>)

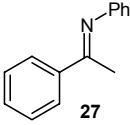
Reaktionsbedingungen: 1 mol% Iridiumkomplex, 2 h, 50 bar H₂, Raumtemperatur, Dichlormethan.

a) Bestimmung durch GC. b) Bestimmung durch chirale HPLC. c) 1 bar H₂.

Tabelle 3.3. Enantioselektive Hydrierung von (*E*)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten, 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin und 2-(4-Methoxyphenyl)-1-buten.

Für (*Z*)-(4-Methoxyphenyl)-2-buten (**19**) lag der beste Wert (32% ee, *R*) deutlich unter dem des (*E*)-Isomers. Mit Komplex **55** wurde das entgegengesetzte Enantiomer des 2-(4-Methoxyphenyl)-butans erhalten (8% ee, *S*). Für die ebenfalls *Z*-angeordnete Doppelbindung im cyclischen Substrat **20** wurden noch niedrigere Enantiomerenüberschüsse beobachtet (max. 7% ee). Die bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar gemessene geringfügige Enantioselektivität konnte bei einer Hydrierung bei Normaldruck nur wenig (13% ee) verbessert werden.

Das Imin **27** war das einzige untersuchte Substrat, bei dem sich Komplex **56** nicht als überlegen erwies. Die hierfür beobachteten Stereoselektivitäten waren gering, maximal wurden 10% ee erreicht (Komplex **55**, Tabelle 3.4).

Substrat	Komplex	R	R'	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}	Konfig. Produkt
 27	55	Me	H	>99	10	S
	56	H	Me	>99	4	S
	57	H	H	>99	rac.	–

Reaktionsbedingungen: 1 mol% Iridiumkomplex, 4 h, 50 bar H₂, Raumtemperatur, Dichlormethan.

a) Bestimmung durch GC. b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OD-H, Heptan/Isopropanol 95:5)

Tabelle 3.4. Enantioselektive Hydrierung von *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin **27** mit den Iridiumkomplexen **55-57**.

Mit den von ZHANG *et al.* entwickelten Iridiumkomplexen der Phospholan-Oxazoline wurden Enantioselektivitäten für verschiedene *trans*- α -Methylstilbenderivate und (*E*)- β -Methylzimtsäuren berichtet. Für die identischen Substrate **15** und **25** konnten etwas höhere ee-Werte erreicht werden (**15**: 95% ee, **25**: 98% ee). Obwohl diese P,N-Liganden auch zwei unabhängige Stereozentren besitzen, wurde hier kein ausgeprägtes „matched-mismatched“ Verhalten der Diastereomere beobachtet.^[43]

Zusammenfassung und Ausblick

Für Phosphinit-Oxazoline der ThrePHOX- und SerPHOX-Serie wurde eine Übergangsmetall-katalysierte Umlagerungsreaktion gefunden. Beim Einsatz von stöchiometrischen Mengen Zink(II)chlorid in dieser neuen Variante der MICHAELIS-ARBUSOV Reaktion war das jeweilige Phosphinoxid-Oxazolin in Form seines Zinkkomplexes in akzeptablen Ausbeuten isolierbar. Aus geeigneten Einkristallen konnten für alle drei Komplexe Röntgenstrukturen erhalten werden. Dieser Komplexotyp ist in der Literatur bislang nicht in Form von Kristallstrukturen beschrieben worden. Die absolute Konfiguration der Stereozentren in den Umlagerungsprodukten wurde durch Röntgenstrukturanalysen der Zinkverbindungen belegt.

Es wurde beobachtet, dass die stereochemische Information der Ausgangsmoleküle komplett in das Umlagerungsprodukt übertragen wurde. Für die Umsetzung des *cis*-konfigurierten Oxazolins wurde bei sonst identischen Bedingungen eine höhere Reaktionstemperatur benötigt als für das *trans*-Oxazolin.

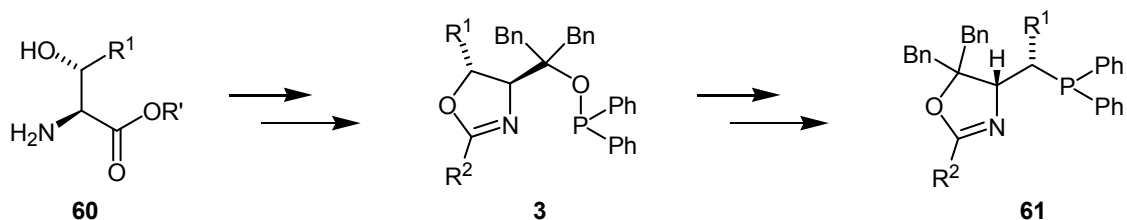
Durch Reduktion der Isomerisierungsprodukte zu den entsprechenden Phosphinen entstanden neue P,N-Liganden. Durch die gesamte Reaktionssequenz kontrahierte sich formal die chelatisierende Atomkette von sechs- auf fünfgliedrig.

Für eine erste Anwendung der neuen Phosphin-Oxazolin-Liganden in der asymmetrischen Katalyse wurden aus ihnen die entsprechenden Iridium-BAr_F-Komplexe hergestellt und in der enantioselektiven Hydrierung von Alkenen und Iminen getestet. Hierbei konnten für *trans*- α -Methylstilben und (*E*)- β -Methylzimtsäureethylester Enantiomerenüberschüsse erreicht werden, die vergleichbar mit entsprechenden literaturbekannten P,N-Fünfringchelaten sind. Bei den Threonin-abgeleiteten diastereomeren Komplexen wurde ein ausgeprägtes „matched-

mismatched“ Verhalten gefunden. Das Stereozentrum im Oxazolinring bestimmt zwar die Stereoinduktion, das zweite, direkt neben dem Phosphor befindliche asymmetrische Kohlenstoffatom hat zusätzlich aber auch einen großen Einfluss auf die Selektivitäten. Für die asymmetrische Hydrierung des untersuchten Imins waren die neuen Iridiumkomplexe wenig geeignet.

Aufgrund der guten Ergebnisse in der Iridium-katalysierten Hydrierung erscheint es sinnvoll, die neuen Fünfringchelate-Liganden auf ihre Anwendbarkeit in weiteren Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen zu überprüfen. So wären Anwendungen in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution oder auch in der Transferhydrierung von Carbonylfunktionen mit entsprechenden Rutheniumkomplexen denkbar.

Da das Stereozentrum neben dem Phosphoratom einen großen Einfluss auf die Selektivität der Iridiumkomplexe hatte, wäre es von Interesse, Liganden mit verschiedenen Substituenten in dieser Position herzustellen. Dieses sollte durch die Verwendung anderer β -Hydroxyaminosäureester für die Synthese der Phosphinite möglich sein (Schema 3.9).



Schema 3.9. Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Resten R^1 am Chiralitätszentrum.

Weiterhin wäre zu untersuchen, ob die in Kapitel 2 beschriebenen ThrePHOX-Liganden mit drei Stereozentren auch eine solche MICHAELIS-ARBUSOV-Reaktion eingehen und welchen Einfluss das zusätzliche Stereozentrum in der Anwendung der umgelagerten und reduzierten Liganden hat.

Für ein tieferes Verständnis der entdeckten neuen Reaktionsvariante ist eine detailliertere Untersuchung des Reaktionsmechanismus unabdingbar. Hierbei könnte auch versucht werden, die Anwendungsbreite dieser Reaktion weiter zu erkunden.

Kapitel 4

Phosphin-Imidazolin-Iridiumkomplexe

Eigenschaften von Phosphin-Imidazolinen

Der Fünfring-Heterocyclus Imidazolin (IUPAC: 4,5-Dihydroimidazol) stellt einen wichtigen Baustein für eine Vielzahl von Verbindungen dar. Neben Naturstoffen^[98] und pharmazeutisch aktiven Molekülen^[99] sind auch einige katalytisch aktive Systeme^[49, 100, 101] bekannt, in denen die cyclischen Amidine als Stickstoffliganden eingesetzt werden. Wie in vergleichbaren chiralen Oxazolinen, kann sich das Imin-Stickstoffatom des Imidazolins ebenfalls in einer, durch das Substitutionsmuster der sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome des Heterocyclus definierten, asymmetrischen Umgebung befinden. Durch den Austausch des Oxazolin-Sauerstoffes durch ein trisubstituiertes Stickstoffzentrum können sowohl die elektronischen als auch die sterischen Eigenschaften des Liganden modifiziert werden. Durch verschiedene elektronenziehende oder elektronenliefernde Substituenten an N-1 ändern sich die Donoreigenschaften des Imin-Stickstoffes. Für aryl- und unsubstituierte Imidazoline kann der pK_a -Wert so über einen Bereich von 6 - 11 variiert werden (Abbildung 4.1).^[102] Die Basizität von vergleichbaren Oxazolinen ist durch die Anwesenheit des elektronegativeren Sauerstoffatoms deutlich niedriger.

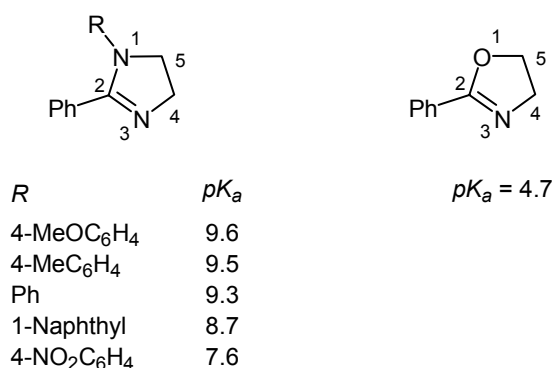
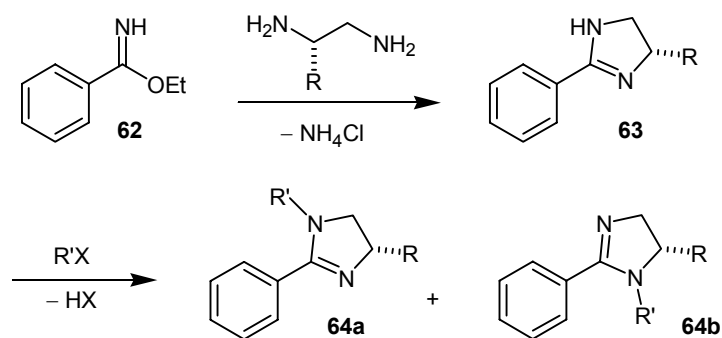


Abbildung 4.1. Vergleich der Basizitäten von Imidazolinen und Oxazolinen.^[102]

Obwohl optisch aktive 2-Phenylimidazoline aus chiralen Diaminen oder Aminoalkoholen sehr gut zugänglich sind, ist über die hieraus darstellbaren Phosphin-Imidazoline (PHIM oder BIPI Liganden) erst kürzlich berichtet worden.^[101] Die neue Ligandenklasse stellt eine Kombination der erwähnten erweiterten Eigenschaften mit denen der etablierten PHOX-Liganden^[39] dar. Neben der sterischen Variabilität steht bei P,N-Liganden die elektronische Modifikation^[103] der Donorzentren im Vordergrund.

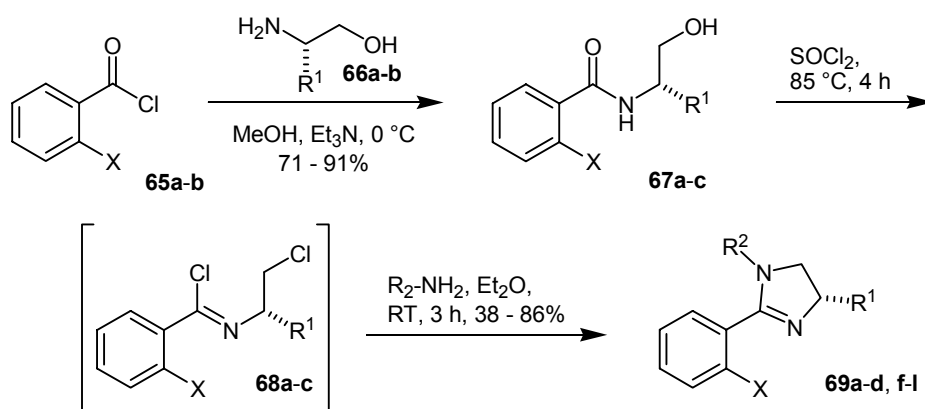
Synthese von Phosphin-Imidazolinen

Werden chirale primäre Diamine zur Synthese von Imidazolinen verwendet, so bleibt das Stickstoffatom in 1-Position des Heterocyclus zwangsläufig unsubstituiert. Weist das eingesetzte Diamin keine C_2 -Symmetrie auf, führt die nachfolgende Alkylierung bzw. Acylierung zu Regioisomeren (**64a-b**), die im Nachhinein getrennt werden müssen (Schema 4.1).



Schema 4.1. Imidazolinsynthese ausgehend von chiralen primären Diaminen.

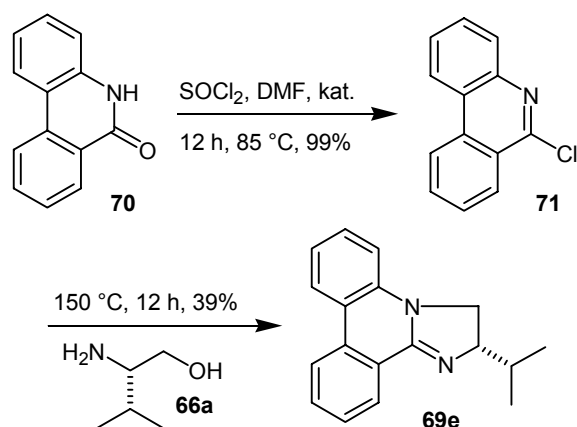
Um die Trennung von Isomeren zu vermeiden, wurde für die Synthese von PHOX-analogen Phosphin-Imidazolin-Liganden eine von CASEY *et al.* entwickelte Variante benutzt.^[104] Aus β -Hydroxyamiden (**67a-c**) wurden zunächst durch Umsetzung mit Thionylchlorid die β -Chlorimidoylchloride **68a-c** hergestellt. Nach Zugabe von verschiedenen primären Aminen konnten die gewünschten Imidazoline **69** in Ausbeuten von bis zu 86% gewonnen werden (Schema 4.2).



Schema 4.2. Synthese der 2-Phenylimidazoline **69** nach der Methode von CASEY.^[104]

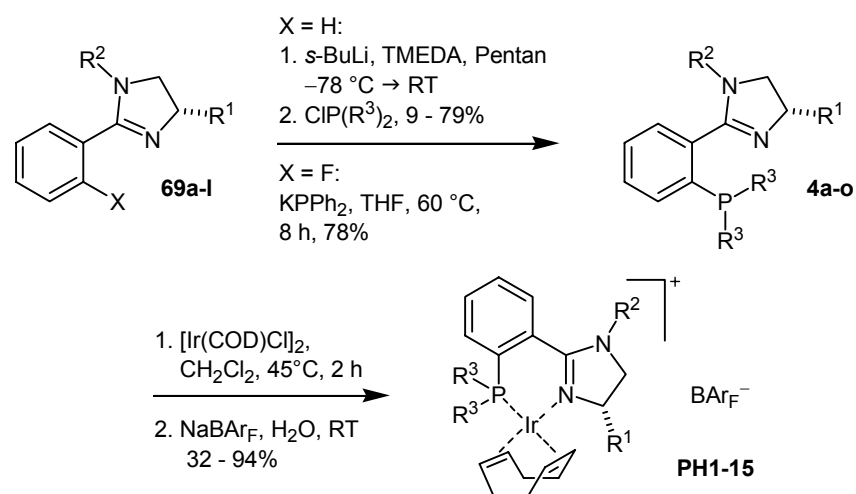
Um Liganden mit einem starren planaren Gerüst zu untersuchen, wurde ein Imidazolin mit einer Verknüpfung zwischen Stickstoffsubstituenten und zentralem Phenylring hergestellt. Als Ausgangsmaterial bot sich hierfür *5H*-Phenanthridin-6-on (**70**) an. Durch Erhitzen mit Thionylchlorid unter Zusatz von katalytischen Mengen Dimethylformamid konnte dieses quantitativ in das 6-Chlorphenanthridin (**71**) überführt werden. Da sich das aromatische Chlorimin als zu reaktionsträge erwies, war das β -Hydroxyamid nicht auf die gewohnte

Weise zugänglich. Bei dem Versuch, das Amid durch Schmelzen von (*S*)-Valinol und 6-Chlorphenanthridin zu erhalten, konnte aus dem Reaktionsgemisch das Imidazolin **69e** in 39%iger Ausbeute isoliert werden (Schema 4.3).



Schema 4.3. 6-Chlorphenanthridin als Schlüsselintermediat für Imidazolin **69e**.

Die P,N-Liganden konnten aus den 2-Phenylimidazolinen entweder nach *ortho*-Lithierung^[105] und anschließender Umsetzung mit einem Halogenphosphin^[48, 106] oder durch Reaktion von 2-(*ortho*-Fluorphenyl)-imidazolin mit Kaliumdiphenylphosphid^[107] erhalten werden. Die erhaltenen Ausbeuten waren abhängig vom Substituenten am Stickstoffatom. Bei der Reaktion von Imidazolinen, die hier einen substituierten Phenylrest besaßen, wurden zum Teil geringe Ausbeuten (**4i**: 8%) erhalten. Dies könnte auf eine konkurrierende Lithierung des Stickstoffsubstituenten anstelle des Phenylringes in 2-Position des Imidazolins zurückzuführen sein. Die Reinigung der PHIM-Liganden mit einem triarylsubstituierten Phosphoratom wurde mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel durchgeführt. Liganden mit einem Dialkylarylphosphin wurden lediglich filtriert und anschließend zur Komplexbildung eingesetzt.^[108] Die Synthese der Iridiumkomplexe erfolgte nach der Standardmethode^[33] und verlief in Ausbeuten von bis zu 94% (Schema 4.4, Tabelle 4.1).



Schema 4.4. Darstellung der Phosphin-Imidazolin-Iridiumkomplexe.

Komplex	R^1	R^2	R^3	Ligand		Komplex	
				Ausbeute [%]	$^{31}\text{P-NMR}$ [ppm] ^{a)}	Ausbeute [%]	$^{31}\text{P-NMR}$ [ppm] ^{a)}
PH1	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Ph	59	-15.8	73	14.7
PH2	<i>i</i> -Pr	Cy	Ph	46	-13.2	89	14.6
PH3	<i>i</i> -Pr	Bn	Ph	66	-14.8	84	13.9
PH4	<i>i</i> -Pr	Ph	Ph	68	-15.3	79	13.1
PH5	<i>i</i> -Pr	Phenan ^{c)}	Ph	24	-7.6	32	17.8 ^{b)}
PH6	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	79	-15.4	87	12.7
PH7	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	19	-15.5	84	12.7
PH8	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Ph	36	-15.9	94	12.5
PH9	<i>t</i> -Bu	<i>p</i> -Tol	Ph	8	-15.8	71	12.7
PH10	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Ph	60	-15.4	91	13.0/14.2
PH11	<i>t</i> -Bu	4-TBDMSC ₆ H ₄	Ph	78	-15.8	71	12.7
PH12	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>o</i> -Tol	75	-29.0	83	6.5
PH13	<i>t</i> -Bu	Bn	<i>o</i> -Tol	48	-29.2	87	7.5
PH14	<i>t</i> -Bu	Ph	Cy	–	-10.2	78	12.1
PH15	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Cy	–	-11.1	83	11.8/16.1

a) Messung bei 162.0 MHz und 300 K.

b) Messung bei 202.5 MHz und 295 K.

c) Der Ligand leitet sich vom 5*H*-Phenanthridin-6-on ab (vgl. Schema 4.3).

Tabelle 4.1. Ausbeuten und $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten der dargestellten PHIM-Liganden und PHIM-Iridiumkomplexe. Das Anion ist jeweils BAR_F .

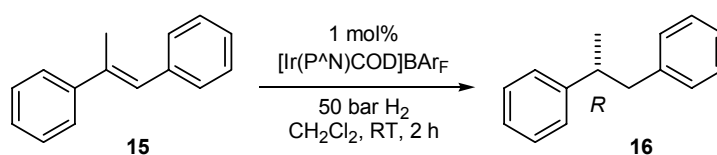
PHIM-Iridiumkomplexe in der enantioselektiven Hydrierung

Die dargestellten Iridiumkomplexe der Phosphin-Imidazoline wurden als Katalysatorvorstufen in der asymmetrischen Hydrierung von Alkenen und Iminen eingesetzt. Besonderes Interesse galt hierbei dem sterischen und elektronischen Einfluss, den der Substituent des Stickstoffatoms ausübt.

(*E*)-1,2-Diphenyl-1-propen

Unter Verwendung der Iridiumkomplexe **PH1** - **PH15** konnten bei der Hydrierung von *trans*- α -Methylstilben (**15**) Enantiomerenüberschüsse von 60% ee (**PH3**) bis 96% ee (**PH15**) erzielt werden (Tabelle 4.2). Generell wurden mit Imidazolinen, die einen Alkylsubstituenten am

Stickstoff besaßen, die niedrigsten ee-Werte gemessen. Aromatische Substituenten waren, bis auf das Beispiel des 5*H*-Phenanthridin-6-on-derivat, meist deutlich überlegen. Das Substitutionsmuster der Aromaten spielte eine untergeordnete Rolle. Hier ist eher von einem sterischen als elektronischen Einfluss auszugehen [**PH9** (*p*-Tol): 74% ee; **PH10** (*o*-Tol): 84% ee]. Wie auch schon für die PHOX-Liganden beobachtet, hatte eine Modifikation am Phosphoratom eine grosse Auswirkung (**PH6**: 76% ee, **PH12**: 94% ee, **PH14**: 96% ee). Das mit einem vergleichbaren PHOX-Liganden erzielte exzellente Ergebnis (99% ee) konnte nicht erreicht werden. Auch die Umsätze lagen mehrheitlich unter denen der vergleichbaren PHOX-Iridiumkomplexe, besonders im Falle eines *ortho*-tolylsubstituierten aromatischen Restes am Stickstoff.



Komplex	R^1	R^2	R^3	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
PH1	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	63
PH2	<i>i</i> -Pr	Cy	Ph	>99	65
PH3	<i>i</i> -Pr	Bn	Ph	>99	60
PH4	<i>i</i> -Pr	Ph	Ph	>99	74
PH5	<i>i</i> -Pr	Phenan	Ph	>99	67
PH6	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	>99	76
PH7	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	98	69
PH8	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Ph	>99	73
PH9	<i>t</i> -Bu	<i>p</i> -Tol	Ph	92	74
PH10	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Ph	41	84
PH11	<i>t</i> -Bu	4-TBDMSC ₆ H ₄	Ph	>99	76
PH12	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>o</i> -Tol	>99	94
PH13	<i>t</i> -Bu	Bn	<i>o</i> -Tol	96	85
PH14	<i>t</i> -Bu	Ph	Cy	82	94
PH15	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Cy	68	96
Ir-PHOX^{c)}	<i>t</i> -Bu	–	Cy	>99	99

a) Bestimmung durch GC.

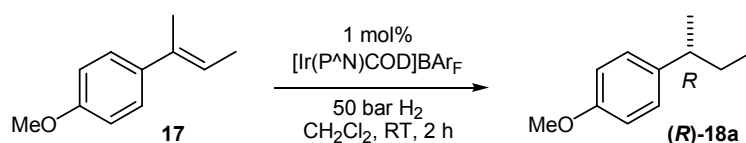
b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiracel OJ, Heptan/Isopropanol 99:1).

c) Siehe Referenz.^[34]

Tabelle 4.2. Hydrierung von (*E*)-1,2-Diphenyl-1-propen mit PHIM-Iridiumkomplexen.

(E)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten

Wie auch schon für das Stilbensubstrat festgestellt worden war, waren die PHIM-Komplexe mit einem elektronenreicheren Stickstoffdonor bei der asymmetrischen Hydrierung von (E)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten (**17**) deutlich weniger selektiv (**PH3**: 46% ee) als die aryl-substituierten Imidazoline (**PH10**: 89% ee, Tabelle 4.3). Bei der Verwendung von *ortho*-Tolylresten am Phosphor kehrte sich dieser Trend um. Hier war **PH13** (90% ee) besser geeignet als **PH12** (81% ee). Der höchste Enantiomerenüberschuss (97% ee) wurde wiederum mit Komplex **PH15** erreicht. Der beste Wert für PHOX-Systeme liegt hingegen nur bei 81% ee. Für das schlechte Abschneiden des Komplexes **PH11** (6% Umsatz, 20% ee) gibt es bislang keine plausible Erklärung.



Komplex	R^1	R^2	R^3	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
PH1	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	45
PH2	<i>i</i> -Pr	Cy	Ph	>99	45
PH3	<i>i</i> -Pr	Bn	Ph	>99	46
PH4	<i>i</i> -Pr	Ph	Ph	>99	69
PH6	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	>99	82
PH7	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	>99	81
PH8	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Ph	>99	78
PH9	<i>t</i> -Bu	<i>p</i> -Tol	Ph	>99	80
PH10	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Ph	>99	89
PH11	<i>t</i> -Bu	4-TBDMSC ₆ H ₄	Ph	6	20
PH12	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>o</i> -Tol	>99	81
PH13	<i>t</i> -Bu	Bn	<i>o</i> -Tol	>99	90
PH14	<i>t</i> -Bu	Ph	Cy	>99	90
PH15	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Cy	>99	97
Ir-PHOX^{c)}	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	–	>99	81

a) Bestimmung durch GC.

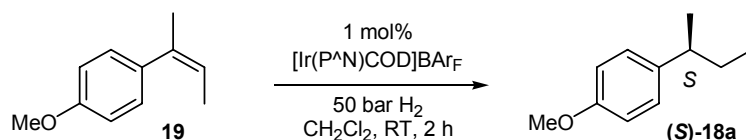
b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiracel OD-H, Heptan).

c) Siehe Referenz.^[37]

Tabelle 4.3. Hydrierung von (E)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten mit PHIM-Iridiumkomplexen.

(Z)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten

Bei der Hydrierung des (Z)-Alkens **19** konnte mit **PH11** ein ee-Wert von 91% ee erreicht werden (Tabelle 4.4). Dies war insofern überraschend, da sich dieser Komplex für das analoge (*E*)-Substrat als ungeeignet erwiesen hatte. Der allgemeine Trend für PHIM-Komplexe, dass die mit *N*-Alkyl-Imidazolinen erzielten Enantioselektivitäten signifikant geringer sind, setzte sich auch bei diesem Substrat fort (**PH1**: 16% ee). Der höchste mit PHOX-Iridiumkomplexen erreichte Wert (63% ee) liegt deutlich unter dem des besten PHIM-Systems.



Komplex	R^1	R^2	R^3	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
PH1	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	16
PH2	<i>i</i> -Pr	Cy	Ph	>99	13
PH3	<i>i</i> -Pr	Bn	Ph	>99	12
PH4	<i>i</i> -Pr	Ph	Ph	>99	58
PH6	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	>99	86
PH7	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	>99	82
PH8	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Ph	>99	87
PH9	<i>t</i> -Bu	<i>p</i> -Tol	Ph	92	84
PH10	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Ph	95	85
PH11	<i>t</i> -Bu	4-TBDMSC ₆ H ₄	Ph	>99	91
PH12	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>o</i> -Tol	>99	88
PH13	<i>t</i> -Bu	Bn	<i>o</i> -Tol	>99	83
PH14	<i>t</i> -Bu	Ph	Cy	95	62
PH15	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Cy	96	75
Ir-PHOX^{c)}	<i>t</i> -Bu	–	<i>o</i> -Tol	>99	63

a) Bestimmung durch GC.

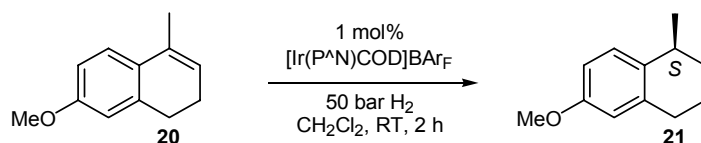
b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiracel OD-H, Heptan).

c) Siehe Referenz.^[37]

Tabelle 4.4. Hydrierung von (Z)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten mit PHIM-Iridiumkomplexen.

6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin

Für das zweite Substrat mit einer (*Z*)-konfigurierten Doppelbindung wurde ebenfalls ein Enantiomerenüberschuss von 91% erzielt (**PH12**, Tabelle 4.5). Die Selektivität der PHIM-Komplexe übertraf wiederum den besten Wert für PHOX-Systeme. Generell lagen aber die erreichten ee-Werte deutlich unter denen des (*Z*)-Butens **19**. Die Liganden mit einem alkylsubstituierten Stickstoff und einer Isopropylgruppe am Chiralitätszentrum zeigten eine äußerst geringe Stereodifferenzierung. Auffällig war die geringe Aktivität des Iridiumkomplexes mit einer TBDMS-Gruppe im Liganden.



Komplex	R^1	R^2	R^3	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
PH1	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	5
PH2	<i>i</i> -Pr	Cy	Ph	90	<i>rac.</i>
PH3	<i>i</i> -Pr	Bn	Ph	82	<i>rac.</i>
PH4	<i>i</i> -Pr	Ph	Ph	>99	52
PH6	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	>99	76
PH7	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	24	72
PH8	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Ph	37	75
PH9	<i>t</i> -Bu	<i>p</i> -Tol	Ph	97	73
PH10	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Ph	>99	79
PH11	<i>t</i> -Bu	4-TBDMSC ₆ H ₄	Ph	11	59
PH12	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>o</i> -Tol	>99	91
PH13	<i>t</i> -Bu	Bn	<i>o</i> -Tol	87	67
PH14	<i>t</i> -Bu	Ph	Cy	>99	53
PH15	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Cy	>99	78
Ir-PHOX^{c)}	<i>t</i> -Bu	–	<i>o</i> -Tol	>99	72

a) Bestimmung durch GC.

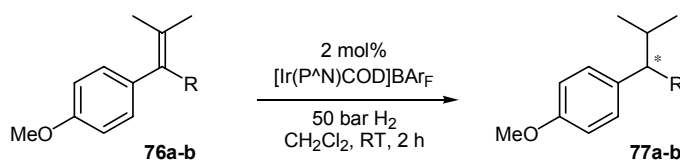
b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiracel OD-H, Heptan).

c) Siehe Referenz.^[37]

Tabelle 4.5. Hydrierung von 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin mit PHIM-Iridiumkomplexen.

Tetrasubstituierte C-C-Doppelbindungen

Die Doppelbindung in 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyl-2-buten **76a** und 3-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-2-penten **76b** konnte unter Verwendung von PHOX-Iridiumkomplexen mit beachtenswerten Enantioselektivitäten von bis zu 81% ee reduziert werden.^[33, 109] Mit den neuen PHIM-Komplexen wurden bedeutend geringere Aktivitäten erzielt (Tabelle 4.6). Zwar sind die erhaltenen Enantioselektivitäten für diese Substratklasse recht gut (**76a**: 61% ee, **76b**: 59% ee) erreichen aber nicht die PHOX-Ergebnisse. Der Substituent am Phosphoratom besaß einen beträchtlichen Einfluss auf die Selektivität der Metallkomplexe. Der Austausch von Phenyl- gegen *ortho*-Tolylgruppen führte sogar zu einer gegensätzlichen Stereoinduktion. Dieser Effekt wurde bei den anderen untersuchten Substraten bislang nicht beobachtet. Generell lagen die mit raumerfüllenden *tert*-Butylresten am Imidazolinliganden gemessenen Enantiomerenüberschüsse unter denen der analogen Verbindungen mit einer Isopropylgruppe in dieser Position.



Komplex	R^1	R^2	R^3	R	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
PH3	<i>i</i> -Pr	Bn	Ph	Me	54	43 (-)
PH4	<i>i</i> -Pr	Ph	Ph	Me	17	61 (-)
PH6	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	Me	6	27 (-)
PH12	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>o</i> -Tol	Me	3	12 (+)
PH13	<i>t</i> -Bu	Bn	<i>o</i> -Tol	Me	11	36 (+)
PH3	<i>i</i> -Pr	Bn	Ph	Et	78 ^{c)}	42 (+)
PH4	<i>i</i> -Pr	Ph	Ph	Et	98 ^{c)}	59 (+)
PH6	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	Et	12 ^{c)}	22 (+)
PH13	<i>t</i> -Bu	Bn	<i>o</i> -Tol	Et	7 ^{c)}	3 (-)
Ir-PHOX^{d)}	CH ₂ - <i>t</i> -Bu	–	Ph	Me	>99	81 (-)
Ir-PHOX^{e)}	<i>i</i> -Pr	–	Ph	Et	98	70 (+)

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale GC.

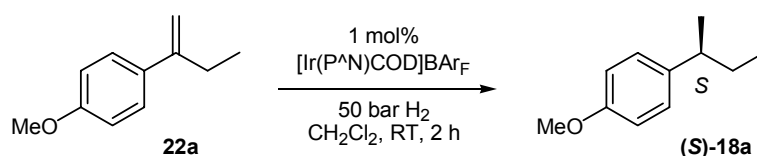
c) 4 h, 100 bar H₂. d) Siehe Referenz.^[33]

e) Siehe Referenz.^[109]

Tabelle 4.6. Hydrierung von 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyl-2-buten **76a** und 3-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-2-penten **76b** mit PHIM-Iridiumkomplexen.

2-(4-Methoxyphenyl)-1-buten

Für dieses anspruchsvolle Substrat wurden mit *N*-arylsubstituierten Liganden bei der Hydrierung unter einem Wasserstoffdruck von 50 bar Enantiomerenüberschüsse von 2% ee bis 23% ee erzielt (Tabelle 4.7). Für die PHIM-Komplexe mit einem dialkylsubstituierten Phosphordonor konnten hingegen viel versprechende Resultate von bis zu 65% ee erhalten werden (**PH15**). Mit PHOX-Iridiumkomplexen wurden unter diesen Reaktionsbedingungen lediglich racemische Gemische erhalten.^[79]



Komplex	R^1	R^2	R^3	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
PH1	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	2
PH3	<i>i</i> -Pr	Bn	Ph	>99	<i>rac.</i>
PH4	<i>i</i> -Pr	Ph	Ph	>99	<i>rac.</i>
PH6	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	>99	14
PH7	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	>99	21
PH8	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Ph	>99	18
PH9	<i>t</i> -Bu	<i>p</i> -Tol	Ph	>99	18
PH10	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Ph	>99	18
PH11	<i>t</i> -Bu	4-TBDMSC ₆ H ₄	Ph	>99	23
PH12	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>o</i> -Tol	>99	11
PH13	<i>t</i> -Bu	Bn	<i>o</i> -Tol	>99	<i>rac.</i>
PH14	<i>t</i> -Bu	Ph	Cy	>99	61
PH15	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Cy	>99	65

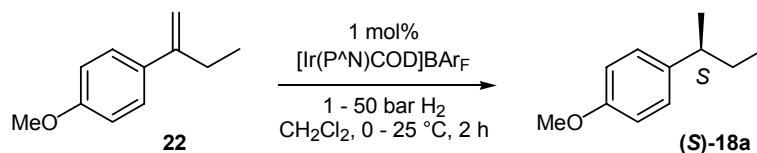
a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OD-H, Heptan).

Tabelle 4.7. Hydrierung von 2-(4-Methoxyphenyl)-1-buten mit PHIM-Iridiumkomplexen.

Druck- und Temperaturabhängigkeit

Für einige ausgewählte PHIM-Iridiumkomplexe wurde - wie auch schon bei den ThrePHOX-Systemen - die Druck- und Temperaturabhängigkeit des erzielbaren Enantiomerenüberschusses untersucht (Tabelle 4.8).



Komplex	R^1	R^2	R^3	T [°C]	p [bar]	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
PH6	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	25	50	>99	14
				25	1	>99	50
				0	1	48	47
PH7	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	25	50	>99	21
				25	1	>99	52
				0	1	65	50
PH8	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Ph	25	50	>99	18
				25	1	>99	54
				0	1	>99	44
PH9	<i>t</i> -Bu	<i>p</i> -Tol	Ph	25	50	>99	18
				25	1	>99	53
PH10	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Ph	25	50	>99	18
				25	1	>99	68
PH12	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>o</i> -Tol	25	50	>99	11
				25	1	42	54
				0	1	4	18
PH13	<i>t</i> -Bu	Bn	<i>o</i> -Tol	25	50	>99	<i>rac.</i>
				25	1	74	52
				0	1	13	24
PH14	<i>t</i> -Bu	Ph	Cy	25	50	>99	61
				25	1	98	88
PH15	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Cy	25	50	>99	65
				25	1	>99	92

a) Bestimmung durch GC. b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OD-H, Heptan).

Tabelle 4.8. Hydrierung von 2-(4-Methoxyphenyl)-1-buten mit PHIM-Iridiumkomplexen.

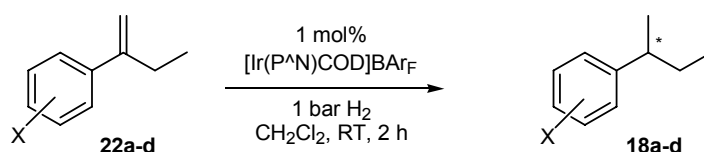
Auch für die PHIM-Iridiumkomplexe wurde eine starke Druckabhängigkeit gefunden. So stieg beispielsweise für **PH10** der Enantiomerenüberschuss von 18% ee auf 68% ee an, dieses entspricht einem Anstieg der für die Stereoselektivität maßgeblichen Energiedifferenzen um 3.2 kJ/mol [$\Delta\Delta(\Delta G^\ddagger)$, siehe Kapitel 1]. Eine Temperaturabsenkung hatte für Komplexe mit einer Triarylphosphingruppe keine große Auswirkung.

Im Gegensatz dazu wurde für die eingesetzten Di-*ortho*-Tolylphosphin-Imidazoline neben einer ausgeprägten Druckabhängigkeit (**PH12**: 11 % ee resp. 54% ee, 2.5 kJ/mol) auch ein großer Temperatureffekt gefunden. Der Enantiomerenüberschuss sinkt von 54% ee (**PH12**, 25 °C) auf 18% ee [**PH12**, 0 °C, $\Delta\Delta(\Delta G^\ddagger) = 2.1$ kJ/mol] ab. Ebenfalls nimmt die Aktivität dieser Komplexe sowohl bei der Druckverminderung als auch beim Absenken der Temperatur drastisch ab.

Auch die guten Stereoselektivitäten der PHIM-Komplexe mit Dialkylphosphin-Imidazolinen wurden durch die Druckabsenkung signifikant verbessert. Mit 92% ee (**PH15**) konnte für dieses Substrat ein sehr gutes Resultat erhalten werden, der Selektivitätsanstieg durch die Druckabsenkung betrug für **PH14** in Energieeinheiten 3.3 kJ/mol, für **PH15** sogar 4.0 kJ/mol.

Elektronische Effekte^[110]

Im Zusammenhang mit einer ausführlichen Studie zur Hydrierung terminaler Alkene wurden zwei PHIM-Komplexe mit elektronisch unterschiedlichen 1-Arylimidazolinen für die enantio-selektive Hydrierung von 2-Aryl-1-butenen eingesetzt (Tabelle 4.9). Der Unterschied zwischen dem elektronenärmeren und elektronenreicheren Imidazolinsystem ist für die *para*-substituierten Alkene **22a** und **22b** gering. Bei den *meta*-substituierten Verbindungen **22c** und **22d** ist er hingegen deutlicher auszumachen (**22c**: 34% ee zu 54% ee, **22d**: 34% ee zu 46% ee).



Komplex	R^1	R^2	R^3	X	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
PH7	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	<i>p</i> -OCH ₃	>99	57
				<i>p</i> -CF ₃	71	40
				<i>m</i> -Cl	73	34
				<i>m</i> -Br	42	34
PH8	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Ph	<i>p</i> -OCH ₃	>99	59
				<i>p</i> -CF ₃	79	47
				<i>m</i> -Cl	>99	54
				<i>m</i> -Br	>99	46

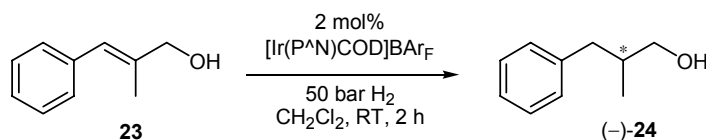
a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC oder GC.

Tabelle 4.9. Hydrierung von verschiedenen 1-Butenen mit PHIM-Iridiumkomplexen.

(Z)-2-Methyl-3-phenyl-prop-2-enol

Im Vergleich zu den entsprechenden PHOX-Katalysatoren konnte der allylische Alkohol **23** durch PHIM-Iridiumkomplexe nur mit leicht verminderter Enantioselektivität hydriert werden (**PH12**: 92% ee resp. Ir-PHOX: 96% ee, Tabelle 4.10). Am geeignetsten erschienen Komplexe, deren Imidazolinliganden eine Diarylphosphingruppe sowie am Heterocyclus einen *tert*-Butylsubstituenten in 4-Position und aromatische Gruppen am Stickstoff besaßen. Alkylsubstituenten am Phosphor oder Stickstoffatom wirkten sich ungünstig auf die Enantioselektivität der Iridiumkomplexe aus.



Komplex	R^1	R^2	R^3	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
PH1	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Ph	98	12
PH2	<i>i</i> -Pr	Cy	Ph	>99	5
PH3	<i>i</i> -Pr	Bn	Ph	>99	26
PH4	<i>i</i> -Pr	Ph	Ph	95	86
PH6	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	49	85
PH7	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	53	80
PH8	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Ph	95	86
PH9	<i>t</i> -Bu	<i>p</i> -Tol	Ph	44	77
PH10	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Ph	68	87
PH12	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>o</i> -Tol	>99	92
PH13	<i>t</i> -Bu	Bn	<i>o</i> -Tol	89	77
PH14	<i>t</i> -Bu	Ph	Cy	33	55
PH15	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Cy	63	42
Ir-PHOX^{c)}	<i>t</i> -Bu	–	<i>o</i> -Tol	95	96

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiracel OD-H, Heptan/Isopropanol 95:5).

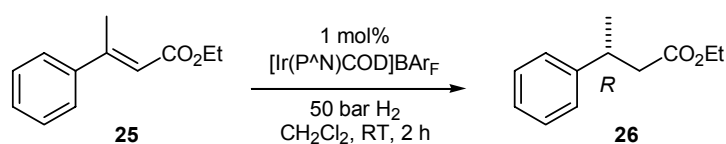
Bei (*S*)-Konfiguration der Liganden entstand das (–)-Produkt.

c) Siehe Referenz.^[34]

Tabelle 4.10. Hydrierung von (Z)-2-Methyl-3-phenyl-prop-2-enol mit PHIM-Iridiumkomplexen.

(E)-2-Methylzimtsäureethylester

Der α,β -ungesättigte Ester **25** konnte mit Enantiomerenüberschüssen von 18% ee bis zu 85% ee umgesetzt werden (Tabelle 4.11). Wie schon beim *trans*- α -Methylstilben zeigte sich der vom Phenanthridin abgeleitete PHIM-Komplex **PH5** deutlich gegenüber dem nichtannelierten System unterlegen (**PH5**: 18% ee, **PH4**: 67% ee). Ebenfalls ist wieder der Trend zu beobachten, dass Imidazoline mit Alkylsubstituenten am Stickstoff generell weniger selektiv sind als sterisch vergleichbare ungesättigte Systeme. Der Austausch des Phenylsubstituenten an N-1 durch einen *ortho*-Tolylrest führte bei den Diphenylphosphinen zu einer verminderten Selektivität (**PH6**: 67% ee, **PH10**: 58% ee).



Komplex	R^1	R^2	R^3	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
PH1	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Ph	78	42
PH2	<i>i</i> -Pr	Cy	Ph	77	39
PH3	<i>i</i> -Pr	Bn	Ph	88	52
PH4	<i>i</i> -Pr	Ph	Ph	67	67
PH5	<i>i</i> -Pr	Phenan	Ph	78	18
PH6	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	30	67
PH7	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	22	54
PH8	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Ph	26	65
PH9	<i>t</i> -Bu	<i>p</i> -Tol	Ph	15	55
PH10	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Ph	22	58
PH11	<i>t</i> -Bu	4-TBDMSC ₆ H ₄	Ph	31	73
PH12	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>o</i> -Tol	55	68
PH13	<i>t</i> -Bu	Bn	<i>o</i> -Tol	96	58
PH14	<i>t</i> -Bu	Ph	Cy	>99	70
PH15	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Cy	>99	85
Ir-PHOX^{c)}	<i>t</i> -Bu	–	<i>o</i> -Tol	>99	84

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale GC (Chiraldex: Gamma Cyclodextrin Trifluoracetyl G-TA).

c) 4 mol% Ir-Komplex, Anion: PF₆⁻, siehe Referenz.^[34]

Tabelle 4.11. Hydrierung von (*E*)-2-Methylzimtsäureethylester mit PHIM-Iridiumkomplexen.

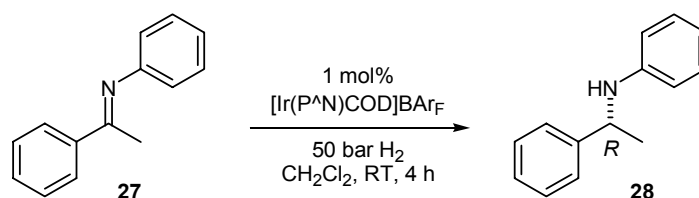
Bei den analogen Dicyclohexylphosphinen führte eine solche Modifikation zu einem signifikant höheren Enantiomerenüberschuss (**PH14**: 70% ee, **PH15**: 85% ee). Bis auf die

zuletzt erwähnten Beispiele mit einem elektronenreichen Phosphordonor konnte mit den übrigen Komplexen unter den gewählten Reaktionsbedingungen kein vollständiger Umsatz erzielt werden.

N-(1-Phenylethyliden)-anilin

Bei der Hydrierung der C-N-Doppelbindung des Imins **27** konnte der mit einem PHOX-Komplex für dieses Substrat erhaltene sehr gute Wert von 89% ee nicht erreicht werden.

Der höchste Enantiomerenüberschuss (78% ee) wurde mit einem Imidazolin erzielt, das am Stickstoff einen Phenylsubstituenten und in 4-Position eine Isopropylgruppe besitzt (Tabelle 4.12). Mit *tert*-Butylresten am Chiralitätszentrum konnten nach einer Reaktionszeit von 4 h keine vollständigen Umsätze erreicht werden. Auch sterisch anspruchsvolle *ortho*-Tolylsubstituenten am Phosphoratom erwiesen sich in dieser Hinsicht als nachteilig.



Komplex	<i>R</i> ¹	<i>R</i> ²	<i>R</i> ³	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
PH1	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	20
PH3	<i>i</i> -Pr	Bn	Ph	>99	56
PH4	<i>i</i> -Pr	Ph	Ph	>99	78
PH6	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	69	57
PH7	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	55	42
PH8	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Ph	94	65
PH9	<i>t</i> -Bu	<i>p</i> -Tol	Ph	36	46
PH12	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>o</i> -Tol	27	70
PH13	<i>t</i> -Bu	Bn	<i>o</i> -Tol	9	n.b.
Ir-PHOX^{c)}	<i>i</i> -Pr	–	Ph	>99	89

a) Bestimmung durch GC.

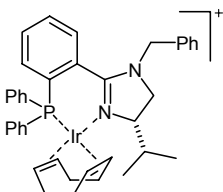
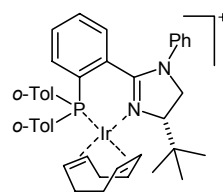
b) Bestimmung durch chirale HPLC. (Chiracel OD-H, Heptan/Isopropanol 99:1).

c) Rückgrat: 3,5-Me₂C₆H₂, Anion: PF₆⁻, 100 bar H₂, siehe Referenz.^[31]

Tabelle 4.12. Hydrierung von *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin mit PHIM-Iridiumkomplexen.

Röntgenstrukturanalyse

Einige der dargestellten PHIM-Iridiumkomplexe zeichneten sich durch eine gute Kristallisierbarkeit aus. So wurden von zwei verschiedenen Komplexen (**PH3** und **PH12**) für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Aufgrund einer „Zwillingsbildung“ war es nicht möglich, den für **PH12** erhaltenen Datensatz zu lösen. Dieses Phänomen äußerte sich auch darin, dass die Kristalle polarisiertes Licht in einer Raumdimension nicht auslöschten. Aus diesem Grund wurde der gleiche Komplex nochmals mit PF_6^- als Anion hergestellt. Aufgrund einer anderen Packungsart bestand das „Zwillingsproblem“ bei diesen Kristallen nicht mehr. Ausgewählte Strukturdaten sind in der Tabelle 4.13 zusammengefasst.

Verbindung		
Anion	BAr_F^-	PF_6^-
Bezeichnung	PH3 (Kation 1 / Kation 2)	PH12-PF₆
R / R _w	4.74 / 3.96	4.38 / 4.62
Ir-N [Å]	2.085(6) / 2.109(6)	2.080(5)
Ir-P [Å]	2.276(2) / 2.277(2)	2.3055(17)
N-Ir-P [°]	86.41(18) / 84.25(18)	85.41(19)
τ [°] ^{a)}	-40.5 / 57.5	-30.8
κ [°] ^{b)}	134.1 / 129.1	130.9
C=N	1.302(9) / 1.31(1)	1.308(9)
Ir- (<i>trans</i> zu N) [Å]	2.04 / 2.01	2.01
Ir- (<i>trans</i> zu P) [Å]	2.08 / 2.10	2.10

a) τ bezeichnet den Torsionswinkel zwischen Imidazolin und Phenylring (vgl. Skizze).

b) κ bezeichnet den Winkel zwischen der P-Ir-N-Ebene und der P-C-N-Ebene (vgl. Skizze).

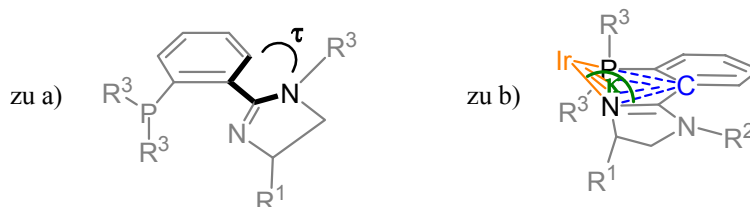


Tabelle 4.13. Kristallstrukturdaten der PHIM-Iridiumkomplexe **PH3** und **PH12-PF₆**.

Der Parameter τ beschreibt in diesen Komplexen den Winkel zwischen der Arylebene und der Ebene des Imidazolins. Er wird durch den Torsionswinkel zwischen C-6 des Aromaten und N-1 des Imidazolins definiert (vgl. Anmerkung a) in Tabelle 2.13). Die Koordinationsebene

des Metallatoms, aufgespannt durch die Koordinaten von Phosphor, Iridium und Stickstoff, schneidet eine zweite, durch Phosphor, C-1 des zentralen Aromaten und Stickstoff beschriebene Ebene des Liganden mit dem Winkel κ .

Die Elementarzelle der Kristallstruktur von **PH3** ist doppelt besetzt. Die beiden Kationen unterscheiden sich grundlegend in ihrer Konformation. Für Kation **PH3-1** ist der Imidazolinring um -40.5° gegenüber dem zentralen Arylsystem verdreht (Abbildung 4.2, links), bei Kation **PH3-2** hingegen fand eine Torsion in die entgegengesetzte Richtung statt ($+57.5^\circ$, Abbildung 4.2, rechts).

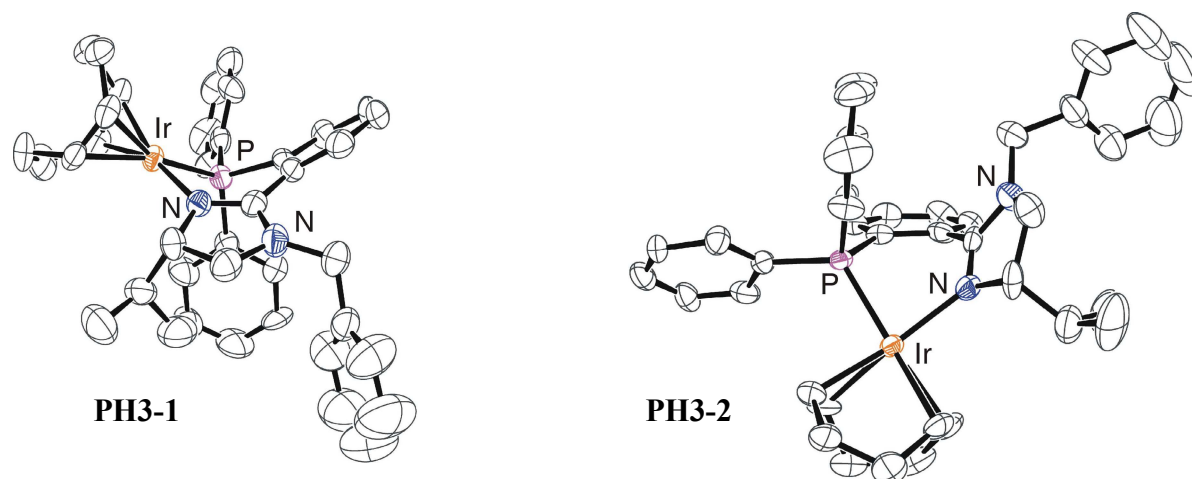


Abbildung 4.2. Darstellung der zwei Kationen in der Elementarzelle von **PH3** (ORTEP-Darstellung)^[80].

In der Frontalansicht der beiden Strukturen (Abbildung 4.2, rechts und Abbildung 4.4, rechts) ist deutlich zu erkennen, dass durch die unterschiedlichen Torsionswinkel jeweils andere Quadranten abgeschirmt werden. Für **PH3-1** bleibt der Quadrant rechts oben völlig frei, dies steht im Einklang mit den Kristallstrukturen für vergleichbare PHOX-Iridiumkomplexe. Für die Struktur von **PH3-2** bleibt der gegenüberliegende Quadrant unbesetzt.

Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei den SerPHOX/ThrePHOX-Iridiumkomplexen beobachtet. Durch Abkühlung konnte hierbei für bestimmte Komplexe der Umwandlungsprozess so verlangsamt werden, dass er auf der NMR-Zeitskala aufgelöst wurde. Anstelle eines verbreiterten Signals wurde bei den PHIM-Komplexen aber nur ein einzelnes, zudem scharfes Signal im ^{31}P -NMR beobachtet. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Geometrie von **PH3-2** durch Kristallisationseffekte beeinflusst ist. Daher wird im Folgenden nur die Struktur von **PH3-1** für vergleichende Betrachtungen herangezogen.

Die Kristallstruktur des PHIM-Iridiumkomplexes **PH12-PF₆** zeigt eine nur einfach besetzte Elementarzelle. Das Kation befindet sich in einer ähnlichen Konformation wie **PH3-1** (Abbildung 4.3).

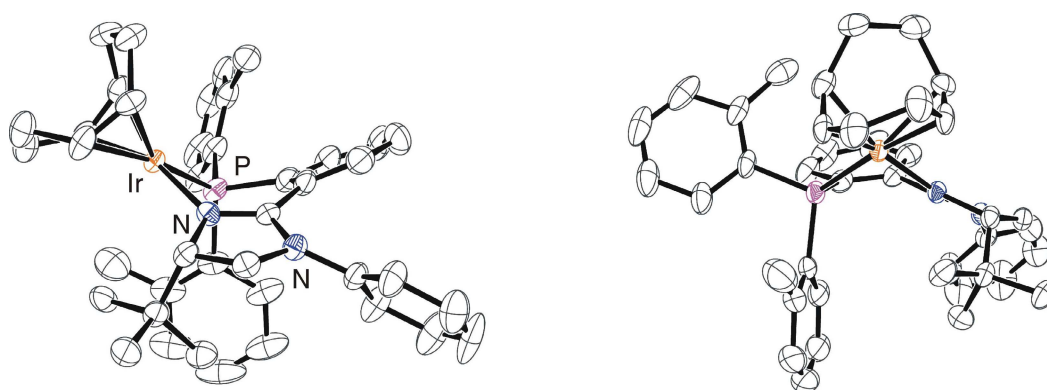


Abbildung 4.3. Darstellung der Kristallstruktur des Kations von **PH12-PF₆** (ORTEP-Darstellung)^[80].

Obwohl der Stickstoffdonor von **PH12** eine im Vergleich zu **PH3** geringere Elektronendichte besitzen sollte, unterscheiden sich die Geometrien um das Iridiumzentrum nur im Rahmen der Messgenauigkeit (Abbildung 4.4). Auch die Längen der C-N-Doppelbindung sind nahezu identisch. Eine Differenz besteht jedoch im Torsionswinkel τ . Er beträgt für den benzylsubstituierten Komplex **PH3** -40.5° , für das entsprechende System mit einem Phenylrest (**PH12-PF₆**) lediglich -30.8° . Diese Tatsache liegt wahrscheinlich in dem reduzierten sterischen Anspruch des Isopropylrestes im Vergleich zum *tert*-Butylsubstituenten in 4-Position des Imidazolins begründet. Außerdem besitzt die Benzylgruppe am Stickstoff von **PH3** einen größeren Raumbedarf als der Phenylring in entsprechender Position bei **PH12-PF₆**.

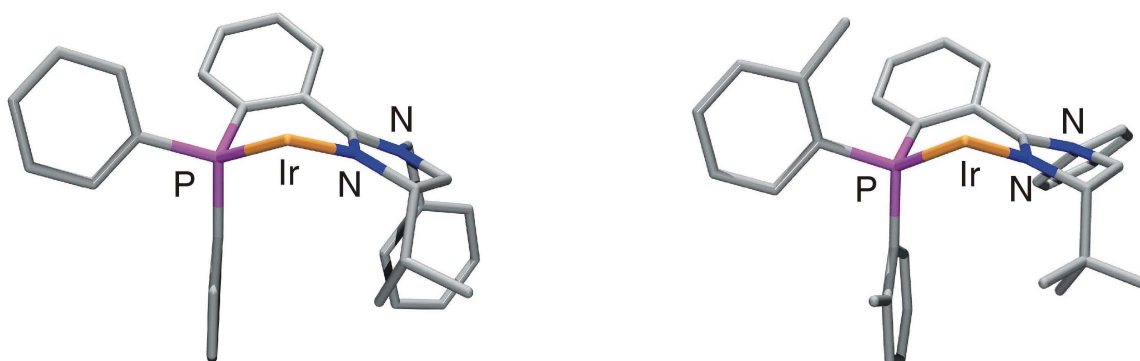


Abbildung 4.4. Frontalansicht der zwei geometrisch ähnlichen Kationen in **PH3-1** und **PH12** als Stabmodell. Die Atome des Cyclooctadiens sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Beim Vergleich der für **PH12-PF₆** gefundenen Struktur mit der des analogen PHOX-Komplexes fällt vor allem die große Übereinstimmung auf (Abbildung 4.5). Die Iridium-Phosphor-Abstände [**PH12**: 2.3055(17), **Ir-PHOX**: 2.3009(12)] und die Iridium-Stickstoff-Abstände [**PH12**: 2.080(5), **Ir-PHOX**: 2.106(3)] sind nahezu identisch. Gleiches gilt für den Winkel zwischen diesen drei Atomen [**PH12-PF₆**: $85.41(19)^\circ$, **Ir-PHOX**: $85.64(11)^\circ$]. Trotz der unterschiedlichen Donorstärke des koordinierenden Stickstoffatoms unterscheiden sich die Distanzen vom Metallatom zum Mittelpunkt der *trans* zum Stickstoff befindlichen Doppelbindung des Cyclooctadiens nur minimal (**PH12**: 2.01 Å, **Ir-PHOX**: 2.04 Å).

Der einzige signifikante Unterschied der beiden Geometrien findet sich wiederum im

Torsionswinkel τ . Dieser ist für die PHIM-Struktur, bei identischem Substituenten in 4-Position des Fünfringheterocyclus, mit -30.8° vom Betrag her deutlich größer als der des PHOX-Komplexes (-11.5°). Die Auswirkung der verschiedenen Torsionswinkel auf die Selektivitäten in der enantioselektiven Hydrierung kann bislang nicht eindeutig interpretiert werden.

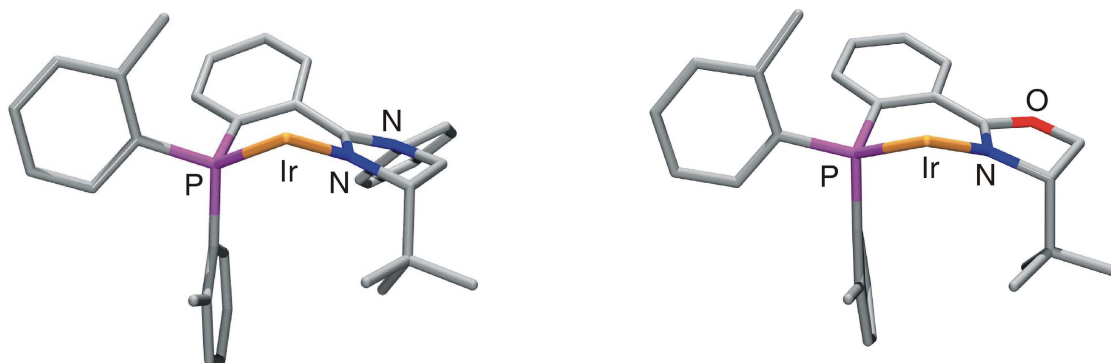


Abbildung 4.5. Vergleich der Struktur von **PH12** mit der des analogen Ir-PHOX-Komplexes^[111]. Zur besseren Übersicht wurden Cyclooctadien und Anionen nicht mit abgebildet.

Zusammenfassung und Ausblick

Nach einer von M. CASEY berichteten Synthese für enantiomerenreine Imidazoline wurden 2-Phenylimidazoline mit verschiedenen Substituenten am Stickstoff und am Stereozentrum hergestellt. Aus diesen cyclischen Amidinen waren, zumeist über die *ortho*-Lithiierungsroute, die den PHOX-Liganden analogen Phosphin-Imidazoline (PHIM) zugänglich.

Entsprechende PHIM-Iridiumkomplexe wurden erstmalig synthetisiert und in der enantioselektiven Hydrierung von Alkenen und Iminen eingesetzt. Bei der Analyse der erhaltenen Enantiomerenüberschüsse zeigten sich bei allen untersuchten Substraten aromatische Substituenten am Imidazolinstickstoff Alkylresten überlegen. Bei der Variation dieser Arylsubstituenten mit elektronenziehenden oder elektronenliefernden Gruppen konnte kein genereller Trend festgestellt werden.

Aufgrund der durch die höhere Modularität der PHIM-Liganden besseren Anpassbarkeit, konnten mit entsprechenden Iridiumkomplexen die Enantioselektivitäten der PHOX-Komplexe für einige Modellsubstrate, teilweise deutlich, übertroffen werden. Die hervorragenden Selektivitäten der SerPHOX/ThrePHOX-Iridiumkomplexe (siehe Kapitel 2) wurden für keine der untersuchten Hydrierungen erreicht.

Von zwei PHIM-Komplexen wurden Kristallstrukturen erhalten, die zu den entsprechenden Oxazolinsystemen sehr ähnliche Geometrien zeigten. Der größte Unterschied wurde im

Winkel zwischen der Ebene des zentralen aromatischen Ringes und der des Heterocyclus gefunden.

Ein besonders geeigneter Substituent für den Imidazolinstickstoff war überraschenderweise der *ortho*-Tolylrest. In Kombination mit einer Dicyclohexylphosphineinheit konnten bei der Hydrierung von (*Z*)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten (**19**) und 2-(4-Methoxyphenyl)-1-buten (**22a**) zwei sehr gute Enantiomerenüberschüsse erhalten werden (97% ee, bzw. 92% ee). Da die elektronische Modulation von aromatischen Systemen in dieser Position sonst keine allzu starken Auswirkungen zeigte, ist anzunehmen, dass es sich hier um einen sterischen Effekt handelt. Im ^{31}P -NMR wurden für diese Komplexe jeweils zwei Signale beobachtet. Es ist daher nicht auszuschließen, dass es sich bei den eingesetzten Verbindungen um Mischungen von Diastereomeren handelte. Durch eine eingeschränkte Rotation des *ortho*-Tolylrestes entsteht als zusätzliches Chiralitätselement eine Chiralitätsachse.

Hier wäre es von Interesse, weitere Untersuchungen anzustellen. Zum einen könnte versucht werden, solche Komplexe in Form definierter Diastereomeren zu synthetisieren. Dieses setzt eine stärkere Hinderung der Rotation des Stickstoffsubstituenten um die C-N-Achse voraus. Zu diesem Zweck könnte der sterische Anspruch entweder des Substituenten selbst oder des restlichen Ligandengerüsts erhöht werden (Abbildung 4.6).

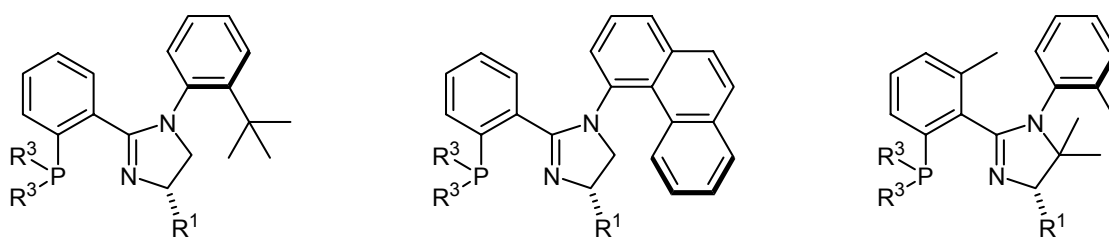


Abbildung 4.6. Erhöhung des sterischen Anspruches führt zu definierten Diastereomeren.

Andererseits ist es aber auch denkbar, dass der positive Effekt nur durch eine stärkere Abschirmung der Ligandenrückseite ausgelöst wird. Diese Hypothese könnte durch den Einsatz von sterisch anspruchsvollen Aminen mit einer zusätzlichen Spiegelebene überprüft werden (Abbildung 4.7).

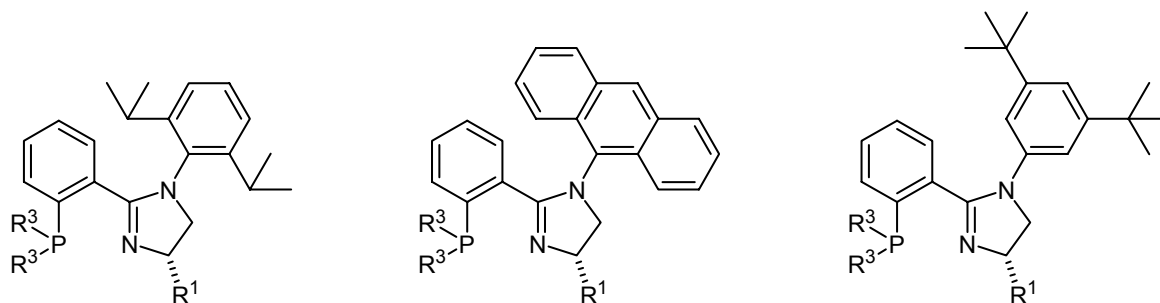


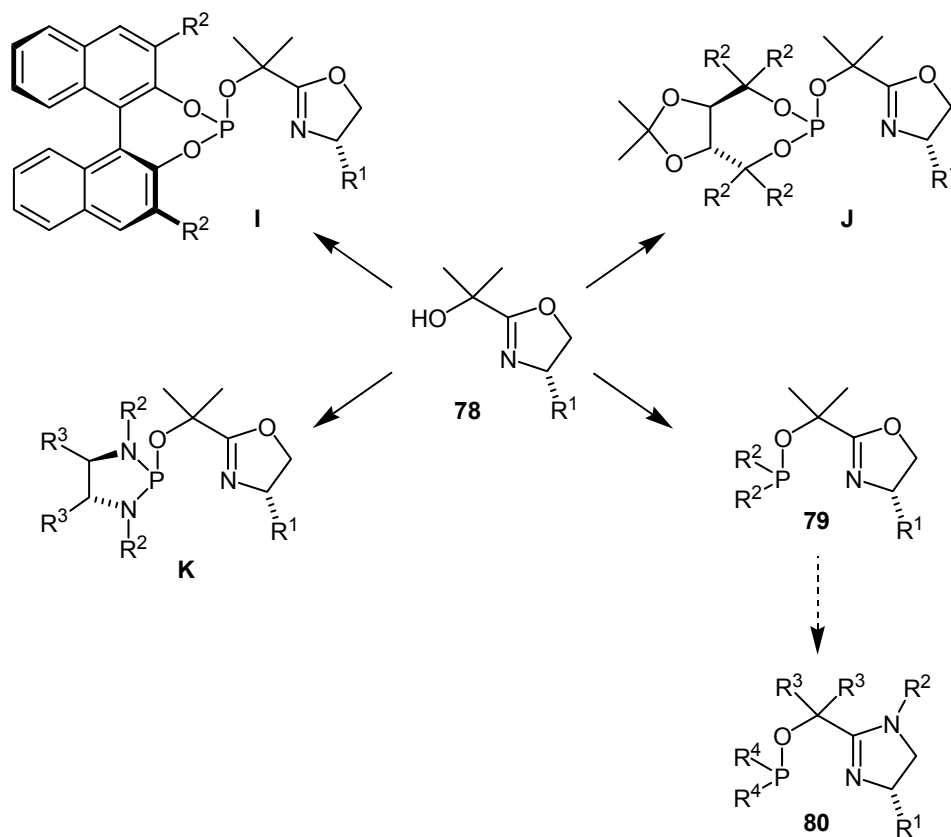
Abbildung 4.7. Höhere Abschirmung der Ligandenrückseite ohne Bildung von Diastereomeren.

Kapitel 5

Phosphinit-Imidazoline

Die leicht zugänglichen chiralen Oxazolin-Alkohole **78** stellen ein vielseitiges Intermediat für die Synthese der Phosphit-Oxazoline **I** und **J**, der Phosphoramidit-Oxazoline **K** und der Phosphinit-Oxazoline **79** dar (Schema 5.1). Die verschiedenen P,N-Liganden unterscheiden sich sowohl in den elektronischen und sterischen Eigenschaften des Phosphordonors als auch in ihrer Anzahl an variablen Positionen. Eine besonders hohe Modularität besitzen die Phosphoramidit-Liganden **K**, die drei leicht veränderbare Gruppen aufweisen.

Alle drei Ligandenklassen konnten erfolgreich in der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung,^[84b, 112] der Kupfer-katalysierten 1,4-Addition an Enone^[84] und der Iridium-katalysierten enantioselektiven Hydrierung^[37, 113, 114] eingesetzt werden.



Schema 5.1. Von den tertiären Oxazolin-Alkoholen **78** abgeleitete Phosphit- (**I** und **J**), Phosphoramidit- (**K**) und Phosphinit-(**79**) Liganden. Letztere dienten als Vorbild für die Phosphinit-Imidazoline **80**.

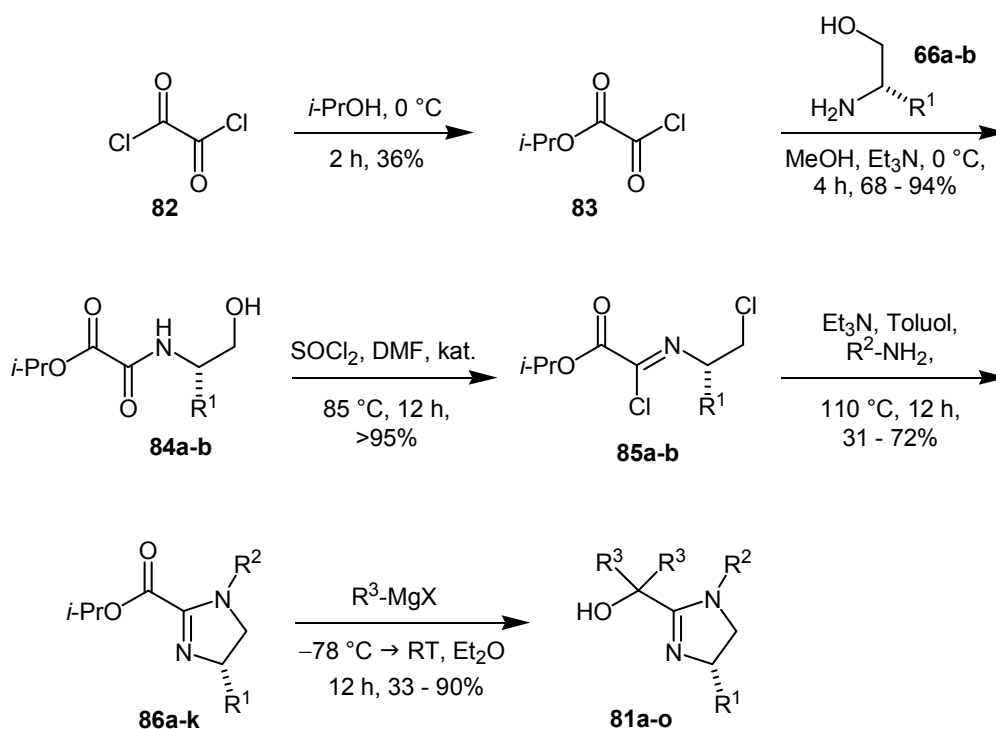
Im Vergleich zu den übrigen Liganden besitzen die Phosphinit-Oxazoline **79** ein weniger aufwändig substituiertes Phosphorzentrum und wurden aus diesem Grund als SimplePHOX-Liganden bezeichnet.^[114] Mit Iridiumkomplexen dieser P,N-Liganden als Katalysatoren konnten zahlreiche Modellsubstrate mit hohen Enantioselektivitäten hydriert werden.

Aufgrund der viel versprechenden Ergebnisse der PHOX-analogen Phosphin-Imidazoline (PHIM-Liganden, Kapitel 3) lag es nahe, Phosphinit-Imidazoline **80** als Liganden für die

asymmetrische Hydrierung zu testen. Gleichzeitig wurde die Synthese derart verändert, dass die Substituenten am quartären Kohlenstoffatom leicht variiert werden konnten (Schema 5.1).

Synthese von Phosphinit-Imidazolinen

Die Synthese der neuen Phosphinit-Imidazoline wurde im Rahmen der Diplomarbeit von B. HERZOG entwickelt.^[115] Die dem Oxazolin-Alkohol **78** entsprechende Imidazolin-Verbindung **81** wurde ausgehend vom Oxalylchloridmonoester **83** dargestellt (Schema 5.2). Aufgrund einer zu geringen Stabilität des kommerziellen Methylesters gegenüber einem nucleophilen Angriff im weiteren Verlauf der Synthese war es erforderlich, den Isopropylester einzusetzen. Dieser wurde zunächst aus Oxalylchlorid (**82**) und Isopropanol dargestellt^[116] und anschließend mit den chiralen Aminoalkoholen Valinol (**66a**) oder *tert*-Leucinol (**66b**) zu den entsprechenden Amiden **84** umgesetzt (vgl. Kapitel 2). Nach 12-stündigem Erhitzen mit Thionylchlorid unter Zusatz von katalytischen Mengen Dimethylformamid konnten die jeweiligen β -Chlorimidoylchloride **85** in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden.



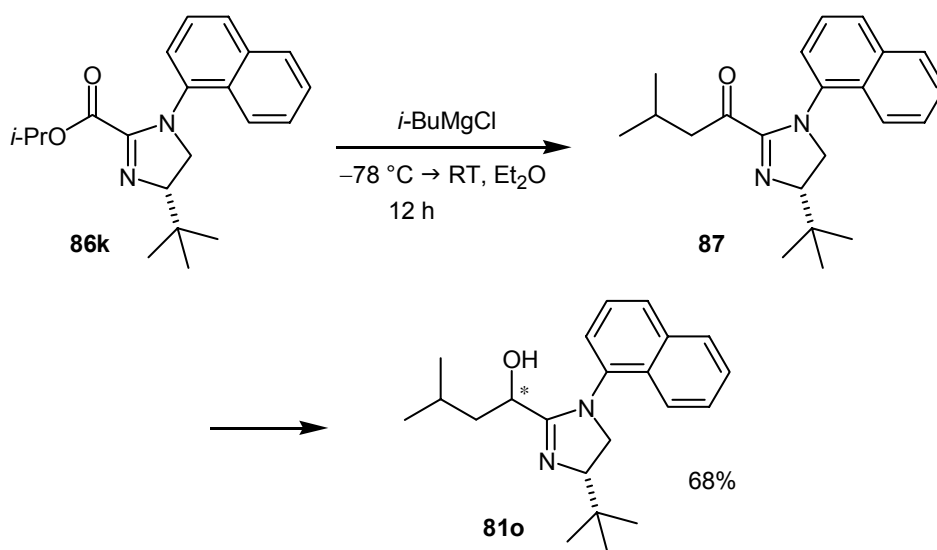
Schema 5.2. Synthese der tertiären Imidazolin-Alkohole **81a-o**.

Die Chlorimine waren ausreichend stabil, um sie mittels Kugelrohrdestillation zu reinigen. Durch eine doppelte Grignardaddition an die Estergruppe entstanden die tertiären Imidazolin-Alkohole **81a-n**.

Beim Einsatz von Methylmagnesiumbromid wurde ein ausreichend reines Rohprodukt gebildet, das so weiter eingesetzt werden konnte. Zum Teil wurde bei sterisch anspruchsvolleren Grignardreagenzien nach einmaliger Addition das Keton durch Grignardreduktion zum sekundären Alkohol reduziert.

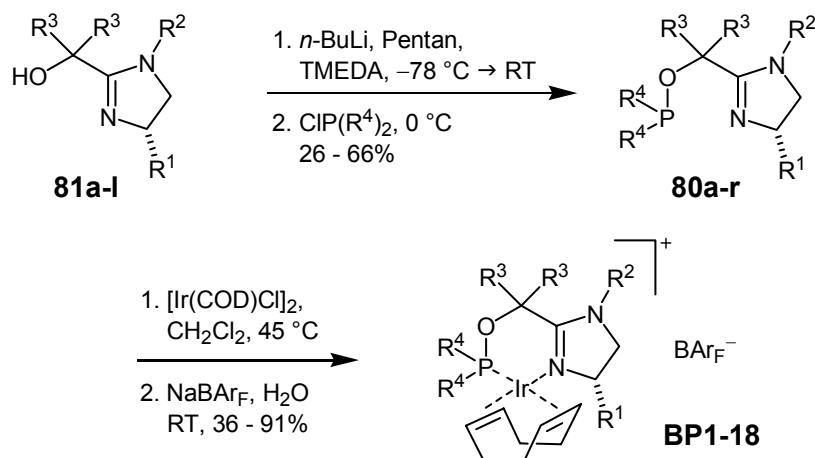
Die tertiären Alkohole konnten daher nur in geringeren Ausbeuten isoliert werden (9 - 69%).

Beim Einsatz von *iso*-Butylmagnesiumchlorid entstand der sekundäre Alkohol **81o** als Hauptprodukt (68%, Schema 5.3). Ob die Reduktion des intermediär auftretenden Ketons **87** stereoselektiv verlief und welches der Isomeren im Überschuss entstand, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Wie schon bei den PHIM-Liganden diskutiert, ist es möglich, dass neben dem zusätzlichen Stereozentrum in 2-Position des Imidazolins durch eine gehinderte Rotation des Stickstoffsubstituenten ein weiteres Chiralitätselement in Form einer Chiralitätsachse entstanden ist. Vergleichbare diastereomere Alkohole, mit symmetrischen Resten an N-1, wurden von CASEY *et al.* für die enantioselektive Addition an Aldehyde eingesetzt.^[100i]



Schema 5.3. Sekundärer Imidazolin-Alkohol **81o** mit einem weiteren Stereozentrum.

Die Umsetzung zu den Phosphiniten erfolgte nach der für ThrePHOX-Liganden beschriebenen Methode und verlief in Ausbeuten von 26 bis 66% (Schema 5.4).



Schema 5.4. Darstellung der Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplexe **BP1-18**. Für R^1 , R^2 , R^3 und R^4 vgl. Tabelle 5.1.

Wurde die Synthese der Phosphinite nur in kleinen Ansatzgrößen durchgeführt, wurden die Liganden nicht isoliert, sondern direkt zum Iridiumkomplex umgesetzt. Bei dieser Variante wurde auf den Zusatz von TMEDA bei der Deprotonierung verzichtet. Trotzdem bildeten sich die Phosphinit-Imidazoline in vergleichbaren Gesamtausbeuten.

Die isolierten Liganden konnten auf herkömmliche Weise^[33] mit guten Ausbeuten in die Iridiumkomplexe überführt werden (Tabelle 5.1). Die BAr_F-Komplexe wurden durch Säulenchromatographie mit gewöhnlichem Kieselgel gereinigt. Für Komplexe, deren Liganden zwei *n*-Butylreste am quartären Kohlenstoffatom und einen 1-Naphthylsubstituenten am Stickstoffatom besaßen (**BP17-BP18**), wies das Phosphor-NMR zwei Signale auf. Da sich diese nicht bei einer Temperaturerhöhung auf 323 K verbreiterten, handelt es sich wahrscheinlich nicht um ein konformatives Gleichgewicht (siehe Kapitel 2). Hingegen könnte sich durch eine gehinderte Rotation des Stickstoffrestes eine Chiralitätsachse ausbilden. Somit entstanden diastereomere Komplexe.

Wie auch schon bei den PHIM-Iridiumkomplexen waren die *N*-Arylverbindungen in ihrer Stabilität den *N*-alkylsubstituierten Imidazolinkomplexen überlegen.

Komplex	R^1	R^2	R^3	R^4	Konf.	Ligand		Komplex	
						Ausbeute [%]	^{31}P -NMR [ppm] ^{a)}	Ausbeute [%]	^{31}P -NMR [ppm] ^{a)}
BP1	<i>i</i> -Pr	Cy	Me	Ph	<i>S</i>	30	86.9	91	94.7
BP2	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	Ph	<i>S</i>	41	87.9	71	93.8
ent-BP2	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	Ph	<i>R</i>	40	87.9	82	93.8
BP3	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	<i>o</i> -Tol	<i>R</i>	32	72.8	71	101.0
BP4	<i>i</i> -Pr	3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	Me	Ph	<i>S</i>	10	89.2	54	93.7
BP5	<i>t</i> -Bu	Cy	Me	Ph	<i>S</i>	33	86.6	59	94.6
BP6	<i>t</i> -Bu	Cy	Me	<i>o</i> -Tol	<i>S</i>	24	71.8	65	106.2
BP7	<i>t</i> -Bu	Bn	Me	Ph	<i>S</i>	38	88.4	30	93.1
BP8	<i>t</i> -Bu	Ph	Me	Ph	<i>S</i>	48	87.5	58	91.1
BP9	<i>t</i> -Bu	3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	Me	Ph	<i>S</i>	31	88.5	78	91.1
BP10	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Me	Ph	<i>S</i>	57	87.2	63	91.1
BP11	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Me	<i>o</i> -Tol	<i>S</i>	26	72.5	37	101.8
BP12	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Bn	Ph	<i>S</i>	85	87.4	63	89.6
BP13	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Me	Ph	<i>S</i>	67	88.3	55	91.7
BP14	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Me	Ph	<i>S</i>	38	87.8	72	89.9
BP15	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	Me	Ph	<i>S</i>	48	87.5	61	91.7
BP16	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	Et	Ph	<i>S</i>	–	n.b.	46 ^{b)}	90.9
BP17	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	<i>n</i> -Bu	Ph	<i>S</i>	–	n.b.	74 ^{b)}	92.1/92.8 ^{c)}
ent-BP17	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	<i>n</i> -Bu	Ph	<i>R</i>	–	n.b.	42 ^{b)}	92.1/92.8 ^{c)}
BP18	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	<i>i</i> -Bu/H ^{d)}	Ph	<i>S</i>	–	n.b.	45 ^{b)}	106.9/107.3 ^{c)}

a) Messung bei 162.0 MHz und 300 K.

b) Phosphinit wurde in situ dargestellt. Ausbeute über 2 Stufen.

c) Mischung von Diastereomeren. d) Siehe Schema 5.3.

Tabelle 5.1. Ausbeuten und ^{31}P -NMR Daten der dargestellten Phosphinit-Imidazolin-Liganden und Iridiumkomplexe.

Phosphinit-Imidazoline für die enantioselektive Hydrierung

Die neuen Iridiumkomplexe **BP1-18** wurden zunächst in der enantioselektiven Hydrierung der Alken-Modellsubstrate **15**, **17**, **19**, **20**, **22a**, **23** und **25** eingesetzt. In den nachfolgenden Tabellen sind die erzielten Enantiomerenüberschüsse zusammengefasst (Tabelle 5.2 - 5.8). Die erhaltenen Werte werden im Anschluss mit denen der analogen Oxazolinkomplexe verglichen.

(E)-1,2-Diphenyl-1-propen

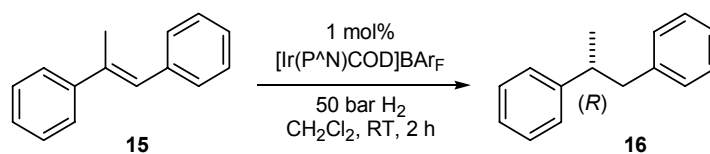
Wie schon bei den PHIM-Iridiumkomplexen beobachtet, waren bei der Hydrierung von *trans*- α -Methylstilben (**15**) die Komplexe mit einem arylsubstituierten Imidazolin-Stickstoffatom bezüglich der Enantioselektivität überlegen. Für Liganden mit einer *tert*-Butylgruppe am Imidazolin und einem phenylsubstituierten Phosphoratom stiegen die ee-Werte beim Übergang von *N*-Cyclohexyl (**BP5**: 4% ee) zu *N*-Benzyl (**BP7**: 34% ee) und *N*-3,5-Dimethoxyphenyl (**BP9**: 60% ee) kontinuierlich an und fielen für die weniger elektronenreichen aromatischen Systeme *N*-4-Methoxyphenyl (**BP10**: 43% ee) und *N*-Phenyl (**BP8**: 13% ee) wieder ab. Bei der Fortsetzung dieser Reihe wurde mit einem *N*-Trifluormethyl-Substituenten der beste ee-Wert erreicht (**BP13**: 70% ee).

Bis auf Komplex **BP11** (90% ee) wurden im Allgemeinen die höchsten Enantiomerenüberschüsse für Imidazoline mit einem Isopropylrest am Chiralitätszentrum erzielt (**BP3**: 87% ee).

Die für *tert*-butylsubstituierte Liganden gefundene Erhöhung der Enantioselektivität durch elektronenreiche Aromaten am Stickstoffatom konnte hier nicht beobachtet werden (**BP2**: 79% ee, **BP5**: 56% ee).

Ein Wechsel zu sterisch anspruchsvolleren Resten am Kohlenstoffatom zwischen Imidazolin und Phosphinit wirkte sich nachteilig auf Selektivität und Aktivität aus.

Beim Substitutionsmuster am Phosphoratom hatte dagegen der Austausch der Phenylreste durch zwei *ortho*-Tolylgruppen einen günstigen Einfluss (**BP2**: 79%, **BP3**: 87%).



Komplex	R^1	R^2	R^3	R^4	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
BP1	<i>i</i> -Pr	Cy	Me	Ph	30	21
BP2	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	Ph	72	79
ent-BP2	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	Ph	82	76 ^{c)}
BP3	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	<i>o</i> -Tol	>99	87 ^{c)}
BP4	<i>i</i> -Pr	3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	Me	Ph	16	56
BP5	<i>t</i> -Bu	Cy	Me	Ph	38	4
BP6	<i>t</i> -Bu	Cy	Me	<i>o</i> -Tol	27	46
BP7	<i>t</i> -Bu	Bn	Me	Ph	8	34
BP8	<i>t</i> -Bu	Ph	Me	Ph	48	13
BP9	<i>t</i> -Bu	3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	Me	Ph	15	60
BP10	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Me	Ph	>99	43
BP11	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Me	<i>o</i> -Tol	42	90
BP12	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Bn	Ph	0	-
BP13	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Me	Ph	37	70
BP14	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Me	Ph	39	19
BP15	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	Me	Ph	31	7
BP16	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	Et	Ph	18	3

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiracel OJ, Heptan/Isopropanol 99:1).

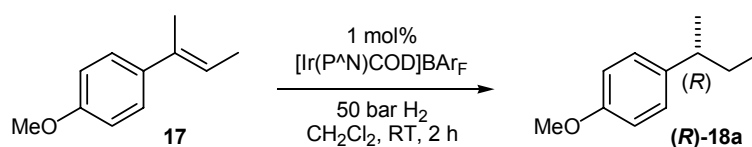
c) Produkt wurde in (*S*)-Konfiguration erhalten.

Tabelle 5.2. Hydrierung von (*E*)-1,2-Diphenyl-1-propen mit Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplexen.

(E)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten

Auch bei der Hydrierung der (*E*)-konfigurierten Doppelbindung des 2-Butens **17** erzielten die vom Valinol abgeleiteten Liganden ($R^1 = i\text{-Pr}$) signifikant höhere ee-Werte. Die Stereodifferenzierung konnte für solche Komplexe durch *ortho*-Tolylgruppen am Phosphor nur minimal gesteigert werden (**BP2**: 90% ee, **BP3**: 91% ee). Für Imidazoline mit einer *tert*-Butylgruppe in 4-Position war dieser Effekt hingegen wieder deutlich erkennbar (**BP10**: 50% ee, **BP11**: 84% ee).

Ein Ligand mit einem elektronenziehenden Trifluormethylphenyl-Substituenten am Stickstoffatom des Fünfring-Heterocyclus zeigte für dieses Substrat im Vergleich zum elektronenreicheren Liganden mit einem Methoxyphenylrest eine geringfügig verminderte Selektivität (**BP13**: 45% ee, **BP10**: 50% ee). Anscheinend spielt hier eher der sterische Anspruch des Substituenten in dieser Position eine Rolle, so wurde mit **BP15** (*N*-Naphthyl) ein ee-Wert von 60% erzielt. Eine Wechsel zu *ortho*-Tolylsubstituenten am Phosphoratome hatte eine weitere Erhöhung der Enantioselektivität zur Folge (**BP11**: 84% ee). Wurde jedoch die Raumauffüllung am quartären Kohlenstoffatom gesteigert, so verringerte sich der Enantiomerenüberschuss auf 32% ee (**BP16**).



Komplex	R^1	R^2	R^3	R^4	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
BP2	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	Ph	>99	90
ent-BP2	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	Ph	>99	88 ^{c)}
BP3	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	<i>o</i> -Tol	>99	91 ^{c)}
BP4	<i>i</i> -Pr	3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	Me	Ph	>99	83
BP5	<i>t</i> -Bu	Cy	Me	Ph	>99	30
BP8	<i>t</i> -Bu	Ph	Me	Ph	26	25
BP10	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Me	Ph	85	50
BP11	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Me	<i>o</i> -Tol	>99	84
BP13	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Me	Ph	5	45
BP15	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	Me	Ph	>99	61
BP16	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	Et	Ph	>99	32

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiracel OD-H, Heptan).

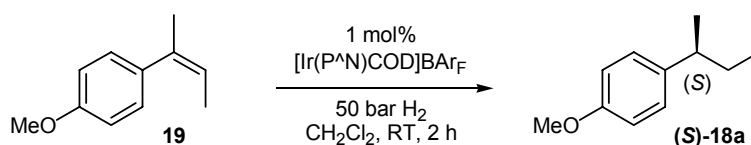
c) Produkt wurde in (*S*)-Konfiguration erhalten.

Tabelle 5.3. Hydrierung von (*E*)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten mit Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplexen.

(Z)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten

Im Vergleich mit früheren Ergebnissen konnte ein bemerkenswert hoher Enantiomerenüberschuss (94% ee) bei der Hydrierung von *(Z)*-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten (**19**) erhalten werden. Dieser Wert wurde mit einem isopropylsubstituierten Phosphinit-Imidazolin erzielt. Eine Variation am Phenylring des Stickstoffatoms hatte wie auch der Wechsel zu *ortho*-Tolylsubstituenten am Phosphor keine Steigerung des ee-Wertes zur Folge.

Wie auch schon beim Stilbensubstrat **15**, zeigte sich für die vom *tert*-Leucinol (**66b**) abgeleiteten Komplexe, dass bei einem stufenweisen Anstieg des Elektronenzuges am Imidazolin-Stickstoffatom, ein Selektivitätsmaximum für einen 3,5-Dimethoxyphenyl-Substituenten durchschritten wird. Wiederum folgte eine *N*-Trifluormethylphenyl-Substitution nicht dieser Reihe.



Komplex	R^1	R^2	R^3	R^4	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
BP2	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	Ph	>99	94
ent-BP2	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	Ph	>99	94 ^{c)}
BP3	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	<i>o</i> -Tol	>99	93 ^{c)}
BP4	<i>i</i> -Pr	3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	Me	Ph	>99	89
BP5	<i>t</i> -Bu	Cy	Me	Ph	>99	4
BP6	<i>t</i> -Bu	Cy	Me	<i>o</i> -Tol	>99	82
BP7	<i>t</i> -Bu	Bn	Me	Ph	48	40
BP8	<i>t</i> -Bu	Ph	Me	Ph	>99	55
BP9	<i>t</i> -Bu	3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	Me	Ph	75	73
BP10	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Me	Ph	>99	61
BP11	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Me	<i>o</i> -Tol	97	76
BP12	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Bn	Ph	18	17
BP13	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Me	Ph	97	71
BP14	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Me	Ph	>99	32
BP15	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	Me	Ph	>99	45
BP16	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	Et	Ph	>99	7

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiracel OD-H, Heptan).

c) Produkt wurde in (*S*)-Konfiguration erhalten.

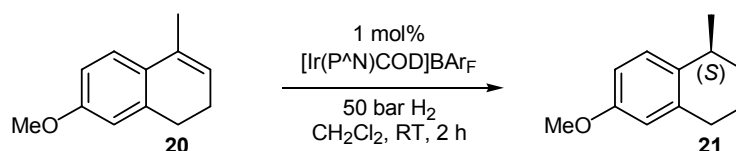
Tabelle 5.4. Hydrierung von *(Z)*-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten mit Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplexen.

Der Ersatz der Phenylgruppen am Phosphorzentrum durch *ortho*-Tolyl-Substituenten führte zu einer drastisch gesteigerten Selektivität bei der Verwendung von *N*-cyclohexyl-substituierten Imidazolinen. Mit 82% ee (**BP6**) wurde der höchste Wert für die *tert*-Butyl-Serie erreicht.

6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin

Das cyclische Substrat **20** konnte zumeist mit Enantioselektivitäten von 70% ee bis 88% ee hydriert werden. Der Einsatz von *N*-alkylsubstituierten Imidazolinen hatte im Vergleich zu den anderen Substraten nicht so einen starken Einfluss auf die erzielte Enantioselektivität.

Wurden für Reste R^3 anstelle von Methylgruppen etwas sterisch anspruchsvollere Ethyl- oder Benzylgruppen eingeführt, so war ein stark verminderter Enantiomerenüberschuss zu verzeichnen (**BP16**: 25% ee; **BP12**: 14% ee).



Komplex	R^1	R^2	R^3	R^4	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
BP2	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	Ph	>99	88
ent-BP2	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	Ph	>99	87 ^{c)}
BP5	<i>t</i> -Bu	Cy	Me	Ph	20	70
BP8	<i>t</i> -Bu	Ph	Me	Ph	>99	83
BP10	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Me	Ph	62	81
BP12	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Bn	Ph	54	14
BP13	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Me	Ph	61	79
BP15	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	Me	Ph	95	71
BP16	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	Et	Ph	76	25

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiracel OD-H, Heptan).

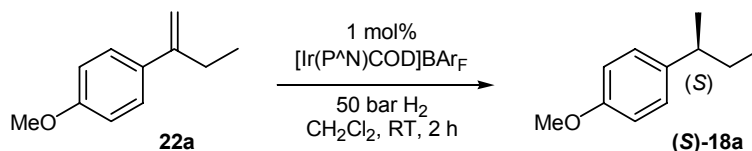
c) Produkt wurde in (*S*)-Konfiguration erhalten.

Tabelle 5.5. Hydrierung von 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin mit Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplexen.

2-(4-Methoxyphenyl)-1-buten

Für das bezüglich der Stereoselektivität schwieriger zu hydrierende terminale Alken **22a** wurden mit den Phosphinit-Imidazolin-Komplexen Enantiomerenüberschüsse von maximal 46 % ee (**BP13**) erreicht. Beim Vergleich der jeweiligen Durchschnittswerte für die Enantioselectivitäten konnte für dieses Substrat keine ausgeprägte Bevorzugung der Isopropylgruppe am Imidazolin festgestellt werden.

Der Einsatz eines sterisch anspruchsvolleren Phosphordonors zeigte keinen positiven Effekt auf die Stereoselektivität der Iridiumkomplexe.



Komplex	R^1	R^2	R^3	R^4	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
BP2	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	Ph	>99	44
ent-BP2	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	Ph	>99	40 ^{c)}
BP3	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	<i>o</i> -Tol	>99	37 ^{c)}
BP8	<i>t</i> -Bu	Ph	Me	Ph	>99	36
BP10	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Me	Ph	>99	36
BP12	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Bn	Ph	>99	2
BP13	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Me	Ph	>99	46
BP15	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	Me	Ph	>99	22
BP16	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	Et	Ph	>99	11

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiracel OD-H, Heptan).

c) Produkt wurde in (*S*)-Konfiguration erhalten.

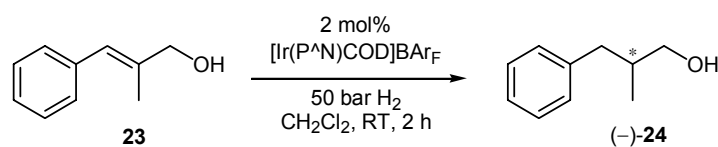
Tabelle 5.6. Hydrierung von 2-(4-Methoxyphenyl)-1-buten mit Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplexen.

(Z)-2-Methyl-3-phenyl-prop-2-enol

Die Hydrierung des allylischen Alkohols **23** verlief unter hervorragender Enantioselectivität. Mit den drei phenylsubstituierten Imidazolin-Liganden **BP2**, **ent-BP2** und **BP3** konnten ee-Werte von bis zu 96% ee erhalten werden.

Für Iridiumkomplexe, die sich vom *tert*-Leucinol ableiten, waren die erzielten Enantiomerenüberschüsse signifikant geringer. Weiterhin ergab sich hierbei das Problem, dass teilweise Nebenprodukte entstanden, deren Retentionszeiten nahezu identisch mit denen der Enantiomere des Hydrierproduktes waren. Eine Bestimmung des ee-Wertes war daher nicht möglich.

Anscheinend wirkt sich für beide Serien ein sterisch anspruchsvoller Stickstoff-Substituent nachteilig aus (**BP4**: 87% ee, **BP15** 68% ee).



Komplex	R^1	R^2	R^3	R^4	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
BP2	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	Ph	>99	95
ent-BP2	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	Ph	>99 ^{c)}	96 ^{d)}
BP3	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	<i>o</i> -Tol	>99 ^{c)}	94 ^{d)}
BP4	<i>i</i> -Pr	3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	Me	Ph	47 ^{c)}	87
BP8	<i>t</i> -Bu	Ph	Me	Ph	>99	78
BP10	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Me	Ph	77	n.b. ^{e)}
BP12	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Bn	Ph	0	-
BP13	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Me	Ph	82	n.b. ^{e)}
BP15	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	Me	Ph	>99	68
BP16	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	Et	Ph	65	29

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiracel OD-H, Heptan/Isopropanol 95:5).
Bei (*S*)-Konfiguration der Liganden entstand das (-)-Produkt.

c) 1 mol% Iridiumkomplex.

d) Produkt wurde in (*S*)-Konfiguration erhalten.

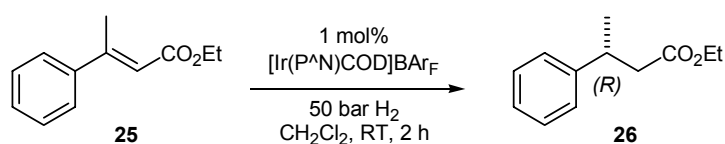
e) Der ee-Wert konnte aufgrund eines entstandenen Produktgemisches nicht bestimmt werden.

Tabelle 5.7. Hydrierung von (*Z*)-2-Methyl-3-phenyl-prop-2-enol mit Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplexen.

(*E*)-2-Methylzimtsäureethylester

Auch der α,β -ungesättigte Ester **25** konnte unter Verwendung von Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplexen mit guten Enantioselektivitäten und quantitativen Umsätzen hydriert werden. Der mit 91% ee höchste Wert wurde mit Komplex **BP3** erzielt. Er besaß einen Liganden mit einem *N*-Phenyl-4-isopropylimidazolin und einer Di-*ortho*-Tolylphosphinit-Einheit. Besonders die Verwendung eines sterisch anspruchsvolleren Phosphordonors wirkte sich günstig auf den erzielten Enantiomerenüberschuss aus (**BP2**: 85% ee, **BP3**: 91% ee).

Mit Liganden, dessen Imidazolin eine *tert*-Butylgruppe in 4-Position aufwies, wurden deutlich geringere ee-Werte erreicht (**BP13**: 48% ee).



Komplex	R^1	R^2	R^3	R^4	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
BP2	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	Ph	>99	85
ent-BP2	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	Ph	>99	80 ^{c)}
BP3	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	<i>o</i> -Tol	>99	91 ^{c)}
BP8	<i>t</i> -Bu	Ph	Me	Ph	87	30
BP10	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Me	Ph	>99	31
BP12	<i>t</i> -Bu	4-MeOC ₆ H ₄	Bn	Ph	8	3
BP13	<i>t</i> -Bu	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Me	Ph	61	48
BP15	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	Me	Ph	>99	24
BP16	<i>t</i> -Bu	1-Naphthyl	Et	Ph	>99	22

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiracel OD-H, Heptan).

c) Produkt wurde in (*S*)-Konfiguration erhalten.

Tabelle 5.8. Hydrierung von (*E*)-2-Methylzimtsäureethylester mit Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplexen.

Vergleich der Ergebnisse von Phosphinit-Imidazolinen mit SimplePHOX-Liganden

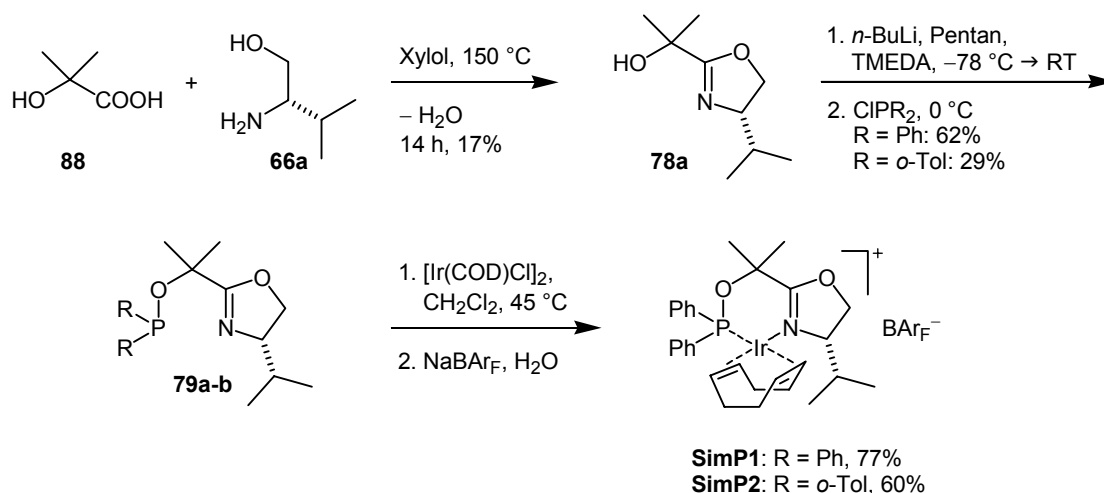
Bei der enantioselektiven Hydrierung von Alkenen mit Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplexen stellte sich heraus, dass in den meisten Fällen vom Valinol abgeleitete Liganden eine höhere Stereoselektivität besaßen als Systeme mit einer *tert*-Butylgruppe in 4-Position des Imidazolins.

Da von den SimplePHOX-Komplexen bislang nur die *tert*-Leucinol-Serie existierte, mussten zunächst die Liganden mit einem isopropylsubstituierten Oxazolin hergestellt werden.

Ausgehend von (*S*)-Valinol konnten die entsprechenden Iridiumkomplexe über drei Synthesestufen erhalten werden (Schema 5.5).

Die neuen SimplePHOX-Iridiumkomplexe wurden anschließend in der enantioselektiven Hydrierung der Modellalkene eingesetzt.^[117]

Hierbei zeigte sich, dass die neuen SimplePHOX-Komplexe der Isopropanol-Serie meist eine geringere Stereodifferenzierung erreichten als die der *tert*-Leucinol-Serie. So konnten für das *trans*- α -Methylstilben (**15**), das cyclische Substrat **20** und den α,β -ungesättigten Ester **25** nur deutlich geringere ee-Werte erhalten werden (Tabelle 5.9 und Tabelle 5.10).



Scheme 5.5. Synthese der SimplePHOX-Iridiumkomplexe ausgehend von (*S*)-Valinol.

Im Gegensatz hierzu wurde für (*E*)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten (**17**) mit 91% ee ein identischer Wert erzielt. Für das isomere Substrat **19** mit einer (*Z*)-konfigurierten Doppelbindung wurde mit den neuen Iridiumkomplexen der Enantiomerenüberschuss des Hydrierproduktes sogar von 78% ee auf 89% ee verbessert (Tabelle 5.9).

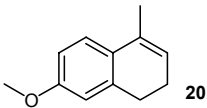
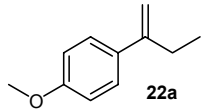
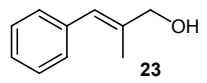
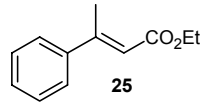
Substrat	Komplex	R	R'	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}	Konfig. Produkt
 15	SimP1	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	85	(<i>R</i>)
	SimP2	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -Tol	>99	90	(<i>R</i>)
	SimP4^{c)}	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	98	(<i>R</i>)
 17	SimP1	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	88	(<i>R</i>)
	SimP2	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -Tol	>99	91	(<i>R</i>)
	SimP4^{c)}	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	91	(<i>R</i>)
 19	SimP1	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	89	(<i>S</i>)
	SimP2	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -Tol	>99	85	(<i>R</i>)
	SimP3^{c)}	<i>t</i> -Bu	Ph	>99	78	(<i>R</i>)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% Iridiumkomplex, 2 h, 50 bar H₂, Raumtemperatur, Dichlormethan.

a) Bestimmung durch GC. b) Bestimmung durch chirale HPLC. c) Siehe Referenz.^[114]

Tabelle 5.9. Hydrierung von *trans*- α -Methylstilben (**15**) und den 2-Butenisomeren **17** und **19** mit den Iridiumkomplexen SimP1 und SimP2. Zum Vergleich sind die bisherigen Bestwerte für SimplePHOX Iridiumkomplexe aufgeführt.

Für den allylischen Alkohol **23** wurden mit den vom Valinol abgeleiteten SimplePHOX-Liganden sehr gute ee-Werte erreicht, die nur geringfügig unter den zuvor erhaltenen Ergebnissen liegen (**SimP1**, **SimP2**: 95% ee, **SimP4**: 97% ee).

Substrat	Komplex	R	R'	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}	Konfig. Produkt
	SimP1	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	82	(<i>S</i>)
	SimP2	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -Tol	>99	82	(<i>S</i>)
	SimP4 ^{c)}	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	95	(<i>S</i>)
	SimP1	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	49	(<i>S</i>)
	SimP1	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	54 ^{c)}	(<i>S</i>)
	SimP2	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -Tol	>99	44	(<i>S</i>)
	SimP2	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -Tol	>99	59 ^{c)}	(<i>S</i>)
	SimP1	<i>i</i> -Pr	Ph	60	95	(-)
	SimP2	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -Tol	70	95	(-)
	SimP4 ^{c)}	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	97	(-)
	SimP1	<i>i</i> -Pr	Ph	78	56	(<i>R</i>)
	SimP2	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -Tol	79	61	(<i>R</i>)
	SimP4 ^{c)}	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	94	(<i>R</i>)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% Iridiumkomplex, 2 h, 50 bar H₂, Raumtemperatur, Dichlormethan.

a) Bestimmung durch GC. b) Bestimmung durch chirale HPLC. c) 1 bar H₂, 30 min. d) Siehe Referenz.^[114]

Tabelle 5.10. Hydrierung der Alkene **20**, **22a**, **23** und **25** mit Iridiumkomplexen **SimP1** und **SimP2**. Zum Vergleich sind die bisherigen Bestwerte für SimplePHOX-Systeme aufgeführt.

Ein Vergleich der jeweiligen Bestwerte für die Iridium-katalysierte Hydrierung von Alkenen mit Phosphinit-Imidazolin-Liganden und SimplePHOX-Liganden ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

Trotz der höheren Modularität der Imidazolin-Liganden konnten oftmals die Enantio-selektivitäten der Oxazolinsysteme nicht erreicht werden. Für einige Substrate war der Unterschied deutlich erkennbar (**15**: 90% ee zu 98% ee, **20**: 88% ee zu 95% ee, **22a**: 46% ee zu 78% ee), bei den funktionalisierten Alkenen **23** und **25** fiel die Differenz geringer aus (**23**: 96% ee zu 97% ee, **25**: 91% ee zu 94% ee).

Die (*E*)-(*Z*)-Isomeren des 2-Butens (**17** und **19**) konnten hingegen mit identischer (**17**: 91% ee) oder sogar höherer Stereoselektivität (**19**: 94% ee zu 89% ee) hydriert werden. Die neuen Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplexe sollten daher für die enantioselektive Hydrierung weiterer Dialkyl-aryl-alkene besser geeignet sein als vergleichbare Oxazolin-Systeme.

Bei der Hydrierung von isoprenoiden Polyene konnten durch Verwendung von Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplexen signifikant höhere Stereoselektivitäten erzielt werden als mit vergleichbaren P,N-Iridium-Katalysatoren mit einem Oxazolinrückgrat.^[118, 119]

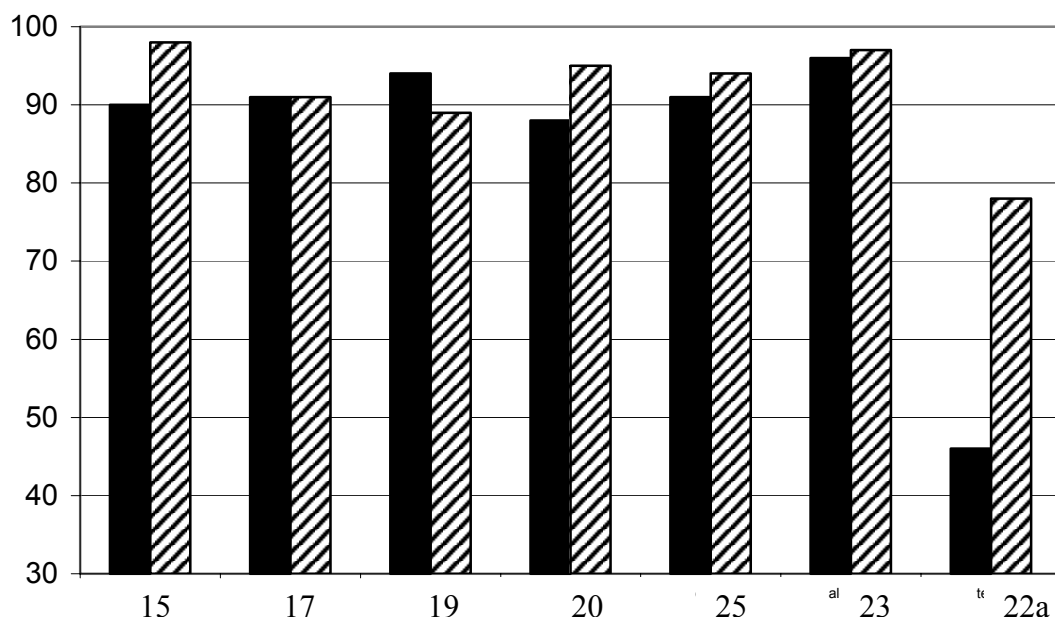
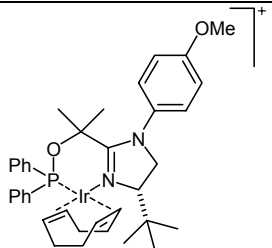
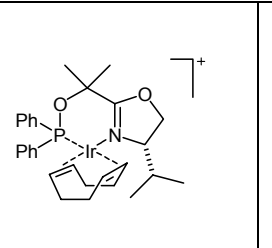
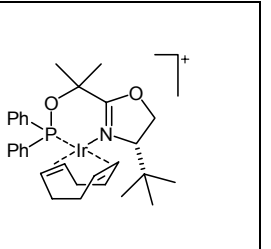


Abbildung 5.1. Vergleich der mit Phosphinit-Imidazolin-Komplexen (schwarz) und Phosphinit-Oxazolin-Komplexen (schraffiert) erzielten Enantioselektivitäten.

Röntgenstrukturanalyse

Sowohl vom Phosphinit-Imidazolin-Komplex (**BP10-PF₆**) als auch von einem Komplex der SimplePHOX-Isopropylreihe (**SimP1**) konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Ausgewählte Strukturmerkmale sind in Tabelle 5.11 zusammengefasst. Zum Vergleich sind die Daten der von S. P. SMIDT erhaltenen SimplePHOX-Struktur mit aufgeführt. Zusätzlich zu den üblicherweise diskutierten Werten ist die Distanz d [vgl. Skizze zu Fußnote b)] angegeben.

Verbindung			
Anion	PF ₆ ⁻	BAr _F ⁻	BAr _F ⁻
Bezeichnung	BP10-PF₆	SimP1	SimP3 ^[114]
R / R _w	3.85 / 3.86	3.12 / 3.55	4.3 / 4.8
Ir-N [Å]	2.088(5)	2.080(3) / 2.093(3)	2.090(4) / 2.086(4)
Ir-P [Å]	2.2348(15)	2.2355(11) / 2.242(1)	2.2637(11) / 2.2336(11)
N-Ir-P [°]	85.19(14)	85.7(1) / 84.4 (1)	84.9(1) / 86.3 (1)
N=C [Å]	1.312(7)	1.278(6) / 1.273(6)	1.289(6) / 1.285(6)
κ [°] ^{a)}	129.6	134.9 / 130.8	130.1 / 130.8
Ir- (trans zu N) [Å]	2.02	2.01 / 2.02	2.01 / 2.01
Ir- (trans zu P) [Å]	2.13	2.12 / 2.10	2.12 / 2.12
d [Å] ^{b)}	4.52	4.36 / 4.18	4.39 / 4.46

a) κ stellt den Winkel zwischen der P-Ir-N-Ebene und der P-C-N-Ebene dar (vgl. Skizze).

b) d : Distanz zwischen $\underline{C}_{\text{phenyl-P}}$ und $\underline{CH}(i\text{-Pr})$ resp. $\underline{C}(t\text{-Bu})$.

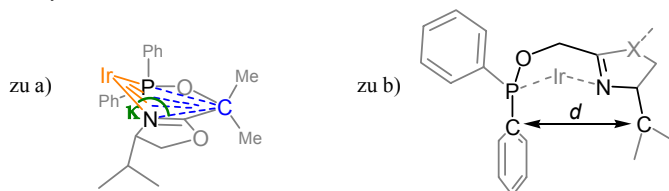


Tabelle 5.11. Vergleich der Kristallstrukturdaten von Phosphinit-Imidazolin- und SimplePHOX-Komplexen.

Die Kristallstruktur des Iridiumkomplexes **BP10** mit PF₆⁻ als Anion zeigt eine einfach besetzte Elementarzelle. Der das Metallatom einschließende sechsgliedrige Heterocyclus befindet sich in einer „Boot-artigen“ Konformation (Abbildung 5.2).

Die Abstände zwischen Iridium und seinen Liganden liegen im für solche Komplexe typischen Bereich [Ir-N: 2.088(5) Å; Ir-P: 2.2348(15) Å]. Der aromatische Substituent des Imidazolinstickstoffes steht fast senkrecht zur Ebene des Fünfring-Heterocyclus, eine Konjugation mit den π -Orbitalen der C-N-Doppelbindung findet somit nicht statt. Die Frontalansicht zeigt die starke Abschirmung der unteren Hemisphäre durch den P,N-Liganden. Die Distanz zwischen dem quartären Kohlenstoffatom der *tert*-Butylgruppe und des Phenyl-Substituenten am Phosphor beträgt 4.52 Å.

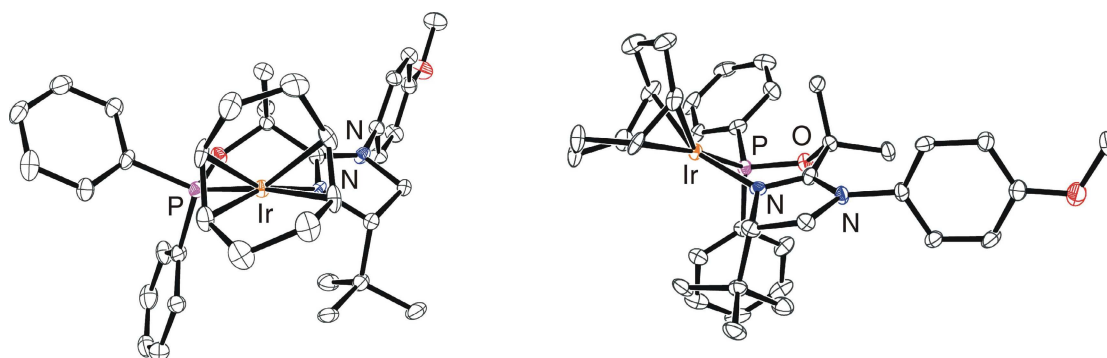


Abbildung 5.2. Kristallstruktur von **BP10-PF₆** als ORTEP-Darstellung^[80]. Anion (PF₆⁻) und Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Für einen der beiden vom Valinol abgeleiteten SimplePHOX-Iridiumkomplexe (**SimP1**) konnte ebenfalls ein geeigneter Einkristall erhalten werden (Abbildung 5.3). Dieser Komplex zeichnete sich generell durch gute Kristallisationseigenschaften aus. So wurde bei einem weiteren Kristallisationsversuch von **SimP1** ein Kristall erhalten, der in seiner längsten Dimension fast 9 mm maß.

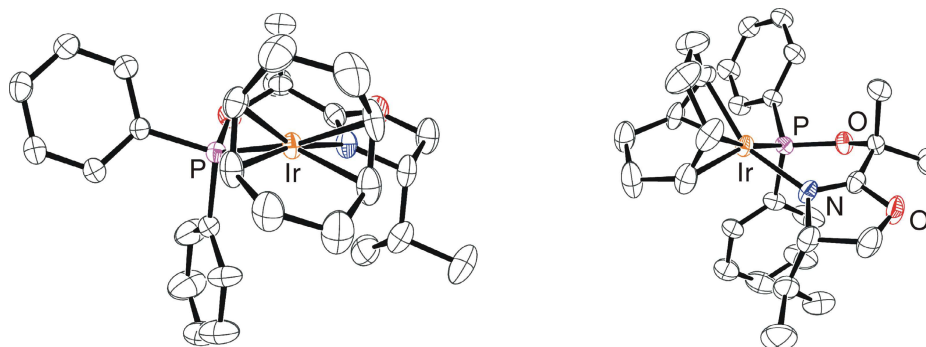


Abbildung 5.3. Struktur eines der beiden Kationen von **SimP1** im Festkörper (ORTEP-Darstellung)^[80]. Anion (BARF⁻) und Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Die Elementarzelle der Struktur von **SimP1** im Festkörper ist mit zwei nicht symmetrie-äquivalenten Formeleinheiten besetzt. Die jeweiligen Geometrien der Kationen unterscheiden sich nur geringfügig. Neben minimalen Abweichungen bei den Iridium-Phosphor- und Iridium-Stickstoff-Distanzen sowie beim Winkel zwischen Iridium und den Heteroatomen differieren die Werte der Winkel κ zwischen der Ligandenebene (P--C--N) und der Koordinationsebene (P-Ir-N) um 4° (134.9° und 130.8°). Der Abstand d variiert für die zwei verschiedenen Kationen um einen Betrag von 0.18 Å und beträgt durchschnittlich 4.27 Å.

Vergleichende Betrachtung der Kristallstrukturen

Vergleicht man die für den Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplex erhaltene Struktur mit der des analogen Oxazolinkomplexes, so kann eine große geometrische Übereinstimmung festgestellt werden (Abbildung 5.4). Die Anordnung des Fünfring-Heterocyclus relativ zum restlichen Ligandensystem ist trotz des zusätzlichen Substituenten am Imidazolin nahezu identisch. Lediglich die Position der Phenylringe am Phosphorzentrum scheint um wenige Grad verdreht zu sein. Der Abstand des quartären Kohlenstoffatoms der *tert*-Butylgruppe zum annähernd parallelen Phenylrest am Phosphor ist mit 4.52 Å leicht vergrößert (Durchschnittswerte für *d*: **SimP1** 4.43 Å, **SimP3** 4.27 Å).

Die unterschiedliche Elektronendichte am koordinierenden Stickstoffatom spiegelt sich nicht in unterschiedlichen Längen der Bindung vom Metallatom zur Doppelbindung des Cyclooctadiens in *trans*-Stellung zum Stickstoffatom wider. Die C-N-Doppelbindung in **BP10-PF6** ist jedoch mit 1.312(7) Å minimal länger als in den vergleichbaren Oxazolinverbindungen (**SimP1**: 1.276 Å, **SimP3**: 1.287 Å, jeweils Durchschnittswerte).

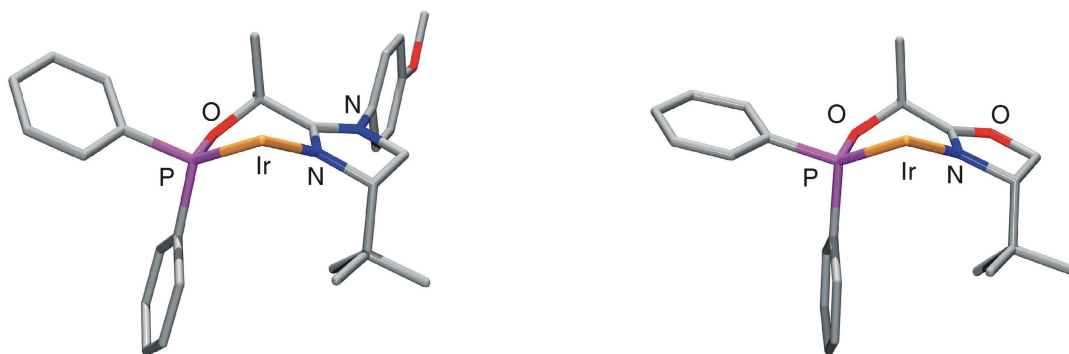


Abbildung 5.4. Vergleich der Struktur des Phosphinit-Imidazolins **BP10** mit der des entsprechenden Phosphinit-Oxazolins **SimP3**. Anion und Cyclooctadien sind jeweils nicht abgebildet.

Die für **SimP1** erhaltene Struktur stimmt in allen charakteristischen Merkmalen mit der für den analogen 4-*tert*-Butyloxazolinkomplex überein (Abbildung 5.5). Aufgrund des geringeren sterischen Anspruches am Oxazolin verringert sich die Distanz *d* zwischen der axialen Phenylgruppe am Phosphor und dem Substituenten am Stereozentrum von 4.43 Å (**SimP3**) auf 4.27 Å (**SimP1**).

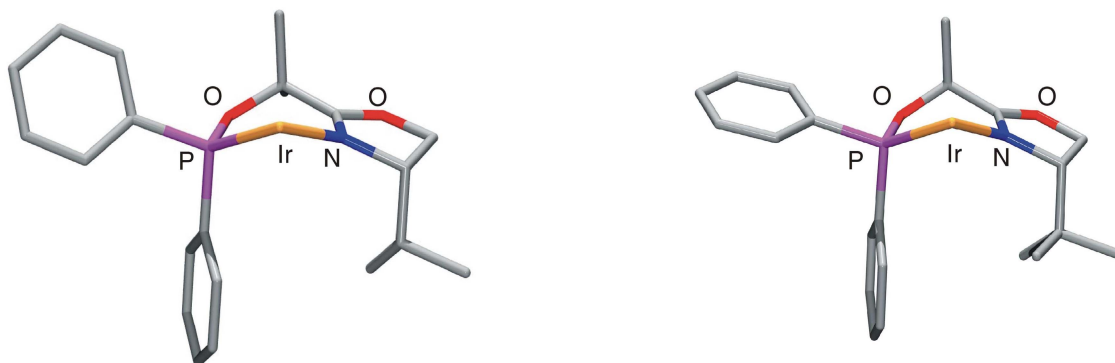


Abbildung 5.5. Vergleich der Kristallstrukturen der SimplePHOX-Komplexe **SimP1** und **SimP3**. Anion und Cyclooctadien sind jeweils nicht abgebildet.

Zusammenfassung und Ausblick

Das für Phosphin-Oxazolin-Liganden entwickelte Konzept des Oxazolin-Imidazolin-Austausches konnte erfolgreich auf Phosphinit-Oxazoline übertragen werden.

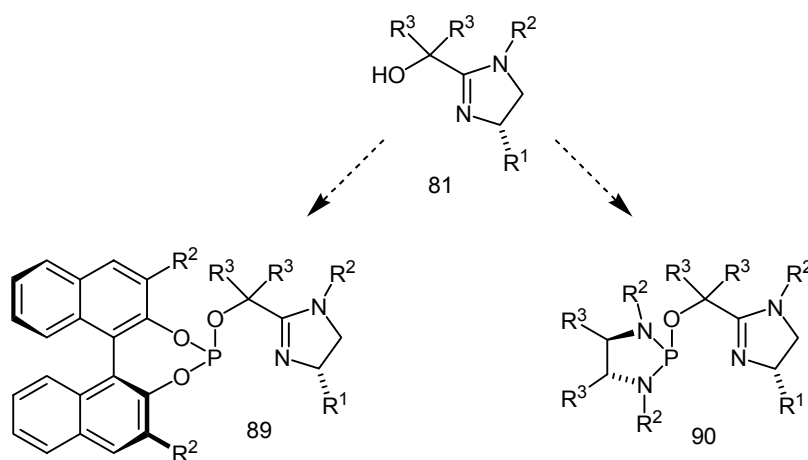
Ausgehend von gut zugänglichen chiralen Aminoalkoholen wurden neuartige Phosphinit-Imidazolin-Liganden in einer Synthese mit vier bis fünf synthetischen Schritten hergestellt. Im Vergleich zu den ursprünglichen Oxazolin-Liganden besitzen die neuen Liganden neben dem Substituenten am Stickstoff eine weitere Variationsmöglichkeit am Chelatring.

Zunächst wurden die Phosphinit-Imidazoline in der Iridium-katalysierten enantioselektiven Hydrierung von unfunktionalisierten C-C-Doppelbindungen eingesetzt. Bis auf zwei Ausnahmen lagen die erzielten Enantiomerenüberschüsse unter denen der analogen Oxazolin-Systeme. Bei der Hydrierung der (*E*)-konfigurierten Doppelbindung eines 2-Butens wurden vergleichbare, für ein entsprechendes (*Z*)-Substrat sogar höhere Stereoselektivitäten erzielt.

Da bei den Imidazolin-Liganden eine Isopropylgruppe am Heterocyclus stets bevorzugt war, wurden zum Vergleich die analogen Phosphinit-Oxazoline hergestellt. Diese erwiesen sich nur in der Hydrierung von (*Z*)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten gegenüber Liganden mit einer *tert*-Butylgruppe am Oxazolin als überlegen.

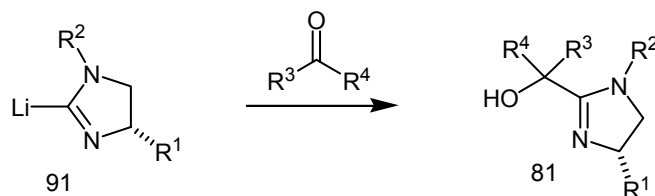
Die neuen Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplexe konnten in der Arbeit von B. WÜSTENBERG mit großem Erfolg für die stereoselektive Hydrierung eines isoprenoiden Polyens eingesetzt werden. Bei dieser Reaktion wurden die prochiralen C-C-Doppelbindungen nahezu unabhängig von dem bereits vorhandenen Stereozentrum des Substrats mit hohen Diastereoselektivitäten reduziert.

Bei der Synthese der Phosphinit-Imidazoline **80** traten die chiralen tertiären Imidazolin-Alkohole **81** als Schlüsselintermediate auf. Anstelle sie zu den Phosphiniten umzusetzen, sollte es problemlos möglich sein, aus ihnen die jeweiligen Phosphit- oder Phosphoramidit-Verbindungen herzustellen (Schema 5.6). Hierdurch könnten bestehende Oxazolin-Systeme für den Einsatz in der asymmetrischen Katalyse weiter optimiert werden.



Schema 5.6. Chiraler Imidazolin-Alkohol **81** als Ausgangsmaterial für Phosphit-Imidazoline **89** und Phosphoramidit-Imidazoline **90**.

Eine alternative Synthese dieser Alkohole wurde bereits in der Literatur beschrieben (Schema 5.7).^[100i, 120] Über diese Route sollten sich sowohl die beschriebenen sekundären als auch tertiäre Alkohole darstellen lassen. Für das zusätzliche Stereozentrum ist ein großer Einfluß auf die Selektivität der Liganden zu erwarten.



Schema 5.7. 2-Lithioimidazoline zur Synthese von sekundären und tertiären Imidazolin-Alkoholen.

Durch die überraschend guten Ergebnisse mit Valinol anstelle von *tert*-Leucinol wäre es sinnvoll zu überprüfen, ob dieser Effekt auch bei anderen sterisch überladenen Oxazolinen des *tert*-Leucinols auftritt. Neben einer Selektivitätssteigerung würde zugleich auch die Attraktivität dieser Liganden erhöht, da Valinol sowohl preiswerter als auch in beiden enantiomeren Formen erhältlich ist.

Kapitel 6

HetPHOX-Iridiumkomplexe

PHOX-Analoga mit heteroaromatischem Rückgrat

In Zusammenarbeit mit P. G. COZZI von der Universität Bologna wurde die Anwendbarkeit von HetPHOX-Iridiumkomplexen für die asymmetrische Hydrierung von prochiralen C-C- und C-N-Doppelbindungen untersucht.

HetPHOX-Liganden sind dadurch charakterisiert, dass bei ihnen der zentrale Phenylring des Phosphin-Oxazolins durch einen 5-Ring-Heteroaromaten ersetzt ist. Durch die so modifizierte geometrische und elektronische Situation sind veränderte Eigenschaften der zugehörigen Übergangsmetallkomplexe zu erwarten. Ein ähnliches Prinzip liegt den ebenfalls von COZZI *et al.* entwickelten PyrPHOX-Liganden^[36] und den von verschiedenen Arbeitsgruppen nahezu zeitgleich publizierten Oxazolinylderrocenylphosphinen (FOXAP)^[121] zugrunde (Abbildung 6.1). Auch bei BINAP Liganden^[25a] führte der Austausch des 1,1'-Binaphthyls gegen ein 3,3'-Dibenzo[b]thiophen zum Teil zu verbesserten Reaktivitäten und Selektivitäten in Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen.^[122]

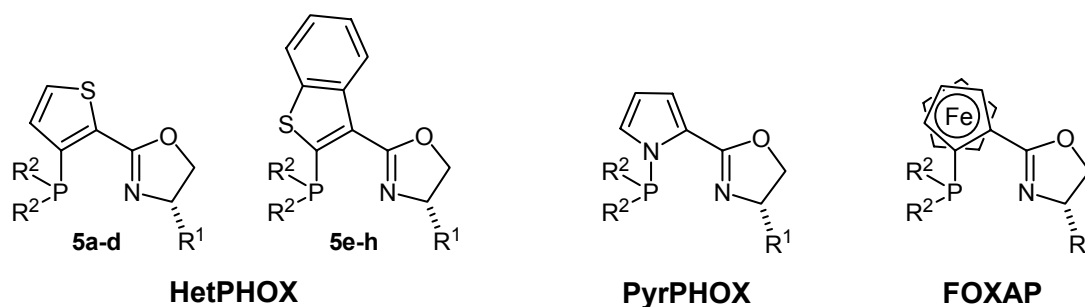


Abbildung 6.1. PHOX-Analoga mit einem zentralen 5-Ring-Heteroaromaten.

Bei der Anwendung von PyrPHOX-Iridiumkomplexen für die enantioselective Hydrierung von Alkenen konnte in einigen Fällen die Selektivität im Vergleich zu den bestehenden PHOX-Systemen verbessert werden. So wurde beispielsweise für 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin anstelle von 61% ee ein Enantiomerenüberschuss von 92% ee sowie für *E*-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten eine Steigerung von 42% ee auf 70% ee (jeweils PHOX/ PyrPHOX) beobachtet.

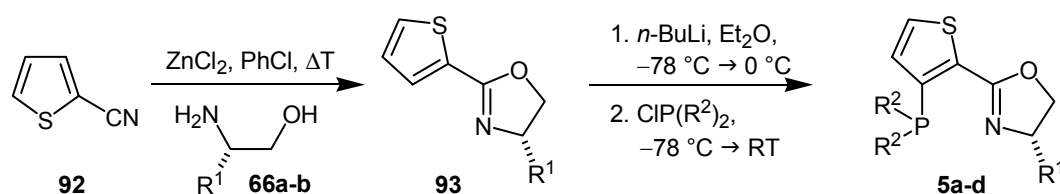
Ein Nachteil dieser vom Pyrrol abgeleiteten Phosphin-Oxazoline besteht aber in ihrer, im Vergleich zu den herkömmlichen PHOX-Liganden höheren Hydrolyseempfindlichkeit, die durch die relativ labile P-N-Bindung hervorgerufen wird. Im Gegensatz hierzu sind die HetPHOX-Liganden ähnlich stabil wie Phosphin-Oxazoline, sollten aber strukturelle Eigenschaften aufweisen, die eher den Liganden mit einem Pyrrol-Rückgrat ähneln. HetPHOX-Liganden wurden bereits von P. G. COZZI und N. END erfolgreich in der asymmetrischen Transferhydrierung und allylischen Substitution eingesetzt.^[50] TIETZE *et al.*

berichtet über die Anwendung nahezu identischer Liganden ebenfalls in der Palladium-katalysierten Allylierung.^[51]

Synthese der HetPHOX-Iridiumkomplexe

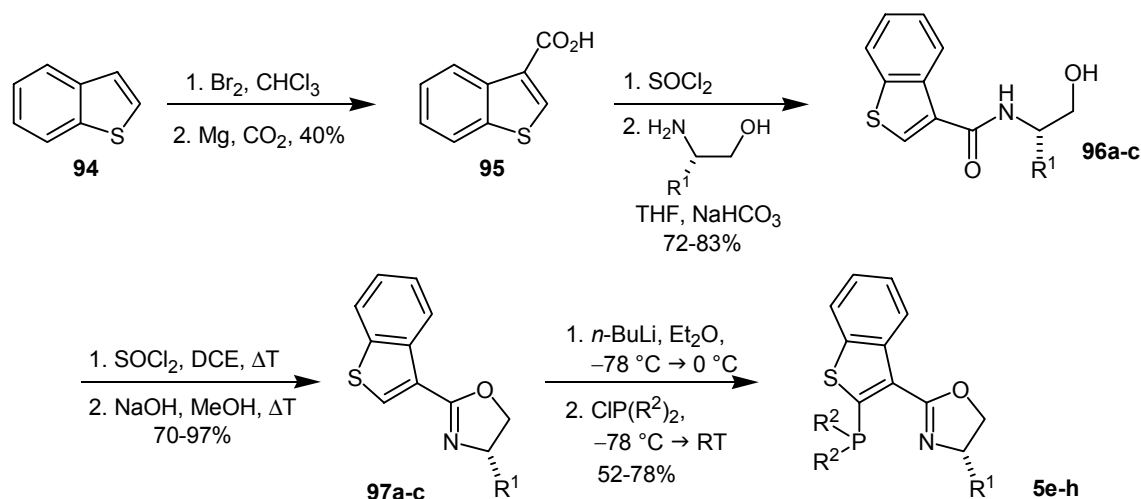
Die Darstellung der HetPHOX-Liganden wurde von P. G. COZZI durchgeführt und wird deshalb im Folgenden nur kurz beschrieben.^[50]

Als Ausgangsmaterial der Liganden mit einem Thiophenrückgrat wurde 2-Cyanothiophen verwendet. Nach Kondensation mit einem chiralen Aminoalkohol [(*S*)-Valinol oder (*S*)-*tert*-Leucinol] erhielt man die 2-Thiophen-Oxazoline, welche nach *ortho*-Lithierung mit einem Diaryl- oder Dialkyl-Chlorphosphin umgesetzt wurden (Schema 6.1).



Schema 6.1. Synthese von Phosphin-Oxazolinen mit einem Thiophenrückgrat.

Für die Synthese der HetPHOX-Liganden mit einem Benzo[*b*]thiophengerüst wurde nicht auf das korrespondierende 3-Cyanobenzo[*b*]thiophen zurückgegriffen, da dieses zunächst aus dem teuren 3-Carboxaldehyd hätte hergestellt werden müssen. Als Alternative wurde deshalb eine Route ausgehend von Benzo[*b*]thiophen-3-carbonsäure (94) gewählt (Schema 6.2).



Schema 6.2. Synthese der Benzo[*b*]thiophen-Phosphin-Oxazoline **5e-h**.

Die Carbonsäure wurde mit einem chiralen Aminoalkohol zu dem jeweiligen Amid **96a-c** kondensiert und im Anschluss in das entsprechende Oxazolin **97a-c** überführt. Durch *ortho*-Lithierung und Umsetzung mit disubstituierten Chlorphosphinen waren die gewünschten Liganden **5e-h** in akzeptablen bis guten Ausbeuten (52 - 78%) zugänglich.

Sowohl aus den Thiophen- als auch aus den Benzo[b]thiophen-abgeleiteten Liganden wurden die korrespondierenden Iridium-BAr_F⁻-Komplexe nach der Standardmethode hergestellt^[33] und in Aubeuten von 61 - 85% erhalten (Abbildung 6.2). Lediglich der HetPHOX-Ligand **5d** mit einer Dicyclohexyleinheit am Phosphor ergab eine wesentlich schlechtere Ausbeute (34%).

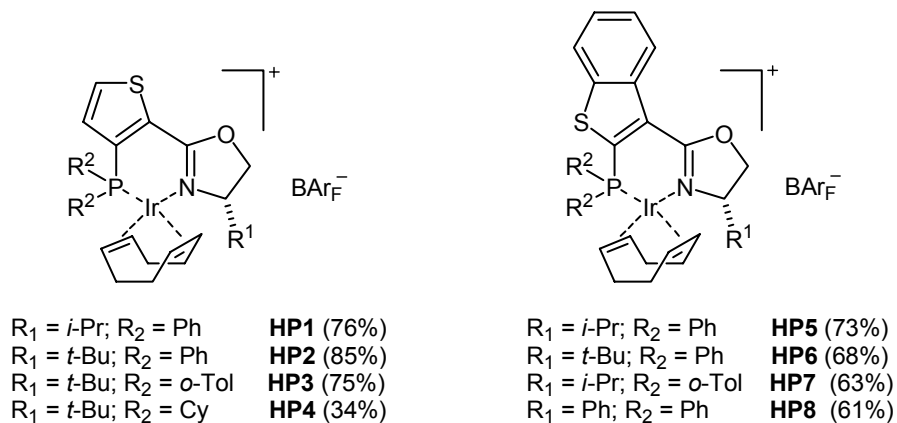


Abbildung 6.2. HetPHOX-Iridiumkomplexe für die enantioselektive Hydrierung.

Wie die vergleichbaren PHOX-Iridiumkomplexe zeigten die HetPHOX-Komplexe auch nach längerem Aufbewahren unter Schutzgas bei Raumtemperatur keine Anzeichen von Zersetzung.

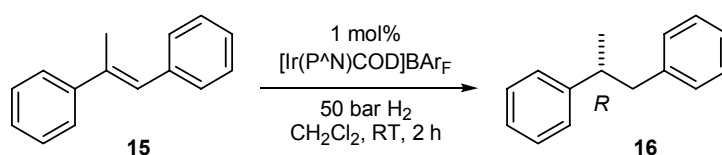
HetPHOX-Iridiumkomplexe in der enantioselektiven Hydrierung

Die neuen HetPHOX-Iridiumkomplexe wurden in der asymmetrischen Hydrierung der Standardsubstrate (Olefine und Imine) eingesetzt.

Zur Einordnung der erzielten Selektivitäten wurden die erhaltenen Werte mit den jeweils besten Resultaten der PHOX- und PyrPHOX-Komplexe verglichen.

(*E*)-1,2-Diphenyl-1-propen

Bei der Hydrierung des Stilbenderivates **15** zeigte sich, dass die exzellenten Enantiomerenüberschüsse, die mit PHOX- und PyrPHOX-Komplexen für dieses Substrat beobachtet wurden, ebenfalls erreicht werden konnten (**HP4**: 99% ee, Tabelle 6.1). Liganden mit einem Thiophen als Rückgrat waren stets selektiver als solche mit einem Benzo[*b*]thiophen Gerüst. Wie auch bei den PHOX- und PyrPHOX-Systemen war der sterisch anspruchsvollere *tert*-Butyl-Substituent am Oxazolin überlegen. Ein Phenylring in dieser Position wirkte sich hingegen nachteilig auf die Selektivität aus (**HP8**: 60% ee).



Komplex	R^1	R^2	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
HP1	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	77
HP2	<i>t</i> -Bu	Ph	>99	95
HP3	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	97
HP4	<i>t</i> -Bu	Cy	>99	99
HP5	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	70
HP6	<i>t</i> -Bu	Ph	>99	91
HP7	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -Tol	>99	94
HP8	Ph	Ph	>99	60
Ir-PHOX^{c)}	<i>t</i> -Bu	Cy	>99	99
Ir-PyrPHOX^{d)}	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	99

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OJ, Heptan/Isopropanol 99:1).

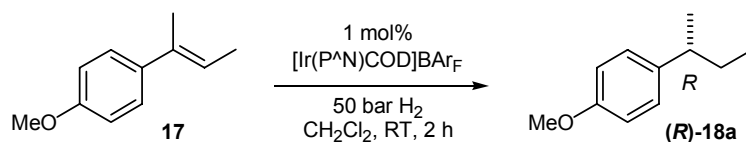
c) Siehe Referenz.^[34]

d) Siehe Referenz.^[36]

Tabelle 6.1. Hydrierung von (*E*)-1,2-Diphenyl-1-propen mit HetPHOX-Iridiumkomplexen.

(E)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten

Das *E*-Isomer (**17**) des 2-Butenderivates konnte mit maximal 81% ee hydriert werden (**HP2**, Tabelle 6.2), wiederum war das Thiophengerüst überlegen. Wie für **17** schon bei den Katalysen mit den PyrPHOX-Liganden zu erkennen war, wirkte sich eine Substitution des Phosphors mit *ortho*-Tolylresten nachteilig aus. Die Selektivität sank hierdurch von 81% ee auf 39% ee (Thiophen), resp. von 51% ee auf 43% ee (Benzo[b]thiophen). Ein elektronenreicherer Phosphordonor (**HP4**) konnte die Enantioselektivität nicht erhöhen.



Komplex	R^1	R^2	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
HP1	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	44
HP2	<i>t</i> -Bu	Ph	>99	81
HP3	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	38
HP4	<i>t</i> -Bu	Cy	97	75
HP5	<i>i</i> -Pr	Ph	97	51
HP6	<i>t</i> -Bu	Ph	>99	74
HP7	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -Tol	>99	43
HP8	Ph	Ph	>99	30
Ir-PHOX^{c)}	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	81
Ir-PyrPHOX^{d)}	<i>t</i> -Bu	Cy	>99	75

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OD-H, Heptan).

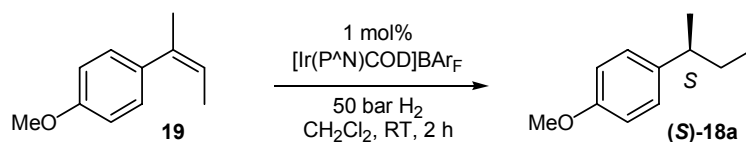
c) Siehe Referenz.^[37]

d) Siehe Referenz.^[36]

Tabelle 6.2. Hydrierung von (*E*)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten mit HetPHOX-Iridiumkomplexen.

(Z)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten

Die Überlegenheit des Thiophenrückgrats im Vergleich zum Benzo[b]thiophen war auch bei der Hydrierung des (Z)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-butens (**19**) deutlich zu erkennen (Tabelle 6.3). Mit Ligand **5d** wurde die Selektivität des PHOX Liganden geringfügig übertroffen (66% ee zu 63% ee), sie blieb jedoch unterhalb der des besten PyrPHOX-Systems (70% ee). Der Iridiumkomplex mit einem Phenyl-Substituenten am Oxazolin (**HP8**) zeigte nur ansatzweise eine Stereodifferenzierung (8% ee).



Komplex	R^1	R^2	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
HP1	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	52
HP2	<i>t</i> -Bu	Ph	>99	41
HP3	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	45
HP4	<i>t</i> -Bu	Cy	97	66
HP5	<i>i</i> -Pr	Ph	97	28
HP6	<i>t</i> -Bu	Ph	>99	46
HP7	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -Tol	>99	19
HP8	Ph	Ph	>99	8
Ir-PHOX^{c)}	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	63
Ir-PyrPHOX^{d)}	<i>t</i> -Bu	Cy	>99	70

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OD-H, Heptan).

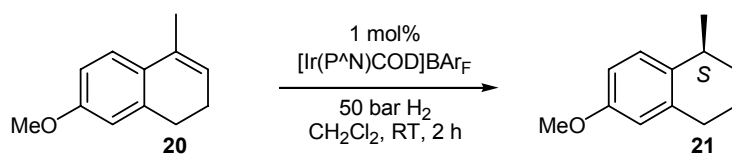
c) Siehe Referenz.^[37]

d) Siehe Referenz.^[36]

Tabelle 6.3. Hydrierung von (Z)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten mit HetPHOX-Iridiumkomplexen.

6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin

Die höchste Enantioselektivität bei der Hydrierung des Dihydronaphthalinderivates **20** wurde mit **HP3** erreicht (84% ee, Tabelle 6.4). Dieser Wert lag unter dem des PyrPHOX-Liganden (90% ee), stellte aber immer noch eine Verbesserung des PHOX-Resultates dar (72% ee). Bei der Thiophenserie war der *ortho*-Tolyl-Substituent am Phosphor eindeutig dem Phenyl- oder Cyclohexylring überlegen (**HP3**: 84% ee, **HP2**: 68% ee und **HP4**: 67% ee). Bei den Benzo[b]thiophenen hingegen erzeugte ein entsprechender Phenylsubstituent die höchste Enantioselektivität. Komplex **HP8** mit einem Phenylsubstituenten in 4-Position des Oxazolins zeigt mit einem Enantiomerenüberschuss von 10% ee die geringste Stereoselektivität.



Komplex	R^1	R^2	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
HP1	<i>i</i> -Pr	Ph	93	51
HP2	<i>t</i> -Bu	Ph	>99	68
HP3	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	84
HP4	<i>t</i> -Bu	Cy	36	67
HP5	<i>i</i> -Pr	Ph	71	33
HP6	<i>t</i> -Bu	Ph	>99	74
HP7	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -Tol	>99	29
HP8	Ph	Ph	>99	10
Ir-PHOX^{c)}	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	72
Ir-PyrPHOX^{d)}	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	92

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OD-H, Heptan).

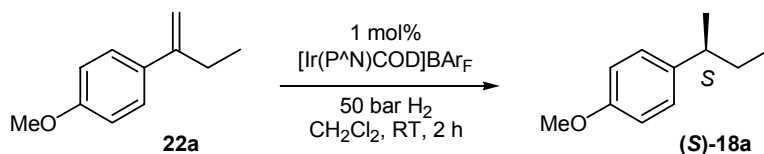
c) Siehe Referenz.^[37]

d) Siehe Referenz.^[36]

Tabelle 6.4. Hydrierung von 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin mit HetPHOX-Iridiumkomplexen.

2-(4-Methoxyphenyl)-1-buten

Die Hydrierung des terminalen Alkens (**22a**) wurde aufgrund der schlechten Ergebnisse nicht mit allen Komplexen durchgeführt. Bei 50 bar wurde ein maximaler Enantiomerenüberschuss von 16% ee beobachtet (**HP4**, Tabelle 6.5). Daher wurde auf die Untersuchung dieser Reaktion bei Normaldruck verzichtet.



Komplex	R^1	R^2	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
HP2	<i>t</i> -Bu	Ph	>99	14
HP3	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	4
HP4	<i>t</i> -Bu	Cy	>99	16
HP5	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	5
Ir-PHOX^{c)}	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	<i>rac</i>

a) Bestimmung durch GC.

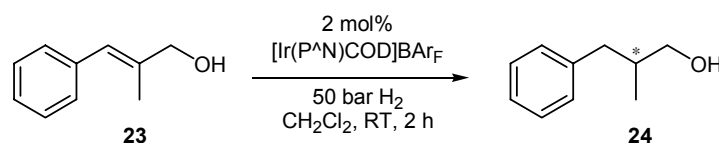
b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OD-H, Heptan).

c) Siehe Referenz.^[79]

Tabelle 6.5. Hydrierung von 2-(4-Methoxyphenyl)-1-buten mit HetPHOX-Iridiumkomplexen.

(Z)-2-Methyl-3-phenyl-prop-2-enol

Bis auf zwei Ausnahmen verlief die enantioselektive Hydrierung des allylischen Alkohols **23** mit sehr guten Selektivitäten (Tabelle 6.6). Sowohl die Thiophenliganden als auch solche mit einem Benzo[b]thiophengerüst erzielten Enantiomerenüberschüsse zwischen 92% ee (**HP2**, **HP3**, **HP7**) und 94% ee (**HP1**, **HP6**). Hinsichtlich der Substituentenkombinationen war kein einheitlicher Trend auszumachen. Wie schon bei den übrigen Substraten zeigte sich hier wieder die ungünstige Auswirkung des Phenylsubstituenten am Oxazolin. Mit Ligand **5d**, der einen alkylsubstituierten Phosphordonor besitzt, entstand ein komplexes Produktgemisch, das nicht weiter analysiert werden konnte. Die mit PHOX- und PyrPHOX-Komplexen erhaltenen sehr guten ee-Werte (96% ee und 95% ee) wurden nur knapp verfehlt.



Komplex	R^1	R^2	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
HP1	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	94 (–)
HP2	<i>t</i> -Bu	Ph	>99	92 (–)
HP3	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	92 (–)
HP4	<i>t</i> -Bu	Cy	Gemisch	n.b.
HP5	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	93 (–)
HP6	<i>t</i> -Bu	Ph	>99	94 (–)
HP7	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -Tol	>99	92 (–)
HP8	Ph	Ph	83	44 (–)
Ir-PHOX ^{c)}	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	95	96 (–)
Ir-PyrPHOX ^{d)}	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	95 (–)

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OD-H, Heptan/Isopropanol 95:5).

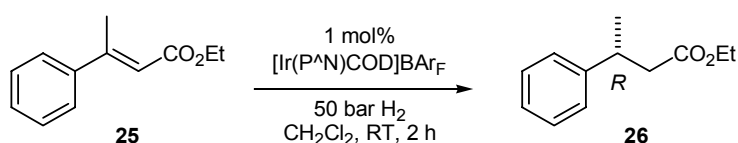
c) Siehe Referenz.^[34]

d) Aus Referenz.^[108]

Tabelle 6.6. Hydrierung von (Z)-2-Methyl-3-phenyl-prop-2-enol mit HetPHOX-Iridiumkomplexen.

(E)-2-Methylzimtsäureethylester

Bei der Hydrierung des Methylzimtsäureesters **25** konnten die mit den PHOX-Liganden erzielten Enantiomerenüberschüsse annähernd erreicht werden (82% ee, **HP3**, Tabelle 6.7). Durch den Einsatz des Benzo[b]thiophenrückgrats konnten für den Fall des *ortho*-Tolyl-substituierten Phosphorzentrums ähnlich hohe Enantioselektivitäten erhalten werden, hierbei war aber eine Isopropylgruppe am Oxazolin einem *tert*-Butyl Substituenten überlegen (81% ee, **HP7**). Der beste Wert für einen PyrPHOX-Komplex lag mit 92% ee deutlich höher. Der Umsatz nach zwei Stunden Reaktionszeit war nicht für alle Katalysatorsysteme vollständig.



Komplex	R^1	R^2	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
HP1	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	62
HP2	<i>t</i> -Bu	Ph	98	73
HP3	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	79	82
HP4	<i>t</i> -Bu	Cy	>99	80
HP5	<i>i</i> -Pr	Ph	99	59
HP6	<i>t</i> -Bu	Ph	67	52
HP7	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -Tol	>99	81
HP8	Ph	Ph	83	52
Ir-PHOX^{c)}	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	96	84
Ir-PyrPHOX^{d)}	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	>99	92

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale GC (Chiraldex G-TA).

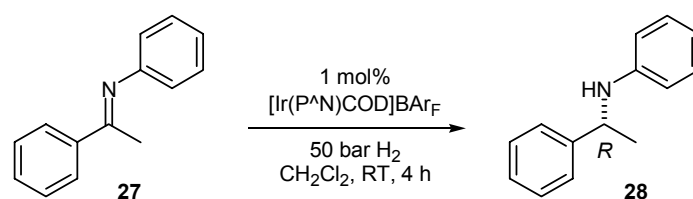
c) 4 mol% Ir-Komplex. Anion: PF₆⁻. Siehe Referenz.^[34]

d) Siehe Referenz.^[36]

Tabelle 6.7. Hydrierung von (*E*)-2-Methylzimtsäureethylester mit HetPHOX-Iridiumkomplexen.

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

Die neuen HetPHOX-Iridiumkomplexe wurden ebenfalls für die Hydrierung des Imins **27** eingesetzt. Hierbei wurden ähnlich gute Werte erzielt wie mit den PHOX-Liganden (Tabelle 6.8). HetPHOX-Liganden mit einem Benzo[*b*]thiophenrückgrat zeigten bei ansonsten identischen Substituenten höhere Enantioselektivitäten. Im Gegensatz zu den PHOX-Komplexen waren bei den Substituenten Isopropyl am Oxazolin und Phenyl am Phosphor bevorzugt. Das Substrat-Katalysator-Verhältnis sowie die Substratkonzentration hatten keinen großen Einfluss auf die Selektivitäten, es wurden nahezu identische Werte im Vergleich zu den Standardbedingungen erhalten (86% ee zu 85% ee).



Komplex	R^1	R^2	Umsatz [%] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
HP1	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	83
HP2	<i>t</i> -Bu	Ph	98	72
HP3	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	79	79
HP4	<i>t</i> -Bu	Cy	>99	68
HP5	<i>i</i> -Pr	Ph	99	85
HP5	<i>i</i> -Pr	Ph	99	86 ^{d)}
HP6	<i>t</i> -Bu	Ph	67	76
HP7	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -Tol	>99	82
HP8	Ph	Ph	83	46
Ir-PHOX^{c)}	<i>i</i> -Pr	Ph	>99	70 ^{e)}
Ir-PHOX^{c)}	<i>i</i> -Pr	Ph	99	89 ^{d)}

a) Bestimmung durch GC.

b) Bestimmung durch chirale HPLC (Chiralcel OD-H, Heptan/Isopropanol 99:1).

c) Rückgrat: 3,5-Me₂C₆H₂. Anion: PF₆⁻. 100 bar H₂. Siehe Referenz.^[31]

d) 0.1 mol% Komplex, 0.03 M.

e) 4 mol% Komplex.

Tabelle 6.8. Hydrierung von *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin mit HetPHOX-Iridiumkomplexen.

Röntgenstrukturanalyse

Durch Überschichten einer gesättigten Lösung des Iridiumkomplexes **HP3** in Dichlormethan mit Pentan wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Die Kristallstruktur zeigt die für Iridium(I)komplexe typische quadratisch-planare Koordination des Zentralatoms zu den zwei Koordinationsstellen des Liganden und denen des 1,5-Cyclooctadiens. Vergleicht man die erhaltene Struktur mit der des entsprechenden PHOX-Komplexes, so fallen keine signifikanten Unterschiede auf. Die Bindungslängen sind nahezu identisch [Ir-N: 2.094(8) Å resp. 2.106(3) Å; Ir-P: 2.2950(14) Å und 2.3009(12) Å jeweils HetPHOX und PHOX, Abbildung 6.3].

Der P-Ir-N-Winkel ist im Thiophenanalogon hingegen leicht aufgeweitet [88.5(2)° (HetPHOX) und 85.6(1)° (PHOX)]. Ebensolches gilt für den Winkel zwischen den Kohlenstoffatomen im Chelatring [128.6(7)° und 123.4(5)°]. Der Winkel zwischen der Ir-P-N-Ebene und der P-N-C-Ebene (vgl. Kapitel 2) beträgt für den HetPHOX-Komplex 38°. Dies ist vergleichbar mit dem entsprechenden Wert für den PHOX-Komplex (42°). Auch die Torsionswinkel zwischen Oxazolin und Thiophen (S-C-C-O), respektive Oxazolin und Phenylring (C-C-C-O) unterscheiden sich nur geringfügig (HetPHOX: -14°; PHOX: -12°).

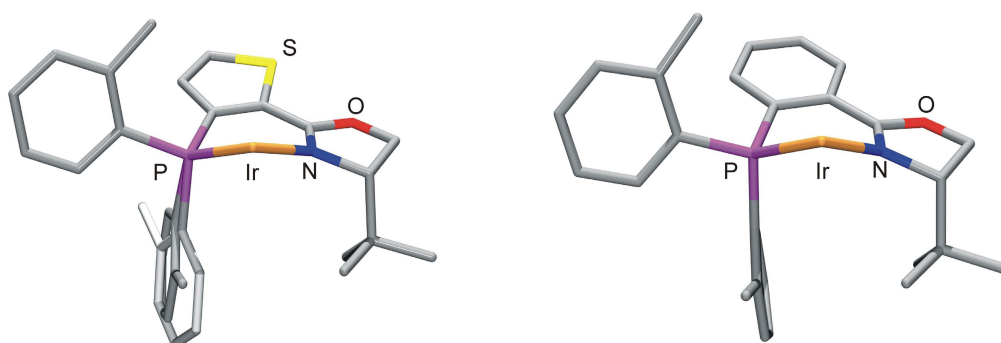


Abbildung 6.3. Struktur von HetPHOX-Iridiumkomplex **HP3** (links, einer der ortho-Tolylsubstituenten ist fehlgeordnet) und einem entsprechenden PHOX-Iridiumkomplex^[111] (rechts) im Kristall. Anionen und Cyclooctadien sind nicht abgebildet.

Vergleicht man die erhaltene Struktur von **HP3** mit der eines PyrPHOX-Komplexes, so beobachtet man größere geometrische Unterschiede. Zwar sind trotz der unterschiedlichen Substituenten am Phosphoratom die Ir-P und Ir-N Bindungslängen fast gleich (Ir-N: 2.109 und Ir-P: 2.298, Abbildung 6.4), der Winkel zwischen dem zentralen Metallatom und den Bindungsstellen des Liganden ist jedoch noch stärker aufgeweitet als im HetPHOX-Komplex [88.5° (HetPHOX) und 91.7° (PyrPHOX)]. Der gegenüberliegende C-C-C-Winkel im PyrPHOX-Komplex ist identisch mit dem entsprechenden im HetPHOX-Komplex [128.6(7)° (HetPHOX) und 128.8° (PyrPHOX)]. Der Winkel zwischen der Metallkoordinationsebene und der Ebene des Ligandengerüsts im PyrPHOX-Iridiumkomplex ist mit 27° bedeutend geringer. Im Vergleich zu den HetPHOX- und PHOX-Systemen ist weiterhin auffallend, dass in dem sehr abgeflachten Ligandengerüst des PyrPHOX-Komplexes der Oxazolinring in die entgegengesetzte Richtung verdreht ist (7° zu -14°, resp. -12°).

Zwar besitzt der HetPHOX-Iridiumkomplex bei Betrachtung der interatomaren Winkel eine große Ähnlichkeit mit dem PyrPHOX-Komplex, die globale Konformation entspricht aber eher der des entsprechenden PHOX-Komplexes.

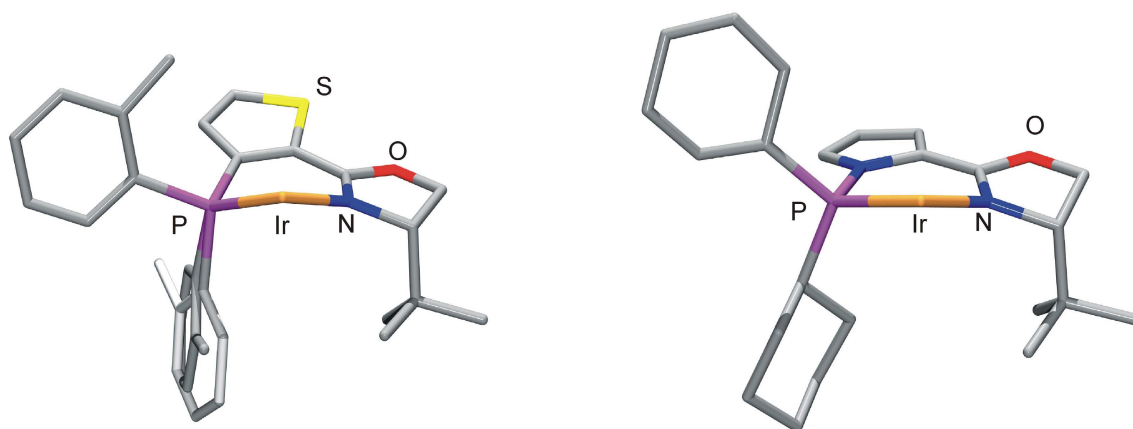


Abbildung 6.4. Struktur von HetPHOX-Iridiumkomplex **HP3** (links) und eines PyrPHOX-Iridiumkomplexes^[36] (rechts) im Kristall. Anionen und Cyclooctadien sind nicht abgebildet.

Zusammenfassung und Ausblick

Die neuen HetPHOX-Iridiumkomplexe wurden erfolgreich in der asymmetrischen Hydrierung von Olefinen und Iminen eingesetzt. Die erreichten Enantioselektivitäten sind vergleichbar mit denen der PHOX-Komplexe. Die sehr guten Stereoselektivitäten der vom Pyrrol abgeleiteten PyrHOX-Iridiumkomplexe wurden hingegen nicht immer erreicht. Die Überlegenheit der Iridiumkomplexe mit einem Benzo[b]thiophenrückgrat ist jeweils abhängig vom Hydriersubstrat. Für die getesteten Modellverbindungen war der Selektivitätsunterschied jedoch in den meisten Fällen eher gering. Generell wurden mit dem Komplex, der einen Phenylsubstituenten in 4-Position des Oxazolins besitzt, die geringsten Enantiomerenüberschüsse beobachtet.

Die Kristallstrukturanalyse des HetPHOX-Komplexes **HP3** zeigte eine große geometrische Ähnlichkeit mit einer entsprechenden PHOX-Struktur. Im Vergleich mit einer PyrPHOX-Festkörperstruktur wurden einige Unterschiede deutlich. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den erzielten Enantioselektivitäten, die sich für die drei Komplexklassen ebenfalls nicht stark unterschieden.

Aufgrund der im Vergleich zum PyrPHOX höheren Ligandenstabilität sollte sich neben den bislang beschriebenen Verwendungen in der Übergangsmetallkatalyse mit Iridium und Palladium eine ähnliche große Anwendungsbreite ergeben wie für PHOX-Liganden. Da die Synthese der HetPHOX-Liganden aber deutlich aufwändiger ist, erscheint deren Einsatz in der Iridium-katalysierten Hydrierung nur für ganz bestimmte Substrate sinnvoll.

Auch eine Übertragung dieses Konzeptes auf die vorher beschriebenen Phosphin-Imidazolin-Systeme könnte zu Liganden mit noch stärker anpassbaren elektronischen und sterischen Eigenschaften führen (Abbildung 6.5).

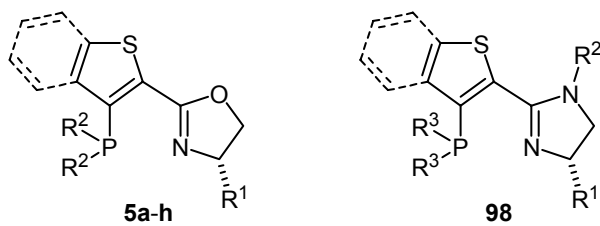


Abbildung 6.5. Übertragung des HetPHOX-Konzeptes auf PHIM-Liganden.

Kapitel 7

Untersuchungen zur Ligandensynthese an der Festphase

Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten P,N-Liganden besitzen einen hohen Grad an Modularität. So sind die Phosphin-Imidazoline in drei, die Phosphinit-Oxazoline und Phosphinit-Imidazoline in jeweils vier Positionen variabel (Abbildung 7.1).

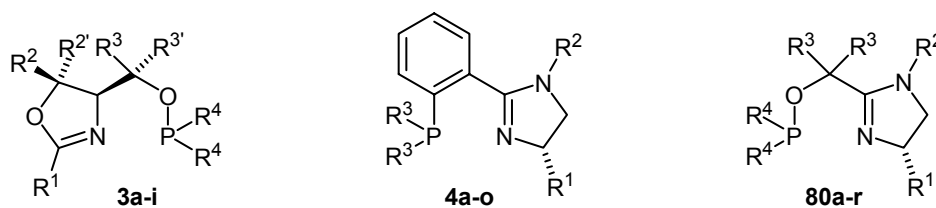


Abbildung 7.1. In dieser Arbeit untersuchte modulare P,N-Liganden.

Auch bei einer nur kleinen Anzahl an verschiedenen Resten ist schnell eine sehr große Zahl an unterschiedlichen Liganden zugänglich. So ergibt sich mit jeweils fünf verschiedenen Substituenten an den Positionen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 eine theoretische Ligandenzahl von 625.

Für ein schnelles Testen der jeweiligen Liganden oder Katalysatoren sind verschiedene Methoden entwickelt worden, die sich auch zur Bestimmung von Enantiomerenüberschüssen eignen.^[123]

Um den synthetischen Aufwand so klein wie möglich zu halten, wäre es wünschenswert, wenn sich die P,N-Liganden auch über eine Festphasensynthese darstellen lassen würden. Die Ligandendiversität könnte so schnell erhöht werden, vielleicht wäre sogar die Anwendung einer modifizierten „split and mix“-Technik^[124] möglich. Ein weiterer Vorteil einer Festphasensynthese läge in der leichteren Abtrennbarkeit der eingesetzten Reagenzien. Vor allem bei der Einführung der Phosphorgruppe könnte durch Verwendung eines großen Überschusses an Reagenz eine vollständige Umsetzung des Alkohols erreicht werden.

Für festphasengebundene Synthesen von Liganden und Katalysatoren gibt es bislang nur wenige Beispiele in der Literatur. ELLMAN berichtete über die Synthese von 2-Pyrrolidinmethanolliganden an der Festphase, nach der Abspaltung vom Harz konnten die Liganden direkt für die asymmetrische Addition von Diethylzink an Aldehyde eingesetzt werden.^[125] Besonders eindrucksvoll war die von JACOBSEN *et al.* beschriebene Synthese einer „Ligandenbibliothek“ von verschiedenen Oligopeptiden.^[126] Hierbei konnte auch eine neue Leitstruktur für die Eisen-katalysierte Epoxidierung von Alkenen gefunden werden.^[126b] Aber nicht nur Ligandensysteme auf Peptidbasis wurden an der Festphase synthetisiert, sondern auch Phosphoramidite^[127] für die Kupfer-katalysierte 1,4-Addition von Zinkorganyleen an Enone und Phosphinite^[128] für Heck-Olefinierungen (Abbildung 7.2).

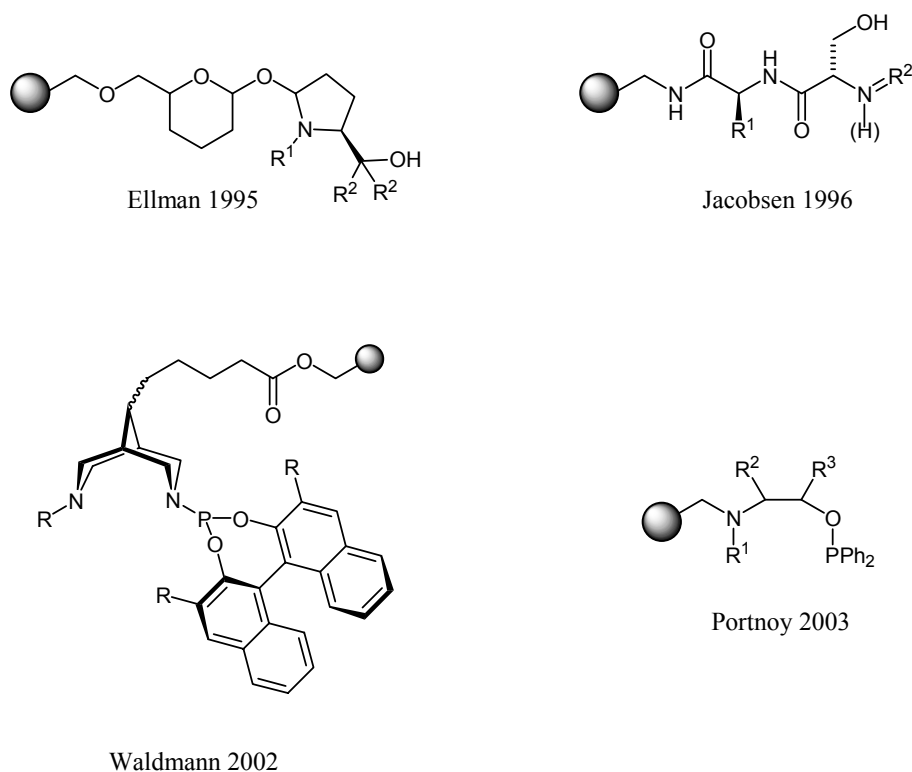
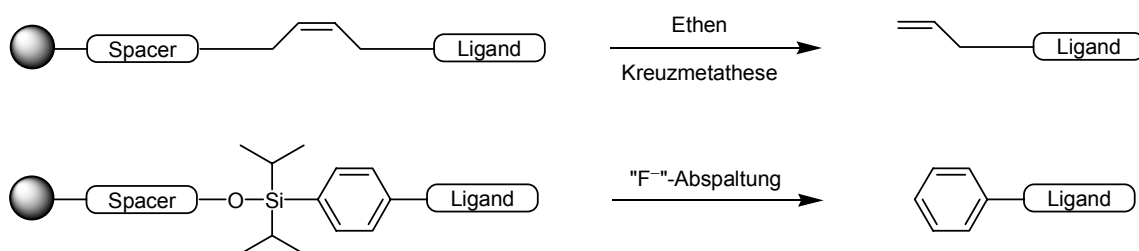


Abbildung 7.2. Verschiedene mittels Festphasensynthese hergestellte Liganden.^[125 - 128]

Bei der geplanten Festphasensynthese von P,N-Liganden sollte es zum Schluss der Reaktionssequenz möglich sein, den fertigen Liganden wieder vom Harz abzuspalten. Da der aus dem Ligand herzustellende Metallkomplex möglichst wenig durch die ehemalige Anbindungsstelle beeinflusst werden soll und die hergestellten Oxazoline bzw. Imidazoline nicht sehr säurestabil sind, scheiden die üblichen Abspaltungsmethoden aus. Lediglich die Anwendung einer Kreuzmetathese mit Ethen^[129, 130] oder die Benutzung der von ELLMAN und VEBER entwickelten „traceless linker“-Strategie auf Siliziumbasis^[131, 132, 133] scheinen mit dem Syntheseproblem kompatibel zu sein (Schema 7.1).

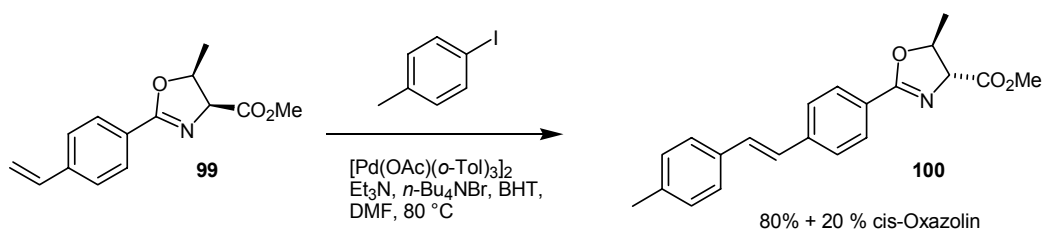


Schema 7.1. Kreuzmetathese und Silicium-Linker als alternative Abspaltungsstrategien.

Phosphinit-Oxazoline

Die Untersuchungen zur Festphasensynthese wurden zunächst bezüglich der Synthese von Phosphinit-Oxazolin-Liganden durchgeführt.

Die geplante Anbindung des ersten Ligandenbausteins an den Polystyrolträger über eine Heck-Reaktion wurde alsbald verworfen, da sich zeigte, dass sich der Oxazolinmethylester **100** nach der Heck-Reaktion zu 80% in der epimeren *trans*-Konfiguration befand (Schema 7.2).



Schema 7.2. Epimerisierung des Oxazolinmethylesters unter Heck-Bedingungen.

Da sich auch die zum aromatischen System konjugierte Doppelbindung sehr unreaktiv bezüglich einer Kreuzmetathese zeigte, wurde die Synthese abgeändert.

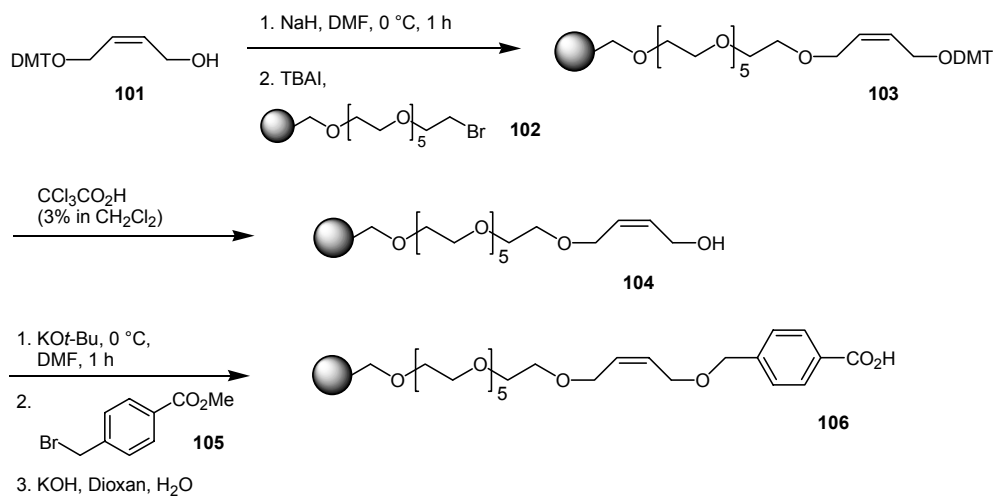
Als mögliche Trägerharze sollten Hypogel oder Tentagel, Polystyrolharze mit aufgepfropften Oligoethylglycoleinheiten ($n = 5$, bzw. 50) zum Einsatz kommen. Durch den „spacer“ kann der Ruthenium-Metathesekatalysator leichter an die zu spaltende Doppelbindung herantreten. Der Vorteil von Hypogel-Harzen gegenüber Tentagelen besteht in ihrer höheren Beladung und etwas verminderten Hygroskopie.

Die zur Abspaltung vorgesehene Doppelbindung wurde zunächst über eine Etherbildung am Harz fixiert. Da die zweite Alkoholfunktion in Allylposition als 4,4'-Dimethoxytrityl-(DMT)-ether geschützt wurde, war es nach der Entschützung mit Trichloressigsäure (3% in Dichlormethan) möglich, die genaue Beladung des Trärgels photometrisch zu bestimmen (Schema 7.3).

Weiterhin gelang es, die von SEEBERGER *et al.* entwickelte Abspaltreaktion^[130] an dem DMT-geschützten Butendiolharz **103** anzuwenden. Das Harz wurde hierzu in Dichlormethan suspendiert und nach Zugabe des Rutheniumkatalysators mit Ethen begast. Hierbei nahm die rotviolette Lösung recht schnell eine braune Färbung an. Nach 48-stündigem Erwärmen konnte das Abspaltungsprodukt im Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

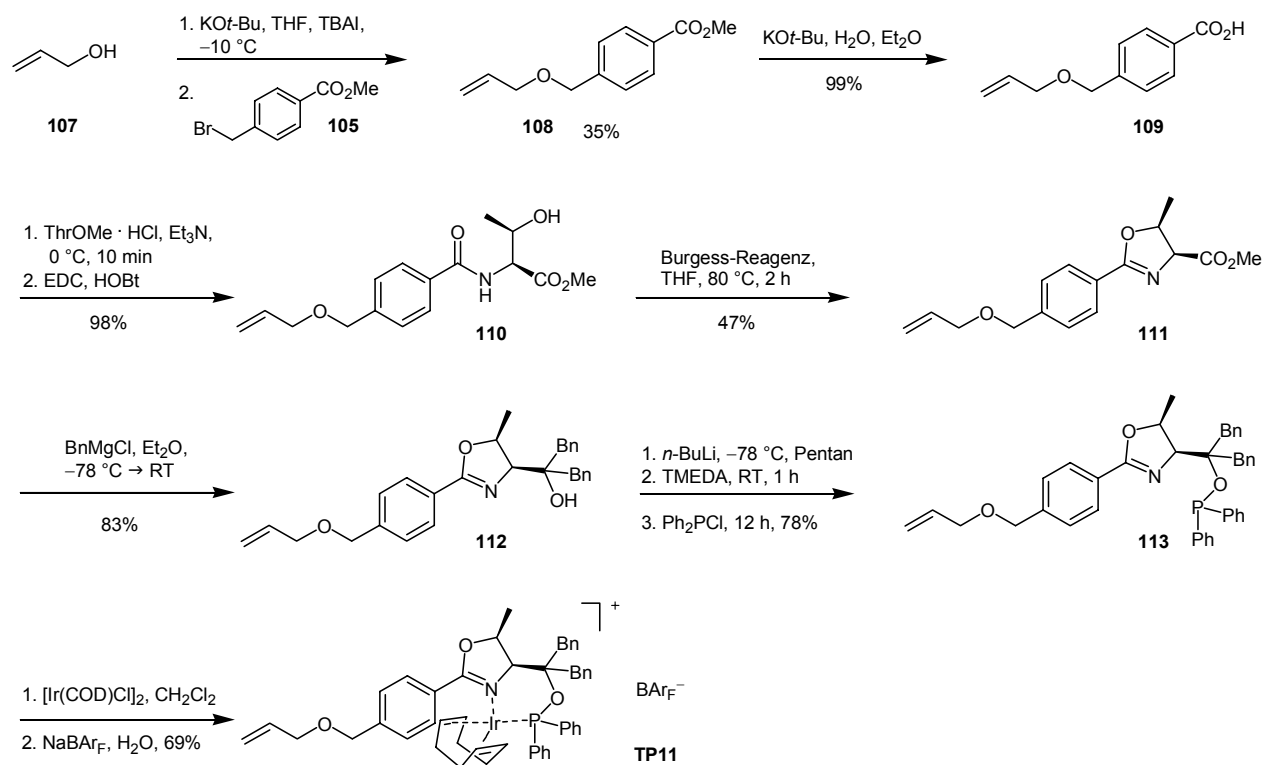
Um den Einfluss der nach einer Kreuzmetathese mit Ethen verbleibenden Allylethergruppe auf die Ligandeneigenschaften zu untersuchen, wurde der entsprechende Ligand über eine konventionelle Syntheseroute hergestellt (Schema 7.4) und in der Iridium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung eingesetzt. Der direkte Vergleich der Hydrierergebnisse mit dem ThrePHOX-Iridiumkomplex, der einen unsubstituierten Phenylring in 2-Position des

Oxazolins besitzt (TP1), zeigt keine großen Unterschiede bezüglich der Stereoselektivität (Abbildung 7.3).



Schema 7.3. Synthese eines Benzoesäure-funktionalisierten Hypogelharzes.

Weiterhin gelang es, den freien Liganden **113** durch Metathese in sein Homodimer **115** zu überführen (Schema 7.5). Da in entsprechenden Vorversuchen festgestellt worden war, dass der Rutheniumkatalysator mit zwei Phosphin-Liganden (GRUBBS-Katalysator der 1. Generation) durch die Anwesenheit eines P,N-Liganden inhibiert wird, wurde hier der Rutheniumkomplex mit einem Carbenliganden (GRUBBS-Katalysator der 2. Generation, **114**)^[134] eingesetzt.



Schema 7.4. Synthese des ThrePHOX-Komplexes TP11.

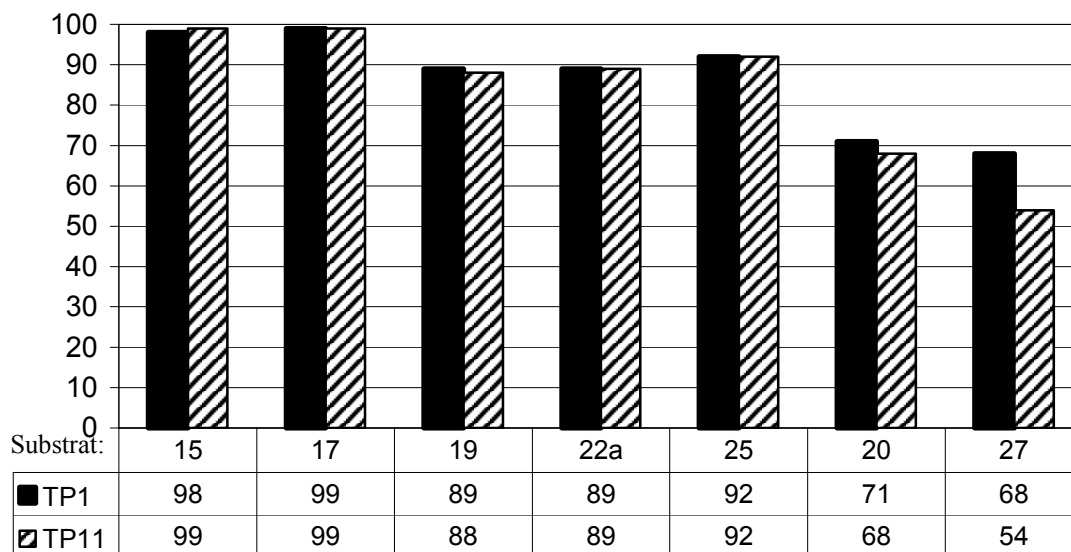
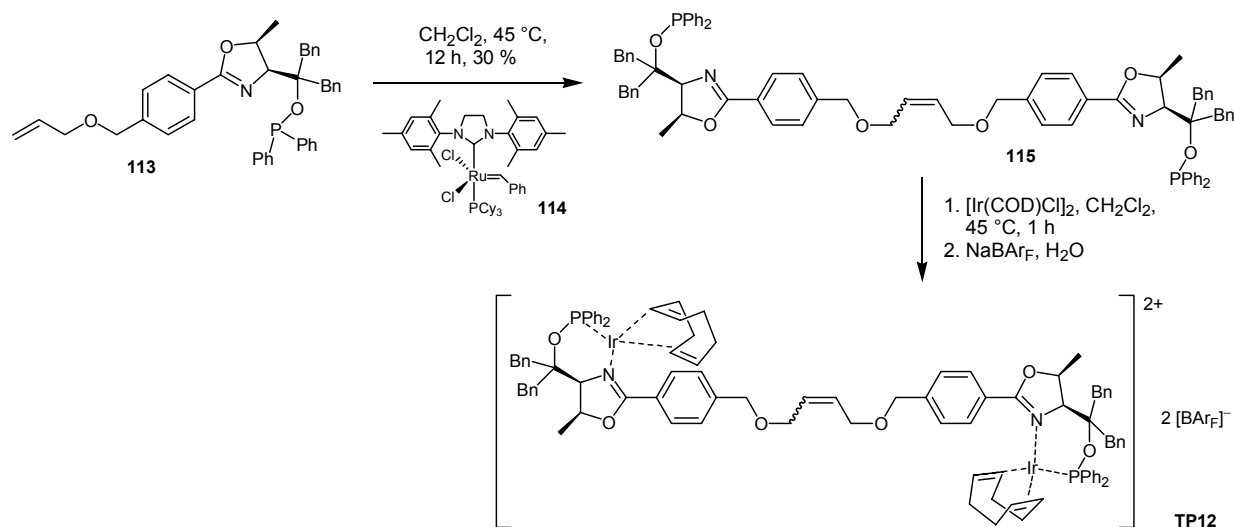


Abbildung 7.3. Vergleich der erzielten Enantioselectivität von **TP1** und **TP11** (Für alle Hydrierungen wurde ein vollständiger Umsatz erzielt).

Aus dem dimeren Liganden wurde ebenfalls die entsprechende Iridiumverbindung hergestellt. Aufgrund der sehr kleinen Ansatzgröße konnte der zweikernige Iridiumkomplex nur anhand seines Massenspektrums charakterisiert werden.

Dieser zweikernige Komplex **TP12** war ebenfalls in der enantioselectiven Hydrierung von Alkenen aktiv. Bei der Hydrierung von *trans*- α -Methylstilben konnte bei einem Umsatz von 97% ein Enantiomerenüberschuss von 99% ee erzielt werden.

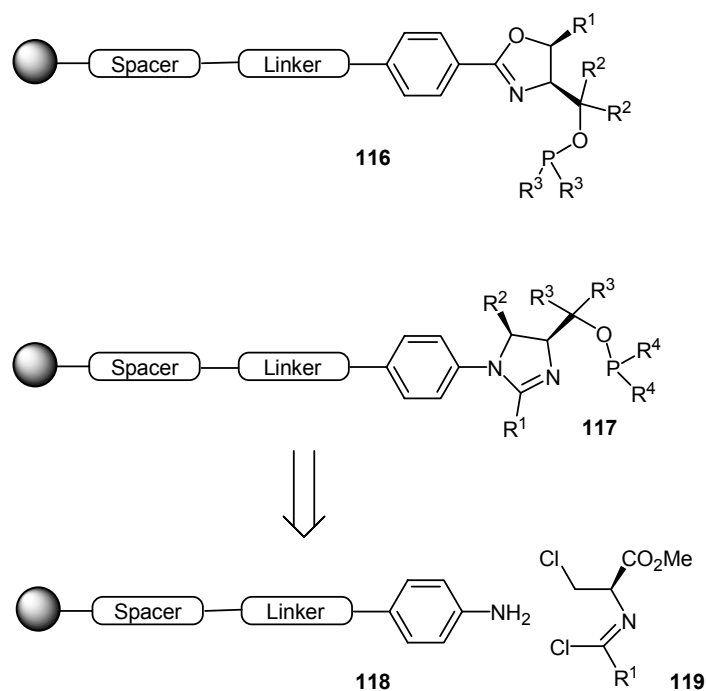


Schema 7.5. Darstellung des zweikernigen ThrePHOX-Iridiumkomplexes **TP12**.

Alle Versuche, den zweikernigen Iridiumkomplex durch eine Metathesedimerisierung des allylsubstituierten Iridiumkomplexes darzustellen, schlugen jedoch fehl. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum ergaben sich Hinweise, dass die allylische Doppelbindung durch das Iridium zu

einer internen vinylichen Doppelbindung isomerisiert wurde, die für eine Metathesereaktion zu unreaktiv ist.

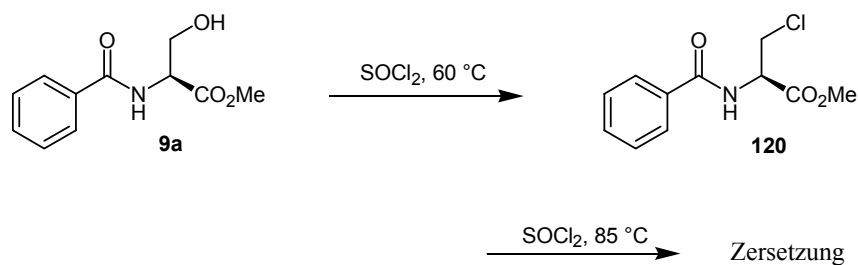
Da durch die Anbindung über den Phenylring in 2-Position des Oxazolins eine variable Gruppe des Liganden deutlich eingeschränkt werden würde, wurde nach einer anderen Position für die Anbindung gesucht. Am günstigsten wäre es, das Oxazolin durch ein entsprechendes Imidazolin zu ersetzen und die Fixierung über das zusätzliche Stickstoffatom zu realisieren (Schema 7.6).



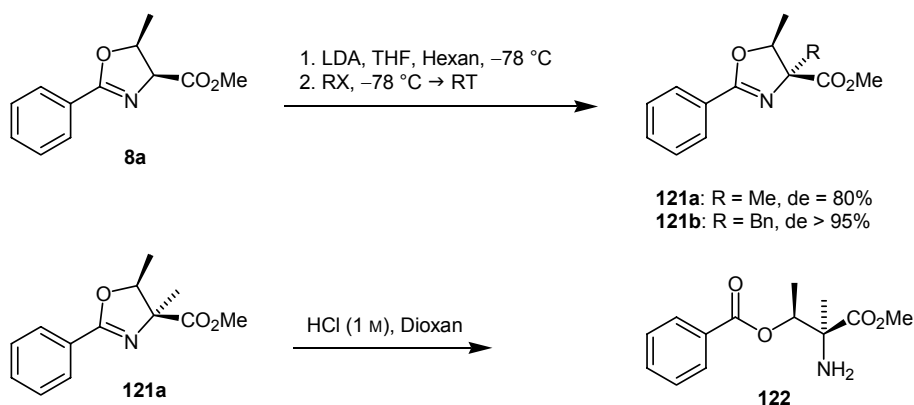
Schema 7.6. Wechsel von Oxazolinen zu Imidazolinen als Ligandengerüst.

Imidazoline

Es wurde zunächst versucht, die Synthese der 4-Alkylimidazoline^[104] auf die für die Phosphinit-Imidazoline benötigten Imidazolinmethylester zu übertragen. Alle Versuche, die benötigten β -Chlorimidoylchloride **119** herzustellen, schlugen jedoch fehl (Schema 7.7). Wahrscheinlich eliminiert das Chlorid bei erhöhter Temperatur zum entsprechenden Acrylsäureester. Um dieses Problem zu umgehen, wurde der Oxazolinmethylester in 4-Position alkyliert.^[135] Mit Benzylbromid als Reaktionspartner wurde eine sehr hohe Diastereoselektivität beobachtet. Die Ringöffnung des Oxazolins zum β -Chlor- oder β -Hydroxyamid waren nicht erfolgreich. Unter den berichteten Hydrolysebedingungen konnte lediglich der Benzoylester **122** isoliert werden (Schema 7.8).



Schema 7.7. Synthese und Zersetzung des β -Chloramids **120**.



Schema 7.8. Diastereoselektive Alkylierung des 4-Carboxymethyloxazolins.

Aus dem benzylsubstituierten Oxazolinmethylester **121b** wurde auf die in Kapitel 2 beschriebene Weise der entsprechende Phosphinit-Oxazolin-Ligand hergestellt. Der hieraus zugängliche Iridiumkatalysator **TP13** war jedoch dem analogen Komplex **TP6** in Bezug auf Aktivität und Selektivität deutlich unterlegen (Abbildung 7.4).

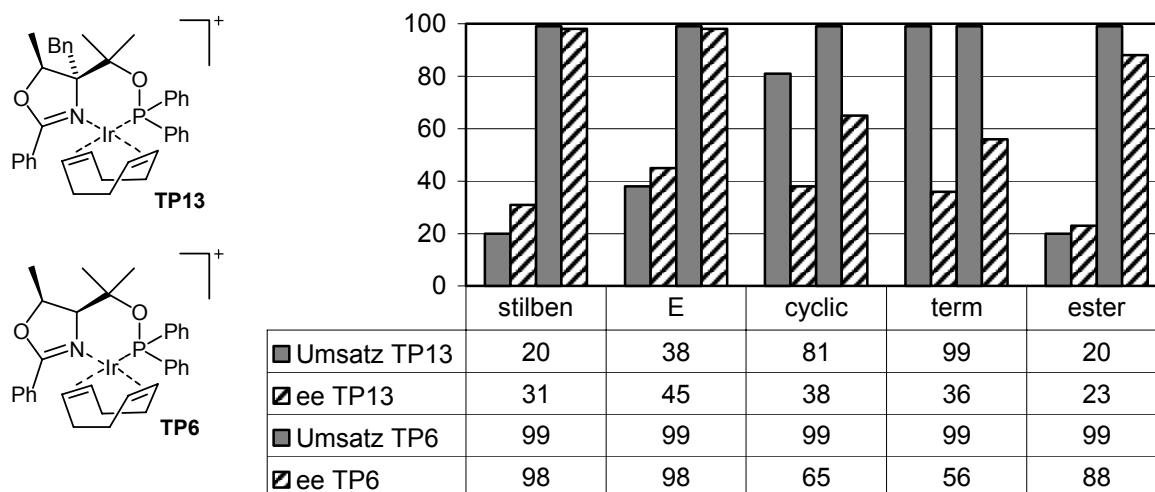
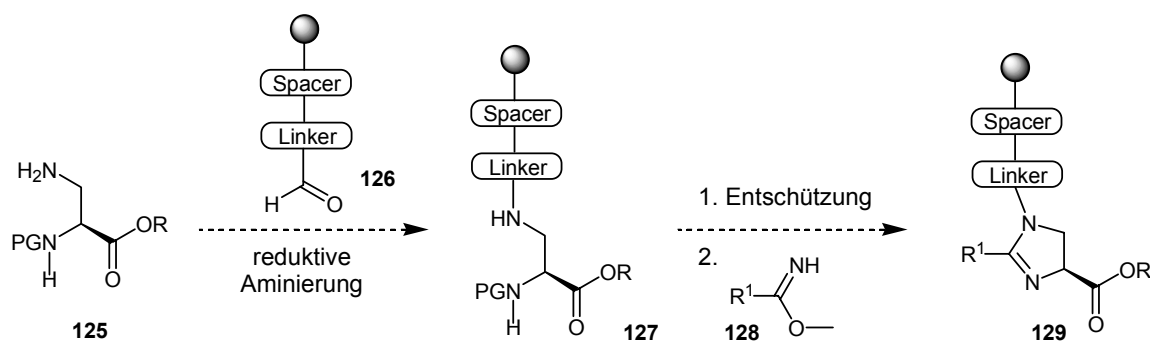


Abbildung 7.4. Vergleich der erzielten Umsätze (grau) und Enantiomerenüberschüsse (schraffiert) von **TP13** und **TP6**.

Aufgrund der synthetischen Probleme und der schlechten katalytischen Eigenschaften der alkylierten Phosphinit-Oxazoline wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

Eine alternative Route für die Festphasensynthese solcher Phosphinit-Imidazoline ist in Schema 7.9 gezeigt. Ein Aldehyd-funktionalisiertes Trägerharz **126** wird durch reduktive Aminierung mit dem chiralen Diamin **125** verknüpft. Nach Entschützung der α -Aminogruppe könnte das Diamin dann mit einem Carbonsäurederivat **128** zu dem Imidazolinmethylester **129** umgesetzt werden. Die weitere Synthese würde anschließend analog zu der in homogener Phase verlaufen können.



Schema 7.9. Anbindung des chiralen Diamins via reduktiver Aminierung.

Der Nachteil dieser Strategie besteht in der Verwendung des teuren Diaminopropionsäurederivates **125**. Die reduktive Aminierung verlief in homogener Phase nicht besonders gut, da sich bei der Isolierung des Diamins Schwierigkeiten ergaben. Diese Probleme sollten sich aber bei einer Festphasensynthese erübrigen.

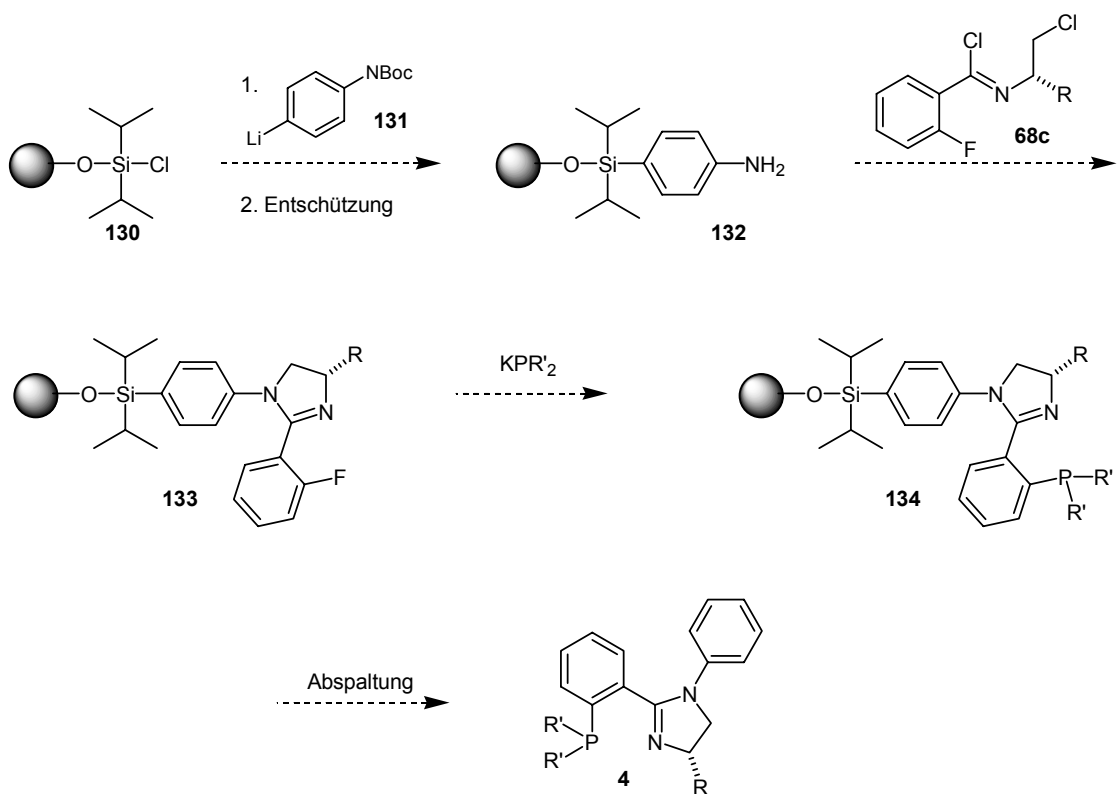
Zusammenfassung und Ausblick

Keiner der bislang untersuchten Ansätze für eine festphasengebundene Synthese von P,N-Liganden erscheint wirklich praktikabel in Bezug auf eine kurze, effiziente Synthese, ohne die Modularität der Liganden zu beeinflussen.

Als Alternative könnte zunächst versucht werden, Phosphin-Imidazolin-Liganden über eine Festphasensynthese darzustellen. Die Anbindung an das Harz würde hierbei mittels eines Silyllinkers am aromatischen Substituenten des trisubstituierten Stickstoffatoms stattfinden.

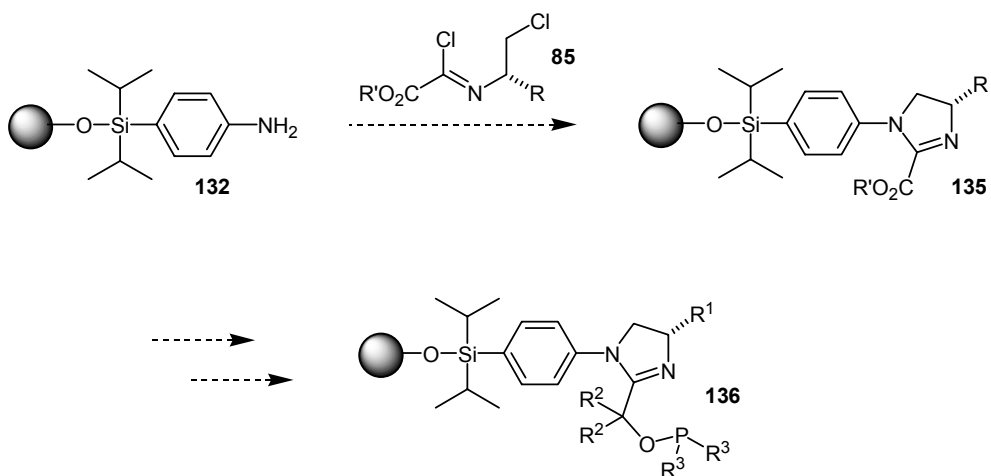
Die homogene Synthese derartiger Liganden wurde in Kapitel 4 beschrieben. Beide Reaktionsschritte verliefen in guten Ausbeuten. Auch der dabei entstehende Ligand, ein Triarylphosphin, besitzt eine bedeutend höhere Oxidationsstabilität als die untersuchten Phosphinit-Oxazoline.

Ein Vorteil dieser Synthesestrategie besteht darin, dass das chirale β -Chlorimidoylchlorid **68** im großen Überschuss eingesetzt werden kann. Das aminfunktionalisierte Trägerharz sollte sich so vollständig in das Imidazolin umwandeln lassen. Ein „capping“ von frei bleibenden Amingruppen wäre somit nicht unbedingt notwendig (Schema 7.10).



Schema 7.10. Festphasensynthese von PHIM-Liganden.

Falls sich diese Syntheseroute als erfolgreich erwiese, könnte anschließend versucht werden, Phosphinit-Liganden in Form der Phosphinit-Imidazoline **80** auf ähnliche Weise an der Festphase herzustellen (Schema 7.11).



Schema 7.11. Festphasensynthese von Phosphinit-Imidazolinen.

Kapitel 8

Enantioselektive Hydrierung von Flaven

Die große Zahl an verschiedenen P,N-Liganden für die Iridium-katalysierte Hydrierung von Alkenen ermöglichte es, dass inzwischen alle prochiralen Modellverbindungen in hoher optischer Reinheit (>90% ee) erhalten werden können.^[37] Um die Anwendbarkeit und den praktischen Nutzen der asymmetrischen Hydrierung noch zu erweitern, wurde nach neuen Substraten gesucht, die neben einem anderen Substitutionsmuster der Doppelbindung auch einen direkten synthetischen Bezug aufweisen.

Flavane

Flavane gehören zu der Gruppe der Chromane.^[136] Neben zahlreichen Naturstoffen^[137] wurde auch über synthetische pharmakologisch aktive Verbindungen^[138, 139, 140, 141] berichtet, die dieses Benzylphenylethergerüst aufweisen (Abbildung 8.1 und 8.2). Oftmals ist die absolute Konfiguration des Stereozentrums nicht geklärt und eine stereoselektive Synthese nicht praktikabel.

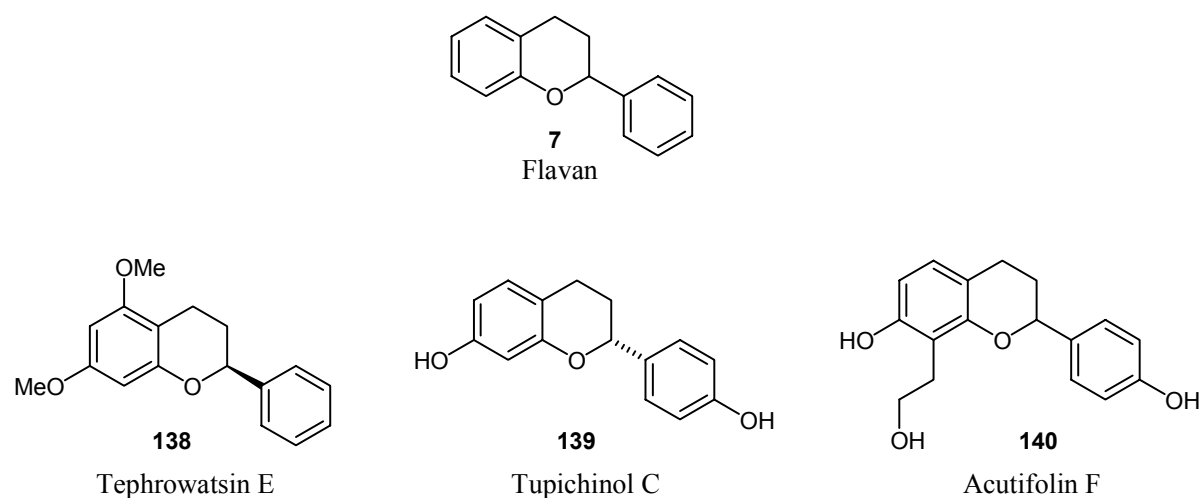


Abbildung 8.1. Flavan und Beispiele für verwandte Naturstoffe (Tephrowatsin E,^[137a] Tupichinol C^[137b] und Acutifolin F^[137c]).

Die antivirale Verbindung BW638C und ihre Analoga^[138, 139] wurden bislang nur als Enantiomerengemische eingesetzt.

Ein einfacher Zugang zu optisch reinen Chromanen wird einerseits hilfreich bei der Analyse von Naturstoffen sein, andererseits könnte er dazu beitragen, die Aktivität von potentiellen Pharmaka zu erhöhen oder unerwünschte Nebenwirkungen zu vermeiden.

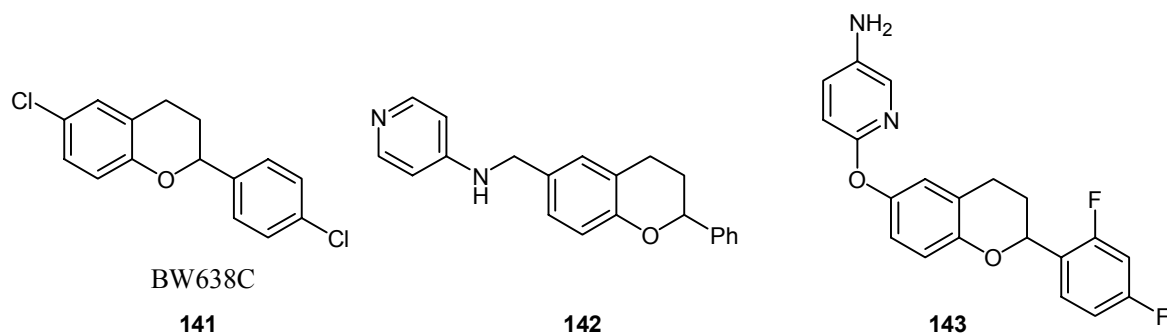


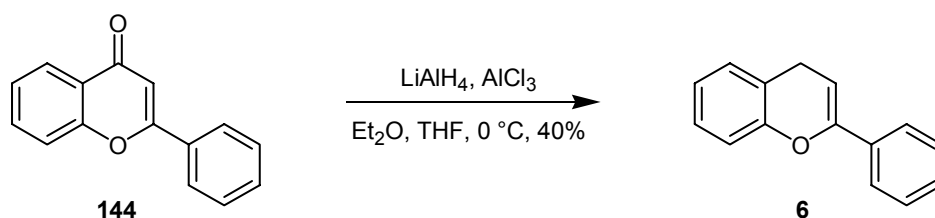
Abbildung 8.2. Synthetische Flavanderivate mit verschiedenen pharmakologischen Eigenschaften:
141: Virusstatikum^[138], **142:** Thrombininhibitor,^[140]
143: Antiarrhythmische Wirkung durch Blockade des Na⁺/Ca²⁺-Austauschmechanismus.^[141]

Enantioselektive Synthese von Flavanen

Die bislang in der Literatur beschriebenen Synthesen von optisch reinen 2-substituierten Chromanen gehen entweder von enantiomerenreinen Oxiranen^[142] oder γ -Halogenalkoholen^[143] aus. Eine Variante in Form einer asymmetrischen Katalyse ist im Gegensatz zu den 2,2-disubstituierten Chromanen^[144] nicht bekannt.

Substratsynthese

Um die Anwendbarkeit der Iridium-katalysierten enantioselektiven Hydrierung für die Synthese von Chromanen zu überprüfen, wurde zunächst Flaven als Substrat ausgewählt. Seine Darstellung gelang durch Reduktion von kommerziellem Flavon mit einer Mischung aus Lithiumaluminiumhydrid und Aluminium(III)chlorid (Schema 8.1).^[145]



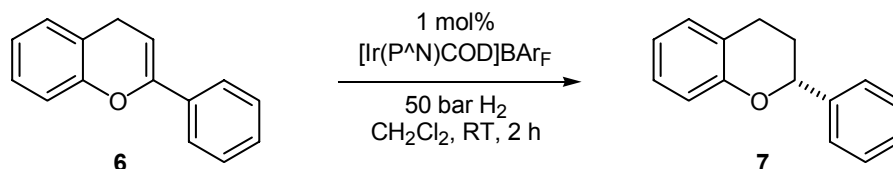
Schema 8.1. Reduktion von Flavon (**144**) zu Flaven (**6**).

Die beschriebene Desoxygenierung mit Natriumcyanoborhydrid und Zink(II)iodid lieferte unerwartet geringe Ausbeuten (6%).^[146]

Asymmetrische Hydrierung

Im Vergleich mit den bisher untersuchten Modellsubstraten weist Flaven bestimmte Unterschiede auf. So ist die C-C-Doppelbindung nicht nur Bestandteil eines cyclischen Ethersystems, sondern zugleich auch der ungesättigte Teil eines Enolethers. Obwohl die asymmetrische Hydrierung von funktionalisierten Enolen in Form ihrer Enolester schon lange bekannt ist,^[147] wurde über die Umsetzung un-funktionalisierter Enolether bisher nicht berichtet.

Die Iridium-katalysierte Hydrierung von Flaven wurde unter den üblichen Bedingungen (1 mol% Iridiumkomplex, 50 bar H₂, Dichlormethan, 2 h, RT) durchgeführt (Schema 8.2). Es wurde beobachtet, dass sich das Substrat innerhalb von wenigen Tagen an der Luft zersetzt, trotzdem war der Einsatz einer Inertatmosphäre für die Katalysen nicht zwingend für eine vollständige Umsetzung des Substrats erforderlich.



Schema 8.2. Asymmetrische Hydrierung von Flaven (**6**).

Versuche, die C-C-Doppelbindung des Flavons **144** durch eine Iridium-katalysierte Hydrierung zu reduzieren, waren nicht erfolgreich.

Katalysatorscreening

Beim Einsatz von PHOX-Iridiumkomplexen für die enantioselektive Hydrierung von Flaven zeigte sich, dass ein großer sterischer Anspruch des Liganden von Vorteil war. So stieg der Enantiomerenüberschuss beim Wechsel von einer Isopropylgruppe zu einem *tert*-Butylsubstituenten am Oxazolin und von Phenylsubstituenten zu *ortho*-Tolylgruppen am Phosphor von 18% ee (**Ir-PHOX1**) auf über 70% ee an (**Ir-PHOX2**). Auch bezüglich der Aktivität erwies sich Komplex **Ir-PHOX2** als überlegen (Abbildung 8.3).

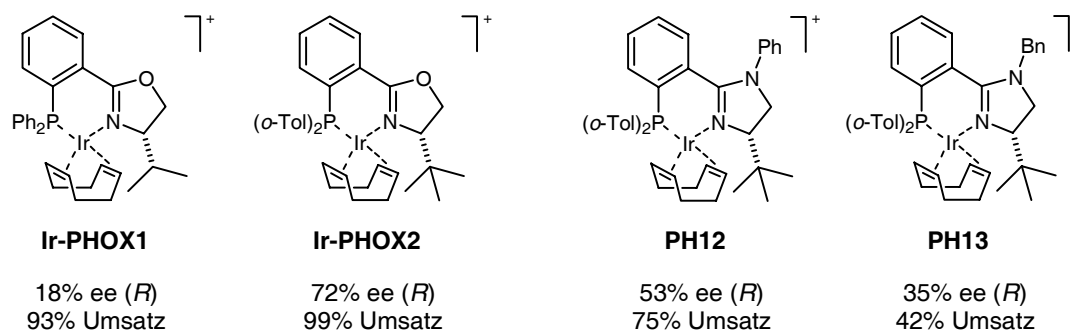


Abbildung 8.3. Ergebnisse der enantioselektiven Hydrierung von Flaven mit PHOX- und PHIM-Iridiumkomplexen. Anion jeweils BAR_F⁻.

Die mit den PHOX-Komplexen vergleichbaren Imidazolinkomplexe **PH12** und **PH13** zeigten jeweils deutlich verminderte Enantioselektivitäten (**PH12**: 53% ee, **PH13**: 35% ee). Wie schon bei der Hydrierung der Modellverbindungen beobachtet werden konnte, waren die Umsätze unter identischen Bedingungen geringer.

Bei der Verwendung von ThrePHOX-Iridiumkomplexen wurde generell eine höhere Stereoselektivität erreicht (Abbildung 8.4). So wurde mit **TP1** ein ee-Wert von 80% erzielt. Eine *trans*-Konfiguration am Oxazolin oder ein größerer sterischer Anspruch am Phenylring in 2-Position des Oxazolins hatten eine geringfügig erhöhte Selektivität zur Folge (**TP2** und **TP7**: 82% ee). Einen starken Einfluß besaß hingegen die Elektronendichte am Phosphoratom.

Wurde Iridiumkomplex **TP5** mit einer Dicyclohexylphosphiniteinheit als Katalysator eingesetzt, so konnte das Flaven in nahezu vollständiger optischer Reinheit erhalten werden (**TP5**: 99% ee). Nur dieser Komplex bewirkte eine vollständige Umsetzung des Substrates, alle übrigen besaßen eine zum Teil deutlich geringere Aktivität.

Die Einführung eines zusätzlichen Stereozentrums im Liganden hatte eine Verminderung der erzielten Enantioselektivität zur Folge (**TP9**: 66% ee).

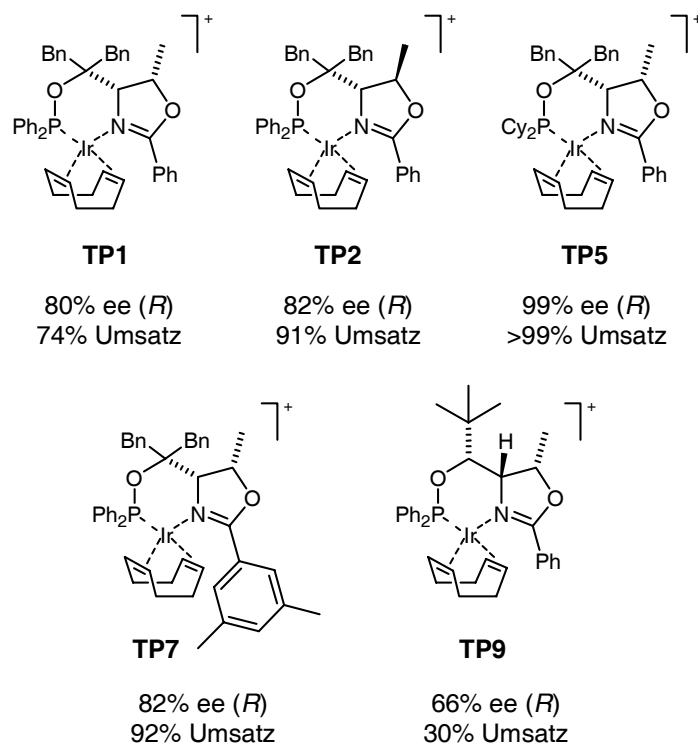


Abbildung 8.4. Ergebnisse der enantioselektiven Hydrierung von Flaven mit ThrePHOX-Iridiumkomplexen. Anion jeweils BAR_F^- .

Der bei einigen Modellsubstraten sehr erfolgreiche SimplePHOX-Iridiumkomplex **SimP4** konnte die Hydrierung von Flaven nur mit geringer Stereoselektivität katalysieren (33% ee, Abbildung 8.5). Seine Aktivität war ebenfalls geringer als bei den ThrePHOX-Komplexen, nach einer Reaktionszeit von 2 h waren lediglich 21% des Ausgangsmaterials verbraucht.

Beim Einsatz des strukturell ähnlichen Phosphinit-Imidazolinkomplexes **ent-BP2** wurde eine noch geringere Stereoselektivität beobachtet (10% ee).

Eine mit PHOX-Iridiumkomplex **Ir-PHOX2** vergleichbar gute Stereoselektivität konnte bei Verwendung des Phosphin-Oxazolin-Komplexes **56** erzielt werden (68% ee). Das Metallatom ist hier Bestandteil eines fünfgliedrigen Chelatringes.

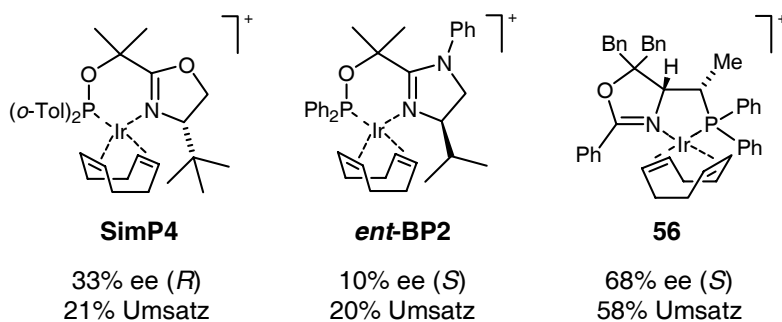


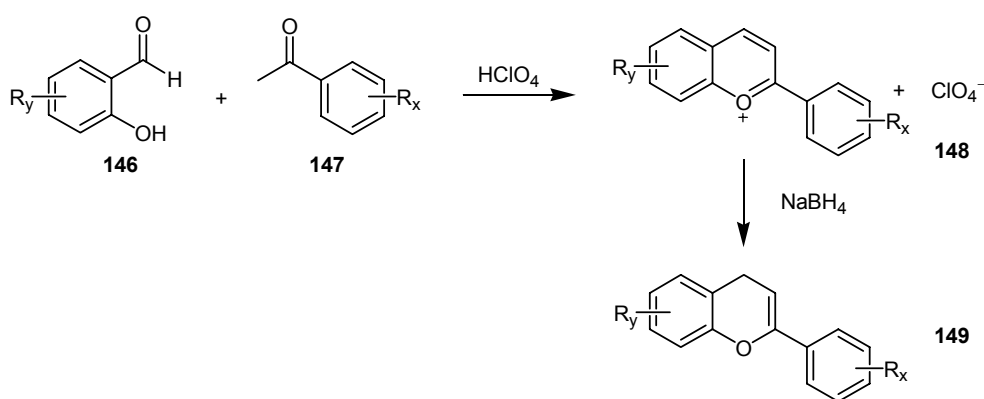
Abbildung 8.5. Ergebnisse der enantioselektiven Hydrierung von Flaven mit ThrePHOX-Iridiumkomplexen. Anion jeweils BAR_F^- .

Zusammenfassung und Ausblick

Die neuen Iridiumkomplexe eignen sich hervorragend für die katalytische enantioselektive Synthese von Flavan. Unter Verwendung eines ThrePHOX-Liganden mit einem dialkylsubstituierten Phosphoratom konnte das Chroman mit einem Enantiomerenüberschuss von 99% ee erhalten werden. Das für die Hydrierreaktion nötige Edukt ließ sich problemlos durch Desoxygenierung der entsprechenden α,β -ungesättigten Carbonylverbindung darstellen.

Aufgrund des ubiquitären Vorkommens des Flavanmotivs in der Natur in Kombination mit einer hohen biologischen Aktivität wäre es sinnvoll, nach einer allgemein anwendbaren Synthese für Flavene zu suchen.

Eine in der Literatur beschriebene Variante besteht aus der Kondensation von Salicylaldehyd mit Acetophenon zum Flavylummsalz,^[148] welches sich anschließend zum Flaven reduzieren^[149] lässt. Durch den Einsatz von unterschiedlich substituierten Salicylaldehyden **146** und Acetophenonen **147** sollte so eine Vielzahl verschiedener Flavene **149** zugänglich sein (Schema 8.3).



Schema 8.3. Flavensynthese über das Flavylummsalz **148**.

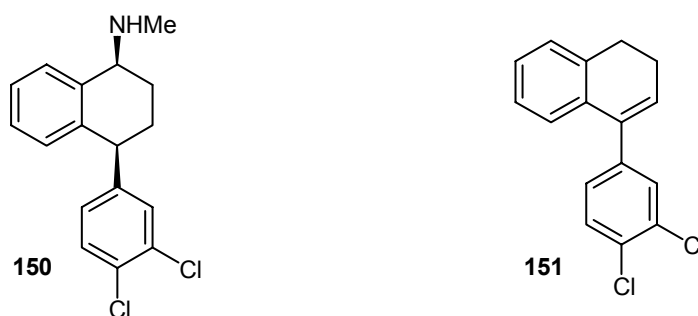
Kapitel 9

Verschiedene Substrate

Im Rahmen der Untersuchung zu den katalytischen Eigenschaften der in dieser Arbeit dargestellten Iridiumkomplexe wurden neben den bislang beschriebenen Substraten weitere Verbindungen hydriert. Im Folgenden werden die Ergebnisse kurz zusammengefasst.

4-(3,4-Dichlorphenyl)-1,2-dihydro-naphthalin

Sertralin **150** stellt ein wichtiges Antidepressivum dar, das gezielt die Wiederaufnahme von Serotonin hemmt.^[150, 151] Das chirale Molekül besteht aus einem Tetralin-System mit einer Methylaminofunktion in 1-Position und einem 3,4-Dichlorphenylsubstituenten in 4-Position, beide Substituenten befinden sich in einer *cis*-Konfiguration. Eine Modellverbindung für die asymmetrische Synthese solcher diarylsubstituierter Verbindungen stellt das Dihydronaphthalinderivates **151** dar (Schema 9.1).



Schema 9.1. Sertralin **150** und das Dihydronaphthalinderivat **151** als Modellsubstrat.

Die Synthese des 1,1-Diaryl-2-alkyl-substituierten Alkens **151** wurde von W. DRURY entwickelt. Es zeigte sich, dass die Iridium-katalysierten Hydrierungen unter strikter Inertatmosphäre durchgeführt werden müssen. Trotzdem konnte mit den meisten Iridiumkomplexen kein vollständiger Umsatz erhalten werden. Lediglich bei Verwendung des ThrePHOX-Komplexes **TP5** mit einem dialkylsubstituierten Phosphoratom konnte das Substrat innerhalb von 2 h komplett zum Tetralin **152** hydriert werden (Abbildung 9.1).

Der ThrePHOX-Iridiumkomplex **TP5** ermöglichte auch die Hydrierung des Dihydronaphthalinderivates **151** unter nahezu vollständiger Stereokontrolle (98% ee). Wie sich später herausstellte, war das eingesetzte Substrat zu einem Prozent mit dem racemischen Tetralinprodukt **152** verunreinigt, so dass der erhaltene ee-Wert eher das untere Limit zeigt.

Die übrigen untersuchten Phosphinit-Oxazolin-Komplexe zeigten durchweg sehr gute Enantiomerenüberschüsse von über 92% ee, konnten aber das hervorragende Ergebnis von **TP5** nicht erreichen.

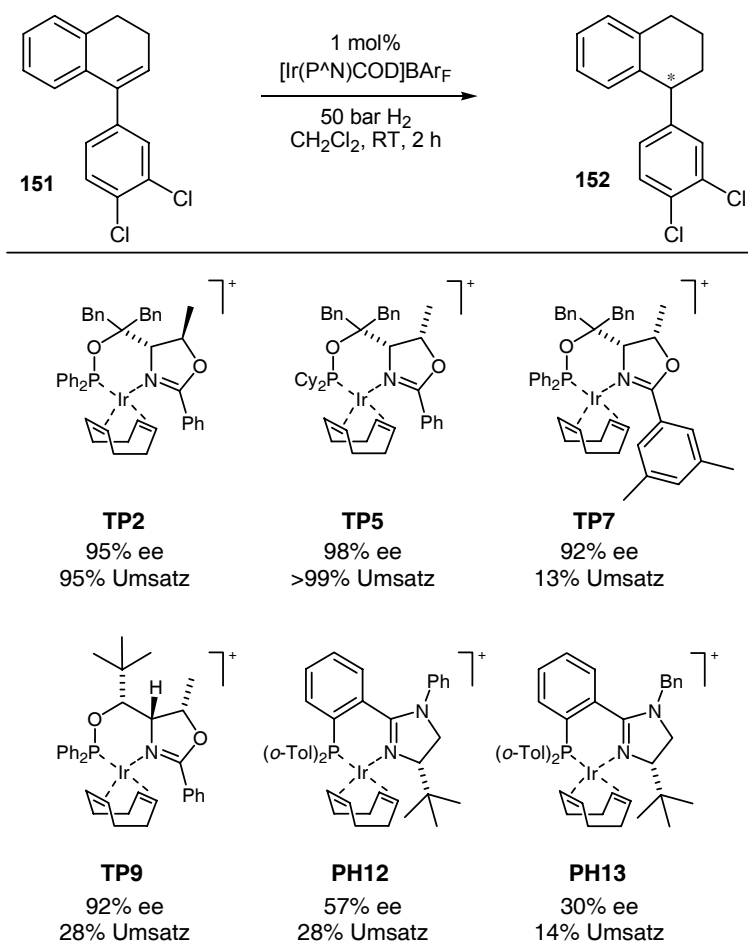


Abbildung 9.1. Enantioselective Hydrierung des 4-Aryl-1,2-dihydronaphthalinderivates **151**.^d
Anion jeweils BAR_F^- .

Mit sterisch anspruchsvollen ThrePHOX-Liganden konnten nur geringe Umsätze erreicht werden (**TP7**: 13%, **TP9**: 28%).

Ebenfalls nur unzureichende Umsätze ergaben die eingesetzten PHIM-Iridiumkomplexe. Mit ihnen wurden auch deutlich geringere Enantioselectivitäten beobachtet (**PH12**: 57% ee, 28% Umsatz; **PH13**: 30% ee, 14% Umsatz).

^d Die Bestimmung der absoluten Konfiguration des jeweiligen Überschussenantiomers wurde nicht vorgenommen. Es handelte sich stets um das Enantiomer, dass unter den gewählten HPLC-Bedingungen (Chiralcel OJ, Heptan/Isopropanol 99.8:0.2) die größere Retentionszeit aufwies.

3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester

Bei der Hydrierung der (*E/Z*)-Isomeren des 3-Methyl-5-Phenyl-2-pentensäureethylesters (**153** und **155**) konnten mit den verwendeten Iridiumkomplexen maximal ein Enantiomerenüberschuss von 74% (**155/TP7**) erhalten werden (Abbildung 9.2 und 9.3).

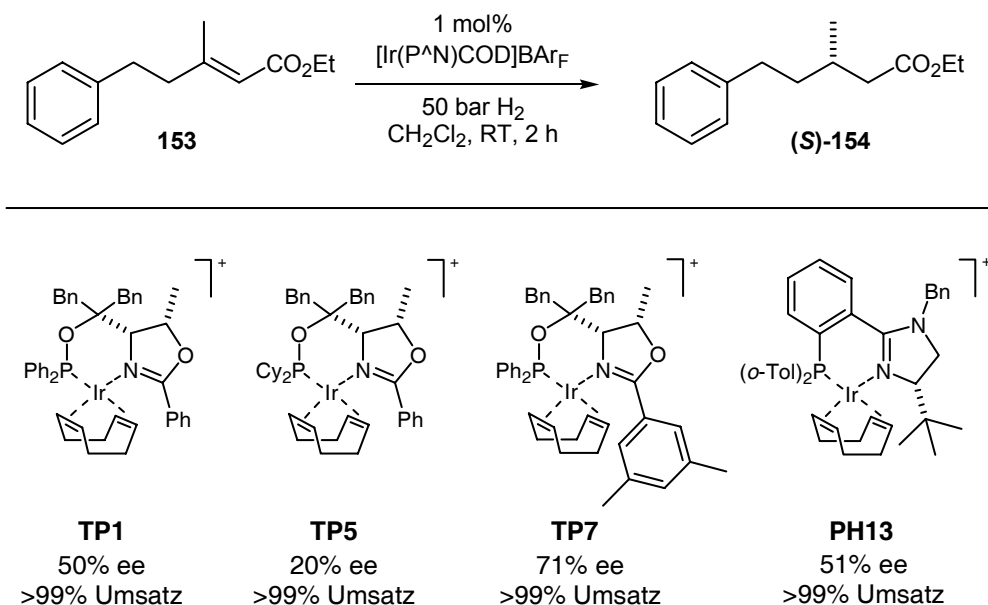


Abbildung 9.2. Enantioselektive Hydrierung von (*E*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester **153**. Anion jeweils BARF.

Für die ThrePHOX-Liganden zeigte sich bei diesen Substraten, dass auch die elektronischen Eigenschaften des Phosphordonors einen entscheidenden Einfluss ausüben. Mit Komplex **TP5**, der ein elektronenreiches Phosphoratom besitzt, wurden deutlich herabgesetzte Enantiomerenüberschüsse erzielt. Durch eine Erhöhung des sterischen Anspruchs auf der „Stickstoff-Seite“ konnte die Selektivität des Diphenylphosphinitkomplexes **TP1** weiter verbessert werden.

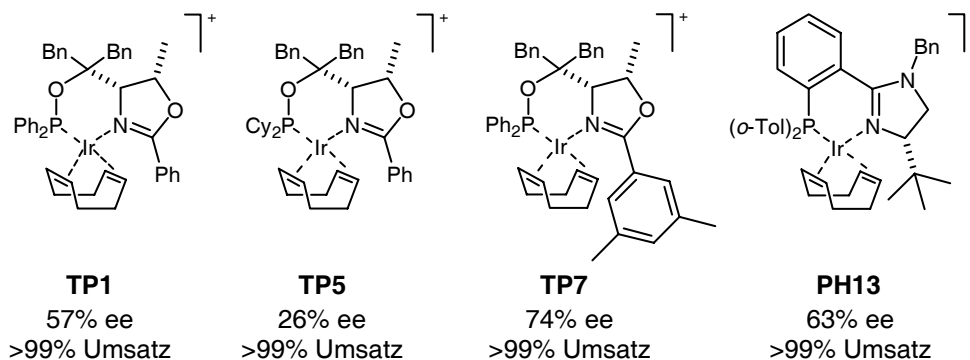
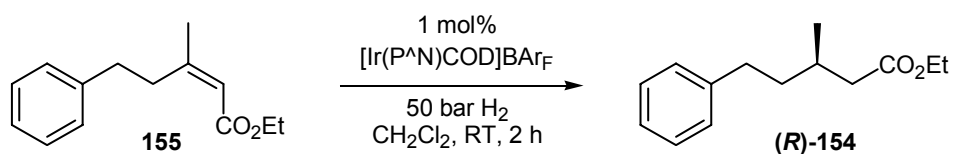


Abbildung 9.3. Enantioselektive Hydrierung von (*Z*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester **166**. Anion jeweils BAR_f^- .

Die Trends bezüglich der Stereoselektivitäten waren für die zwei Substrate **153** und **155** identisch. Beim Einsatz von **TP7** betrug der Enantiomerenüberschuss des Hydrierproduktes des (*E*)-konfigurierten Esters **153** 71% ee, für das (*Z*)-Substrat **155** lag das entsprechende (*R*)-Produkt mit 74% ee vor.

Durch Verwendung des Phosphin-Imidazolin-Iridiumkomplexes **PH13** konnte ein Enantiomerenüberschuss von 51% ee (**153**) bzw. 63% ee (**155**) erzielt werden. Sämtliche Werte liegen deutlich unter den mit Phosphoramidit-Oxazolinen erhaltenen Ergebnissen von 88% ee (**153**) bzw. 90% ee (**155**).

*Ein Forscher sollte eigentlich immer unzufrieden bleiben.
Denn ein zufriedener Forscher verliert den Drang, Probleme zu lösen.*

Richard Ernst

Kapitel 10

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden vier verschiedene Typen von modularen P,N-Liganden hinsichtlich ihrer Aktivität und Stereoselektivität in der Iridium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von Alkenen und Iminen untersucht.

Eine signifikante Verbesserung der bestehenden Phosphinit-Oxazoline stellen die vom Threonin abgeleiteten ThrePHOX-Liganden dar. Für nahezu alle untersuchten Substrate ergaben ThrePHOX-Iridiumkomplexe deutlich höhere Enantiomerenüberschüsse als vergleichbare SerPHOX-Systeme. Für einige Substrate konnten sogar neue Bestwerte erhalten werden (Abbildung 10.1).

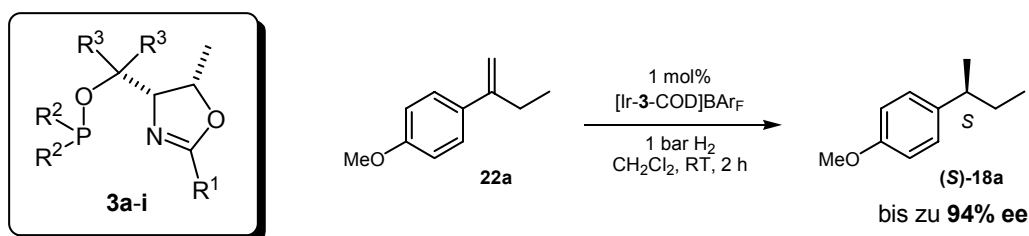
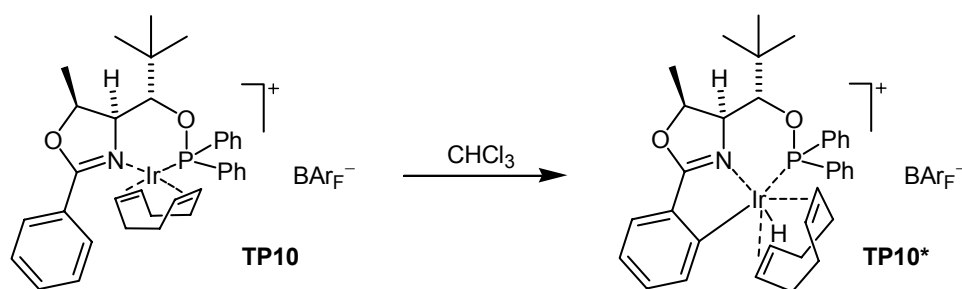


Abbildung 10.1. ThrePHOX-Liganden für die Iridium-katalysierte enantioselektive Hydrierung.

Kristallographische Untersuchungen der Iridiumkomplexe zeigten, dass sich unter dem Einfluss der zusätzlichen Methylgruppe der ThrePHOX-Liganden der sechsgliedrige Ring mit dem Iridiumatom eine Boot-ähnliche Konformation einnimmt. Für vergleichbare SerPHOX-Komplexe war bislang nur eine sesselartige Vorzugskonformation bekannt.

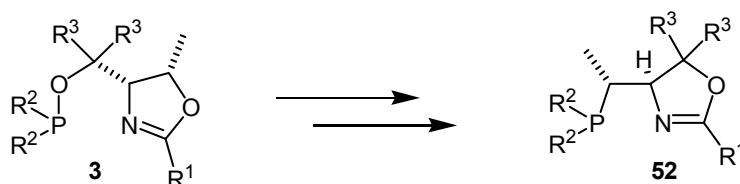
Durch temperaturabhängige NMR-Spektroskopie konnte für gewisse ThrePHOX-Komplexe die Energiebarriere einer konformativen Umwandlung auf 48 kJ/mol abgeschätzt werden.

Für den ThrePHOX-Iridiumkomplex, der ein zusätzliches Stereozentrum in (*R*)-Konfiguration neben der Phosphinitgruppe besitzt, wurde eine säurekatalysierte C-H-Insertion beobachtet (Schema 10.1). Für die resultierende Iridium(III)-Verbindung konnte keine katalytische Aktivität in der Hydrierung festgestellt werden.



Schema 10.1. Desaktivierung eines ThrePHOX-Iridiumkomplexes durch C-H-Insertion.

Weiterhin wurde eine Zink-vermittelte Umlagerungsreaktion entdeckt. Diese Variante der MICHAELIS-ARBUSOV-Reaktion ist mit einer intermediären Öffnung des Oxazolinringes verbunden. Die durch die Umlagerung gebildeten Phosphinoxide konnten zu den entsprechenden Phosphin-Oxazolinen reduziert werden (Schema 10.2).



Schema 10.2. Phosphin-Oxazoline durch Umlagerung von ThrePHOX-Liganden.

Diese neuen Liganden konnten erfolgreich in der Iridium-katalysierten Hydrierung von Alkenen eingesetzt werden. Hierbei stellte sich heraus, dass das Stereozentrum in α -Stellung zum Phosphoratom einen großen Einfluss auf die Stereoselektivität ausübt.

Der Ersatz des Oxazolinringes durch ein Imidazolinsystem führte zu PHOX-analogen Phosphin-Imidazolin-Liganden (PHIM-Liganden). Durch den zusätzlichen Substituenten kann sowohl das koordinierende Stickstoffatom in seinen elektronischen Eigenschaften als auch die Gesamtgeometrie des Liganden beeinflusst werden.

Mit PHIM-Iridiumkomplexen wurden für bestimmte Substrate im Vergleich zu PHOX-Systemen höhere Enantioselektivitäten in der asymmetrischen Hydrierung von Alkenen erhalten (Abbildung 10.2). Die mit ThrePHOX-Komplexen erzielte hervorragende Selektivität konnte hingegen nicht erreicht werden.

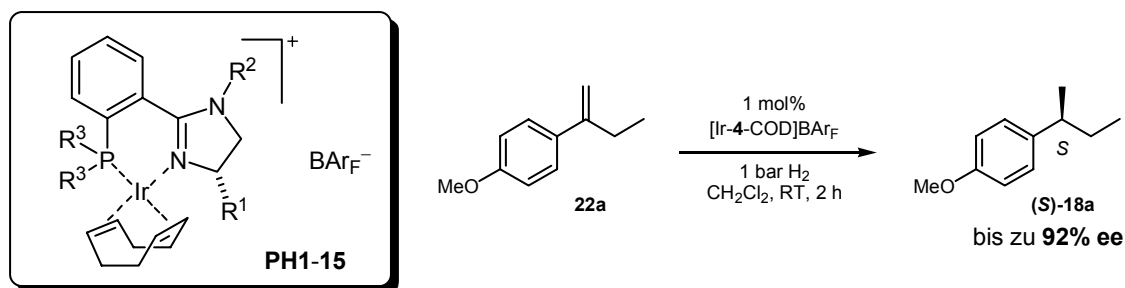


Abbildung 10.2. PHIM-Iridiumkomplexe für die asymmetrische Hydrierung.

Die zu den SimplePHOX-Liganden analogen Phosphinit-Imidazoline konnten ebenfalls als Liganden für die Iridium-katalysierte asymmetrische Hydrierung eingesetzt werden (Abbildung 10.3).

Diese Komplexe eigneten sich besonders für die Reduktion von Dialkylaryl-substituierten Alkenen. Wie schon bei den PHIM-Komplexen erwiesen sich aromatische Substituenten am Stickstoffatom gegenüber Alkylresten hinsichtlich Aktivität und Enantioselektivität am günstigsten.

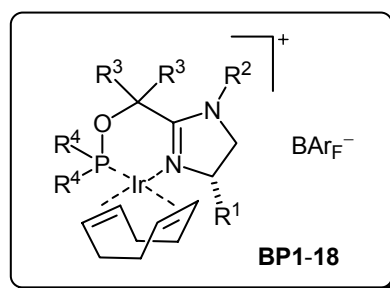


Abbildung 10.3. Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplexe für die asymmetrische Hydrierung.

Als neue Anwendung der Iridium-katalysierten enantioselektiven Hydrierung wurde die Reduktion von Flaven untersucht. Die Hydrierung dieses cyclischen Enolethers führte zum entsprechenden Flavan, das eine Enantiomerenreinheit von bis zu 99% ee aufwies (Abbildung 10.4).

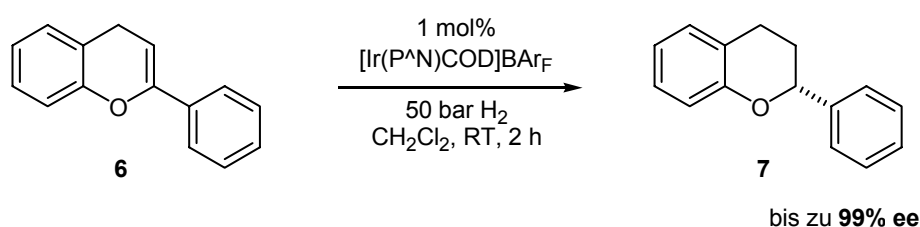


Abbildung 10.4. Enantioselektive Hydrierung von Flaven.

Kapitel 11

Experimenteller Teil

Allgemeines

Arbeitstechnik

Sämtliche Reaktionen mit hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Verbindungen wurden unter Anwendung einer modifizierten Schlenktechnik durchgeführt. Als Schutzgas kam Argon 46 (*Carbagas*) zum Einsatz. Die Lösungsmittel für diese Reaktionen wurden vor ihrem Einsatz absolutiert und nach Destillation unter einer Inertatmosphäre sauerstofffrei gelagert. Als Trocknungsmittel kamen hierbei Calciumhydrid (Dichlormethan, Triethylamin) und Natriumdraht (Diethylether, Pentan, Tetrahydrofuran, Toluol) zum Einsatz.

Teilweise wurden die Lösungsmittel zusätzlich nach der „pump-freeze-thaw“ Methode (3 Zyklen) entgast.^[152] Gegebenenfalls kam eine „glove-box“ (Labmaster 130, *Mbraun*) mit einer Atmosphäre aus nachgereinigtem Stickstoff 50 (*Carbagas*) zum Einsatz.

Reaktionsgemische wurden durch Säulenchromatographie unter erhöhtem Druck (0.1 - 0.5 bar) mit Kieselgel 60 (Korngröße 40 - 63 nm, *VWR Eurolab*) getrennt.^[153] Die jeweiligen Laufmittelgemische werden in Volumenanteilen angegeben.

Katalytische Hydrierungen

- Allgemeine Arbeitsvorschrift Hydrierung 1 (Hochdruck) -

Hydrierreaktionen wurden standardmäßig unter Verwendung von 0.1 mmol Substrat und 1 μ mol (1 mol%) Iridiumkomplex in 0.5 mL Dichlormethan durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten hierzu 2 mL Schraubdeckelgläser mit einem passenden Magnetührstab. Jeweils vier solcher Gläser wurden in einen 60 mL Autoklaven (*Premex*) gestellt und dieser anschließend verschlossen. Vor dem Befüllen des Autoklaven mit dem jeweiligen Wasserstoffdruck wurde zunächst zweimal mit 10 bar Wasserstoff gefüllt und bis zu einem Überdruck von ca. 2 bar entspannt. Die Reaktion wurde durch Einschalten des Rührwerks (1000 U/min) gestartet und nach 120 min durch Entlüften beendet. Das Lösungsmittel wurde bei einer Temperatur von 40 °C abgedampft und der Rückstand mit Heptan (3 mL, HPLC Qualität) extrahiert. Trübe Lösungen wurden anschließend durch einen Spritzenfilter (0.2 mm, *CHROMAFIL* Typ O20/15, *Macherey-Nagel*) filtriert. Die Filtrate konnten direkt für die weitere Analytik eingesetzt werden. Für die Hydrierprodukte der Modellsubstrate (*E*)-1,2-Diphenyl-1-propen (**15**), (*E*)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten (**17**), (*Z*)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten (**19**), 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin (**20**), 2-(4-Methoxyphenyl)-1-buten (**22a**), (*E*)-2-Methylzimtsäureethylester (**25**), *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin (**27**), 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyl-2-buten (**76a**) und 3-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-2-propen (**76b**) wurden die beschriebenen Analysenmethoden und Trennbedingungen (GC und HPLC) benutzt.^[37]

- Allgemeine Arbeitsvorschrift Hydrierung 2 (Normaldruck) -

Hydrierreaktionen bei einem Wasserstoffdruck von 1 bar wurden in 10 mL Schlenkgefäßen („Schlenkfinger“) durchgeführt. Es kamen ebenfalls 0.1 mmol Substrat zum Einsatz, die Menge an Lösungsmittel wurde jedoch auf 2-3 mL erhöht. Das Reaktionsgefäß wurde mit Argon gespült und anschließend der Wasserstoff langsam (1 Blase/ 2 sec) mittels einer Kanüle in die Lösung geleitet. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in Heptan aufgenommen. Das filtrierte Extrakt wurde direkt für die Analytik eingesetzt (vgl. AAV-Hydrierung 1).

Chemikalien

Kommerziell erhältliche Ausgangsmaterialien wurden, wenn nicht anders angegeben, über *Fluka*, *Aldrich* oder *Acros*, metallorganische Verbindungen wurden vorzugsweise bei *Strem Chemicals*, Aminosäuren von *Bachem* oder *Senn Chemicals* bezogen.

Diphenylchlorphosphin und Dicyclohexylchlorphosphin wurden vor der Verwendung unter Schutzgas destilliert. Di-*o*-Tolylchlorphosphin wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[34] Tertiäre Amine wie Triethylamin und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) wurden unter einer Argonatmosphäre vorsichtig auf festes *n*-Buthyllithium gegeben, nach einer Stunde destilliert und anschließend entgast.

Teilweise wurden Grignardverbindungen durch Umsetzung der Alkylhalogenide mit Magnesium selbst hergestellt. In diesem Fall wurde die Konzentration der erhaltenen Lösung durch Titration (Zerstörung des Magnesium-Phenanthrolin-Komplexes) bestimmt.

Natrium-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[154]

Soweit nicht anders beschrieben, wurden die übrigen Substanzen direkt eingesetzt.

Analytik

Die Aufnahme von **NMR-Spektren** erfolgte an verschiedenen Geräten: Avance 250, 400, 500 und 600 MHz (*Bruker*). Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm in Relation zu Tetramethylsilan angegeben. Als interne Referenz dienen die Signale des deuterierten Lösungsmittels im ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 : 77.0 ppm) bzw. dessen Restwasserstoffsignal im ^1H -NMR-Spektrum (CHCl_3 : 7.26 ppm). Für ^{31}P -NMR-Spektren wurde Triphenylphosphat als externer Standard $[(\text{PhO})_3\text{P}=\text{O}]$: -18 ppm] benutzt.

Die Zuordnung der Signale erfolgte teilweise durch Aufnahme zweidimensionaler Korrelationsspektren (COSY, GHMQC, GHMBC, NOESY und TOCSY).^[155]

Infrarot-Spektren wurden an einem *Perkin Elmer* 1600 FTIR Spektrometer oder an einem *Shimadzu* FTIR 8400S Spektrometer mit *Specac* Golden Gate Mk II ATR-Einheit gemessen. Feststoffe wurden als KBr-Pressling (KBr) oder in Substanz (ATR), Flüssigkeiten und Öle als Film zwischen zwei Natriumchloridplatten (NaCl) gemessen. Die Angabe der Absorptionsenergien erfolgt in cm^{-1} (s: stark, m: mittel, w: schwach).

Massenspektren wurden von Dr. H. NADIG (Department Chemie, Universität Basel) an einem VG70-250 (EI) und an einem *Finnigan* MAT 312 (FAB) aufgenommen. Bei der FAB-Methode diente 3-Nitrobenzylalkohol (3-NBA) als Matrix. Die Aufnahme von Massenspektren an einem *Finnigan* MAT LCQ wurde von B. BULIC, C. MARKERT und T. SCHULTZ durchgeführt. Die Signale in den aufgenommenen Spektren werden als m/z -Werte angegeben, in Klammern die relative Intensität bezogen auf den Basispeak.

Drehwerte chiraler Verbindungen wurden mit einem *Perkin Elmer* Polarimeter 314 aufgenommen. Die Küvettenlänge betrug 1.0 dm. Die Konzentrationen werden in g / 100 mL angegeben.

Dünnschichtchromatographie wurde mit *Macherey-Nagel* Polygram-Platten SIL G/UV₂₅₄, 0.2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator durchgeführt. Als Färbereagenzien wurden basische KMnO_4 -Lösung, Molbydatophosphorsäure und saure Valinol-Lösung eingesetzt.

Für die Bestimmung der **Schmelzpunkte** kam ein *Büchi* 535-Schmelzpunktgerät zum Einsatz.

Elementaranalysen wurden von W. KIRSCH im Mikroanalytischen Labor des Departments Chemie der Universität Basel an einem *Leco* CHN-900 (CHN-Analyse) und *Leco* RO-478 (O-Analyse) durchgeführt.

Gaschromatographische Analysen von Produkten und Reaktionsgemischen wurden mit verschiedenen Geräten vorgenommen: GC 8000 Top, HRGC 5300 Mega Series MFC 500, HRGC 8533 Mega2 Series MFC 800, alle *CE Instruments*.

Für Trennungen von achiralen Gemischen kam eine Rtx 1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm, 60 kPa He oder H₂, *Restek*) oder eine Optima 5-Amin (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm, 60 kPa He, *Macherey-Nagel*) zum Einsatz.

Die Trennung der Enantiomergemische wurde mit folgenden Säulen durchgeführt: Gamma Cyclodextrin Trifluoracetyl G-TA (*Chiraldex*) und Beta Cyclodextrin DETButSil (SE54, *Brechbühler*).

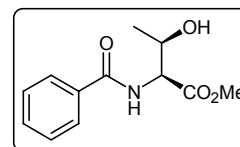
Für die Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) kam ein *Shimadzu*-System zum Einsatz: System Controller: SCL-10A, Säulenofen CTO-10AC und CTO-10ASVP, Pumpensystem: LC10-AD, Degasser: DGU-14A, Detektor: SPD-M10A (Diodenarray) oder SPD-M10AVP (UV-Detektor). Es wurden *Daicel*-Trennsäulen (Chiralcel OD-H, OB-H, OJ, AD-H; 250 mm x 4.6 mm) benutzt.

Phosphinit-Oxazolin-Iridiumkomplexe

Amidoalkohole

N-Benzoyl-L-threoninmethylester (**9a**)

- Allgemeine Arbeitsvorschrift Amidoester - ^[70]



3.00 g (17.7 mmol) L-Threoninmethylesterhydrochlorid wurden in 50 ml Methanol suspendiert und mit Triethylamin (7.4 ml, 53 mmol) versetzt. Nach 10 min wurde die Lösung auf 0 °C abgekühlt und Benzoylchlorid (2.74 g, 19.1 mmol) zugegeben, anschließend für 2 h bei 0°C gerührt und hinterher das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde mit Essigester/Wasser (50/20 mL) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und noch zweimal mit Essigester (je 30 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit jeweils 15 mL H₂O und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Man erhielt 4.07 g (17.2 mmol, 97 %) eines farblosen Feststoffes, der gegebenenfalls zur Reinigung mit Diethylether gewaschen wurde.

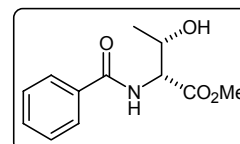
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.29 (d, J = 6.3 Hz, 3H, CHCH₃), 2.54 (s, 1H, OH), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 4.45 (dq, J = 6.3 Hz, 2.6 Hz, 1H, CHCH₃), 4.83 (dd, J = 6.8 Hz, 2.6 Hz, 1H, NHCH), 6.93 (br d, J = 8.6 Hz, 1H, NHCH), 7.44 (t, J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (t, J = 7.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.84 (d, J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 20.4 (CHCH₃), 53.0 (OCH₃), 58.3 (NHCH), 68.4 (CHCH₃), 127.7 (CH, Ar-C), 129.0 (CH, Ar-C), 132.3 (CH, Ar-C), 134.0 (C, Ar-C), 168.7 (N-C=O), 172.0 (O-C=O) ppm.

$$[\alpha]_D^{20} = -20 \text{ (c = 1.2, CHCl}_3\text{)}.$$

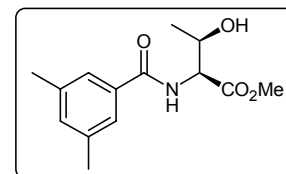
N-Benzoyl-D-threoninmethylester (*ent*-**9a**)

Die zu **9a** enantiomere Verbindung wurde in analoger Weise aus D-Threoninmethylester dargestellt.



$$[\alpha]_D^{20} = -20 \text{ (c = 1.2, CHCl}_3\text{)}.$$

***N*-(3,5-Dimethylbenzoyl)-L-threoninmethylester (9b)**



- Allgemeine Arbeitsvorschrift EDC-Kupplung -^[71]

3,5-Dimethylbenzoesäure (1.00 g, 6.66 mmol) und L-Threoninmethylesterhydrochlorid (1.13 g, 6.66 mmol) wurden in 50 mL Dichlormethan suspendiert. Bei 0 °C wurde Triethylamin (2.04 mL, 14.7 mmol), nach 15 min EDC (*N*-Ethyl- *N'*-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimid-hydrochlorid, 2.55 g, 13.3 mmol) und nach weiteren 10 min HOBt (1-Hydroxy-benzotriazol, 0.90 g, 6.66 mmol) zugegeben. Man rührte das Reaktionsgemisch über Nacht, hierbei nahm es langsam Raumtemperatur an. Nach Waschen mit Wasser, Salzsäure (2 N) und NaHCO₃-Lösung wurde die organische Phase getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt (1.70 g, 6.41 mmol, 96%) wies ausreichende Reinheit auf.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.28 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H, CHCH₃), 2.35 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.42 (s, 1H, OH), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 4.45 (br m, 1H, CHCH₃), 4.82 (dd, *J* = 8.8 Hz, 2.5 Hz, 1H, NHCH), 6.89 (br d, *J* = 8.6 Hz, 1H, NHCH), 7.14 (s, 1H, Ar-H), 7.44 (s, 2H, Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 20.0 (CHCH₃), 21.2 (Ar-CH₃), 52.6 (OCH₃), 57.5 (NHCH), 68.3 (CHCH₃), 124.9 (CH, Ar-C), 133.5 (CH, Ar-C), 133.7 (C, Ar-C), 138.3 (C, Ar-C), 168.2 (N-C=O), 171.7 (O-C=O) ppm.

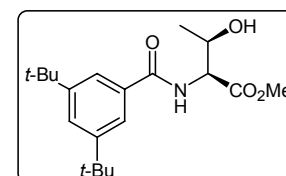
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3479m, 3294m, 3047w, 2986w, 2955w, 2916w, 2854w, 1712s, 1674s, 1635m, 1604m, 1527s, 1443m, 1389w, 1342w, 1281s, 1234s, 1150m, 1126m, 1088m, 1018s, 957w, 926w, 856m, 736w, 686m cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%) = 221 ([M-CO₂]⁺, 21), 189 (19), 133 ([3,5-Dimethylbenzoyl]⁺, 100), 105 (33), 79 (10), 77 (13).

$[\alpha]_D^{20}$ = +22 (c = 1.0, CHCl₃). Smp.: 128 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₁₄H₁₉NO₄: C 63.38; H 7.22; N 5.28; O 24.12.
Gefunden: C 63.23; H 7.19; N 5.29; O 24.34.

***N*-(3,5-Di-*tert*-butylbenzoyl)-L-threoninmethylester (9c)**



Nach *AAV*-EDC-Kupplung wurde 3,5-Di-*tert*-butylbenzoesäure (1.24 g, 5.29 mmol) zusammen mit L-Threoninmethylesterhydrochlorid (0.897 g, 5.29 mmol), Triethylamin (1.62 mL, 11.6 mmol), EDC (2.23 g, 11.6 mmol) und HOBt (0.715 g, 5.29 mmol) umgesetzt. Man erhielt das gewünschte Amid in Form eines farblosen Feststoffes (1.80 g, 5.15 mmol, 97%).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.30 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H, CHCH₃), 1.34 (s, 18H, C(CH₃)₃), 2.39 (s, 1H, OH), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 4.45 (br m, 1H, CHCH₃), 4.84 (dd,

$J = 8.6$ Hz, 2.5 Hz, 1H , NHCH), 6.90 (br d, $J = 8.6$ Hz, 1H , NHCH), 7.60 (s, 1H , Ar-H), 7.65 (s, 2H , Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 20.1$ (CHCH_3), 31.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 52.6 (OCH_3), 57.6 (NHCH), 68.3 (CHCH_3), 121.3 (CH , Ar-C), 126.1 (CH , Ar-C), 133.4 (C, Ar-C), 151.4 (C, Ar-C), 168.9 ($\text{N}-\text{C}=\text{O}$), 171.7 ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) ppm.

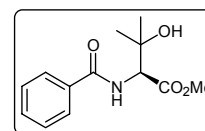
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3418\text{m}$, 3277m , 3093w , 2963m , 2908w , 2870w , 1743s , 1627m , 1589m , 1558s , 1473w , 1434w , 1411w , 1365s , 1319w , 1250s , 1211s , 1172w , 1141m , 1088s , 995m , 964w , 933w , 887m , 818m , 779w , 702s , 617m cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 350 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 47), 305 (6), 217 ($[\text{3,5-Di-tert-butyl-benzoyl}]^+$, 100), 201 (7), 174 (3), 161 (3), 133 (8), 116 (6), 57 (45).

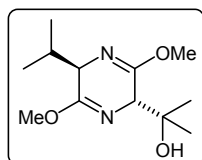
$[\alpha]_D^{20} = +12.0$ ($c = 0.60$, CHCl_3). Smp.: 130 °C.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NO}_4$: C 68.74; H 8.94; N 4.01; O 18.31.
Gefunden: C 68.79; H 8.84; N 4.12; O 17.96.

(S)-N-Benzoyl-3,3-dimethylserinmethylester (9d)



Die Synthese dieser Verbindung erfolgte ausgehend von 3,3-Dimethylserinmethylester, der zunächst nach der Bislactimethermethode hergestellt wurde:



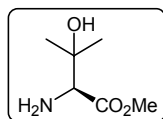
(2S,5R)-2-(5-Isopropyl-3,6-dimethoxy-2,5-dihydro-pyrazin-2-yl)propan-2-ol 11

(R)-2-Isopropyl-3,6-dimethoxy-2,5-dihydro-pyrazin (800 mg, 4.34 mmol)

wurde in Tetrahydrofuran (50 mL) gelöst und bei -78 °C mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 3.00 mL, 4.78 mmol) deprotoniert. Nach einer Reaktionszeit von 20 min ließ man Aceton (350 μL , 4.78 mmol, gelöst in 5 mL Tetrahydrofuran) langsam zutropfen. Es wurde für weitere 6 h bei -78 °C gerührt. Die Reaktion wurde dann durch die Zugabe von Eisessig (284 mg, 4.78 mmol, gelöst in 4 mL Tetrahydrofuran) beendet und anschließend die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde eingeeengt und mit Diethylether/Wasser (50/30 mL) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit Diethylether extrahiert (je 50 mL), bevor die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet wurden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man nach Kugelrohrdestillation (150 °C, 0.6 mbar) das gewünschte Produkt (906 mg, 3.74 mmol, 86%) in Form eines farblosen Öls.

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 0.68$ (d, $J = 6.5$ Hz, 3H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.05 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (s, 3H , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (s, 3H , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.28 (m, 1H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.70 (s, 3H , OCH_3), 3.73 (s, 3H , OCH_3), 3.86 (s, 1H , OH), 3.91 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H , $\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$), 3.97 (t, $J = 3.5$ Hz, 1H , $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 16.5$ ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 19.0 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 25.3 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 26.3 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 31.6 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 52.4 (OCH_3), 52.6 (OCH_3), 61.1 (CH), 63.9 (CH), 72.9 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 161.9 ($\text{C}=\text{N}$), 164.3 ($\text{C}=\text{N}$) ppm.



(S)-3,3-Dimethylserinmethylester (12)

Bislactimether **11** (870 mg, 3.6 mmol) wurde in etherischer HCl (0.2 M, 36 mL) aufgelöst und für 5 h gerührt. Anschließend gab man halbkonz. HCl (2.4 mL) hinzu, rührte für 16 h und extrahierte mit Diethylether. Die wässrige Phase wurde auf die Hälfte ihres Volumens aufkonzentriert und mit 20 mL Diethylether versetzt. Nachdem der pH-Wert durch Zugabe von NH_3 -Lösung auf 10 eingestellt worden war, wurde die organische Phase abgetrennt. Man extrahierte nochmals mit Diethylether (5x 20 mL). Nach Trocknung über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Reaktionsgemisch durch Kugelrohrdestillation aufgetrennt. Der Vorlauf bestand aus Valinmethylester (60 °C, 0.08 mbar) und die Produktfraktion (100 °C, 0.08 mbar, 233mg, 1.26 mmol, 35%) aus einem farblosen Öl, das langsam kristallisierte.

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 295K): $\delta = 1.11$ (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.70 (br s, 3H, NH_2 und OH), 3.33 (s, 1H, CH), 3.76 (s, 3H, OCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 24.8$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 26.4 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 52.1 (OCH_3), 62.5 (CH), 70.8 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 174.7 ($\text{C}=\text{O}$) ppm.

MS (ESI): m/z (%) = 148 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 130 (44).

$R_f = 0.31$ (Diethylether/Essigester 5:1).

Das Amid dieses Aminosäureesters wurde nach *AAV-Amidoester* hergestellt. Man erhielt aus 3,3-Dimethylserinmethylester (625 mg, 4.49 mmol) und Benzoylchlorid (757 mg, 5.39 mmol) unter Zusatz von Triethylamin (0.69 ml, 4.94 mmol) nach Säulenchromatographie (Diethylether/ Essigester 5:1) den (S)-N-Benzoyl-3,3-dimethylserinmethylester (**9d**) als farbloses Öl (642 mg, 2.56 mmol, 57%).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.33$ (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.34 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.67 (s, 1H, OH), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 4.73 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, NHCH), 6.99 (br d, $J = 8.6$ Hz, 1H, NHCH), 7.46 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.82 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 26.6$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 27.0 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 52.4 (OCH_3), 60.7 ($\underline{\text{C}}\text{H}\text{NH}$), 72.1 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 127.2 (CH, Ar-C), 128.7 (CH, Ar-C), 132.0 (CH, Ar-C), 133.6 (C, Ar-C), 167.5 ($\text{N}-\text{C}=\text{O}$), 172.2 ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) ppm.

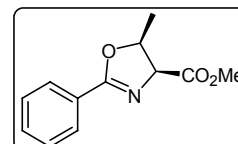
IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3381\text{m}$, 3067w, 2977m, 1739s, 1644s, 1578w, 1526s, 1483m, 1439w, 1350m, 1261w, 1217m, 1155m, 1094m, 1022m, 967w, 855w, 806w, 755m, 711m cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 252 ($[M+H]^+$, 52), 234 (18), 136 (8), 132 (6), 118 (10), 105 ($[Benzoyl]^+$, 100), 89 (12), 77 (27).

$[\alpha]_D^{20} = +8.0$ ($c = 0.12$, $CHCl_3$).

2-Phenyl-4-carboxymethyl-oxazoline

(4*S*,5*S*)-2-Phenyl-4-carboxymethyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol (8a)



-Allgemeine Arbeitsvorschrift Oxazolin -

In einem Schlenkgefäß wurde Amidoalkohol **9a** (3.00 g, 12.7 mmol) in 15 mL Tetrahydrofuran gelöst. Man fügte *Burgess-Reagenz* (3.34 g, 14.0 mmol) hinzu und erhitze für 2 h auf 70 °C. Nach dem Abkühlen gab man Wasser (2 mL) zu und extrahierte dreimal mit Dichlormethan (20 mL). Nach einer Reinigung mittels Säulenchromatographie (Hexan/Essigester 2:1) erhielt man das gewünschte Oxazolin (1.63 g, 8.64 mmol, 68%).^[74a]

Alternativ dazu konnte der Ringschluss auch mit Thionylchlorid als Reagenz durchgeführt werden.^[73] Der Amidoalkohol wurde hierfür bei 0 °C in Thionylchlorid gelöst und für 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reagenz mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen. Diese Lösung wurde zu einer gesättigten wässrigen Natriumcarbonatlösung getropft. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie oben für das *Burgess-Reagenz* beschrieben.

¹H-NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 1.38$ (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, $CHCH_3$), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 4.98 (d, $J = 10.2$ Hz, 1H, NCH), 5.07 (dq, $J = 6.3$ Hz, $J = 10.2$ Hz, 1H, $CHCH_3$), 7.42 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.98 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.

¹³C {¹H}-NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 16.2$ ($CHCH_3$), 52.0 (OCH_3), 71.7 ($CHCH_3$), 78.8 (NCH), 127.2 (C, Ar-C), 128.2 (CH, Ar-C), 128.5 (CH, Ar-C), 131.7 (CH, Ar-C), 166.0 (C=N), 170.3 (C=O) ppm.

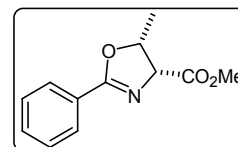
MS (FAB): m/z (%) = 220 ($[M+H]^+$, 100), 160 (17), 105 (40), 89 (5), 83 (6), 77 (16), 57 (18), 55 (18).

$[\alpha]_D^{20} = +57$ ($c = 1.4$, $CHCl_3$). Smp.: 66 °C. $R_f = 0.32$ (Hexan/Essigester 2:1).

Elementaranalyse berechnet für $C_{12}H_{13}NO_3$: C 65.74; H 5.98; N 6.39.

Gefunden: C 65.43; H 6.04; N 6.27.

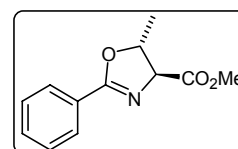
**(4*R*,5*R*)-2-Phenyl-4-carboxymethyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol
(*ent*-**8a**)**



Wie für **8a** beschrieben, wurde die enantiomere Verbindung auf analoge Weise dargestellt.

$$[\alpha]_D^{20} = -67 \text{ (c = 1.0, CHCl}_3\text{)}.$$

(4*S*,5*R*)-2-Phenyl-4-carboxymethyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol (8b**)**



In einem Rundkolben wurde L-Threoninmethylesterhydrochlorid (1.00 g, 5.90 mmol) zusammen mit Ethylbenzimidat (0.835 g, 5.6 mmol) in 50 mL Chloroform für 12 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die erkaltete Lösung filtriert und mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde noch dreimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Man erhielt das Oxazolin **8b** in Form eines farblosen Öls (1.21 g, 5.50 mmol, 98%).

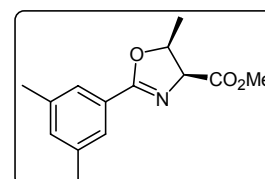
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.54 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H, CHCH₃), 3.81 (s, 3H, OCH₃), 4.46 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, NCH), 4.98 (m, 1H, CHCH₃), 7.39 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.98 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

¹³C {¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 21.4 (CHCH₃), 53.0 (OCH₃), 75.5 (CHCH₃), 79.3 (NCH), 127.6 (C, Ar-C), 128.7 (CH, Ar-C), 129.0 (CH, Ar-C), 132.2 (CH, Ar-C), 166.0 (C=N), 172.0 (C=O) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3067w, 2979w, 2944w, 1743s, 1643s, 1579w, 1496w, 1448m, 1378w, 1344m, 1322m, 1280m, 1239m, 1205m, 1067m, 1029m, 936w, 870w, 780w, 696s cm⁻¹.

$$[\alpha]_D^{20} = +91 \text{ (c = 1.04, CHCl}_3\text{)}. R_f = 0.60 \text{ (Diethylether)}.$$

(4*S*,5*S*)-2-(3,5-Dimethylphenyl)-4-carboxymethyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol (8c**)**



Nach *AAV-Oxazolin* erhielt man aus Amidoalkohol **9b** (1.00 g, 3.80 mmol) und *Burgess-Reagenz* (0.996 g, 4.18 mmol) nach wässriger Aufarbeitung das entsprechende Oxazolin in nahezu quantitativer Ausbeute (0.919 g, 3.72 mmol, 98%). Eine weitere Reinigung des Rohproduktes war nicht nötig.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.38 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H, CHCH₃), 2.33 (s, 6H, Ar-CH₃), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 4.96 (d, *J* = 10.4 Hz, 1H, NCH), 5.05 (m, 1H, CHCH₃), 7.12 (d, *J* = 0.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.61 (t, *J* = 0.8 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 16.7 (CHCH_3), 21.5 (Ar-CH_3), 52.5 (OCH_3), 72.0 (CHCH_3), 78.9 (NCH), 126.7 (CH, Ar-H), 127.3 (C, Ar-C), 133.9 (CH, Ar-H), 138.4 (C, Ar-C), 167.0 (C=N), 170.9 (C=O) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2993m, 2947m, 2923w, 2862w, 1744s, 1651s, 1605m, 1450m, 1435m, 1381m, 1350s, 1319w, 1258w, 1219s, 1165s, 1103m, 1065w, 1041s, 995m, 972m, 941m, 918m, 895w, 872s, 841m, 779m, 733s, 663m cm^{-1} .

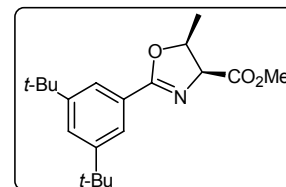
MS (FAB): m/z (%) = 248 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 188 (21), 133 (30), 105 (5).

$[\alpha]_D^{20}$ = +47 (c = 0.8, CHCl_3). Smp.: 53 °C. R_f = 0.38 (Hexan/Essigester 2:1).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3$: C 68.00; H 6.93; N 5.66.

Gefunden: C 67.99; H 6.92 N 5.50.

(4*S*,5*S*)-2-(3,5-Di-*tert*-butylphenyl)-4-carboxymethyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol (8d)



Nach *AAV-Oxazolin* erhielt man aus Amidoalkohol **9c** (1.70 g, 4.86 mmol) und *Burgess-Reagenz* (1.28 g, 5.35 mmol) nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (Hexan/Essigester 2:1) das entsprechende Oxazolin (1.14 g, 3.43 mmol, 71%) in Form eines farblosen Feststoffes.

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.34 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.41 (d, J = 6.3 Hz, 3H, CHCH_3), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 4.99 (d, J = 10.1 Hz, 1H, NCH), 5.06 (m, 1H, CHCH_3), 7.57 (t, J = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.82 (d, J = 2.0 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

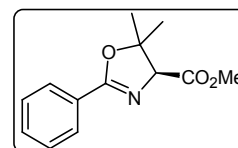
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 16.2 (CHCH_3), 31.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 52.0 (OCH_3), 68.0 (CHCH_3), 71.9 (NCH), 122.8 (CH, Ar-C), 126.0 (CH, Ar-C), 126.5 (C, Ar-C), 151.0 (C, Ar-C), 167.0 (C=N), 170.6 (C=O) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954m, 2900w, 2869w, 1728s, 1635m, 1589m, 1474w, 1458w, 1435m, 1389w, 1366m, 1312w, 1250s, 1227m, 1149w, 1095m, 1041m, 995m, 918m, 887m, 849m, 802m, 771m, 733s, 710w, 671w, 640w cm^{-1} .

MS (FAB) m/z (%): 248 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 188 (21), 133 (30), 105 (5).

$[\alpha]_D^{20}$ = +46 (c = 0.5, CHCl_3). Smp.: 45 °C. R_f = 0.42 (Hexan/Essigester 2:1).

(4*S*)-2-Phenyl-4-carboxymethyl-5,5-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol (8e)



Nach *AAV-Oxazolin* erhielt man aus Amidoalkohol **9d** (195 mg, 0.78 mmol) und *Burgess-Reagenz* (203 mg, 0.86 mmol) nach wässriger Aufarbeitung das entsprechende Oxazolin (70 mg, 0.30 mmol, 38%) in Form eines farblosen Öls. Dieses wurde im Anschluss ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.39 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.63 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 4.61 (s, 1H, NCH), 7.41 (t, J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (t, J = 7.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.97 (d, J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 21.5 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 28.6 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 51.9 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 52.2 (OCH_3), 76.7 (NCH), 127.2 (CH, Ar-C), 128.4 (CH, Ar-C), 128.7 (CH, Ar-C), 131.8 (C, Ar-C), 165.3 (C=N), 171.5 (C=O) ppm.

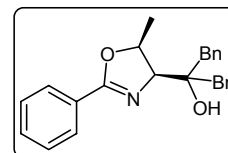
IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}$ = 3010w, 2956w, 1739s, 1661m, 1645s, 1581w, 1512m, 1484m, 1438m, 1344s, 1274m, 1089s, 1069m, 1026w, 912w, 837w, 695s cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 234 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 174 (13), 136 (8), 105 (44), 77 (16).

$[\alpha]_D^{20}$ = +46 (c = 0.8, CHCl_3).

Oxazolinalkohole

(4*S*,5*S*)-2-(2-Phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenylpropan-2-ol (13a)



- Allgemeine Arbeitsvorschrift Oxazolinalkohol -

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Oxazolinester **8a** (2.50 g, 11.4 mmol) vorgelegt und in abs. Diethylether (50 mL) gelöst. Anschließend wurde bei -78°C Benzylmagnesiumchlorid-Lösung (1 M in Diethylether, 34.2 mL, 34.2 mmol) unter kräftigem Rühren langsam zugetropft. Man ließ die Reaktionslösung im Kältebad auf Raumtemperatur erwärmen und rührte für weitere 12 h.

Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch auf kalte NH_4Cl -Lösung (20 mL) gegeben. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase noch zweimal mit Diethylether (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether 6:1). Der Alkohol fiel in Form eines sehr zähen Öls an (3.43 g, 9.23 mmol, 81%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.73 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CHCH_3), 2.00 (s, 1H, OH), 2.69 (d, J = 13.6 Hz, 1H, CH_2Ph), 2.93 (d, J = 13.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.11 (d, J = 13.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.19 (d, J = 13.6 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.11 (d, J = 9.6 Hz, 1H, NCH), 4.84 (dq, J = 6.8 Hz, 9.6 Hz, 1H, CHCH_3), 7.15 - 7.37 (m, 10H, Ar-H), 7.44 (t, J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.50 (t, J = 7.3 Hz, 1H, Ar-H), 8.05 (d, J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 16.7 (CHCH_3), 42.2 (CH_2Ph), 42.8 (CH_2Ph), 71.9 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$), 76.2 ($\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$), 79.4 (NCH), 126.5, 128.1, 128.2, 128.3, 128.3, 131.0, 131.4, 137.2, 137.3 (je Ar-C), 164.1 (C=N) ppm.

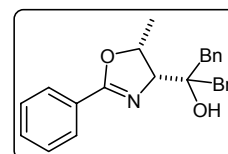
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3549w, 3063w, 3024w, 2932w, 1635m, 1605w, 1582w, 1497m, 1450m, 1342m, 1296m, 1273m, 1242m, 1172w, 1119w, 1080m, 1170m, 1030m, 995m, 902w, 872w, 849w, 779m, 748m, 694s cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 372 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 46), 280 (8), 211 (9), 161 (21), 160 (24), 105 (94), 91 (100), 77 (36).

$[\alpha]_D^{20}$ = +126 (c = 1.4, CHCl_3). R_f = 0.35 (Pentan/Diethylether 6:1).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NO}_2$: C 80.83; H 6.78; N 3.77.
Gefunden: C 80.39; H 6.70; N 3.59.

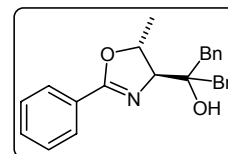
(4*R*,5*R*)-2-(2-Phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenylpropan-2-ol (*ent*-13a)



Die zu **13a** enantiomere Verbindung wurde auf analoge Weise aus **ent-8a** dargestellt.

$[\alpha]_D^{20}$ = -131 (c = 1.0, CHCl_3).

(4*S*,5*R*)-2-(2-Phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenylpropan-2-ol (13b)



Nach *AAV*-Oxazolinalkohol wurde Oxazolinester **8b** (500 mg, 2.28 mmol) mit Benzylmagnesiumchlorid-Lösung (1 M in Diethylether, 6.85 mL, 6.85 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether 3:1) ergab 650 mg (1.75 mmol, 77%) des reinen Alkohols.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.28 (d, J = 6.3 Hz, 3H, CHCH_3), 1.77 (s, 1H, OH), 2.65 (d, J = 13.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 2.77 (d, J = 13.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 2.86 (d, J = 13.6 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.07 (d, J = 13.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.80 (d, J = 5.8 Hz, 1H, NCH), 4.89 (m, 1H, CHCH_3), 7.17 - 7.35 (m, 10H, Ar-H), 7.43 (t, J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.50 (t, J = 7.3 Hz, 1H, Ar-H), 8.05 (d, J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 22.0 (CHCH_3), 41.3 (CH_2Ph), 42.1 (CH_2Ph), 75.4 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$), 76.9 (CHCH_3), 78.6 (NCH), 126.4, 126.5, 128.0, 128.1, 128.2, 128.3, 128.4, 131.0, 131.1, 131.3, 136.7, 136.9 (je Ar-C), 163.5 (C=N) ppm.

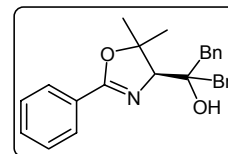
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3567w, 3456w, 3067w, 3022w, 2975m, 2922w, 2864m, 1645s, 1600w, 1578w, 1494m, 1450m, 1376w, 1339w, 1300w, 1254w, 1117s, 1087m, 1027w, 859w, 778w, 751w, 694s cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 372 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 94), 354 (8), 280 (11), 211 (15), 161 (37), 160 (42), 105 (100), 91 (99), 77 (22).

$[\alpha]_D^{20} = +132$ ($c = 1.1$, CHCl_3). $R_f = 0.45$ (Pentan/Diethylether 3:1).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NO}_2$: C 80.83; H 6.78; N 3.77.
Gefunden: C 80.84; H 6.81; N 3.58.

(4S)-2-(2-Phenyl-5,5-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenylpropan-2-ol (13c)



Nach *AAV-Oxazolinalkohol* wurde Oxazolinester **8e** (70 mg, 0.30 mmol) mit Benzylmagnesiumchlorid-Lösung (1 M in Diethylether, 0.90 mL, 0.90 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether 5:1) ergab 105 mg (0.27 mmol, 91%) des reinen Alkohols.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.32$ (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.81 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.00 (s, 1H, OH), 2.69 (d, $J = 13.9$ Hz, 1H, CH_2Ph), 2.92 (d, $J = 13.9$ Hz, 1H, CH_2Ph), 3.10 (d, $J = 13.6$ Hz, 1H, CH_2Ph), 3.19 (d, $J = 13.9$ Hz, 1H, CH_2Ph), 3.86 (s, 1H, NCH), 7.17 - 7.35 (m, 10H, Ar-H), 7.43 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.50 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, Ar-H), 8.01 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.

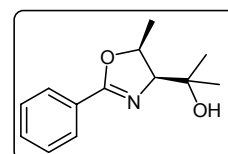
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 23.4$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 41.7 (CH_2Ph), 42.6 (CH_2Ph), 76.1 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$), 76.9 (NCH), 86.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 126.4, 126.5, 128.1, 128.2, 128.4, 131.0, 131.1, 137.1, 137.3 (je Ar-C), 163.1 (br, C=N) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3556\text{w}$, 3063w, 3024w, 2970m, 2932w, 2870w, 1643s, 1605w, 1581w, 1497m, 1450m, 1365w, 1335w, 1300w, 1258w, 1188w, 1157w, 1080s, 1026s, 995w, 972m, 926w, 910w, 833w, 779w, 748s, 694s cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 386 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 48), 211 (12), 127 (27), 105 (100), 91 (97), 77 (33).

$[\alpha]_D^{20} = +132$ ($c = 1.1$, CHCl_3). $R_f = 0.45$ (Pentan/Diethylether 3:1).

(4S,5S)-2-(2-Phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-propan-2-ol (13d)



Nach *AAV-Oxazolinalkohol* wurde Oxazolinester **8a** (500 mg, 2.28 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (3 M in Diethylether, 1.52 mL, 4.57 mmol) umgesetzt. Das nach der wässrigen Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt besaß eine ausreichende Reinheit (424 mg, 1.94 mmol, 85%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.32$ (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.42 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.54 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, CHCH_3), 2.44 (s, 1H, OH), 4.09 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H, NCH), 4.84 (dq, $J = 9.1$ Hz, 6.8 Hz, 1H, CHCH_3), 7.40 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.96 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 16.2 (CHCH_3), 26.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 28.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 71.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 76.4 (CHCH_3), 79.2 (NCH), 127.9 (C, Ar-C), 128.2 (CH, Ar-C), 128.3 (CH, Ar-C), 131.4 (CH, Ar-C), 164.4 (C=N) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3240m, 3063w, 2986w, 2939w, 2916w, 1635s, 1574w, 1497w, 1450w, 1373m, 1319m, 1304m, 1242m, 1211w, 1180w, 1134m, 1119w, 1088s, 1026m, 995w, 957m, 910m, 864m, 825m, 779m, 694s cm^{-1} .

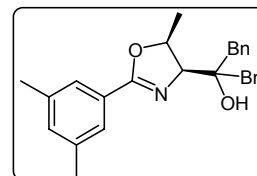
MS (FAB): m/z (%) = 220 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 160 (21), 105 (34), 77 (13).

$[\alpha]_D^{20}$ = +46 (c = 1.0, CHCl_3). Smp.: 51 °C.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$: C 71.21; H 7.81; N 6.39; O 14.59.

Gefunden: C 71.00; H 7.79; N 6.30; O 14.63.

(4*S*,5*S*)-2-[2-(3,5-Dimethylphenyl)-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl]-1,3-diphenylpropan-2-ol (13e)



Nach *AAV-Oxazolinalkohol* wurde Oxazolinester **8c** (700 mg, 2.83 mmol) mit Benzylmagnesiumchlorid-Lösung (1 M in Diethylether, 8.50 mL, 8.50 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether 7:1) ergab 621 mg (1.55 mmol, 55%) des reinen Alkohols.

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.72 (d, J = 6.3 Hz, 3H, CHCH_3), 2.00 (s, 1H, OH), 2.38 (s, 6H, Ar- CH_3), 2.70 (d, J = 13.6 Hz, 1H, CH_2Ph), 2.92 (d, J = 13.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.11 (d, J = 13.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.19 (d, J = 13.6 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.10 (d, J = 9.3 Hz, 1H, NCH), 4.82 (dq, J = 9.3 Hz, J = 6.3 Hz, 1H, CHCH_3), 7.14 (s, 1H, Ar-H), 7.19 - 7.35 (m, 10H, Ar-H), 7.64 (s, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 16.7 (CHCH_3), 21.2 (Ar- CH_3), 42.2 (CH_2Ph), 42.8 (CH_2Ph), 71.8 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$), 76.2 (CHCH_3), 79.3 (NCH), 126.0, 126.4, 128.1, 128.2, 131.0, 131.1, 133.1, 137.3, 138.0, 164.4 (je Ar-C), 164.4 (C=N) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3556w, 3063w, 3024w, 2924w, 1636m, 1597m, 1497m, 1450m, 1381m, 1342m, 1273w, 1211m, 1157w, 1103w, 1088m, 1011s, 928w, 856w, 748s, 725m, 702s cm^{-1} .

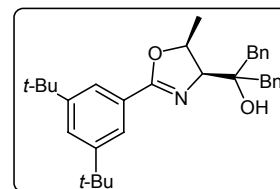
MS (FAB): m/z (%) = 400 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 97), 308 (11), 211 (15), 189 (41), 188 (40), 133 (100), 105 (21), 91 (90), 77 (12).

$[\alpha]_D^{20}$ = +122 (c = 0.59, CHCl_3). R_f = 0.40 (Pentan/Diethylether 7:1).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NO}_2$: C 81.17; H 7.32; N 3.51; O 8.01.

Gefunden: C 81.03; H 7.33; N 3.38; O 8.28.

(4*S*,5*S*)-2-[2-(3,5-Di-*tert*-butylphenyl)-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl]-1,3-diphenylpropan-2-ol (13f)



Nach *AAV-Oxazolinalkohol* wurde Oxazolinester **8d** (947 mg, 2.86 mmol) mit Benzylmagnesiumchlorid-Lösung (1 M in Diethylether, 8.60 mL, 8.60 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether 7:1) ergab 1.07 g (2.22 mmol, 78%) des reinen Alkohols.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.38 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.73 (d, J = 6.3 Hz, 3H, CHCH_3), 2.15 (s, 1H, OH), 2.73 (d, J = 13.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 2.97 (d, J = 13.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.10 (d, J = 14.2 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.20 (d, J = 13.6 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.11 (d, J = 9.6 Hz, 1H, NCH), 4.82 (dq, J = 9.6 Hz, 6.3 Hz, 1H, CHCH_3), 7.24 - 7.35 (m, 10H, Ar-H), 7.58 (s, 1H, Ar-H), 7.86 (s, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 16.8 (CHCH_3), 31.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 42.4 (CH_2Ph), 42.8 (CH_2Ph), 72.1 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$), 76.2 (CHCH_3), 79.1 (NCH), 122.4, 125.7, 126.4, 127.4, 128.1, 128.2, 131.0, 131.1, 137.3, 137.5, 150.9 (je Ar-C), 164.9 (C=N) ppm.

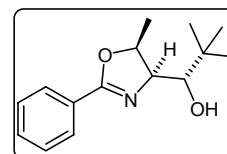
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3556w, 3063w, 3032w, 2962w, 2870w, 1636m, 1589m, 1497m, 1474m, 1458m, 1389m, 1265m, 1242s, 1203w, 1111w, 1088m, 1026s, 1003m, 926w, 887s, 849m, 748s, 702s cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 484 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 60), 392 (8), 273 (21), 272 (26), 217 (62), 211 (9), 133 (11), 115 (7), 91 (100), 77 (10).

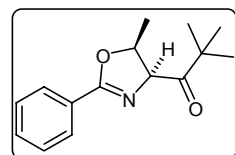
$[\alpha]_D^{20}$ = +99 (c = 0.50, CHCl_3). R_f = 0.40 (Pentan/Diethylether 7:1).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{NO}_2$: C 81.94; H 8.54; N 2.90; O 6.62.
Gefunden: C 82.11; H 8.55; N 2.84; O 6.84.

(1*S*,4'*S*,5'*S*)-1-(2-Phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-2,2-dimethylpropan-1-ol (13g)



Zur Darstellung dieses sekundären Alkohols musste zunächst das entsprechende Keton synthetisiert werden.



1-(5-Methyl-2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-2,2-dimethylpropan-1-on (14)

Hierzu wurde nach *AAV-Oxazolinalkohol* Amidoester **8a** (500 mg, 2.28 mmol) mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid-Lösung (2 M in Diethylether, 1.71 mL, 3.42 mmol) umgesetzt. Das nach der wässrigen Aufarbeitung erhaltene Reaktionsgemisch wurde durch Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether 5:1) aufgetrennt. Man erhielt das gewünschte Keton in mäßiger Ausbeute (154 mg, 0.63 mmol, 28%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.30$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.45 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, CHCH_3), 4.72 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, NCH), 5.03 (quin, $J = 6.8$ Hz, 1H, CHCH_3), 7.39 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.96 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 20.7$ (CHCH_3), 26.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 44.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 77.1 (CHCH_3), 78.0 (NCH), 127.7 (C, Ar-C), 128.2 (CH, Ar-C), 128.4 (CH, Ar-C), 131.4 (CH, Ar-C), 164.4 (C=N), 212.0 (C=O) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3067\text{w}$, 2967s, 2867w, 1706s, 1639s, 1578w, 1478w, 1450w, 1367w, 1333w, 1300w, 1233w, 1172w, 1065s, 1227m, 978w, 934w, 864w, 780m, 694s cm^{-1} .

MS (FAB) m/z (%): 220 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 160 (21), 105 (34), 77 (13).

$[\alpha]_D^{20} = -138$ ($c = 1.1$, CHCl_3). $R_f = 0.45$ (Pentan/Diethylether 5:1).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2$: C 73.44; H 7.81; N 5.71.

Gefunden: C 73.10; H 7.80; N 5.68.

Der entsprechende sekundäre Alkohol wurde durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) hergestellt. Hierzu wurde LAH (2.5 M in Methylfuran, 126 μL , 0.32 mmol) in 8 mL Diethylether suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend tropfte man das in 5 mL Diethylether gelöste Keton (154 mg, 0.63 mmol) langsam zu und ließ für 2 h rühren. Die Reaktion wurde durch Zugabe von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ abgebrochen. Nach Trocknung mit MgSO_4 wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt nach Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether 3:1) ein farbloses Öl (103 mg, 0.42 mmol, 66%).

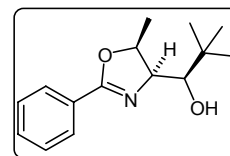
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 1.05$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.46 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H, CHCH_3), 2.24 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, OH), 3.08 (dd, $J = 8.5$ Hz, 3.0 Hz, 1H, CHOH), 3.99 (dd, $J = 7.6$ Hz, 3.1 Hz, 1H, NCH), 4.65 (dq, $J = 7.5$ Hz, 6.3 Hz, 1H, CHCH_3), 7.39 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.96 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 20.3$ (CHCH_3), 26.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 73.8 (NCH), 80.5 (CHOH), 80.7 (CHCH_3), 127.7 (C, Ar-C), 128.3 (CH, Ar-C), 128.4 (CH, Ar-C), 131.5 (CH, Ar-C), 164.9 (C=N) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3500\text{m}$, 3067w, 2958s, 2856m, 1646s, 1578w, 1478w, 1452m, 1367m, 1344m, 1297m, 1243w, 1083m, 1060s, 1022m, 971w, 861m, 768m, 694s cm^{-1} .

MS (FAB) m/z (%): 220 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 160 (21), 105 (34), 77 (13).

$[\alpha]_D^{20} = -87$ ($c = 1.0$, CHCl_3). $R_f = 0.45$ (Pentan/Diethylether 3:1).

(1*R*,4'*S*,5'*S*)-1-(2-Phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-2,2-dimethylpropan-1-ol (13h)

Nach *AAV-Oxazolinalkohol* wurde Methylester **8a** (500 mg, 2.28 mmol) mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid-Lösung (2 M in Diethylether, 3.99 mL, 7.98 mmol) umgesetzt. Nach Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether 2:1) erhielt man den Alkohol **13h** in Form eines farblosen Öls (435 mg, 1.78 mmol, 78%). Um letzte Verunreinigungen abzutrennen, wurde das Produkt mittels semipräparativer HPLC aufgereinigt (Daicel OD, Hexan/Isopropanol 95:5, 6.0 mL/min, 20 °C, t_r = 21.0 min; 338 mg, 1.38 mmol, 61%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 1.14 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.41 (d, J = 6.6 Hz, 3H, CHCH_3), 1.59 (d, J = 5.0 Hz, 1H, OH), 3.56 (dd, J = 9.6 Hz, 5.0 Hz, 1H, CHOH), 3.99 (t, J = 9.4 Hz, 1H, NCH), 4.65 (dq, J = 8.8 Hz, 6.6 Hz, 1H, CHCH_3) 7.39 (t, J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (t, J = 7.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.96 (d, J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

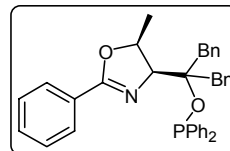
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 16.8 (CHCH_3), 26.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.9 (NCH), 78.1 (CHOH), 80.1 (CHCH_3), 128.5 (CH, Ar-C), 128.6 (CH, Ar-C), 128.9 (C, Ar-C), 131.5 (CH, Ar-C), 163.4 (C=N) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3473m, 3067w, 2955s, 2878m, 1647s, 1580w, 1478w, 1450m, 1361m, 1336s, 1261m, 1217w, 1061s, 1044s, 978m, 928w, 883w, 833w, 778w, 964s cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 248 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 160 (53), 105 (100), 77 (23).

$[\alpha]_D^{20}$ = -28 (c = 1.0, CHCl_3). R_f = 0.45 (Pentan/Diethylether 2:1).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$: C 71.45; H 8.61; N 5.56; O 14.29.
Gefunden: C 71.40; H 8.50; N 5.73; O 14.34.

Phosphinit-Oxazoline**(4*S*,5*S*)-2-(2-Phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-2-diphenylphosphinit-propan (3a)**

- Allgemeine Arbeitsvorschrift Phosphinit -

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Alkohol **13a** (337 mg, 0.91 mmol) in Pentan (15 mL) gelöst. Bei -78 °C gab man *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.70 mL, 1.12 mmol) und im Anschluss *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA, 0.27 mL, 1.8 mmol) zu. Das Kältebad wurde entfernt und die Reaktionsmischung nahm langsam Raumtemperatur an. Nach einstündigem Rühren kühlte man auf 0 °C ab und fügte Chlordiphenylphosphin (0.18 mL, 0.99 mmol) zu. Nach einer Reaktionszeit von 12 h wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in wenig Pentan aufgenommen und sogleich mittels Säulenchromatographie unter Schutzgas gereinigt (Hexan/Essigester 15:1). Das Phosphinit fiel in Form eines farblosen

Schaums an (310 mg, 0.56 mmol, 62%) und war geringfügig mit dem entsprechenden Phosphinat verunreinigt (1-5%).

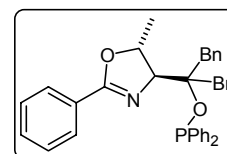
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.24 (d, J = 6.6 Hz, 3H, CHCH_3), 3.11 (d, J = 14.4 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.33 (d, J = 13.4 Hz, 2H, CH_2Ph), 3.72 (d, J = 12.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.34 (d, J = 9.6 Hz, 1H, NCH), 4.73 (m, 1H, CHCH_3), 7.05 - 7.50 (m, 23H, Ar-H), 8.01 (d, J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 88.7 ppm.

R_f = 0.65 (Hexan/Essigester 15:1).

Das enantiomere Phosphinit-Oxazolin wurde auf analoge Weise hergestellt.

(4*S*,5*R*)-2-(2-Phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-2-diphenylphosphinit-propan (3b)



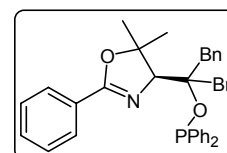
Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **13b** (439 mg, 1.18 mmol) durch Zugabe von *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.96 mL, 1.53 mmol), TMEDA (350 μL , 2.36 mmol) und schließlich Chlordiphenylphosphin (280 μL , 1.53 mmol) in das entsprechende Phosphinit überführt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie unter Schutzgas (Pentan/Diethylether 25:1). Das Phosphinit **3b** wurde als farbloses Öl (270 mg, 0.49 mmol, 41%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.01 (d, J = 6.0 Hz, 3H, CHCH_3), 3.08 (d, J = 14.2 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.14 (dd, J = 12.9 Hz, 2.8 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.18 (d, J = 14.2 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.51 (d, J = 12.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.00 (d, J = 4.8 Hz, 1H, NCH), 4.69 (m, 1H, CHCH_3), 7.02 - 7.55 (m, 23H, Ar-H), 7.95 (d, J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 85.3 ppm.

R_f = 0.50 (Pentan/Diethylether 25:1).

(4*S*)-2-(2-Phenyl-5,5-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-2-diphenylphosphinit-propan (3c)



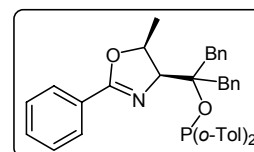
Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **13c** (105 mg, 0.27 mmol) durch Zugabe von *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.22 mL, 0.35 mmol), TMEDA (81 μL , 0.55 mmol) und schließlich Chlordiphenylphosphin (66 μL , 0.35 mmol) in das entsprechende Phosphinit überführt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie unter Schutzgas (Pentan/Diethylether 15:1). Das Phosphinit **3c** wurde als farbloses Öl (69 mg, 0.12 mmol, 44%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.33$ (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.61 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.06 (d, $J = 14.4$ Hz, 1H, CH_2Ph), 3.26 (m, 2H, CH_2Ph), 3.68 (d, $J = 13.9$ Hz, 1H, CH_2Ph), 4.09 (s, 1H, NCH), 7.09 - 7.57 (m, 23H, Ar-H), 8.03 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 89.4$ ppm.

$R_f = 0.45$ (Pentan/Diethylether 25:1).

(4*S*,5*S*)-2-(2-Phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-2-di-*o*-tolyl-phosphinit-propan (3d)



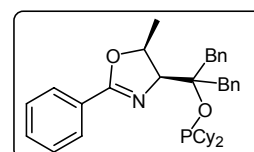
Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **13a** (200 mg, 0.54 mmol) durch Zugabe von *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.41 mL, 0.65 mmol), TMEDA (162 μL , 1.08 mmol) und schließlich Chlor-di-*o*-tolylphosphin (170 mg, 0.59 mmol) in das entsprechende Phosphinit überführt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie unter Schutzgas (Hexan/Essigester 15:1). Das Phosphinit **3d** wurde als farbloses Öl (160 mg, 0.28 mmol, 52%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.00$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, CHCH_3), 2.20 (s, 3H, Toly- CH_3), 2.47 (s, 3H, Toly- CH_3), 3.16 (d, $J = 14.2$ Hz, 1H, CH_2Ph), 3.24 (d, $J = 14.2$ Hz, 1H, CH_2Ph), 3.35 (dd, $J = 13.1$ Hz, 2.5 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.79 (d, $J = 12.9$ Hz, 1H, CH_2Ph), 4.41 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H, NCH), 4.62 (m, 1H, CHCH_3), 6.95 - 7.28 (m, 15H, Ar-H), 7.41 - 7.52 (m, 5H, Ar-H), 7.71 (m, 1H, Ar-H), 8.03 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 70.7$ ppm.

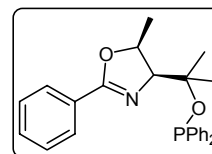
$R_f = 0.60$ (Hexan/Essigester 15:1).

(4*S*,5*S*)-2-(2-Phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-2-di-cyclohexylphosphinit-propan (3e)



Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **13a** (4.19 g, 10.8 mmol) durch Zugabe von *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 8.1 mL, 12.9 mmol) und Chlor-dicyclohexylphosphin (2.75 mL, 11.8 mmol) in das entsprechende Phosphinit überführt. Die Reaktionsmischung wurde nach 14 h bis zur Trockene eingeeengt. Für die weitere Umsetzung ging man von einem 95%igen Umsatz aus.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 123.5$ ppm.

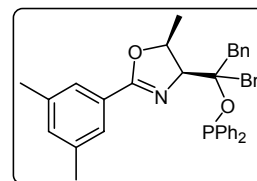
(4*S*,5*S*)-2-(2-Phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-2-diphenylphosphinit-propan (3f)

Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **13d** (200 mg, 0.91 mmol) durch Zugabe von *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.74 mL, 1.2 mmol), TMEDA (270 μ L, 1.82 mmol) und schließlich Chlordiphenylphosphin (221 μ L, 1.19 mmol) in das entsprechende Phosphinit überführt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie unter Schutzgas (Hexan/Essigester 10:1). Das Phosphinit **3f** wurde als farbloses Öl (209 mg, 0.52 mmol, 57%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.42 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CHCH_3), 1.54 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.61 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 4.25 (d, J = 9.4 Hz, 1H, NCH), 4.86 (dq, J = 9.1 Hz, 6.8 Hz, 1H, CHCH_3), 7.19 - 7.51 (m, 13H, Ar-H), 8.03 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 85.4 ppm.

R_f = 0.40 (Hexan/Essigester 10:1).

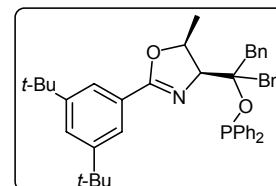
(4*S*,5*S*)-2-[2-(3,5-Dimethylphenyl)-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl]-1,3-diphenyl-2-diphenylphosphinit-propan (3g)

Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **13e** (518 mg, 1.30 mmol) durch Zugabe von *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 1.05 mL, 1.69 mmol), TMEDA (390 μ L, 2.60 mmol) und schließlich Chlordiphenylphosphin (310 μ L, 1.69 mmol) in das entsprechende Phosphinit überführt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie unter Schutzgas (Pentan/Diethylether 25:1). Das Phosphinit **3g** wurde als farbloses Öl (404 mg, 0.69 mmol, 53%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.26 (d, J = 6.6 Hz, 3H, CHCH_3), 2.34 (s, 6H, PhCH_3), 3.10 (d, J = 14.1 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.33 (m, 2H, CH_2Ph), 3.67 (d, J = 12.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.35 (d, J = 9.3 Hz, 1H, NCH), 4.71 (m, 1H, CHCH_3), 7.10 - 7.50 (m, 21H, Ar-H), 7.61 (s, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 88.6 ppm.

R_f = 0.40 (Pentan/Diethylether 25:1).

(4*S*,5*S*)-2-[2-(3,5-Di-*tert*-butylphenyl)-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl]-1,3-diphenyl-2-diphenylphosphinit-propan (3h)

Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **13f** (500 mg, 1.03 mmol) durch Zugabe von *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.84 mL, 1.3 mmol), TMEDA (310 μ L, 2.06 mmol) und schließlich Chlordiphenylphosphin (210 μ L, 1.13 mmol)

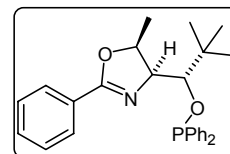
in das entsprechende Phosphinit überführt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie unter Schutzgas (Pentan/Diethylether 25:1). Das Phosphinit **3h** wurde als farbloses Öl (318 mg, 0.48 mmol, 46%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.33 (d, J = 6.3 Hz, 3H, CHCH_3), 1.39 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.11 (d, J = 14.2 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.31 (d, J = 13.4 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.40 (d, J = 14.6 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.63 (d, J = 12.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.33 (d, J = 9.1 Hz, 1H, NCH), 4.71 (m, 1H, CHCH_3), 7.05 - 7.51 (m, 20H, Ar-H), 7.57 (s, 1H, Ar-H), 7.86 (s, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 88.1 ppm.

R_f = 0.50 (Pentan/Diethylether 25:1).

(1*S*,4'*S*,5'*S*)-1-(2-Phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-2,2-dimethyl-1-diphenylphosphinit-propan (3i)



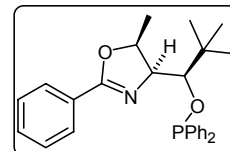
Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **13g** (103 mg, 0.42 mmol) durch Zugabe von *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.29 mL, 0.46 mmol) und Chlordiphenylphosphin (85 μL , 0.46 mmol) in das entsprechende Phosphinit überführt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie unter Schutzgas (Pentan/Diethylether 15:1). Das Phosphinit **3i** wurde als farbloses Öl (95 mg, 0.22 mmol, 52%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.04 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.30 (d, J = 6.3 Hz, 3H, CHCH_3), 3.65 (dd, J = 10.9 Hz, 1.9 Hz, 1H, CHOPPh_2), 4.14 (m, 1H, NCH), 4.46 (m, 1H, CHCH_3), 7.00 (m, 2H, Ar-H), 7.14 (m, 1H, Ar-H), 7.26 (m, 3H, Ar-H), 7.43 (m, 4H, Ar-H), 7.52 (m, 3H, Ar-H), 7.88 (d, J = 7.6 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 114.3 ppm.

R_f = 0.45 (Pentan/Diethylether 15:1).

(1*R*,4'*S*,5'*S*)-1-(2-Phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-2,2-dimethyl-1-diphenylphosphinit-propan (3j)



Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **13h** (200 mg, 0.82 mmol) durch Zugabe von *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.66 mL, 1.06 mmol), TMEDA (240 μL , 1.63 mmol) und Chlordiphenylphosphin (195 μL , 1.1 mmol) in das entsprechende Phosphinit überführt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie unter Schutzgas (Pentan/Diethylether 15:1). Das Phosphinit **3j** wurde als farbloses Öl (109 mg, 0.25 mmol, 31%) isoliert.

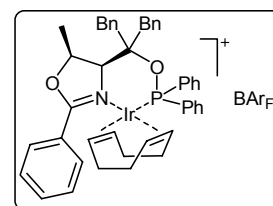
$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.15$ (m, 12H, CHCH_3 und $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.19 (dd, $J = 9.9$ Hz, 7.0 Hz, 1H, CHOPPh_2), 4.47 (m, 1H, NCH), 4.68 (m, 1H, CHCH_3), 7.17 - 7.66 (m, 13H, Ar-H), 7.89 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 110.6$ ppm.

$R_f = 0.35$ (Pentan/Diethylether 10:1).

Phosphinit-Oxazolin-Iridiumkomplexe

(4*S*,5*S*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2-phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-2-diphenylphosphinit-propan}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (TP1)



- Allgemeine Arbeitsvorschrift Ir-Komplex -

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (83 mg, 0.12 mmol) in Dichlormethan (1 mL) vorgelegt. Hierzu wurde langsam das in 5 mL Dichlormethan gelöste Phosphinit-Oxazolin **3a** (125 mg, 0.225 mmol) getropft. Nach zweistündigem Erwärmen (45 °C) ließ man die orangefarbene Lösung auf Raumtemperatur abkühlen und gab Natrium-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (NaBARF , 227 mg, 0.243 mmol), gefolgt von 3 mL entgastem Wasser, hinzu. Nachdem 20 min lang heftig gerührt worden war, wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan (je 7 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Nach zweimaliger Säulenchromatographie (Dichlormethan) erhielt man den ThrePHOX Iridiumkomplex in Form eines orangefarbenen Schaums (262 mg, 0.152 mmol, 68%). Aus einer konzentrierten Dichlormethanlösung konnten durch vorsichtiges Überschichten mit Pentan nach Lagerung bei 5 °C röntgenfähige Einkristalle erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.73$ (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, CHCH_3), 1.75 - 2.05 (br m, 6H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.05 - 2.25 (br m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.27 - 2.33 (br m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.95 (dd, $J = 14.9$ Hz, 5.3 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.04 (d, $J = 14.4$ Hz, 1H, CH_2Ph), 3.15 - 3.38 (br m, 2H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.42 (d, $J = 14.9$ Hz, 1H, CH_2Ph), 4.10 - 4.35 (br m, 2H, CH_2Ph und $\text{CH}(\text{COD})$), 4.53 (br m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.75 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, NCH), 5.35 (m, 1H, CHCH_3), 6.93 (m, 2H, Ar-H), 7.08 (m, 4H, Ar-H), 7.18 (m, 2H, Ar-H), 7.23 - 7.36 (m, 7H, Ar-H), 7.51 (br s, 4H, BARF-H), 7.52 - 7.69 (m, 7H, Ar-H), 7.72 (m, 8H, BARF-H), 7.78 (m, 1H, Ar-H), 8.39 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 93.6$ ppm.

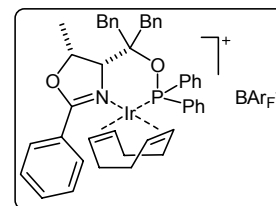
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3066\text{w}$, 3033w , 2953w , 2926w , 1608m , 1570m , 1496w , 1452w , 1438m , 1355s , 1281s , 1276s , 1131s , 1028w , 1000m , 936m , 886m , 839m , 774m , 744s , 712s , 700s , 682m , 670m cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 856 ($[M-BAr_F]^+$, 42), 748 (11), 746 (10), 652 (10), 590 (3), 545 (22), 499 (12), 421 (9), 393 (9), 354 (10), 317 (7), 297 (9), 192 (4), 165 (6), 152 (6), 115 (15), 105 (77), 91 (100), 77 (48).

$[\alpha]_D^{20} = +13.2$ ($c = 1.0$, $CHCl_3$). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 121 °C.

Elementaranalyse berechnet für $C_{77}H_{58}BF_{24}IrNO_2P$: C 53.79; H 3.40; N 0.81; O 1.86.
Gefunden: C 53.74; H 3.57; N 0.68; O 2.00.

(4*R*,5*R*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2-phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-2-diphenylphosphinit-propan}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (*ent*-TP1)

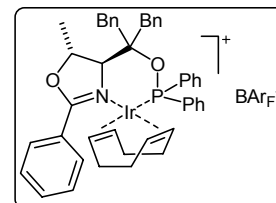


Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit *ent-3a* (93 mg, 0.17 mmol), $[Ir(COD)Cl]_2$ (62 mg, 0.092 mmol) und $NaBAr_F$ (172 mg, 0.184 mmol) der Komplex *ent-TP1* in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (256 mg, 0.149 mmol, 89%).

$[\alpha]_D^{20} = -18.9$ ($c = 0.6$, $CHCl_3$). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 85 °C.

Elementaranalyse berechnet für $C_{77}H_{58}BF_{24}IrNO_2P$: C 53.79; H 3.40; N 0.81; O 1.86.
Gefunden: C 53.58; H 3.43; N 0.82; O 2.25.

(4*S*,5*R*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2-phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-2-diphenylphosphinit-propan}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (TP2)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **3b** (190 mg, 0.342 mmol), $[Ir(COD)Cl]_2$ (126 mg, 0.188 mmol) und $NaBAr_F$ (354 mg, 0.376 mmol) der Komplex **TP2** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (428 mg, 0.249 mmol, 73%).

1H -NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 1.35 - 1.50$ (br m, 2H, $CH_2(COD)$), 1.47 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, $CHCH_3$), 1.55 - 1.78 (br m, 2H, $CH_2(COD)$), 2.08 - 2.52 (br m, 5H, $CH_2(COD)$ und $CH(COD)$), 2.52 (d, $J = 15.2$ Hz, 1H, CH_2Ph), 2.89 (m, 2H, CH_2Ph), 3.06 (d, $J = 15.2$ Hz, 1H, CH_2Ph), 3.67 (m, 1H, $CH(COD)$), 3.82 (m, 1H, $CH(COD)$), 4.57 (m, 1H, NCH), 4.93 (br m, 2H, $CHCH_3$ und $CH(COD)$), 6.72 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.05 - 7.18 (m, 7H, Ar-H), 7.35 - 7.45 (m, 6H, Ar-H), 7.51 (br s, 5H, Ar-H und BAr_F-H), 7.60 - 7.71 (m, 4H, Ar-H), 7.72 (m, 8H, BAr_F-H), 7.78 (m, 1H, Ar-H), 8.14 (m, 2H, Ar-H), 8.39 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 96.7$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3066w$, 3034w, 2927w, 2890w, 2841w, 1608m, 1572m, 1497w, 1453w, 1438m, 1355s, 1283s, 1246w, 1135s, 1028w, 1000m, 939m, 887m, 839m, 800w, 774m, 744m, 712m, 682m, 571w, 547w cm^{-1} .

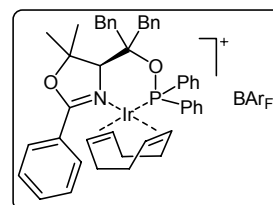
MS (FAB): m/z (%) = 856 ($[M-BAr_F]^+$, 77), 748 (18), 746 (17), 545 (27), 499 (9), 421 (9), 393 (8), 354 (6), 317 (6), 297 (6), 192 (10), 165 (8), 115 (13), 105 (78), 91 (100), 77 (45).

$[\alpha]_D^{20} = -30$ ($c = 0.19$, $CHCl_3$). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 75 °C.

Elementaranalyse berechnet für $C_{77}H_{58}BF_2IrNO_2P$: C 53.79; H 3.40; N 0.81; O 1.86.

Gefunden: C 53.82; H 3.64; N 0.67; O 2.02.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2-phenyl-5,5-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-2-diphenylphosphinit-propan}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (TP3)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **3c** (69 mg, 0.12 mmol), $[Ir(COD)Cl]_2$ (45 mg, 0.066 mmol) und $NaBAr_F$ (124 mg, 0.132 mmol) der Komplex **TP3** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (149 mg, 0.086 mmol, 72%).

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 295 K): $\delta = 1.51$ (m, 1H, $CH_2(COD)$), 1.60 - 1.64 (m, 3H, $CH_2(COD)$), 1.74 (s, 3H, $C(CH_3)_2$), 1.91 (s, 3H, $C(CH_3)_2$), 2.16 (m, 3H, $CH_2(COD)$ und $CH(COD)$), 2.40 - 2.53 (m, 2H, $CH_2(COD)$), 2.83 (d, $J = 15.1$ Hz, 1H, CH_2Ph), 3.03 (d, $J = 15.3$ Hz, 1H, CH_2Ph), 3.10 (m, 2H, CH_2Ph), 3.71 (m, 2H, $CH(COD)$), 4.80 (s, 1H, NCH), 4.92 (br s, 1H, $CH(COD)$), 6.65 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H), 6.69 (dd, $J = 11.8$ Hz, 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.10 (m, 4H, Ar-H), 7.19 (m, 1H, Ar-H), 7.24 (m, 1H, Ar-H), 7.34 - 7.44 (m, 4H, Ar-H), 7.51 (s, 4H, BAr_F-H), 7.62 - 7.72 (m, 14H, Ar-H und BAr_F-H), 7.79 (m, 1H, Ar-H), 8.17 (m, 2H, Ar-H), 8.43 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.

^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 295 K): $\delta = 22.9$ ($C(CH_3)_2$), 25.6 ($CH_2(COD)$), 28.4 ($CH_2(COD)$), 29.2 ($C(CH_3)_2$), 31.8 ($CH_2(COD)$), 36.0 (d, $J = 3.4$ Hz, $CH_2(COD)$), 41.2 (CH_2Ph), 43.4 (d, $J = 5.8$ Hz, CH_2Ph), 64.9 ($CH(COD)$), 69.2 ($CH(COD)$), 78.2 (d, $J = 3.8$ Hz, NCH), 89.1 (d, $J = 6.2$ Hz, $C(CH_2Ph)_2$), 89.2 ($C(CH_3)_2$), 96.6 (d, $J = 13.4$ Hz, $CH(COD)$), 102.8 (d, $J = 11.5$ Hz, $CH(COD)$), 117.4 (m, BAr_F-C), 124.2 (C, Ar-C), 125.0 (q, $J = 273$ Hz, BAr_F-CF_3), 127.7 (d, $J = 8.2$ Hz, CH, Ar-C), 128.3, 128.4 (je CH, Ar-C), 128.7 (CH, Ar-C), 128.8 (m, BAr_F-C), 129.1 (d, $J = 13.5$ Hz, CH, Ar-C), 129.6 (d, $J = 11.5$ Hz, CH, Ar-C), 130.2, 130.5, 131.1, 131.2 (je CH, Ar-C), 131.6 (d, $J = 2.4$ Hz, CH, Ar-C), 132.8 (d, $J = 76.8$ Hz, P-C, Ar-C), 133.2 (C, Ar-C), 133.7 (d, $J = 1.9$ Hz, CH, Ar-C), 134.4 (C, Ar-C), 134.6 (CH, Ar-C), 134.7 (CH, Ar-C), 134.9 (br, BAr_F-C), 135.7 (d, $J = 52.8$ Hz, P-C, Ar-C), 135.8 (CH, Ar-C), 135.9 (C, Ar-C), 161.9 (m, BAr_F-C), 172.0 (C=N) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 94.4$ ppm.

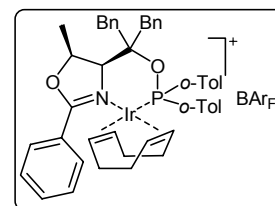
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3070w$, 3040w, 2931w, 2885w, 2839w, 1605m, 1574m, 1497w, 1435m, 1358s, 1273s, 1111s, 1026w, 995m, 941m, 887m, 841m, 771m, 748m, 694m cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 870 ($[M-BAr_F]^+$, 20), 762 (9), 559 (14), 499 (6), 393 (5), 368 (9), 343 (5), 165 (7), 152 (5), 136 (18), 115 (11), 105 (70), 91 (100), 77 (47).

$[\alpha]_D^{20} = -37$ ($c = 0.10$, $CHCl_3$). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 84 °C.

Elementaranalyse berechnet für $C_{78}H_{60}BF_{24}IrNO_2P$: C 54.05; H 3.49; N 0.81.
Gefunden: C 54.04; H 3.62; N 0.71.

(4*S*,5*S*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2-phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-2-di-*o*-tolyl-phosphinit-propan}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (TP4)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **3d** (70 mg, 0.12 mmol), $[Ir(COD)Cl]_2$ (44 mg, 0.066 mmol) und $NaBAR_F$ (122 mg, 0.129 mmol) der Komplex **TP4** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (152 mg, 0.087 mmol, 73%).

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 295 K): δ = 1.24 - 1.32 (m, 1H, $CH_2(COD)$), 1.41 (d, J = 7.0 Hz, 3H, $CHCH_3$), 1.48 - 1.57 (br m, 1H, $CH_2(COD)$), 1.67 - 1.76 (br m, 2H, $CH_2(COD)$), 2.05 - 2.15 (br m, 2H, $CH_2(COD)$), 2.09 (s, 3H, Toly- CH_3), 2.25 (s, 3H, Toly- CH_3), 2.27 - 2.34 (br m, 1H, $CH_2(COD)$), 2.37 - 2.53 (m, 2H, $CH_2(COD)$ und $CH(COD)$), 2.75 (m, 2H, CH_2Ph), 3.21 (d, J = 14.6 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.27 (m, 1H, CH_2Ph), 3.47 (m, 1H, $CH(COD)$), 3.72 (br m, 1H, $CH(COD)$), 4.96 (d, J = 9.0 Hz, 1H, NCH), 4.98 (br m, 1H, $CH(COD)$), 5.32 (m, 1H, $CHCH_3$), 6.55 - 6.65 (m, 3H, Ar-H), 7.01 - 7.08 (m, 5H, Ar-H), 7.18 - 7.24 (m, 2H, Ar-H), 7.32 - 7.38 (m, 3H, Ar-H), 7.39 - 7.42 (m, 1H, Ar-H), 7.51 (br s, 4H, BAR_F -H), 7.58 - 7.68 (br m, 5H, Ar-H), 7.72 (m, 8H, BAR_F -H), 7.84 (dt, J = 7.5 Hz, 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.60 (m, 2H, Ar-H), 8.79 (m, 1H, Ar-H) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 101.1 ppm.

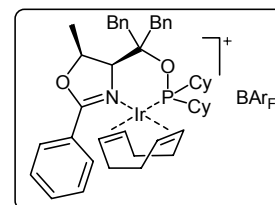
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3066w, 3034w, 2953w, 2890w, 2840w, 1607m, 1594m, 1570w, 1497w, 1453w, 1438m, 1355s, 1276s, 1247m, 1128s, 1028w, 988w, 939m, 887m, 839m, 744m, 712s, 682m, 670m, 610w, 576w, 534w cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 884 ($[M-BAR_F]^+$, 44), 774 (17), 545 (16), 527 (10), 419 (20), 354 (6), 329 (10), 178 (10), 128 (6), 115 (10), 105 (71), 91 (100), 77 (36).

$[\alpha]_D^{20} = -34$ (c = 0.11, $CHCl_3$). R_f = 0.3 (Diethylether/Dichlormethan 4:1). Smp.: 92 °C.

Elementaranalyse berechnet für $C_{79}H_{62}BF_{24}IrNO_2P$: C 54.30; H 3.58; N 0.80; O 1.83.
Gefunden: C 54.30; H 3.61; N 0.79; O 2.02.

(4*S*,5*S*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2-phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-2-dicyclohexylphosphinit-propan}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (TP5)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **3e** (6.40 g, 11.3 mmol, Rohprodukt), $[Ir(COD)Cl]_2$ (3.79 g, 5.64 mmol) und $NaBAR_F$ (11.05 g, 11.8 mmol) nach Säulenchromatographie der Komplex **TP5** zunächst in Form eines voluminösen Feststoffes

erhalten. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan fiel das Produkt in Form orangefarbener Kristalle an (10.57 g, 6.10 mmol, 54%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 0.97 - 2.40$ (br m, 33H, $\text{CH}_2(\text{COD})$, $\text{CH}_2(\text{Cy})$, $\text{CH}(\text{Cy})$, CH_3), 2.85 - 3.62 (br m, 7H, $\text{CH}(\text{COD})$, CH_2Ph), 4.60 - 5.25 (br m, $\text{CH}(\text{COD})$, NCH), 5.37 (pent, $J = 7.0$ Hz, 1H, CHCH_3), 7.07 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.24 (br s, 2H, Ar-H), 7.35 (m, 6H, Ar-H), 7.53 (br s, 4H, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.57 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.74 (br s, 8H, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.77 (m, 1H, Ar-H), 8.52 (br s, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 123.8$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3032\text{w}$, 2932w, 2862w, 1605m, 1558m, 1497w, 1450m, 1358s, 1273s, 1157s, 1111s, 1003m, 941m, 887s, 841m, 748m, 710s, 671s cm^{-1} .

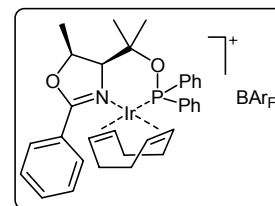
MS (ESI): m/z (%) = 868 ($[\text{M}-\text{BAr}_F]^+$).

$[\alpha]_D^{20} = -47$ ($c = 0.11$, CHCl_3). Smp.: 161 °C.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{77}\text{H}_{70}\text{BF}_6\text{IrNO}_2\text{P}$: C 53.42; H 4.08; N 0.81.

Gefunden: C 53.52; H 4.06; N 0.78.

(4*S*,5*S*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2-phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-2-diphenylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (TP6)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **3f** (99 mg, 0.25 mmol), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (98 mg, 0.15 mmol) und NaBAr_F (274 mg, 0.292 mmol) der Komplex **TP6** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (312 mg, 0.20 mmol, 81%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.00$ (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.51 - 1.66 (m, 8H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, CHCH_3 und $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.78 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.96 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.13 - 2.58 (m, 5H, $\text{CH}_2(\text{COD})$ und $\text{CH}(\text{COD})$), 3.83 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.92 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.74 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, NCH), 4.92 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 5.14 (quin, $J = 7.5$ Hz, 1H, CHCH_3), 7.15 (m, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 3H, Ar-H), 7.52 - 7.61 (m, 9H, Ar-H und $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.72 (m, 9H, Ar-H und $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.95 (m, 2H, Ar-H), 8.45 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 92.3$ ppm.

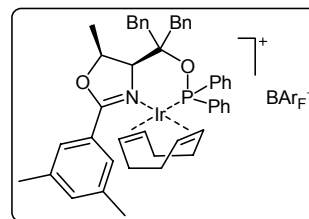
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3078\text{w}$, 3033w, 2953w, 2893w, 2839w, 1605m, 1573w, 1435w, 1358s, 1273s, 1111s, 964w, 933m, 887m, 841m, 779w, 741m, 709s, 679m, 617w cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 704 ($[\text{M}-\text{BAr}_F]^+$, 85), 516 (11), 500 (11), 499 (12), 438 (8), 343 (7), 317 (6), 295 (7), 202 (24), 165 (7), 136 (25), 105 (72), 91 (23), 77 (59), 65 (20), 55 (27), 43 (100).

$[\alpha]_D^{20} = -69$ ($c = 0.10$, CHCl_3). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 138 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₆₅H₅₀BF₂₄IrNO₂P: C 49.82; H 3.22; N 0.89.
Gefunden: C 49.81; H 3.33; N 0.85.

(4*S*,5*S*)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{2-[2-(3,5-dimethylphenyl)-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl]-1,3-diphenyl-2-diphenylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (TP7)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **3g** (100 mg, 0.171 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (65 mg, 0.097 mmol) und NaBAr_F (182 mg, 0.194 mmol) der Komplex **TP7** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (229 mg, 0.133 mmol, 78%).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.51 - 2.10 (br m, 8H, CH₂(COD)), 1.77 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CHCH₃), 2.27 - 2.36 (br m, 2H, CH(COD)), 2.49 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.96 (m, 2H, CH₂Ph), 3.42 (m, 2H, CH₂Ph), 4.42 (br, 2H, CH(COD)), 4.85 (br m, 1H, NCH), 5.34 (m, 1H, CHCH₃), 6.82 (br s, 2H, Ar-H), 6.97 (br s, 2H, Ar-H), 7.07 (m, 2H, Ar-H), 7.15 - 7.37 (m, 9H, Ar-H), 7.44 - 7.64 (br m, 8H, Ar-H und BAr_F-H), 7.72 (m, 8H, BAr_F-H), 7.73 (br s, 2H, ArH), 8.02 (br s, 2H, ArH) ppm.

³¹P {¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 93.7 ppm.

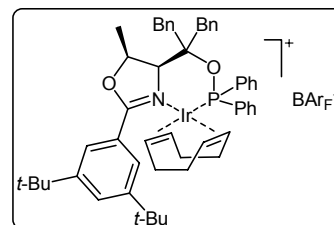
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3066w, 3033w, 2955w, 2890w, 2841w, 1610m, 1577m, 1457w, 1438m, 1355s, 1278s, 1240w, 1124s, 1000w, 946m, 886m, 839m, 745m, 713s, 682m, 579w, 546w cm⁻¹.

MS (FAB): *m/z* (%) = 884 ([M-BAr_F]⁺, 50), 776 (8), 682 (15), 573 (20), 499 (12), 421 (8), 382 (16), 343 (7), 300 (5), 188 (5), 164 (13), 133 (70), 115 (14), 105 (33), 91 (100), 77 (38).

[α]_D²⁰ = -2.0 (c = 0.98, CHCl₃). *R_f* = 0.9 (Dichlormethan). Smp.: 87 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₇₉H₆₂BF₂₄IrNO₂P: C 54.30; H 3.58; N 0.80; O 1.83.
Gefunden: C 54.39; H 3.64; N 0.65; O 1.94.

(4*S*,5*S*)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{2-[2-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl]-1,3-diphenyl-2-diphenylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (TP8)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **3h** (318 mg, 0.464 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (171 mg, 0.255 mmol) und NaBAr_F (479 mg, 0.510 mmol) der Komplex **TP8** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (578 mg, 0.316 mmol, 68%).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.25 - 1.32 (br m, 2H, CH₂(COD)), 1.43 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.72 - 2.33 (br m, 7H, CH₂(COD) und CH(COD)), 1.87 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H,

CHCH₃), 2.95 - 3.38 (br m, 5H, CH₂Ph und CH(COD)), 4.17 (br m, 1H, CH(COD)), 4.68 (br m, 1H, CH(COD)), 4.84 (br m, 1H, NCH), 5.41 (m, 1H, CHCH₃), 6.93 (br m, 2H, Ar-H), 7.02 (br m, 2H, Ar-H), 7.18 (br m, 2H, Ar-H), 7.22 - 7.37 (m, 8H, Ar-H), 7.51 (br s, 4H, BAr_F-H), 7.55 - 7.69 (br m, 6H, Ar-H), 7.72 (m, 8H, BAr_F-H), 7.83 (br m, 2H, Ar-H), 7.87 (m, 1H, Ar-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 92.1 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3066w, 3033w, 2969w, 2890w, 2842w, 1610m, 1577m, 1458w, 1438m, 1355s, 1276s, 1248w, 1163m, 1128s, 1000w, 948w, 886m, 839m, 744w, 713m, 700m, 682m, 542w cm⁻¹.

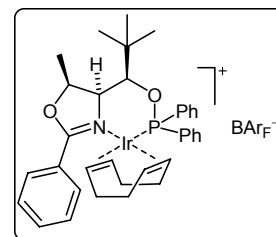
MS (FAB): m/z (%) = 968 ([M-BAr_F]⁺, 57), 858 (7), 766 (13), 653 (6), 652 (6), 499 (16), 466 (25), 421 (10), 395 (5), 317 (5), 297 (7), 217 (50), 201 (7), 165 (6), 133 (16), 115 (13), 105 (8), 91 (100), 77 (15).

$[\alpha]_D^{20}$ = +18 (c = 0.10, CHCl₃). R_f = 0.9 (Dichlormethan). Smp.: 94 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₈₅H₇₄BF₂₄IrNO₂P: C 55.74; H 4.07; N 0.76.

Gefunden: C 55.67; H 4.14; N 0.73.

(1*R*,4'*S*,5'*S*)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{1-(2-Phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1-diphenylphosphinit-2,2-dimethylpropan}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (TP9)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **3j** (70 mg, 0.16 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (60 mg, 0.089 mmol) und NaBAr_F (167 mg, 0.178 mmol) der Komplex **TP9** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (147 mg, 0.092 mmol, 57%).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.87 (d, J = 8.0 Hz, 3H, CHCH₃), 1.17 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.52 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.64 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.80 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.17 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.37 (m, 3H, CH₂(COD)), 2.64 (m, 1H, CH₂(COD)), 3.01 (m, 1H, CH(COD)), 3.86 (m, 1H, CH(COD)), 4.32 (m, 1H, CH(COD)), 4.46 (dd, J = 7.5 Hz, 3.0 Hz, 1H, NCH), 5.19 (quin, J = 6.5 Hz, 1H, CHCH₃), 5.33 (m, 1H, CH(COD)), 5.94 (dd, J = 9.0 Hz, 3.0 Hz, 1H, CH-OPPh₂), 7.19 (m, 2H, Ar-H), 7.41 - 7.57 (m, 12H, Ar-H und BAr_F-H), 7.73 (m, 9H, Ar-H und BAr_F-H), 7.78 (m, 2H, Ar-H), 8.40 (dd, J = 8.0 Hz, 1.0 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 16.5 (CHCH₃), 25.4 (CH₂(COD)), 28.4 (CH₂(COD)), 28.6 (C(CH₃)₂), 33.7 (CH₂(COD)), 35.8 (d, J = 6.3 Hz, C(CH₃)₃), 37.0 (CH₂(COD)), 66.2 (CH(COD)), 68.8 (CH(COD)), 71.8 (NCH), 81.8 (CHCH₃), 88.9 (CHC(CH₃)₃), 91.8 (d, J = 11.3 Hz, CH(COD)), 100.0 (d, J = 11.3 Hz, CH(COD)), 117.4 (m, BAr_F-C), 124.0 (CH, Ar-C), 125.0 (q, J = 273 Hz, BAr_F-CF₃), 128.5 (CH, Ar-C), 128.7 (C, Ar-C), 128.7 (d, J = 11.0 Hz, CH, Ar-C), 128.8 (m, BAr_F-C), 129.0 (C, Ar-C), 129.1 (d, J = 11.5 Hz, CH, Ar-C), 130.4 (CH, Ar-C), 130.6 (d, J = 11.5 Hz, CH, Ar-C), 132.0 (C,

Ar-C), 132.3 (d, $J = 2.4$ Hz, CH, Ar-C), 132.7 (CH, Ar-C), 133.2 (d, $J = 2.4$ Hz, CH, Ar-C), 134.8 (br, BAr_F-C), 161.8 (m, BAr_F-C), 169.7 (d, $J = 6.9$ Hz, C=N) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 102.8$ ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3070w, 2970w, 2885w, 2839w, 1612m, 1574w, 1489w, 1435w, 1358s, 1273s, 1111s, 1026m, 995m, 972m, 933m, 887m, 841m, 771w, 741m, 710s, 679s$ cm⁻¹.

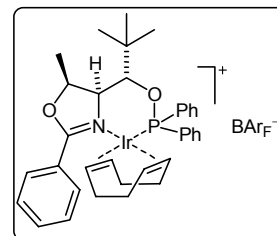
MS (ESI): m/z (%) = 732 ([M-BAr_F]⁺, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +25$ (c = 0.12, CHCl₃). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 147 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₆₇H₅₄BF₂₄IrNO₂P: C 50.45; H 3.41; N 0.88; O 2.01.

Gefunden: C 50.23; H 3.50; N 0.90; O 2.24.

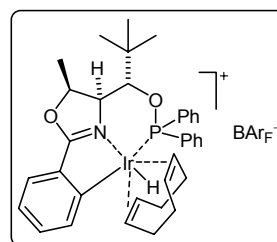
(1*S*,4'*S*,5'*S*)-(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{1-(2-phenyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-2,2-dimethyl-1-diphenylphosphinit-propan}-iridium(I)-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (TP10)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **3i** (62 mg, 0.14 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (53 mg, 0.079 mmol) und NaBAr_F (149 mg, 0.158 mmol) der Komplex **TP10** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (203 mg, 0.065 mmol, 45%). Der reine Komplex zeigte eine hohe Instabilität bezüglich einer oxidativen Addition.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 98.0$ (Ir^I, 34%) und 79.5 (Ir^{III}, 66%) ppm.

Die orangerote Lösung wurde innerhalb von 2 h farblos. Die Iridium(I)-Spezies **TP10** wandelte sich komplett in den Iridium(III)-Komplex **TP10*** um.



¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = -14.4$ (d, $J = 6.9$ Hz, 1H, Ir-H), 1.25 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.58 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, CHCH₃), 2.33 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.35 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.37 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.47 (m, 3H, CH₂(COD)), 2.67 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.77 (m, 1H, CH₂(COD)), 3.48 (m, 1H, CH(COD)), 4.04 (dd, $J = 9.9$ Hz, 2.8 Hz, 1H, CH-OPPh₂), 4.16 (m, 1H, CH(COD)), 4.20 (dd, $J = 9.8$ Hz, 1.7 Hz, 1H, NCH), 4.95 (m, 1H, CH(COD)), 5.08 (m, 1H, CH(COD)), 5.09 (dd, $J = 6.5$ Hz, 1.7 Hz, 1H, CHCH₃), 6.94 (m, 2H, PPh₂-H), 7.03 (m, 2H, PPh₂-H), 7.14 (dd, $J = 7.6$ Hz, 1.0 Hz, 1H, Ph(Ox)-H), 7.22 (m, 1H, PPh₂-H), 7.39 (m, 3H, PPh₂-H und Ph(Ox)-H), 7.46 (m, 2H, PPh₂-H), 7.54 (s, 4H, BAr_F-H), 7.58 (m, 2H, PPh₂-H), 7.75 (s, 8H, BAr_F-H), 8.00 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, Ir-C-CH) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 18.6$ (CHCH₃), 26.3 (C(CH₃)₃), 28.2 (CH₂(COD)), 30.9 (d, $J = 2.5$ Hz, CH₂(COD)), 31.6 (CH₂(COD)), 34.6 (d, $J = 3.4$ Hz, CH₂(COD)), 37.6 (d, $J = 5.8$ Hz, C(CH₃)₃), 63.3 (NCH), 84.4 (CHCH₃), 85.3 (CH(COD)), 86.8 (d, $J = 11.0$ Hz, CH-OPPh₂), 93.6 (d, $J = 16.8$ Hz, CH(COD)), 94.8 (CH(COD)), 96.2 (d, $J = 11.0$ Hz, CH(COD)), 117.4 (m, BAr_F-C), 124.2 (CH, Ph(Ox)), 125.0 (q, $J = 273$ Hz,

$\text{BAr}_F\text{-CF}_3$), 127.7 (d, $J = 13.9$ Hz, CH, PPh_2), 128.3 (d, $J = 53$ Hz, C, PPh_2), 128.5 (C, Ph(Ox)), 128.8 (d, $J = 11.5$ Hz, CH, PPh_2), 128.8 (m, $\text{BAr}_F\text{-C}$), 129.2 (CH, Ph(Ox)), 129.4 (d, $J = 12.0$ Hz, CH, PPh_2), 131.2 (d, $J = 13.0$ Hz, CH, PPh_2), 132.0 (d, $J = 2.9$ Hz, CH, PPh_2), 132.6 (d, $J = 2.4$ Hz, CH, PPh_2), 134.7 (d, $J = 70$ Hz, C, PPh_2), 134.9 (br, $\text{BAr}_F\text{-C}$), 135.2 (CH, Ph(Ox)), 141.4 (CH, Ph(Ox)), 156.4 (d, $J = 5.0$ Hz, C-Ir), 161.9 (m, $\text{BAr}_F\text{-C}$), 180.2 (d, $J = 6.9$ Hz, C=N) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 79.5$ ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3070\text{w}$, 3040w , 2978w , 2885w , 2839w , 1605m , 1574w , 1542w , 1473w , 1435w , 1358s , 1273s , 1157s , 1119s , 1010w , 987m , 957m , 933m , 887m , 833m , 818m , 795m , 741m , 663 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 732 ($[\text{M}-\text{BAr}_F]^+$, 100), 654 (26), 642 (6), 622 (19), 546 (6), 496 (3).

$[\alpha]_D^{20} = -21$ ($c = 0.12$, CHCl_3). Smp.: 184°C .

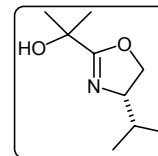
Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{67}\text{H}_{54}\text{BF}_{24}\text{IrNO}_2\text{P}$: C 50.45; H 3.41; N 0.88; 2.01.

Gefunden: C 50.44; H 3.56; N 0.79; O 2.22.

Synthese von SimplePHOX-Iridiumkomplexen

Alkohol

(S)-2-(4-Isopropyl-4,5-dihydro-oxazol-2-yl)-propan-2-ol (78a)



α -Hydroxy-isobuttersäure (**88**, 2.69 g, 25.8 mmol) wurde zusammen mit (S)-Valinol (**66a**, 2.80 g, 27.1 mmol) in 50 ml *o*-Xylol in einem Rundkolben mit Wasserabscheider 14 h lang zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die organische Phase mit gesättigter NH_4Cl -Lösung und anschließend mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt (Essigester/Hexan 1:1). Man erhielt 0.75 g (4.38 mmol, 17%) eines farblosen Öls.

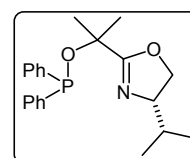
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.86 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 0.93 (d, J = 6.6 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.43 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.74 (sep, J = 6.6 Hz, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 3.40 (br, 1H, OH), 3.93 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Ox})$), 4.08 (pt, 1H, $\text{CH}_2(\text{Ox})$), 4.33 (dd, J = 9.6 Hz, 8.3 Hz, 1H, Oxa- CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18.2 ($\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 18.9 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 28.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 28.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 32.8 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 69.2 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 71.8 ($\text{CH}(\text{Ox})$), 72.1 ($\text{CH}_2(\text{Ox})$), 172.7 ($\text{C}=\text{N}$) ppm.

$[\alpha]_D^{20} = -41$ (c = 2.2, CHCl_3). R_f = 0.37 (Essigester/Hexan 1:1)

Phosphinite

(S)-2-(4-Isopropyl-4,5-dihydro-oxazol-2-yl)-2-diphenylphosphinitpropan (79a)



Nach *AAV-Phosphinit* wurde der Alkohol **78a** (300 mg, 1.75 mmol) mit *n*-Buthyllithium (1.42 mL, 2.28 mmol) und Tetramethylethylendiamin (TMEDA, 0.34 mL, 2.28 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlorodiphenylphosphin (0.42 mL, 2.28 mmol) umgesetzt. Nach Säulenchromatographie (Diethylether/Pentan 1:8) erhielt man das gewünschte Phosphinit-Oxazolin **79a** in Form eines farblosen Öls (382 mg, 1.08 mmol, 62%).

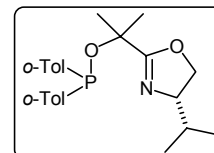
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.82 (d, J = 6.6 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 0.93 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.64 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.66 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.72 (sep, J = 6.6 Hz, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 3.89 und 4.07 (je m, insgesamt 3H, $\text{CH}(\text{Ox})$ und $\text{CH}_2(\text{Ox})$), 7.29 - 7.51 (m, 10H, Ph-H) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 18.2$ ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 19.1 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 27.7 (d, $J = 8.8$ Hz, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 27.9 (d, $J = 8.4$ Hz, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 32.7 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 70.4 ($\text{CH}_2(\text{Ox})$), 72.3 ($\text{CH}(\text{Ox})$), 76.0 (d, $J = 14.9$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 128.5 (d, $J = 6.9$ Hz, CH, Ar-C), 129.2 (d, $J = 3.4$ Hz, CH, Ar-C), 130.6 (d, $J = 11.0$ Hz, CH, Ar-C), 130.8 (d, $J = 10.7$ Hz, CH, Ar-C), 143.3 (d, $J = 1.9$ Hz, C, Ar-C), 143.4 (d, $J = 1.9$ Hz, C, Ar-C), 169.2 (C=N) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 92.4$ ppm.

$R_f = 0.20$ (Diethylether/Pentan 1:8)

(S)-2-(4-Isopropyl-4,5-dihydro-oxazol-2-yl)-2-di-*o*-tolylphosphinitpropan (79b)



Nach *AAV*-Phosphinit wurde der Alkohol **78a** (300 mg, 1.75 mmol) mit *n*-Buthyllithium (1.42 mL, 2.28 mmol) und Tetramethylethylendiamin (TMEDA, 0.34 mL, 2.28 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlorodi-*o*-tolylphosphin (618 mg, 2.28 mmol) umgesetzt. Nach Säulenchromatographie (Diethylether/Pentan 1:8) erhielt man das gewünschte Phosphinit-Oxazolin **79b** in Form eines farblosen Öls (194 mg, 0.51 mmol, 29%).

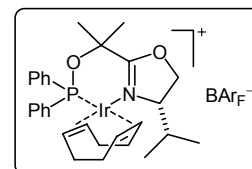
^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.79$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 0.93 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.63 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.64 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.71 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 2.32 (s, 3H, Toly- CH_3), 2.38 (s, 3H, Toly- CH_3), 3.83 (m, 2H, $\text{CH}(\text{Ox})$ und $\text{CH}_2(\text{Ox})$), 3.96 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Ox})$), 7.06 (m, 2H, Ar-H), 7.18 (m, 4H, Ar-H), 7.51 - 7.62 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 78.0$ ppm.

$R_f = 0.22$ (Diethylether/Pentan 1:8)

Phosphinit-Oxazolin Iridiumkomplexe

(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol-2-yl)-2-diphenylphosphinitpropan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (SimP1)



Nach *AAV*-Ir-Komplex wurde aus Phosphinit **79a** (191 mg, 0.537 mmol), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (198 mg, 0.296 mmol) und Natrium-tetrakis[(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat (551 mg, 0.591 mmol) der Komplex **SimP1** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (629 mg, 0.414 mmol, 77%). Aus einer konzentrierten Dichlormethanolösung konnten durch vorsichtiges Überschichten mit Pentan röntgenfähige Einkristalle erhalten werden.

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.03$ (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 0.75 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.62 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.68 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.81 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.98 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.23 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.32 (m, 3H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$) und

CH₂(COD)), 2.55 (m, 2H, CH₂(COD)), 2.74 (m, 1H, CH(COD)), 3.51 (m, 1H, CH(COD)), 3.98 (m, 1H, CH₂(Ox)), 4.29 (t, *J* = 9.9 Hz, 1H, CH(Ox)), 4.42 (dd, *J* = 9.8 Hz, 4.5 Hz, 1H, CH₂(Ox)), 4.95 (m, 1H, CH(COD)), 5.17 (m, 1H, CH(COD)), 7.11 (m, 2H, Ar-H), 7.39 - 7.61 (m, 10H, Ar-H und BAr_F-H), 7.72 (s, 8H, BAr_F-H), 7.83 (m, 2H, Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 13.1 (CH(CH₃)₂), 18.7 (CH(CH₃)₂), 26.2 (d, *J* = 5.8 Hz, C(CH₃)₂), 27.0 (CH₂(COD)), 29.7 (d, *J* = 1.9 Hz, CH₂(COD)), 32.1 (d, *J* = 2.3 Hz, CH₂(COD)), 32.5(CH(CH₃)₂), 33.6 (d, *J* = 2.7 Hz, C(CH₃)₂), 35.9 (d, *J* = 3.5 Hz, CH₂(COD)), 61.8 (CH(COD)), 65.6 (CH(COD)), 70.5 (CH(Ox)), 71.0 (CH₂(Ox)), 79.7 (d, *J* = 3.8 Hz, C(CH₃)₂), 97.9 (d, *J* = 12.2 Hz, CH(COD)), 98.9 (d, *J* = 12.6 Hz, CH(COD)), 117.9 (m, BAr_F-C), 125.0 (q, *J* = 273 Hz, BAr_F-CF₃), 129.0, 129.3 (d, *J* = 11.1 Hz, CH, Ar-C), 129.3 (m, BAr_F-C), 129.8 (d, *J* = 11.9 Hz, CH, Ar-C), 130.2, 130.7 (d, *J* = 11.9 Hz, CH, Ar-C), 132.5 (d, *J* = 2.7 Hz, CH, Ar-C), 133.2 (d, *J* = 15.0 Hz, CH, Ar-C), 133.5 (d, *J* = 2.3 Hz, C, Ar-C), 135.2 (br s, BAr_F-C), 161.9 (m, BAr_F-C), 175.3 (d, *J* = 6.9 Hz, C=N) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 93.4 ppm.

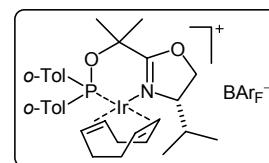
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3065w, 2980w, 2957w, 2885w, 2835w, 1612m, 1485w, 1466w, 1439w, 1381w, 1352s, 1271s, 1161m, 1117s, 1105s, 1016m, 999m, 989m, 953m, 897m, 883m, 839m, 820w cm⁻¹.

MS (FAB): *m/z* (%) = 656 ([M-BAr_F]⁺, 100), 452 (10), 421 (8), 390 (7), 343 (5), 317 (5), 295 (6), 192 (4), 176 (4).

[α]_D²⁰ = -31 (c = 0.12, CHCl₃). *R*_f = 0.9 (Dichlormethan). Smp.: 188 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₆₁H₅₀BF₂₄IrNO₂P: C 48.23; H 3.32; N 0.92; O 2.11. Gefunden: C 47.99; H 3.06; N 0.93; O 2.35.

(S)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{2-(4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol-2-yl)-2-di-*o*-tolylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (SimP2)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **79b** (97 mg, 0.253 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (93 mg, 0.139 mmol) und Natrium-tetrakis[(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat (260 mg, 0.278 mmol) der Komplex **SimP2** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (236 mg, 0.153 mmol, 60%).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.26 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.88 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.44 (s, 3H, Toly-CH₃), 1.72 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.84 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.99 - 2.67 (m, 15H, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₂, Toly-CH₃, CH(COD) und CH₂(COD)), 3.26 (m, 1H, CH(COD)), 4.02 (m, 1H, CH₂(Ox)), 4.23 (t, *J* = 9.3 Hz, 1H, CH(Ox)), 4.42 (dd, *J* = 9.9 Hz, 3.8 Hz, 1H, CH₂(Ox)), 4.77 (m, 1H, CH(COD)), 5.28 (m, 1H, CH(COD)), 7.13 (m, 1H, Ar-H), 7.29 - 7.41 (m, 4H, Ar-H), 7.52 (m, 6H, Ar-H und BAr_F-H), 7.72 (s, 8H, BAr_F-H), 8.44 (br m, 1H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 13.7$ ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 19.0 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 23.1 (Tolyl- CH_3), 23.2 (Tolyl- CH_3), 26.2 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 27.3 ($\text{CH}_2(\text{COD})$), 28.4 ($\text{CH}_2(\text{COD})$), 31.0 ($\text{CH}_2(\text{COD})$), 32.8 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 32.9 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 36.5 ($\text{CH}_2(\text{COD})$), 63.7 ($\text{CH}(\text{COD})$), 65.4 ($\text{CH}(\text{COD})$), 70.1 ($\text{CH}_2(\text{Ox})$), 71.1 ($\text{CH}(\text{Ox})$), 80.4 (d, $J = 6.5$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 95.8 (d, $J = 15.7$ Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 99.2 (d, $J = 12.6$ Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 117.9 (m, $\text{BAr}_\text{F}\text{-C}$), 125.0 (q, $J = 273$ Hz, $\text{BAr}_\text{F}\text{-CF}_3$), 129.0, 129.4 (d, $J = 12.8$ Hz, CH , Ar-C), 129.3 (m, $\text{BAr}_\text{F}\text{-C}$), 132.8, 133.1, 133.9, 135.2 (br s, $\text{BAr}_\text{F}\text{-C}$), 141.6, 143.2, 161.9 (m, $\text{BAr}_\text{F}\text{-C}$), 173.3 ($\text{C}=\text{N}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 106.1$ (br s) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2980\text{w}$, 2889w, 2841w, 1612m, 1483w, 1468w, 1452w, 1352s, 1273s, 1161m, 1121s, 1016m, 1005m, 989m, 955w, 897m, 885m, 839m, 806w cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 684 ($[\text{M}-\text{BAr}_\text{F}]^+$, 100), 574 (19), 477(5), 435 (5), 419 (12), 387 (5), 329 (12), 311 (6), 295 (5), 192 (5), 176 (4), 115 (6), 105 (5).

$[\alpha]_D^{20} = +22$ ($c = 0.11$, CHCl_3). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 120 °C.

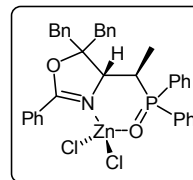
Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{63}\text{H}_{54}\text{BF}_{24}\text{IrNO}_2\text{P}$: C 48.91; H 3.52; N 0.91; O 2.07.
Gefunden: C 48.75; H 3.35; N 1.03; O 2.31.

Phosphin-Oxazolin-Iridiumkomplexe

Reaktion von Phosphinit-Oxazolinen mit Zink(II)chlorid

(4*R*,1'*R*)-5,5-Dibenzyl-4-[1'-(diphenyl-phosphinoyl)-ethyl]-2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol Zinkdichlorid (**29**)

- Allgemeine Arbeitsvorschrift Umlagerung -



Phosphinit-Oxazolin **3a** (800 mg, 1.44 mmol) wurde zusammen mit Zink(II)chlorid (216 mg, 1.58 mmol) in 5 mL Tetrahydrofuran für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen. Nach Filtration durch eine 5 cm hohe Kieselgelschicht wurde das Lösungsmittel abermals entfernt und das Rohprodukt aus Chloroform/Diethylether umkristallisiert. Das gewünschte Produkt fiel in Form von farblosen Kristallen an, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten (607 mg, 0.878 mmol, 61%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 1.10 (dd, J = 18.4 Hz, 6.9 Hz, 3H, CH_3), 2.97 (d, J = 14.4 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.28 (d, J = 14.5 Hz, 2H, CH_2Ph), 3.47 (d, J = 14.8 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.59 (m, 1H, CHCH_3), 4.61 (dd, J = 10.1 Hz, 6.3 Hz, 1H, NCH), 7.06 (m, 2H, Ar-H), 7.17 (m, 3H, Ar-H), 7.29 (m, 2H, Ar-H), 7.34 - 7.42 (m, 7H, Ar-H), 7.47 (m, 3H, Ar-H), 7.52 - 7.64 (m, 6H, Ar-H), 7.83 (br d, J = 6.8 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 13.4 (CH_3), 31.3 (d, J = 68.6 Hz, CHCH_3), 39.0 (CH_2Ph), 43.7 (CH_2Ph), 69.9 (NCH), 92.0 (d, J = 9.7 Hz, OCCH), 127.4, 127.6, 128.5, 128.6, 128.7, 129.0, 129.1, 129.2, 129.3, 130.0, 130.9, 130.9, 131.1, 131.2, 132.1, 132.2, 133.0, 133.1, 133.8, 133.9, 135.0, 169.0 (C=N) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 47.4 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3063w, 3032w, 2955w, 2931w, 1604m, 1573m, 1489m, 1435m, 1358m, 1280w, 1234w, 1134s, 1095m, 1080m, 1026m, 995m, 941m, 848w, 725s, 694s cm^{-1} .

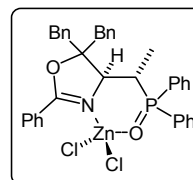
MS (FAB): m/z (%) = 654 ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 30), 556 (27), 435 (4), 354 (14), 262 (6), 233 (6), 229 (4), 219 (6), 201 (94), 183 (4), 165 (6), 144 (18), 136 (19), 105 (91), 91 (100).

$[\alpha]_D^{20}$ = -19.9 (c = 1.0, CHCl_3). Smp.: 162 °C.

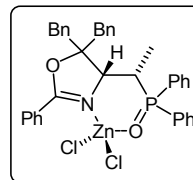
Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{PZn}\cdot\text{CHCl}_3$: C 56.25; H 4.35; N 1.73; O 3.94.
Gefunden: C 56.74; H 4.31; N 1.61; O 3.98.

(4*R*,1'*R*)-5,5-Dibenzyl-4-[1'-(diphenyl-phosphinoyl)-ethyl]-2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol Zinkdichlorid (*ent*-29)

$[\alpha]_D^{20} = +22.4$ (c = 1.0, CHCl₃).

**(4*R*,1'*S*)-5,5-Dibenzyl-4-[1'-(diphenyl-phosphinoyl)-ethyl]-2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol Zinkdichlorid (32)**

Die Reaktion wurde nach *AAV-Umlagerung* durchgeführt: Aus Phosphinit-Oxazolin **3b** (1.00 g, 1.79 mmol) und Zink(II)chlorid (294 mg, 2.16 mmol) konnte nach Umsetzung in Tetrahydrofuran (100°C, 14h, Autoklav) und Umkristallisation aus Chloroform/Diethylether das gewünschte Produkt (462 mg, 0.67 mmol, 37%) in Form röntgenfähiger Kristalle isoliert werden.



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.33$ (dd, $J = 17.2$ Hz, 7.3 Hz, 3H, CH₃), 2.61 (d, $J = 14.4$ Hz, 1H, CH₂Ph), 2.88 (d, $J = 14.2$ Hz, 1H, CH₂Ph), 3.07 (m, 1H, CHCH₃), 3.14 (d, $J = 14.6$ Hz, 1H, CH₂Ph), 3.49 (d, $J = 14.8$ Hz, 1H, CH₂Ph), 4.78 (d, $J = 12.4$ Hz, 1H, NCH), 6.49 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H), 6.94 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, Ar-H), 7.31 - 7.73 (m, 14H, Ar-H), 7.89 (m, 2H, Ar-H), 8.04 (m, 2H, Ar-H), 8.11 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 9.6$ (d, $J = 1.9$ Hz, CH₃), 32.8 (d, $J = 65.6$ Hz, CHCH₃), 39.8 (CH₂Ph), 43.8 (CH₂Ph), 67.9 (NCH), 92.0 (d, $J = 13.4$ Hz, OCCH), 124.5, 127.9, 128.0, 128.4, 129.0, 129.1, 129.2, 129.6, 129.7, 130.1, 130.2, 130.4, 130.9, 130.9, 131.5, 131.7, 131.9, 131.9, 132.0, 133.1, 133.6, 133.8, 134.1, 135.3, 169.9 (C=N) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 45.6$ ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3063w, 3032w, 2970w, 2908w, 1628m, 1581m, 1497m, 1435m, 1358m, 1281w, 1249w, 1142s, 1126s, 1080m, 1026m, 1002m, 949m, 864w, 733s, 694s$ cm⁻¹.

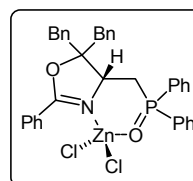
MS (FAB): m/z (%) = 654 (42, [M-Cl]⁺), 556 (4), 435 (2), 329 (3), 262 (3), 233 (3), 229 (2), 217 (2), 201 (80), 183 (3), 165 (4), 144 (12), 136 (3), 105 (53), 91 (100).

$[\alpha]_D^{20} = -33.6$ (c = 0.50, CHCl₃). Smp.: >275 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₃₇H₃₄Cl₂NO₂PZn: C 64.23; H 4.95; N 2.02; O 4.62.
Gefunden: C 64.01; H 5.15; N 1.92; O 4.85.

(4*R*)-5,5-Dibenzyl-4-(diphenyl-phosphinoylmethyl)-2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol Zinkdichlorid (31)

Die Reaktion wurde nach *AAV-Umlagerung* durchgeführt: Aus Phosphinit-Oxazolin **30**^[68] (300 mg, 0.554 mmol) und Zink(II)chlorid (279 mg, 0.412 mmol) konnte nach Umsetzung in Tetrahydrofuran (75°C, 14h) und Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/Pentan das gewünschte Produkt (279 mg, 0.41 mmol, 71%) in Form röntgenfähiger Kristalle isoliert werden.



$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 2.81 (d, J = 15.0 Hz, 1H, CH_2Ph), 2.91 - 3.06 (m, 3H, CH_2 und CH_2Ph), 3.10 (d, J = 15.0 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.16 (d, J = 15.0 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.39 (m, 1H, NCH), 6.51 (d, J = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.91 (t, J = 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (t, J = 7.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.43 - 7.64 (m, 13H, Ar-H), 7.72 (dt, J = 7.5 Hz, 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.86 - 7.99 (m, 4H, Ar-H), 8.24 (d, J = 7.0 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 29.0 (d, J = 67.5 Hz, CH_2PPh_2), 39.7 (CH_2Ph), 40.0 (CH_2Ph), 63.8 (d, J = 4.6 Hz, NCH), 91.7 (d, J = 13.8 Hz, OCCH), 124.2, 125.8, 126.6, 127.2, 127.3, 128.0, 128.4, 128.6, 128.8, 129.3, 129.4, 129.6, 129.7, 129.8, 130.3, 131.1, 131.1, 131.2, 132.0, 132.1, 133.3, 133.4, 133.6, 133.9, 134.3, 169.3 (C=N) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 41.5 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3063w, 3032w, 2947w, 2908w, 1620m, 1573m, 1497m, 1435m, 1358m, 1281w, 1257w, 1142s, 1126s, 1088m, 1011m, 979m, 933m, 849w, 825w, 786w, 748m, 725m, 686s cm^{-1} .

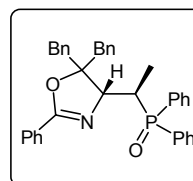
MS (FAB): m/z (%) = 640 (43, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$), 542 (3), 421 (5), 340 (2), 248 (2), 219 (4), 217 (4), 215 (4), 201 (85), 183 (4), 165 (5), 130 (11), 115 (12), 105 (56), 91 (100).

$[\alpha]_D^{20}$ = -1.3 (c = 1.0, CHCl_3). Smp.: 224 °C.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{PZn}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$: C 64.06; H 5.38; N 1.87.
Gefunden: C 64.40; H 5.17; N 1.96.

Phosphinoxid-Oxazoline

(4*R*,1'*R*)-5,5-Dibenzyl-4-[1'-(diphenyl-phosphinoyl)-ethyl]-2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol (49)



Zinkkomplex **29** (65 mg, 94 μmol) wurde in 10 mL Dichlormethan gelöst und mit Polyvinylpyridin (PVP, 200 mg) versetzt. Nach Rühren für 10 min wurde durch eine 2 cm hohe PVP-Schicht filtriert, mit Dichlormethan nachgewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt das Phosphinoxid in nahezu quantitativer Ausbeute (49 mg, 89 μmol , 95%) als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3OD , 295 K): δ = 1.26 (dd, J = 17.3 Hz, 7.0 Hz, 3H, CH_3), 2.83 (d, J = 14.3 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.18 (d, J = 14.4 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.24 (d, J = 14.5 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.34 (m, 1H, CHCH_3), 3.38 (d, J = 14.3 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.24 (dd, J = 10.2 Hz, 3.9 Hz, 1H, NCH), 7.02 - 7.09 (m, 5H, Ar-H), 7.20 (m, 4H, Ar-H), 7.28 - 7.49 (m, 12H, Ar-H), 7.61 - 7.66 (m, 4H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3OD , 295 K): δ = 11.4 (d, J = 13.0 Hz, CH_3), 32.3 (d, J = 73.5 Hz, CHCH_3), 40.7 (CH_2Ph), 44.5 (CH_2Ph), 71.5 (d, J = 3.6 Hz, NCH), 89.4 (d, J = 10.3 Hz, OCCH), 126.3, 126.6, 127.2, 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 128.0, 128.1, 128.3,

128.4, 130.1, 130.2, 130.2, 130.3, 130.6, 130.7, 130.7, 130.9, 131.1, 131.1, 133.1, 133.9, 135.6, 137.0, 160.4 (C=N) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 32.8$ ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3055\text{w}$, 3032w , 2931w , 2878w , 1650s , 1605w , 1581w , 1497m , 1450m , 1435m , 1342m , 1273w , 1180s , 1103s , 1064m , 1026m , 995m , 926m , 910w , 849m , 740s , 725s , 694s cm^{-1} .

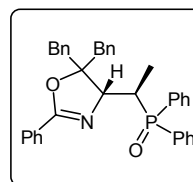
MS (FAB): m/z (%) = 556 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 71), 464 (8), 435 (5), 354 (6), 262 (7), 233 (7), 201 (97), 183 (3), 149 (15), 144 (23), 115 (11), 105 (88), 91 (100).

$[\alpha]_D^{20} = -6.8$ (c = 1.0, CHCl_3). Smp.: 79°C .

HPLC: Säule *Daicel*, Chiralcel OD-H (250 mm x 4.6 mm); Laufmittel: Heptan/ Isopropanol 95:5, 0.9 mL/min; T = 20°C . R_t (R,R) = 27.7 min.

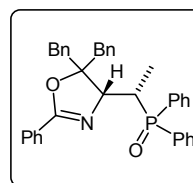
(4R,1'R)-5,5-Dibenzyl-4-[1'-(diphenyl-phosphinoyl)-ethyl]-2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol (ent-49)

HPLC: Säule *Daicel*, Chiralcel OD-H (250 mm x 4.6 mm); Laufmittel: Heptan/ Isopropanol 95:5, 0.9 mL/min; T = 20°C . R_t (S,S) = 33.0 min.



(4R,1'S)-5,5-Dibenzyl-4-[1'-(diphenyl-phosphinoyl)-ethyl]-2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol (50)

Zinkkomplex **32** (375 mg, 542 μmol) wurde in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit PVP (1.0 g) versetzt. Nach Rühren für 10 min wurde durch eine 5 cm hohe PVP-Schicht filtriert, mit Dichlormethan nachgewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt das Phosphinoxid in nahezu quantitativer Ausbeute (298 mg, 536 μmol , 99%) als farblosen Feststoff.



^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.22$ (dd, $J = 17.4$ Hz, 7.0 Hz, 3H, CH_3), 2.77 (d, $J = 14.1$ Hz, 1H, CH_2Ph), $2.93 - 3.04$ (m, 2H, CH_2Ph und CHCH_3), 3.19 (d, $J = 14.0$ Hz, 1H, CH_2Ph), 3.37 (d, $J = 14.0$ Hz, 1H, CH_2Ph), 4.65 (dd, $J = 13.4$ Hz, 3.8 Hz, 1H, NCH), 6.75 (m, 2H, Ar-H), $6.93 - 7.05$ (m, 3H, Ar-H), $7.27 - 7.61$ (m, 14H, Ar-H), 7.87 (m, 4H, Ar-H), 8.01 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 11.9$ (CH_3), 35.9 (d, $J = 69.8$ Hz, CHCH_3), 41.2 (CH_2Ph), 43.3 (CH_2Ph), 69.8 (NCH), 92.2 (d, $J = 9.0$ Hz, OCCH), 126.8 , 127.1 , 128.2 , 128.3 , 128.6 , 128.7 , 128.8 , 128.9 , 129.1 , 131.0 , 131.2 , 131.5 , 131.6 , 131.7 , 132.1 , 132.1 , 132.2 , 132.2 , 132.3 , 132.4 , 132.5 , 132.5 , 132.6 , 132.7 , 136.0 , 137.4 , 162.1 (C=N) ppm.

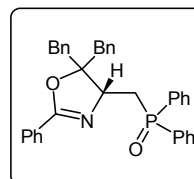
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 36.1$ ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3055\text{w}, 3032\text{w}, 2923\text{w}, 1651\text{s}, 1597\text{m}, 1558\text{w}, 1497\text{m}, 1450\text{m}, 1435\text{m}, 1419\text{m}, 1342\text{m}, 1288\text{w}, 1250\text{w}, 1180\text{s}, 1119\text{s}, 1072\text{m}, 1026\text{m}, 1003\text{m}, 933\text{m}, 818\text{w}, 741\text{s}, 694\text{s}, 640\text{s cm}^{-1}$.

MS (FAB): m/z (%) = 556 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 70), 464 (8), 435 (4), 354 (5), 262 (7), 233 (6), 201 (80), 165 (3), 144 (19), 115 (13), 105 (86), 91 (100).

$[\alpha]_D^{20} = -1.8$ (c = 0.50, CHCl_3). Smp.: 198 °C.

(4R)-5,5-Dibenzyl-4-(diphenyl-phosphinoylmethyl)-2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol (51)



Zinkkomplex **31** (125 mg, 231 μmol) wurde in 30 mL Dichlormethan gelöst und mit PVP (0.5 g) versetzt. Nach Rühren für 10 min wurde durch eine 3 cm hohe PVP-Schicht filtriert, mit Dichlormethan nachgewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt das Phosphinoxid in nahezu quantitativer Ausbeute (112 mg, 208 μmol , 90%) in Form eines farblosen Feststoff.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3OD , 295 K): $\delta = 2.88$ (d, $J = 14.3$ Hz, 1H, CH_2Ph), 2.94 - 3.05 (m, 3H, CH_2 und CH_2Ph), 3.30 - 3.36 (m, 2H, CH_2Ph), 4.45 (m, 1H, NCH), 6.78 (m, 2H, Ar-H), 6.89 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (m, 1H, Ar-H), 7.24 - 7.72 (m, 16H, Ar-H), 7.81 (m, 2H, Ar-H), 7.92 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3OD , 295 K): $\delta = 30.5$ (d, $J = 71.5$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{PPh}_2$), 41.2 (CH_2Ph), 41.3 (CH_2Ph), 65.5 (NCH), 89.3 (d, $J = 5.3$ Hz, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{CH}$), 126.1, 126.4, 127.0, 127.2, 127.6, 127.7, 127.8, 128.1, 128.5, 128.6, 128.7, 128.8, 130.2, 130.3, 130.4, 130.6, 130.8, 130.9, 131.2, 131.3, 131.4, 131.8, 131.9, 132.0, 132.8, 133.6, 135.4, 136.9, 162.4 (C=N) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 26.7$ ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3055\text{w}, 3032\text{w}, 2924\text{w}, 2854\text{w}, 1650\text{m}, 1597\text{m}, 1582\text{m}, 1497\text{m}, 1435\text{m}, 1404\text{w}, 1342\text{m}, 1272\text{w}, 1188\text{m}, 1165\text{m}, 1118\text{s}, 1072\text{m}, 1026\text{m}, 995\text{m}, 918\text{w}, 856\text{w}, 817\text{w}, 779\text{m}, 748\text{s}, 694\text{s}, 617\text{m cm}^{-1}$.

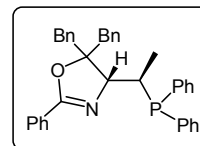
MS (FAB): m/z (%) = 542 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 76), 450 (13), 421 (16), 338 (3), 248 (3), 219 (7), 201 (93), 165 (5), 141 (5), 130 (19), 115 (13), 105 (100), 91 (97).

$[\alpha]_D^{20} = +16.1$ (c = 1.1, CHCl_3). Smp.: 76 °C.

Phosphin-Oxazoline

(4*R*,1'*R*)-5,5-Dibenzyl-4-[1'-(diphenyl-phosphanyl)-ethyl]-2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol (52)

- Allgemeine Arbeitsvorschrift Reduktion -



In einem ausgeheizten Younggefäß wurde Phosphinoxid **49** (30 mg, 54 μmol) zusammen mit Phenylsilan (PhSiH_3 , 30 μL , 243 μmol) für 50 h auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde überschüssiges Phenylsilan am Hochvakuum entfernt und 1 mL Methanol zugesetzt. Nach 5 min wurde die Mischung eingedampft und das Phosphin-Oxazolin ohne weitere Reinigung in der Komplexbildung eingesetzt [Umsatz (^{31}P -NMR): > 98%].

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_3OD , 300 K): δ = 1.25 (dd, J = 11.4 Hz, 7.1 Hz, 3H, CH_3), 2.60 (d, J = 14.1 Hz, 1H, CH_2Ph), 2.87 (d, J = 14.2 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.06 (m, 1H, CHCH_3), 3.20 (d, J = 13.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.45 (d, J = 14.2 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.08 (dd, J = 7.6 Hz, 6.6 Hz, 1H, NCH), 6.83 (m, 2H, Ar-H), 6.93 (m, 3H, Ar-H), 7.11 - 7.42 (m, 20H, Ar-H) ppm.

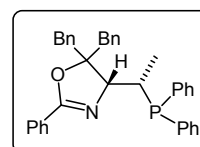
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3OD , 295 K): δ = 15.3 (d, J = 9.6 Hz, CH_3), 30.9 (d, J = 13.4 Hz, CHCH_3), 41.1 (d, J = 16.7 Hz, CH_2Ph), 44.4 (CH_2Ph), 74.6 (d, J = 16.7 Hz, NCH), 89.8 (d, J = 4.3 Hz, OCCH), 126.3, 126.5, 127.2, 127.7, 127.7, 127.8, 127.9, 127.9, 128.0, 128.0, 128.5, 129.6, 130.5, 130.7, 131.1, 132.6, 132.8, 133.7, 134.1, 134.1, 134.3, 135.4, 135.6, 137.1, 137.4, 137.5, 138.6, 138.7, 162.0 (C=N) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_3OD , 295 K): δ = -6.3 ppm.

(4*R*,1'*S*)-5,5-Dibenzyl-4-[1'-(diphenyl-phosphanyl)-ethyl]-2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol (53)

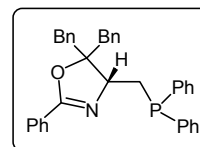
Nach *AAV*-Reduktion wurde Phosphinoxid **50** (245 mg, 441 μmol) mit Phenylsilan (0.27 mL, 2.20 mmol) zum entsprechenden Phosphin reduziert.

Das Rohprodukt konnte ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt werden [Umsatz (^{31}P -NMR): 80%].



^1H -NMR (400.1 MHz, CD_3OD , 300 K): δ = 1.12 (dd, J = 11.4 Hz, 6.8 Hz, 3H, CH_3), 2.75 (d, J = 13.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 2.85 (m, 1H, CHCH_3), 3.04 (d, J = 13.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.14 (d, J = 14.4 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.47 (d, J = 14.4 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.22 (m, 1H, NCH), 6.77 (m, 2H, Ar-H), 6.93 - 7.08 (m, 3H, Ar-H), 7.24 - 7.68 (m, 17H, Ar-H), 7.83 - 8.03 (m, 3H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_3OD , 300 K): δ = -7.8 (80%), 36.2 (20%) ppm.

(4*R*)-5,5-Dibenzyl-4-(diphenyl-phosphanyl-methyl)-2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol (54)


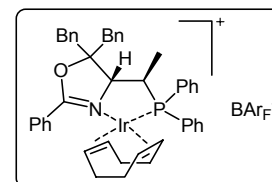
Nach *AAV-Reduktion* wurde Phosphinoxid **51** (150 mg, 277 μmol) mit Phenylsilan (171 μL , 1.39 mmol) zum entsprechenden Phosphin reduziert.

Das Rohprodukt konnte wiederum ohne weitere Reinigung weiter eingesetzt werden [Umsatz (^{31}P -NMR): >98%].

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3OD , 295 K): δ = 2.49 (m, 1H, CH_2PPh_2), 2.59 (m, 1H, CH_2PPh_2), 2.66 (d, J = 14.2 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.06 (d, J = 14.2 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.21 (d, J = 14.2 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.38 (d, J = 13.8 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.05 (q, J = 8.0 Hz, 1H, NCH), 6.64 (d, J = 7.2 Hz, 2H, Ar-H), 6.88 (d, J = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (m, 1H, Ar-H), 7.24 - 7.61 (m, 18H, Ar-H), 7.81 (m, 2H, Ar-H) ppm.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3OD , 295 K): δ = 29.6 (d, J = 13.9 Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{PPh}_2$), 40.5 (d, J = 5.8 Hz, CH_2Ph), 42.0 (s, CH_2Ph), 67.2 (d, J = 14.8 Hz, NCH), 89.3 (d, J = 3.4 Hz, OCCH), 126.0, 126.4, 127.3, 127.6, 127.7, 127.8, 127.8, 128.2, 128.3, 128.4, 128.6, 128.7, 130.2, 130.4, 130.5, 130.8, 131.5, 132.5, 132.6, 132.7, 132.9, 133.0, 133.5, 135.3, 136.7, 137.8, 137.9, 138.5, 138.6, 162.6 (C=N) ppm.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_3OD , 295 K): δ = -20.3 ppm.

Phosphin-Oxazolin-Iridiumkomplexe
(4*R*,1'*R*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{5,5-dibenzyl-4-(1'-[diphenyl-phosphanyl]-ethyl)-2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (55)


Die Darstellung der Iridiumkomplexe erfolgte nach *AAV-Ir-Komplex*.

Aus Ligand **52** (25 mg, 46 μmol), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (17 mg, 25 μmol) und

NaBAr_F (47 mg, 51 μmol) wurde Iridiumkomplex **55** (47 mg, 28 μmol , 60%) als mikrokristallines orangefarbenes Pulver erhalten.

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 1.27 (dd, J = 13.0 Hz, 7.0 Hz, 3H, CH_3), 1.35 - 1.56 (m, 3H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.77 - 1.88 (m, 3H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.19 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.70 (d, J = 15.0 Hz, 1H, CH_2Ph), 2.82 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$), 3.13 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.20 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.24 (d, J = 14.5 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.36 (d, J = 14.5 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.44 (d, J = 14.5 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.74 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.09 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.34 (dd, J = 11.5 Hz, 4.5 Hz, 1H, NCH), 7.17 - 7.54 (m, 25H, Ar-H, $\text{BAr}_\text{F}\text{-H}$), 7.69 - 7.72 (m, 10H, Ar-H, $\text{BAr}_\text{F}\text{-H}$), 7.94 (d, J = 7.5 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 14.6 (d, J = 4.6 Hz, CH_3), 26.1 ($\text{CH}_2(\text{COD})$), 29.2 ($\text{CH}_2(\text{COD})$), 32.4 (CH_2COD), 33.9 (d, J = 33 Hz, $\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$), 35.4 ($\text{CH}_2(\text{COD})$), 41.7 (CH_2Ph), 45.1 (CH_2Ph), 67.1 ($\text{CH}(\text{COD})$), 67.9 ($\text{CH}(\text{COD})$), 80.0 (d, J = 8.8 Hz, NCH), 87.7 (d, J = 13 Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 91.4 (d, J = 14 Hz, OCCH), 96.9 (d, J = 8.6 Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 117.4, 121.3 - 134.8 diverse C, 161.7 (m, CF_3), 170.3 (C=N) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 29.5$ ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3055\text{w}$, 3032w , 2924w , 2893w , 1612m , 1574w , 1497m , 1450m , 1435m , 1358m , 1273s , 1111s , 1026m , 1003m , 949w , 887m , 841m , 748w , 709s , 679s , 617w cm^{-1} .

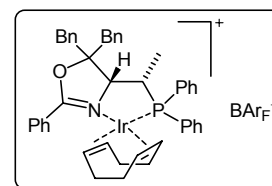
MS (ESI): m/z (%) = 840 ($[\text{M}-\text{BAr}_\text{F}]^+$, 100), 760 (74), 730 (25).

$[\alpha]_\text{D}^{20} = +10$ ($c = 0.12$, CH_2Cl_2). Smp.: 82°C .

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{77}\text{H}_{58}\text{BF}_{24}\text{IrNOP}\cdot\text{H}_2\text{O}$: C 53.73; H 3.51; N, 0.81.

Gefunden: C 53.61; H 3.55; N 0.66.

(4*R*,1'*S*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{5,5-dibenzyl-4-(1'-[diphenylphosphanyl]-ethyl)-2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (56)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Ligand **53** (245 mg, 0.45 mmol), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (168 mg, 0.25 mmol) und NaBAr_F (465 mg, 0.50 mmol) Iridiumkomplex **56** (384 mg, 0.23 mmol, 51%) als mikrokristallines orangefarbenes Pulver erhalten.

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 1.16$ (dd, $J = 16.1$ Hz, 6.5 Hz, 3H, CH_3), 1.36 - 1.56 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.67 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.96 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.16 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.34 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.67 (d, $J = 14.7$ Hz, 1H, CH_2Ph), 2.89 (m, 1H, CHCH_3), 3.08 (pt, 2H, CH_2Ph), 3.43 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.56 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.77 (d, $J = 14.5$ Hz, 1H, CH_2Ph), 3.78 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.28 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.46 (dd, $J = 9.6$ Hz, 2.5 Hz, 1H, NCH), 7.04 (m, 2H, Ar-H), 7.24 - 7.62 (m, 21H, Ar-H, BAr_F -H), 7.72 (m, 11H, Ar-H, BAr_F -H), 7.82 (m, 1H, Ar-H), 8.12 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 12.6$ (d, $J = 3.4$ Hz, CH_3), 26.5 ($\text{CH}_2(\text{COD})$), 27.1 ($\text{CH}_2(\text{COD})$), 29.8 ($\text{CH}_2(\text{COD})$), 34.9 (d, $J = 31.0$ Hz, CHCH_3), 35.6 ($\text{CH}_2(\text{COD})$), 41.1 (CH_2Ph), 45.6 (CH_2Ph), 63.2 ($\text{CH}(\text{COD})$), 67.8 ($\text{CH}(\text{COD})$), 79.0 (d, $J = 10.7$ Hz, NCH), 87.7 (d, $J = 14.2$ Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 92.0 (d, $J = 14.3$ Hz, OCCH), 96.6 (d, $J = 8.4$ Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 117.4, 121.0 - 135.3 diverse C, 161.9 (m, CF_3), 171.9 (C=N) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 26.8$ ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3070\text{w}$, 3032w , 2924w , 2854w , 1612m , 1574w , 1497m , 1458m , 1435m , 1350m , 1273s , 1111s , 1026m , 1003m , 933w , 887m , 841m , 748w , 694s , 679s cm^{-1} .

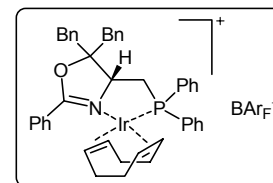
MS (ESI): m/z (%) = 840 ($[\text{M}-\text{BAr}_\text{F}]^+$, 87), 760 (100), 730 (9).

$[\alpha]_D^{20} = +11$ ($c = 0.20$, CHCl_3). Smp.: 87°C .

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{77}\text{H}_{58}\text{BF}_{24}\text{IrNOP}$: C 54.30; H 3.43; N 0.82; O 0.94.

Gefunden: C 54.69; H 3.69; N 0.88; O 1.26.

(4*R*,1'*S*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{5,5-dibenzyl-4-(diphenylphosphanyl-methyl)-2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (57**)**



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Ligand **54** (145 mg, 277 μ mol), [Ir(COD)Cl]₂ (102 mg, 152 μ mol) und NaBAR_F (286 mg, 305 μ mol)

Iridiumkomplex **57** (224 mg, 133 μ mol, 48%) als mikrokristallines orangefarbenes Pulver erhalten.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.36 - 1.57 (m, 2H, CH₂(COD)), 1.64 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.86 (m, 2H, CH₂(COD)), 2.12 - 2.37 (m, 3H, CH₂(COD)), 2.44 (m, 1H, CH₂PPh₂), 2.61 (m, 1H, CH₂PPh₂), 2.72 (d, *J* = 14.6 Hz, 1H, CH₂Ph), 3.04 (d, *J* = 14.4 Hz, 1H, CH₂Ph), 3.18 (d, *J* = 14.6 Hz, 1H, CH₂Ph), 3.22 - 3.38 (m, 2H, CH(COD)), 3.48 (d, *J* = 14.4 Hz, 1H, CH₂Ph), 3.68 (m, 1H, CH(COD)), 4.19 (m, 1H, CH(COD)), 4.68 (dt, *J* = 13.4 Hz, 4.8 Hz, 1H, NCH), 7.18 - 7.37 (m, 10H, Ar-H), 7.46 - 7.57 (m, 15H, Ar-H, BAR_F-H), 7.69 (m, 2H, Ar-H), 7.72 (m, 8H, BAR_F-H), 8.06 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 26.5 (CH₂(COD)), 29.6 (CH₂(COD)), 31.9 (d, *J* = 34.5 Hz, CH₂PPh₂), 32.7 (CH₂(COD)), 35.8 (d, *J* = 3.0 Hz, CH₂(COD)), 43.4 (CH₂Ph), 44.5 (CH₂Ph), 66.6 (CH(COD)), 66.7 (CH(COD)), 76.1 (d, *J* = 7.3 Hz, NCH), 88.9 (d, *J* = 14.6 Hz, CH(COD)), 91.6 (d, *J* = 12.7 Hz, OCCH), 98.0 (d, *J* = 9.2 Hz, CH(COD)), 117.4, 120.9 - 135.2 diverse C, 161.9 (m, CF₃), 170.3 (C=N) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 15.2 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3063w, 3032w, 2924w, 2885w, 2847w, 1612m, 1574w, 1497m, 1435m, 1350m, 1273s, 1111s, 1003m, 933w, 887m, 841m, 741m, 702s, 679s, 617w cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 826 ([M-BAR_F]⁺, 100), 746 (3).

$[\alpha]_D^{20}$ = +19 (*c* = 0.12, CH₂Cl₂). Smp.: 89 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₇₆H₅₆BF₂₄IrNOP: C 54.04; H 3.34; N 0.83.
Gefunden: C 53.98; H 3.47; N 0.64.

Katalysen

Addition von Diethylzink an Benzaldehyd^[156]

Phosphinoxid **49** (10 mg, 18 μ mol, 5 mol%) wurde bei Raumtemperatur in 5 mL Toluol gelöst. Nach Abkühlung auf 15 °C fügte man die Diethylzinklösung (1.1 M in Toluol, 0.39 mL, 0.43 mmol) zu und ließ für weitere 15 min bei dieser Temperatur rühren. Anschließend gab man bei einer Temperatur von -78 °C den Benzaldehyd (36 mL, 0.36 mmol) zu. Nach 45 min wurde das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch nahm langsam Raumtemperatur an. Nach 6 h wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter NH₄Cl-Lösung beendet. Nach dreimaliger Extraktion mit Diethylether wurden die vereinigten organischen Phasen

getrocknet (MgSO_4) und im Vakuum eingedampft. Das Produkt wurde nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Diethylether) isoliert.

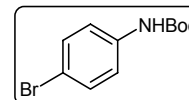
Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von 1-Phenylpropanol erfolgte durch chirale HPLC. Säule: *Diacel*, Chiralcel OD-H, Eluent: Heptan/Isopropanol 97.5:2.5. Flussrate 1.0 mL/min. Temperatur 25 °C. R_t = 13.8 min und 15.3 min. Umsatzbestimmung und Zuordnung der Enantiomeren wurden nicht vorgenommen.

Die mit den Iridiumkomplexen **55-57** vorgenommenen Katalysen wurden nach *AAV Hydrierung* durchgeführt.

Phosphin-Imidazolin-Iridiumkomplexe

Amine

N-Boc-*p*-bromanilin (**73**)

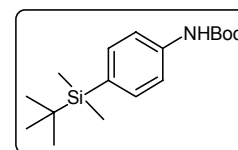


p-Bromanilin (5.84 g, 33.9 mmol) und Boc-Anhydrid (8.88 g, 40.7 mmol) wurden zusammen in Toluol für 12 h auf 70 °C erhitzt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Das geschützte Anilin wurde nach Umkristallisation aus Diethylether in Form eines weißen Feststoffes erhalten (7.20 g, 26.4 mmol, 78%).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.51 (s, 9H, C(CH₃)₃), 6.57 (br s, 1H, NH), 7.25 (m, 2H, Ar-H), 7.37 (m, 2H, Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 28.7 (C(CH₃)₃), 81.3 (C(CH₃)₃), 115.8 (C-Br, Ar-C), 120.5 (CH, Ar-C), 132.3 (CH, Ar-C), 137.9 (C-N, Ar-C), 153.0 (C=O) ppm.

N-Boc-*p*-(*tert*-butyl-dimethylsilyl)-anilin (**74**)



N-Boc-*p*-bromanilin (**73**, 1.70 g, 6.27 mmol) wurde in 20 mL Tetrahydrofuran gelöst und durch Zusatz von Kaliumhydrid (276 mg, 9.40 mmol) bei Raumtemperatur deprotoniert. Nach 45 min wurde auf -78 °C abgekühlt und *tert*-Butyllithium (1.5 M in Pentan, 8.4 mL, 12.5 mmol) zugegeben. Nach einstündigem Rühren fügte man *tert*-Butyl-dimethylsilylchlorid zu und ließ die Reaktionsmischung auf 0 °C erwärmen. Nachdem bei dieser Temperatur 30 min lang gerührt worden war, brach man die Reaktion durch Zugabe von 10 mL Wasser ab. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige noch zweimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether 10:1) wurde das geschützte Anilin in Form eines farblosen Feststoffes erhalten (833 mg, 2.71 mmol, 43%).

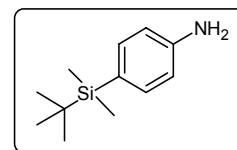
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.24 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 0.86 (s, 9H, SiC(CH₃)₃), 1.52 (s, 9H, C(CH₃)₃), 6.49 (br s, 1H, NH), 7.31 (m, 2H, Ar-H), 7.37 (m, 2H, Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -5.7 (Si(CH₃)₂), 17.3 (SiC(CH₃)₃), 26.9 (SiC(CH₃)₃), 28.7 (C(CH₃)₃), 80.9 (C(CH₃)₃), 117.9 (CH, Ar-C), 132.0 (C, Ar-C), 135.6 (CH, Ar-C), 139.3 (C-N, Ar-C), 153.1 (C=O) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3310w, 2955m, 2931m, 2885w, 2854w, 1728m, 1713w, 1674m, 1582m, 1512s, 1466m, 1389m, 1366m, 1319s, 1281m, 1250s, 1157s, 1111m, 1049m, 1026w, 941w, 903w, 818s, 802s, 764m, 679m cm⁻¹.

$R_f = 0.28$ (Pentan/Diethylether/Triethylamin 10:1). Smp.: 116 °C.

p-(*tert*-Butyl-dimethylsilyl)-anilin (**75**)



N-Boc-*p*-(*tert*-butyl-dimethylsilyl)-anilin (**74**, 300 mg, 0.976 mmol) wurde in 3 mL Dichlormethan gelöst und mit Trifluoressigsäure (3 mL) versetzt. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und durch Polyvinylpyridin (2 cm) filtriert. Man erhielt das gewünschte Anilin in nahezu quantitativer Ausbeute (197 mg, 0.951 mmol, 97%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.23$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.87 (s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 3.57 (br s, 2H, NH_2), 6.68 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -5.7$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 17.4 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 26.9 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 114.7 (CH, Ar-C), 126.1 (C-Si, Ar-C), 136.1 (CH, Ar-C), 147.4 (C-N, Ar-C) ppm.

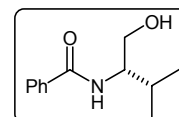
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3063\text{w}$, 3040w, 2932m, 2885w, 2854m, 1666s, 1597w, 1566w, 1497m, 1466w, 1435w, 1404w, 1358w, 1327w, 1258w, 1204s, 1173s, 1142s, 1103s, 1011w, 941w, 833s, 794s, 771s, 717m, 671m cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 207 (M^+ , 7), 150 (100).

Smp.: 126 °C.

Amide

(*S*)-*N*-Benzoyl-valinol (**67a**)



- Allgemeine Arbeitsvorschrift Amid -

(*S*)-Valinol (2.00 g, 19.4 mmol) und Triethylamin (2.65 ml, 19.4 mmol) wurden in 100 mL Methanol gelöst. Anschließend wurde Benzoylchlorid (3.00 g, 21.3 mmol) bei 0 °C zugetropft und das Reaktionsgemisch für eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der weiße Rückstand in 100 mL Ethylacetat/ Wasser (1:1) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und noch zweimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedampft. Nach Waschen mit Diethylether und Trocknung im Hochvakuum erhielt man einen weißen Feststoff (3.66 g, 17.7 mmol, 91%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.98$ (d, $J = 7.1$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.99 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.00 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.34 (br s, 1H, OH), 3.74 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, CH_2), 3.90 (m, 1H, NHCH), 6.58 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, NH), 7.34-7.48 (m, 3H, Ar-H), 7.75 (m, 2H, Ar-H) ppm.

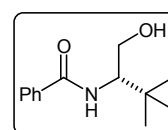
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 19.4, 19.9$ (je $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 29.6 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 57.8 (NHCH), 63.9 (CH_2), $127.4, 128.9, 131.9, 135.0$ (Ar-C), 168.8 (C=O) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3529\text{w}, 3432\text{m}, 3317\text{s}, 3077\text{w}, 2953\text{m}, 2870\text{m}, 1646\text{m}, 1624\text{s}, 1578\text{m}, 1540\text{s}, 1490\text{m}, 1464\text{m}, 1407\text{m}, 1368\text{m}, 1350\text{m}, 1329\text{m}, 1285\text{w}, 1241\text{w}, 1152\text{w}, 1076\text{s}, 1012\text{w}, 978\text{w}, 927\text{w}, 874\text{w}, 796\text{w}, 696\text{s}} \text{ cm}^{-1}$.

$[\alpha]_D^{20} = -37$ (c = 1.0, CHCl_3). Smp.: 99°C .

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$: C 69.54; H 8.27; N 6.76; O 15.44.
Gefunden: C 69.58; H 8.31; N 6.70; O 15.43.

(S)-N-Benzoyl-tert-leucinol (67b)



Nach *AAV-Amid* wurde Benzoylchlorid (2.64 g, 18.8 mmol) mit (*S*)-*tert*-Leucinol (2.00 g, 17.1 mmol) in Anwesenheit von Triethylamin (2.38 ml, 17.1 mmol) umgesetzt. Man erhielt das Amid in Form eines farblosen Feststoffes (2.95 g, 13.4 mmol, 78%).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.00$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.19 (br s, 1H, OH), 3.66 (dd, $J = 11.4$ Hz, 7.3 Hz 1H, CH_2), 3.87 (dd, $J = 11.4$ Hz, 3.8 Hz, 1H, CH_2), $3.99 - 4.05$ (m, 1H, NHCH), 6.48 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H, NH), 7.36 (m, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 1H, Ar-H), 7.73 (m, 2H, Ar-H) ppm.

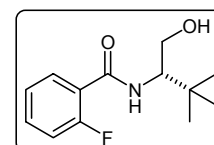
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 27.5$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.5 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 60.1 (CH), 63.1 (CH_2), $127.4, 128.9, 131.9$ (CH, Ar-C), 135.1 (C, Ar-C), 169.1 (C=O) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3324\text{s}, 3255\text{s}, 3088\text{w}, 2974\text{m}, 2868\text{m}, 1631\text{s}, 1602\text{m}, 1575\text{s}, 1554\text{s}, 1493\text{m}, 1478\text{m}, 1370\text{m}, 1356\text{m}, 1304\text{m}, 1255\text{m}, 1109\text{w}, 1082\text{m}, 1052\text{m}, 1022\text{m}, 1000\text{w}, 940\text{w}, 923\text{w}, 856\text{m}, 776\text{m}, 697\text{m}, 651\text{m}} \text{ cm}^{-1}$.

$[\alpha]_D^{20} = -8.1$ (c = 1.0, CHCl_3). Smp.: 109°C .

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$: C 70.56; H 8.65; N 6.33; O 14.46.
Gefunden: C 70.22; H 8.68; N 6.33; O 14.59.

(S)-N-(o-Fluorbenzoyl)-tert-leucinol (67c)



Nach *AAV-Amid* wurden 2.24 ml (18.8 mmol) *o*-Fluorbenzoylchlorid mit (*S*)-*tert*-Leucinol (2.00 g, 17.1 mmol) in Anwesenheit von Triethylamin (2.38 ml, 17.1 mmol) umgesetzt. Man erhielt das Amid in Form eines farblosen Feststoffes (2.90 g, 12.1 mmol, 71%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.03 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.49 (br s, 1H, OH), 3.65 (dd, J = 11.4 Hz, 7.6 Hz, 1H, CH_2), 3.96 (dd, J = 11.4 Hz, 3.6 Hz, 1H, CH_2), 4.02 (m, 1H, NHCH), 6.93 (m, 1H, NH), 7.12 (ddd, J = 12.4 Hz, 8.3 Hz, 1.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.25 (m, 1H, Ar-H), 7.46 (m, 1H, Ar-H), 8.07 (dt, J = 7.9 Hz, 2.0 Hz, 1H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 27.4 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.0 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 61.0 (NHCH), 63.9 (CH_2), 116.3 (d, J = 25.0 Hz, CH, Ar-C), 121.4 (d, J = 11.1 Hz, C, Ar-C), 125.3 (d, J = 3.1 Hz, CH, Ar-C), 132.6 (d, J = 1.9 Hz, CH, Ar-C), 133.8 (d, J = 9.2 Hz, CH, Ar-C), 162.1 (d, J = 247 Hz, CF, Ar-C), 165.0 (d, J = 3.4 Hz, C=O) ppm.

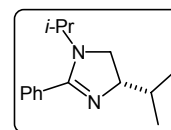
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -114.9 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3240m, 3086m, 2962m, 2885w, 1635s, 1620s, 1574s, 1558s, 1473m, 1450m, 1435m, 1396m, 1366m, 1319s, 1258m, 1227s, 1165w, 1103w, 1080m, 1057m, 1018m, 941w, 903w, 871m, 810w, 779w, 748s, 710m cm^{-1} .

$[\alpha]_D^{20}$ = -7.3 (c = 1.0, CHCl_3). Smp.: 90 °C.

2-Phenyl-Imidazoline

(S)-1,4-Diisopropyl-2-phenyl-4,5-dihydro-imidazol (69a)



- Allgemeine Arbeitsvorschrift Imidazolin -

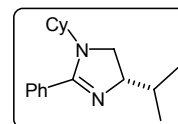
Die Darstellung erfolgte gemäß einer von Casey *et al.*^[104] beschriebenen Methode. Amid **67a** (500 mg, 2.42 mmol) wurde in 0.7 ml Thionylchlorid gelöst. Nachdem man für 4 Stunden zum Rückfluss erhitzt hatte, wurde das Lösungsmittel entfernt und das zurückbleibende Öl in Diethylether (5 mL) aufgenommen. Anschließend wurden Triethylamin (2 ml) und Isopropylamin (0.247 mL, 2.9 mmol) zugegeben. Nach Rühren über Nacht wurden 2 mL Natriumhydroxidlösung (2 M) zusetzt, die wässrige Phase abgetrennt und noch dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedampft. Nach Säulenchromatographie mit Kieselgel (Pentan/Diethylether/Triethylamin 4:4:1) konnten 376 mg (1.63 mmol, 67%) eines farblosen Öls isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.91 - 1.09 (m, 12H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.84 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 3.14 (t, J = 14.6 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.41 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.74 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.86 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 7.34 - 7.48 (m, 5H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18.4, 19.3, 19.4, 19.7 (je $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 29.9 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 47.1 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 55.9 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 73.0 ($\text{CH}(\text{Im})$), 127.4, 128.9, 133.0 (CH, Ar-C), 134.8 (C, Ar-C), 167.7 (C=N) ppm.

R_f = 0.40 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 4:4:1).

(S)-1-Cyclohexyl-2-phenyl-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol (69b)



Nach *AAV-Imidazolin* wurde ausgehend von Amid **67a** (200 mg, 0.97 mmol) und Cyclohexylamin (0.122 mL, 1.06 mmol) das gewünschte Imidazolin in Form eines weißen Feststoffes erhalten (165 mg, 0.61 mmol, 63%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.92 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.00 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.05 - 1.20 (m, 3H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.37 - 1.80 (m, 7H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.86 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.17 (t, J = 9.1 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.24 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Cy})$), 3.46 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.87 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 7.36 - 7.46 (m, 5H, Ar-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.8, 25.9, 26.0, 30.6, 31.8 ($\text{CH}_2(\text{Cy})$), 33.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 47.0 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 54.9 ($\text{CH}(\text{Cy})$), 70.0 ($\text{CH}(\text{Im})$), 128.5, 128.7, 129.8, 132.6 (Ar-C), 165.9 (C=N).

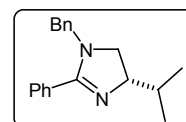
IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3059w, 2931s, 2855m, 1614m, 1595m, 1573m, 1497m, 1447m, 1402m, 1362m, 1307m, 1265m, 1251m, 1182w, 1113m, 1073m, 1228m, 996m, 945w, 920w, 892m, 821w, 772w, 699s cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 270 (M^+ , 3), 253 (6), 227 (84), 171 (16), 145 (100), 104 (12), 77 (5).

HRMS berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2$: m/z = 270.2090. Gefunden: 270.2096.

$[\alpha]_D^{20}$ = -45 (c = 1.7, CHCl_3). R_f = 0.54 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 4:4:1).

(S)-1-Benzyl-2-phenyl-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol (69c)



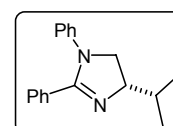
Nach *AAV-Imidazolin* wurde ausgehend von Amid **67a** (500 mg, 2.40 mmol) und Benzylamin (0.288 mL, 2.64 mmol) das gewünschte Imidazolin in Form eines weißen Feststoffes erhalten (474 mg, 1.70 mmol, 71%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.91 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.00 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.86 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.03 (t, J = 9.1 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.43 (t, J = 9.1 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.96 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 4.16 (d, J = 15.7 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.34 (d, J = 15.7 Hz, 1H, CH_2Ph), 7.24 - 7.45 (m, 8H, Ar-H), 7.60 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18.4, 19.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 33.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 53.2 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 53.4 (CH_2Ph), 71.1 ($\text{CH}(\text{Im})$), 127.5, 127.7, 128.7, 128.9, 129.1, 130.2, 132.0, 138.6 (Ar-C), 166.4 (C=N) ppm.

R_f = 0.25 (Essigester/Triethylamin 99:1).

(S)-1,2-Diphenyl-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol (69d)



Nach *AAV-Imidazolin* wurde ausgehend von Amid **67a** (500 mg, 2.40 mmol) und Anilin (0.241 mL, 2.64 mmol) das gewünschte Imidazolin in Form eines

weißen Feststoffes erhalten (548 mg, 2.07 mmol, 86%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.96 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.05 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.93 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{C}\text{H}_3)_2$), 3.68 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.08 (m, 2H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 6.73 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (m, 1H, Ar-H), 7.17 (m, 2H, Ar-H), 7.25 - 7.38 (m, 3H, Ar-H), 7.50 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 17.9, 18.9 (je $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 33.1 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{C}\text{H}_3)_2$), 56.2 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 70.1 ($\text{CH}(\text{Im})$), 122.3, 123.0, 128.1, 128.6, 129.7, 131.5, 143.2 (Ar-C), 161.2 (C=N) ppm.

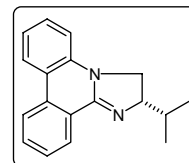
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061w, 2957m, 2897m, 2868m, 1615m, 1592s, 1571m, 1543m, 1497s, 1477m, 1466m, 1444m, 1388s, 1364s, 1322m, 1302m, 1284m, 1258m, 1138m, 1079w, 1026m, 1006w, 924m, 892w, 774m, 763s, 702s, 664m, 573m cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 264 (M^+ , 3), 221 (100), 144 (4), 118 (21), 104 (10), 91 (9), 77 (13).

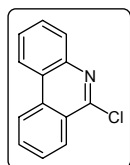
HRMS berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$: m/z = 264.1627. Gefunden: 264.1626.

$[\alpha]_D^{20}$ = -16.2 (c = 1.0, CHCl_3). R_f = 0.54 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 6:4:1)

(S)-2-Isopropyl-2,3-dihydro-imidazo[1,2-f]phenanthridin (69e)



Die Synthese erfolgte ausgehend von 5*H*-Phenanthridin-6-on (70). Dieses wurde zunächst durch Refluxieren in Thionylchlorid für 12 h unter Zusatz von Dimethylformamid quantitativ in das entsprechende 6-Chlorphenanthridin (71) überführt:



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 7.66 (ddd, J = 7.9 Hz, 6.9 Hz, 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.73 (m, 2H, Ar-H), 7.88 (ddd, J = 8.3 Hz, 7.0 Hz, 1.3 Hz, 1H, Ar-H), 8.08 (m, 1H, Ar-H), 8.47 (m, 2H, Ar-H), 8.51 (m, 1H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 122.6 (CH), 122.7 (CH), 124.5 (C), 125.3 (C), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.7 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 132.2 (CH), 134.9 (C), 143.8 (C), 151.9 (C=N) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3140w, 3024m, 2885m, 2839w, 1928w, 1843w, 1651s, 1636m, 1605s, 1578s, 1512m, 1466m, 1420m, 1366m, 1281m, 1242m, 1196m, 1150m, 1103w, 1041m, 949m, 864w, 849w, 787w, 728s, 717s cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 213 (M^+ , 100), 178 (65), 151 (22), 107 (7), 89 (7).

Smp.: 230 °C (Zersetzung).

6-Chlorphenanthridin (70, 50 mg, 0.23 mmol) wurde zusammen mit (*S*)-Valinol (66a, 29 mg, 0.28 mmol) für 12h auf 150 °C erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Essigester/Wasser (5:1) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase

zweimal mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Diethylether/Triethylamin 5:4:1) gereinigt. Man erhielt das entsprechende Imidazolin in Form eines weißen Feststoffes (18 mg, 0.068 mmol, 30%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.96 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.99 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.75 (dd, J = 9.9 Hz, 8.1 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.03 (pt, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.21 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 6.82 (dd, J = 8.3 Hz, 1.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.06, 7.37, 7.45, 7.62 (je m, je 1H, Ar-H), 8.03 (dd, J = 8.3 Hz, 1.0 Hz, 1H, Ar-H), 8.10 (m, 1H, Ar-H), 8.35 (dd, J = 8.1 Hz, 1.3 Hz, 1H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 15.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 33.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 49.5 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 70.4 ($\text{CH}(\text{Im})$), 113.0 (CH, Ar-C), 119.5 (C, Ar-C), 120.6 (CH, Ar-C), 122.4 (CH, Ar-C), 123.5 (C, Ar-C), 123.5 (CH, Ar-C), 127.7 (CH, Ar-C), 128.4 (CH, Ar-C), 130.0 (CH, Ar-C), 131.9 (CH, Ar-C), 133.2 (C, Ar-C), 137.7 (C, Ar-C), 155.1 (C=N) ppm.

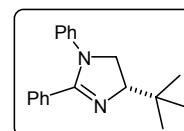
IR (KBr): 3140w, 3070w, 3040w, 2885w, 2847w, 1651m, 1605m, 1573s, 1504m, 1481m, 1458m, 1420m, 1342m, 1281m, 1242m, 1196m, 1149m, 1103w, 1041m, 964m, 949m, 864w, 849w, 756s, 717s cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 263 (M^+ , 100), 219 (68), 178 (4), 89 (8), 77 (12).

HRMS berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$: m/z = 262.1470. Gefunden: 262.1473.

$[\alpha]_D^{20}$ = +1.4 (c = 0.6, CHCl_3). Smp.: $>250^\circ\text{C}$.

(S)-1,2-Diphenyl-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol (69f)



Nach *AAV-Imidazolin* wurde ausgehend von Amid **67b** (500 mg, 2.26 mmol) und Anilin (0.227 mL, 2.49 mmol) das gewünschte Imidazolin in Form eines weißen Feststoffes erhalten (475 mg, 1.71 mmol, 76%).^[157]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.99 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.69 (dd, J = 9.3, 7.3 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.99 (dd, J = 10.6, 7.3 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.05 (dd, J = 10.6, 9.6 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 6.76 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (m, 1H, Ar-H), 7.14 (m, 2H, Ar-H), 7.24 - 7.36 (m, 3H, Ar-H), 7.51 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 25.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.1 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 73.7 ($\text{CH}(\text{Im})$), 122.6, 123.0, 128.1, 128.6, 128.7, 129.7, 131.6, 143.2 (Ar-C), 161.3 (C=N) ppm.

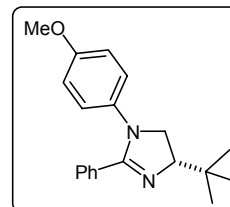
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061w, 3040w, 2949m, 2864w, 2826w, 1592s, 1571s, 1560m, 1498s, 1477s, 1381s, 1361m, 1330m, 1296m, 1253m, 1182m, 1142m, 1078w, 1045w, 1025w, 1000w, 924w, 894w, 775m, 760m, 697s, 660m, 582m cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 278 (M^+ , 1), 221 (100), 118 (21), 104 (7), 91 (10), 77 (11).

HRMS berechnet für $C_{19}H_{22}N_2$: $m/z = 278.1783$. Gefunden: 278.1781.

$[\alpha]_D^{20} = +40$ ($c = 1.0$, $CHCl_3$). $R_f = 0.53$ (Pentan/Diethylether/Triethylamin 9:1:1)

(S)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-4-tert-butyl-4,5-dihydroimidazol (69g)



Nach *AAV-Imidazolin* wurde ausgehend von Amid **67b** (800 mg, 3.62 mmol) und 4-Methoxyanilin (490 mg, 3.98 mmol) das gewünschte Imidazolin in Form eines weißen Feststoffes erhalten (914 mg, 2.97 mmol, 82%).

1H -NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 0.98$ (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 3.56 (m, 1H, $CH_2(Im)$), 3.71, (s, 3H, OCH_3), 3.95 (m, 1H, $CH_2(Im)$), 4.05 (m, 1H, $CH(Im)$), 6.67 - 6.75 (m, 4H, Ar-H), 7.21 - 7.31 (m, 3H, Ar-H), 7.49 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 25.9$ ($C(CH_3)_3$), 34.2 ($C(CH_3)_3$), 55.3 (OCH_3), 56.0 ($CH_2(Im)$), 73.8 ($CH(Im)$), 114.0, 124.9, 127.9, 128.7, 129.5, 131.5, 137.0, 156.1 (Ar-C), 162.0 (C=N) ppm.

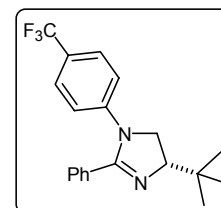
IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3060w$, 2953m, 2904m, 2866m, 1620m, 1614m, 1598m, 1573m, 1514m, 1504m, 1446m, 1392m, 1361m, 1279m, 1243m, 1206m, 1180m, 1136m, 1107w, 1042m, 1000w, 923w, 831m, 805w, 697m, 624m cm^{-1} .

MS (ED): m/z (%) = 308 (M^+ , 4), 251 (100), 148 (49), 134 (4), 133 (11), 120 (3), 117 (7), 104 (7), 92 (3), 77 (6).

HRMS berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O$: $m/z = 308.1889$. Gefunden 308.1897.

$[\alpha]_D^{20} = +68$ ($c = 0.82$, $CHCl_3$). $R_f = 0.50$ (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:2:1).

(S)-1-(4-Trifluormethylphenyl)-2-phenyl-4-tert-butyl-4,5-dihydroimidazol (69h)



Nach *AAV-Imidazolin* wurde ausgehend von Amid **67b** (500 mg, 2.26 mmol) und 4-Trifluormethylanilin (400 mg, 2.49 mmol) das gewünschte Imidazolin in Form eines weißen Feststoffes erhalten (300 mg, 0.867 mmol, 38%).

1H -NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 0.98$ (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 3.55 (m, 1H, $CH_2(Im)$), 3.78 (m, $CH_2(Im)$), 4.01 (m, 1H, $CH(Im)$), 6.73 (m, 2H, Ar-H), 7.26 - 7.51 (m, 7H, Ar-H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 25.8$ ($C(CH_3)_3$), 34.2 ($C(CH_3)_3$), 54.4 ($CH_2(Im)$), 73.8 ($CH(Im)$), 120.6, 122.9, 123.7, 124.1 (Ar-C), 125.8 (CF_3), 128.5, 130.2, 131.3, 145.6 (Ar-C), 162.0 (C=N) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3061m, 2958m, 2900m, 1652m, 1644m, 1621m, 1574m, 1538m, 1520m, 1494m, 1480, 1447m, 1428m, 1393m, 1116m, 1046m, 1013m, 933w, 836m, 768m cm^{-1} .

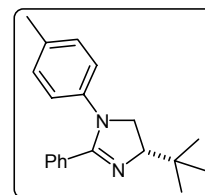
MS (EI): m/z (%) = 344 ($[\text{M}-2]^+$, 2), 329 (6), 289 (100), 166 (12), 145 (8), 117 (8), 104 (9).

HRMS berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{F}_3$: m/z = 346.1657. Gefunden: 346.1647.

$[\alpha]_D^{20}$ = +21 (c = 0.70, CHCl_3). R_f = 0.50 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:2:1).

(S)-1-(*p*-Tolyl)-2-phenyl-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol (69i)

Nach *AAV-Imidazolin* wurde ausgehend von Amid **67b** (400 mg, 1.81 mmol) und *p*-Toluidin (213 mg, 1.99 mmol) das gewünschte Imidazolin in Form eines weißen Feststoffes erhalten (284 mg, 0.971 mmol, 54%).



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.98 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.24 (s, 3H, Toly- CH_3), 3.63 (dd, J = 9.3, 7.6 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.95 (dd, J = 10.9, 7.6 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.09 (dd, J = 10.9, 9.6 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 6.67 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (m, 2H, Ar-H), 7.24 - 7.34 (m, 3H, Ar-H), 7.50 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 20.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.9 (Toly- CH_3), 34.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.0 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 73.8 ($\text{CH}(\text{Im})$), 122.8, 128.0, 128.7, 129.2, 129.6, 131.7, 132.9, 140.9 (Ar-C), 161.6 (C=N) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3060m, 3029s, 2952s, 2867s, 1621m, 1574m, 1505m, 1480m, 1446m, 1392m, 1360m, 1300m, 1276m, 1206m, 1181w, 1138m, 1071w, 1027m, 1000m, 922w, 817m, 771m, 696m cm^{-1} .

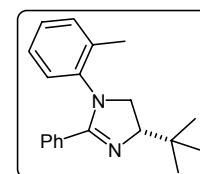
MS (EI): m/z (%) = 292 (M^+ , 2), 275 (3), 236 (22), 235 (100), 132 (29), 118 (4), 117 (15), 104 (6), 91 (7).

HRMS berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2$: m/z = 292.1940. Gefunden: 292.1942.

$[\alpha]_D^{20}$ = +49 (c = 1.6, CHCl_3). R_f = 0.50 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:2:1).

(S)-1-(*o*-Tolyl)-2-phenyl-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol (69j)

Nach *AAV-Imidazolin* wurde ausgehend von Amid **67b** (1.50 g, 6.78 mmol) und *o*-Toluidin (0.68 mL, 6.4 mmol) das gewünschte Imidazolin in Form eines weißen Feststoffes erhalten (1.40 g, 4.79 mmol, 71%).



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.02 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.37 (br s, 3H, Toly- CH_3), 3.30 - 4.12 (br m, 3H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 6.55 - 7.11 (br m, 3H, Ar-H), 7.19 - 7.30 (m, 4H, Ar-H), 7.47 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 18.7$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 26.5 (Tolyl- CH_3), 34.8 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 55.6 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 74.9 ($\text{CH}(\text{Im})$), 126.6, 127.1, 127.6, 128.3, 129.0, 130.1, 131.4, 131.5, 135.2, 143.6 (Ar-C), 164.1 ($\text{C}=\text{N}$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3070\text{w}$, 2955m, 2901w, 2862w, 1605m, 1566m, 1489s, 1443m, 1381s, 1358s, 1296s, 1265m, 1211m, 1173w, 1134m, 1111w, 1080w, 1057m, 1026m, 1003m, 972w, 933w, 849w, 764m, 733m, 694s, 664s, 617m cm^{-1} .

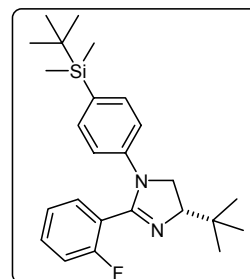
MS (FAB): m/z (%) = 293 (M^+ , 100), 235 (50), 194 (8), 132 (6), 117 (8), 91 (16), 77 (11).

HRMS berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2$: $m/z = 292.1940$. Gefunden: 292.1946.

$[\alpha]_D^{20} = +38$ ($c = 0.7$, CHCl_3). Smp.: 92 °C. $R_f = 0.63$ (Pentan/Triethylamin 9:1).

(S)-1-(*p*-*tert*-Butyl-dimethylsilyl-phenyl)-2-*o*-fluorphenyl-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol (69k)

Nach *AAV-Imidazolin* wurde ausgehend von Amid **67c** (71 mg, 0.30 mmol) und *p*-*tert*-Butyl-dimethylsilyl-anilin (**75**, 0.68 mg, 0.33 mmol) das gewünschte Imidazolin in Form eines weißen Feststoffes erhalten (87 mg, 0.21 mmol, 71%).



^1H -NMR (600.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 0.19$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.81 (s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 1.01 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.77 (dd, $J = 9.0$ Hz, 7.8 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.01 (dd, $J = 10.8$ Hz, 7.8 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 4.09 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 6.67 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (t, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (m, 1H, Ar-H), 7.24 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (m, 1H, Ar-H), 7.54 (m, 1H, Ar-H) ppm.

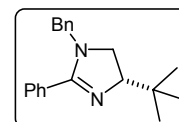
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -115.0$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3256\text{w}$, 2962m, 2908w, 2878w, 1736m, 1651s, 1636s, 1612s, 1542s, 1512m, 1489s, 1450m, 1404w, 1350m, 1296m, 1258m, 1226s, 1157w, 1134w, 1111w, 1080m, 1034w, 864w, 810w, 756s, 733s, 694m cm^{-1} .

$[\alpha]_D^{20} = +10.6$ ($c = 0.8$, CHCl_3). $R_f = 0.43$ (Pentan/Diethylether 6:4). Smp.: 117 °C.

(S)-1-Benzyl-2-phenyl-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol (69l)

Nach *AAV-Imidazolin* wurde ausgehend von Amid **67b** (500 mg, 2.26 mmol) und Benzylamin (0.272 mL, 2.49 mmol) das gewünschte Imidazolin in Form eines weißen Feststoffes erhalten (492 mg, 1.68 mmol, 74%).



^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.94$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.54 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.05 (t, $J = 9.3$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.42 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 4.10 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H,

CH₂Ph), 4.37 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H, CH₂Ph), 7.25 - 7.40 (m, 8H, Ar-H), 7.60 (m, 2H, Ar-H) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 26.1$ (C(CH₃)₃), 34.1 (C(CH₃)₃), 52.0 (CH₂Ph), 53.0 (CH₂(Im)), 74.4 (CH(Im)), 127.1, 127.2, 128.3, 128.4, 128.6, 129.7, 131.7, 138.1 (Ar-C), 165.9 (C=N) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3054w$, 2952s, 2931s, 2887s, 2840m, 1607s, 1596s, 1584m, 1494s, 1454m, 1394s, 1385s, 1353s, 1326m, 1304s, 1239s, 1200m, 1157m, 1061m, 1015m, 1005m, 975w, 965w, 946m, 936m, 848w, 808m, 786s, 753m, 730s, 704s cm⁻¹.

MS (EI): m/z (%) = 292 (M⁺, 1), 277 (2), 235 (100), 158 (2), 117 (3), 104 (5), 91 (97), 77 (3).

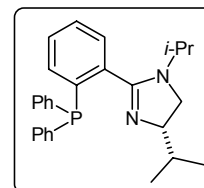
HRMS berechnet für C₂₀H₂₄N₂: $m/z = 292.1937$. Gefunden: 292.1940.

$[\alpha]_D^{20} = -60$ ($c = 1.0$, CHCl₃). $R_f = 0.69$ (Pentan/Diethylether/Triethylamin 6:3:1).

Phosphin-Imidazoline

(S)-1,4-Diisopropyl-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4,5-dihydroimidazol (4a)

- Allgemeine Arbeitsvorschrift PHIM -



Imidazolin **69a** (208 mg, 0.903 mmol) und TMEDA (149 μ L, 0.993 mmol) wurden in 10 mL absolutem Pentan gelöst. Anschließend wurde *sec*-Butyllithium (0.76 mL, 0.99 mmol) sehr langsam bei -78 °C zugetropft. Dann wurde die Aceton-Trockeneis-Mischung durch ein Eisbad ersetzt und es wurde noch für weitere 10 min gerührt, währenddessen klarte die Suspension auf und es entstand eine orange-rote Lösung. Hierzu wurde das Diphenylchlorphosphin (218 μ L, 1.17 mmol) gegeben. Die resultierende gelblich-weiße Suspension wurde über Nacht gerührt und anschließend eingedampft. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (Pentan/Diethylether/Triethylamin 6:3:1). Man erhielt 221 mg (0.533 mmol, 59%) eines farblosen Schaums.

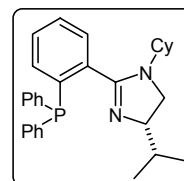
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.86$ (t, $J = 6.6$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.96 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.70 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 3.06, 3.33, 3.42, 3.64 (je m, je 1H, CH(CH₃)₂ und CH(Im) und CH₂(Im)), 7.03 (m, 1H, Ar-H), 7.29 - 7.39 (m, 13H, Ar-H) ppm.

¹³C {¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 19.1$, 19.7, 20.2, 21.0 (je CH(CH₃)₂), 34.0 (CH(CH₃)₂), 45.7 (CH₂(Im)), 47.0 (NCH(CH₃)₂), 66.2 (CH(Im)), 128.5, 128.6, 128.7, 128.7, 128.8, 129.1, 129.3, 129.4, 134.0, 134.1, 134.2, 134.3, 134.8, 137.0, 137.2 (Ar-C), 164.5 (C=N) ppm.

³¹P {¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -15.8$ ppm.

$R_f = 0.51$ (Pentan/Diethylether/Triethylamin 6:3:1).

(S)-1-Cyclohexyl-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol (4b)



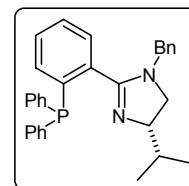
Nach *AAV-PHIM* wurde aus Imidazolin **69b** (100 mg, 0.37 mmol), *sec*-Butyllithium (315 μ L, 0.41 mmol), TMEDA (61 μ L, 0.41 mmol) und Chlordiphenylphosphin (89 μ L, 0.48 mmol) Phosphin-Imidazolin **4b** (68 mg, 0.17 mmol, 46%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 0.88$ (d, $J = 7.0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.26 (br m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 - 1.52 (m, 5H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.59 (br m, 2H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.71 (br m, 2H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.86 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 2.82 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Cy})$), 3.11 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.37 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.70 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 7.07 (m, 1H, Ar-H), 7.22 (m, 2H, Ar-H), 7.28 (m, 7H, Ar-H), 7.37 (m, 3H, Ar-H), 7.45 (m, 1H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = -13.2$ ppm.

$R_f = 0.37$ (Pentan/Diethylether/Triethylamin 6:2:1).

(S)-1-Benzyl-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol (4c)



Nach *AAV-PHIM* wurde aus Imidazolin **69c** (224 mg, 0.805 mmol), *sec*-Butyllithium (0.66 mL, 0.86 mmol), TMEDA (128 μ L, 0.855 mmol) und Chlordiphenylphosphin (194 μ L, 1.05 mmol) Phosphin-Imidazolin **4c** (245 mg, 0.530 mmol, 66%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

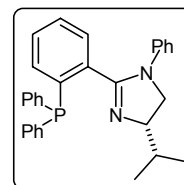
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.81$ (t, $J = 6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.66 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 3.27 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.70 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.87 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 3.87 (d, $J = 15.2$ Hz, 1H, CH_2Ph), 4.07 (d, $J = 15.2$ Hz, 1H, CH_2Ph), 7.05 (m, 1H, Ar-H), 7.21 - 7.35 (m, 17H, Ar-H), 7.45 (m, 1H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 18.6$, 19.5 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 33.6 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 52.1 (CH_2Ph), 52.9 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 71.7 ($\text{CH}(\text{Im})$), 127.2, 127.5, 128.3, 128.3, 128.4, 128.5, 128.5, 133.8, 133.9, 134.0, 136.9, 137.5, 137.7, 138.2 (Ar-C), 164.6 (C=N) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -14.8$ ppm.

$R_f = 0.52$ (Pentan/Diethylether/Triethylamin 6:3:1).

(S)-1-Phenyl-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4-isopropyl-4,5-dihydroimidazol (4d)



Nach *AAV-PHIM* wurde aus Imidazolin **69d** (200 mg, 0.756 mmol), *sec*-Butyllithium (0.64 mL, 0.832 mmol), TMEDA (149 μ L, 0.993 mmol) und Chlordiphenylphosphin (182 μ L, 0.983 mmol) Phosphin-Imidazolin **4d** (230 mg, 0.514 mmol, 68%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

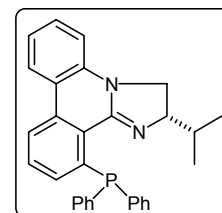
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.80 (t, J = 6.6 Hz, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.79 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 3.73 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.93 (m, 2H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 6.68 (m, 2H, Ar-H), 6.87 - 7.10 (m, 8H, Ar-H), 7.18 - 7.31 (m, 7H, Ar-H), 7.38 (m, 1H, Ar-H), 7.57 (m, 1H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18.4, 19.1 (je $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 33.0 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 54.1 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 70.5 ($\text{CH}(\text{Im})$), 120.0, 121.9, 128.1, 128.2, 128.5, 129.2, 129.4, 133.3, 133.4, 133.5, 133.6, 136.5, 136.7, 136.9, 137.4, 138.7, 139.0, 141.6 (Ar-C), 160.5 (C=N) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -15.3 ppm.

R_f = 0.52 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 6:3:1).

(S)-12-Diphenylphosphanyl-2-isopropyl-2,3-dihydroimidazo-[1,2-f]phenanthridin (4e)



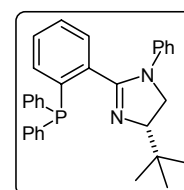
Nach *AAV-PHIM* wurde Imidazolin **69e** (34 mg, 0.13 mmol) mit *sec*-Butyllithium (0.11 mL, 0.14 mmol), TMEDA (21 μ L, 0.14 mmol) und Chlordicyclohexylphosphin (31 μ L, 0.17 mmol) zum entsprechenden Phosphin-Imidazolin umgesetzt. Nach Säulenchromatographie (Pentan/Triethylamin 9:1) erhielt man das Phosphin-Imidazolin **4e** (14 mg, 31 μ mol, 24%) in Form eines amorphen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.54 (m, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.43 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 3.21 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.32 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 3.73 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 6.67 (m, 1H, Ar-H), 6.83 (m, 1H, Ar-H), 7.02 (m, 1H, Ar-H), 7.23 - 7.41 (m, 9H, Ar-H), 7.63 (m, 1H, Ar-H), 7.74 (m, 2H, Ar-H), 8.04 (m, 1H, Ar-H), 8.36 (m, 1H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -7.6 ppm.

R_f = 0.38 (Pentan/Triethylamin 9:1).

(S)-1-phenyl-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydroimidazol (4f)



Nach *AAV-PHIM* wurde aus Imidazolin **69f** (200 mg, 0.718 mmol), *sec*-Butyllithium (0.607 mL, 0.790 mmol), TMEDA (118 μ L, 0.790 mmol)

und Chlordiphenylphosphin (146 μL , 0.790 mmol) Phosphin-Imidazolin **4f** (262 mg, 0.566 mmol, 79%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.89 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.75 - 3.98 (m, 3H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 6.69 (m, 2H, Ar-H), 6.86 - 6.94 (m, 3H, Ar-H), 6.99 (m, 1H, Ar-H), 7.06 (m, 4H, Ar-H), 7.18 - 7.31 (m, 7H, Ar-H), 7.38 (m, 1H, Ar-H), 7.57 (m, 1H, Ar-H) ppm.

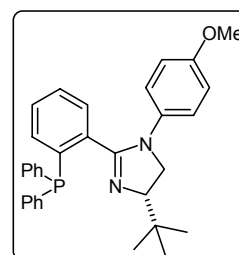
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 26.2 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 33.8 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 52.8 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 74.2 ($\text{CH}(\text{Im})$), 120.3, 122.0, 128.1, 128.2, 128.5, 129.3, 129.5, 133.3, 133.5, 134.9, 136.3, 136.5, 136.8, 136.9, 137.8, 138.8, 139.2, 141.7 (Ar-C), 160.8 ($\text{C}=\text{N}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -15.4 ppm.

R_f = 0.46 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 9:1:1).

(S)-1-(4-methoxyphenyl)-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol (4g)

Nach *AAV-PHIM* wurde aus Imidazolin **69g** (250 mg, 0.81 mmol), *sec*-Butyllithium (0.69 mL, 0.89 mmol), TMEDA (135 μL , 0.892 mmol) und Chlordiphenylphosphin (0.18 mL, 0.97 mmol) Phosphin-Imidazolin **4g** (75 mg, 0.15 mmol, 19%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.



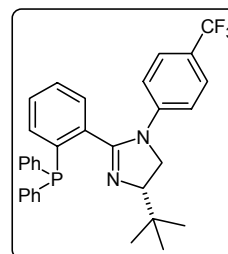
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.90 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.71 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{Im})$ und OCH_3), 3.90 (m, 2H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 6.58 (d, J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 6.71 (d, J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (m, 3H, Ar-H), 7.09 (m, 2H, Ar-H), 7.27 (m, 7H, Ar-H), 7.35 (m, 1H, Ar-H), 7.53 (m, 1H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -15.5 ppm.

R_f = 0.51 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 9:1:1).

(S)-1-(4-Trifluormethyl-phenyl)-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol (4h)

Nach *AAV-PHIM* wurde aus Imidazolin **69h** (300 mg, 0.87 mmol), *sec*-Butyllithium (0.73 mL, 0.95 mmol), TMEDA (143 μL , 0.953 mmol) und Chlordiphenylphosphin (0.209 mL, 1.13 mmol) Phosphin-Imidazolin **4h** (116 mg, 0.31 mmol, 36%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.



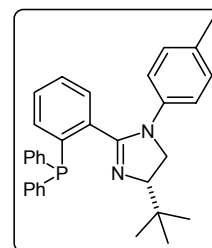
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.90 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.80 - 3.95 (m, 3H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 6.62 (d, J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 6.83 (m, 2H, Ar-H), 7.01 (m, 3H, Ar-H), 7.22 (m, 8H, Ar-H), 7.35 (m, 1H, Ar-H), 7.46 (m, 1H, Ar-H), 7.63 (m, 1H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 26.2$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 33.8 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 52.2 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 74.2 ($\text{CH}(\text{Im})$), 118.5, 125.7, 128.2, 128.3, 128.4, 129.5, 129.7, 133.1, 133.2, 133.4, 135.2, 136.2, 136.3, 136.8, 136.9, 138.5, 138.8, 144.2 (Ar-C), 159.9 (C=N) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -15.9$ ppm.

$R_f = 0.5$ (Pentan/Diethylether/Triethylamin 9:1:1).

(S)-1-(*p*-Tolyl)-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol (4i)



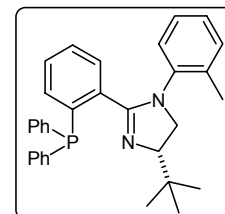
Nach *AAV-PHIM* wurde aus Imidazolin **69i** (100 mg, 0.342 mmol), *sec*-Butyllithium (0.29 mL, 0.38 mmol), TMEDA (56 μL , 0.38 mmol) und Chlordiphenylphosphin (70 μL , 0.38 mmol) Phosphin-Imidazolin **4i** (14 mg, 0.029 mmol, 8%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.89$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.21 (s, 3H, Toly- CH_3), 3.70 - 3.90 (m, 3H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 6.60 (m, 2H, Ar-H), 6.82 - 7.10 (m, 7H, Ar-H), 7.14 - 7.41 (m, 8H, Ar-H), 7.56 (m, 1H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -15.8$ ppm.

$R_f = 0.62$ (Pentan/Diethylether/Triethylamin 9:1:1).

(S)-1-(*o*-Tolyl)-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol (4j)



Nach *AAV-PHIM* wurde aus Imidazolin **69j** (500 mg, 1.71 mmol), *sec*-Butyllithium (1.52 mL, 1.98 mmol), TMEDA (297 μL , 1.98 mmol) und Chlordiphenylphosphin (0.434 mL, 2.34 mmol) Phosphin-Imidazolin **4j** (400 mg, 1.03 mmol, 60%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

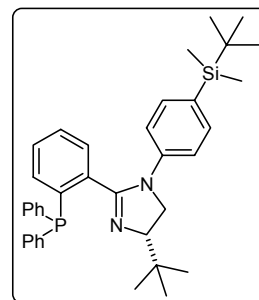
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.89$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.38 (s, 3H, Toly- CH_3), 3.35 (br m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.85 - 3.96 (m, 2H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 6.98 - 7.31 (m, 18H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -15.4$ ppm.

$R_f = 0.4$ (Pentan/Triethylamin 9:1).

(S)-1-(*p*-*tert*-Butyl-dimethylsilylphenyl)-2-(2-diphenylphosphanylphenyl)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol (4k)

Imidazolin **69k** (65.0 mg, 0.158 mmol) wurde in Tetrahydrofuran bei 60 °C vorgelegt. Hierzu tropfte man eine Lösung von Kaliumdiphenylphosphid (KPPH₂, 0.5 M in Tetrahydrofuran, 316 µL, 0.158 mmol) und ließ für 8 h bei dieser Temperatur rühren. Das Reaktionsgemisch wurde eingedampft und anschließend durch Säulenchromatographie gereinigt (Pentan/ Triethylamin 9:1). Man erhielt das Phosphin-Imidazolin als farblosen Feststoff (71 mg, 0.12 mmol, 78%).



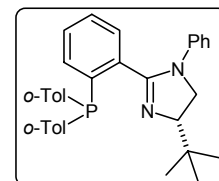
¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.21 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 0.86 (s, 18H, C(CH₃)₃ und SiC(CH₃)₃), 3.81 - 3.91 (m, 3H, CH(Im) und CH₂(Im)), 6.61 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 6.86 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (dd, *J* = 8.4 Hz, 3.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.03 (m, 2H, Ar-H), 7.16 - 7.25 (m, 8H, Ar-H), 7.32 (dt, *J* = 7.8 Hz, 1.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.42 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.61 (m, 1H, Ar-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (242.9 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = -15.8 ppm.

R_f = 0.52 (Pentan/Triethylamin 9:1).

(S)-1-Phenyl-2-[2-(di-*o*-tolylphosphanyl)-phenyl]-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol (4l)

Nach *AAV-PHIM* wurde aus Imidazolin **69f** (200 mg, 0.718 mmol), *sec*-Butyllithium (0.61 mL, 0.790 mmol), TMEDA (118 µL, 0.790 mmol) und Chlor/Brom-di-*o*-tolyl-phosphin^[158] (196 mg, 0.790 mmol) Phosphin-Imidazolin **4l** (265 mg, 0.541 mmol, 75%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.



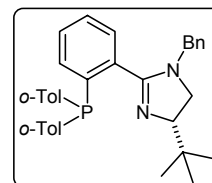
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.77 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.07 (s, 3H, Toly-CH₃), 2.18 (s, 3H, Toly-CH₃), 3.68 - 3.92 (m, 3H, CH(Im) und CH₂(Im)), 6.67 - 6.86 (m, 6H, Ar-H), 7.00 - 7.36 (m, 10H, Ar-H), 7.51 (m, 1H, Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 21.2 (d, *J* = 5 Hz, Toly-CH₃), 21.4 (d, *J* = 5.0 Hz, Toly-CH₃), 26.4 (C(CH₃)₃), 34.0 (C(CH₃)₃), 53.6 (CH₂(Im)), 75.0 (CH(Im)), 120.8, 122.5, 126.3, 126.4, 128.6, 128.8, 128.9, 129.3, 129.8, 130.0, 130.1, 130.2, 130.3, 130.4, 133.8, 134.0, 134.6, 135.0, 142.5 (Ar-C), 160.9 (C=N) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -29.0 ppm.

R_f = 0.5 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 9:1:1).

(S)-1-Benzyl-2-[2-(di-*o*-tolylphosphanyl)-phenyl]-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol (4m)



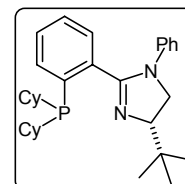
Nach *AAV-PHIM* wurde aus Imidazolin **69i** (200 mg, 0.68 mmol), *sec*-Butyllithium (0.578 mL, 0.752 mmol), TMEDA (112 μ L, 0.75 mmol) und Chlor/Brom-di-*o*-tolylphosphin^[158] (248 mg, 0.889 mmol) Phosphin-Imidazolin **4m** (157 mg, 0.326 mmol, 48%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.73 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.30 (s, 3H, Toly-CH₃), 2.33 (s, 3H, Toly-CH₃), 2.92 (m, 1H, CH₂(Im)), 3.26 (m, 1H, CH₂(Im)), 3.72 (m, 1H, CH(Im)), 3.84 (d, J = 15.2 Hz, 1H, CH₂Ph), 4.18 (d, J = 15.2 Hz, 1H, CH₂Ph), 6.75 - 7.52 (m, 17H, Ar-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -29.2 ppm.

R_f = 0.52 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 6:3:1).

(S)-1-Phenyl-2-[2-(dicyclohexylphosphanyl)-phenyl]-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol (4n)

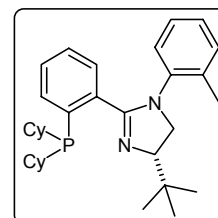


Nach *AAV-PHIM* wurde Imidazolin **69f** (500 mg, 1.80 mmol) mit *sec*-Butyllithium (1.67 mL, 2.16 mmol), TMEDA (320 μ L, 2.16 mmol) und Chlordicyclohexylphosphin (0.48 mL, 2.16 mmol) zum entsprechenden Phosphin-Imidazolin umgesetzt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch durch eine 2 cm hohe Silikagelschicht filtriert und anschließend eingedampft. Das Rohprodukt konnte ohne weitere Aufreinigung zur Komplexbildung eingesetzt werden. Ausbeute >80% (³¹P-NMR).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.04 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.04 - 1.17 (m, 9H, CH₂(Cy)), 1.56 (m, 4H, CH₂(Cy)), 1.73 - 1.87 (br m, 9H, CH(Cy) und CH₂(Cy)), 3.80 (m, 1H, CH₂(Im)), 3.94 (m, 2H, CH(Im) und CH₂(Im)), 6.56 (m, 2H, N-Ph-H), 6.76 (m, 1H, N-Ph-H), 6.98 (m, 2H, N-Ph-H), 7.34 (m, 2H, Ar-H), 7.41 (m, 1H, Ar-H), 7.49 (m, 1H, Ar-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -10.2 ppm.

(S)-1-(*o*-Tolyl)-2-[2-(dicyclohexylphosphanyl)-phenyl]-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol (4o)



Nach *AAV-PHIM* wurde Imidazolin **69j** (500 mg, 1.71 mmol) mit *sec*-Butyllithium (1.52 mL, 1.98 mmol), TMEDA (300 μ L, 1.98 mmol) und Chlordicyclohexylphosphin (0.52 mL, 2.3 mmol) zum entsprechenden Phosphin-Imidazolin umgesetzt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch durch eine 2 cm hohe Silikagelschicht filtriert und anschließend eingedampft. Das ölige Rohprodukt

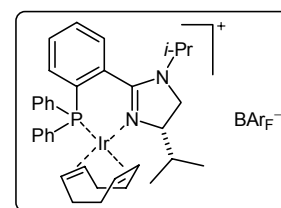
konnte ohne weitere Aufreinigung zur Komplexbildung eingesetzt werden. Ausbeute >60% (^{31}P -NMR).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.01 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.05 - 1.15 (m, 9H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.61 - 1.90 (m, 13H, $\text{CH}(\text{Cy})$ und $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 2.38 (s, 3H, Toly- CH_3), 3.44 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.85 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 4.08 (t, J = 10.1 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 6.81 (m, 1H, Ar-H), 6.91 (m, 2H, Ar-H), 7.05 - 7.17 (m, 3H, Ar-H), 7.28 (m, 1H, Ar-H), 7.38 (m, 1H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -11.1 ppm.

Phosphin-Imidazolin-Iridiumkomplexe

(4*S*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1,4-diisopropyl-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4,5-dihydro-imidazol}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (PH1)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde, ausgehend von Phosphin-Imidazolin **4a** (100 mg, 0.241 mmol), nach Säulenchromatographie (Dichlormethan mit 5% Triethylamin) der gewünschte Komplex **PH1** (277 mg, 0.176 mmol, 73%) in Form eines orangefarbenen Pulvers erhalten.

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.35 (br m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 0.88 (d, J = 7.0 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.95 (d, J = 5.3 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.55 (s, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.75 - 2.36 (br m, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.90 - 3.10 (br m, 2H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.17 - 3.35 (br m, 2H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.70 (br m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.05 (br m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.92 (br m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 5.15 (br m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 7.27 - 7.60 (m, 18H, Ar-H und BARF-H), 7.72 (s, 8H, BARF-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 14.7 ppm.

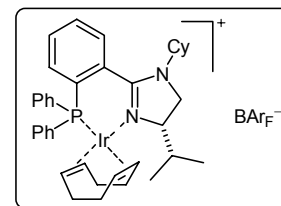
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3067w, 2969w, 1610m, 1542m, 1508m, 1439m, 1355s, 1278s, 1170s, 1128s, 1054w, 1000w, 887m, 839m, 772w, 745m, 713m, 682m, 670m, 542w, 521w cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 715 (M^+ , 100), 633 (17), 605 (39), 527 (6).

$[\alpha]_D^{20}$ = +13 (c = 0.24, CHCl_3). R_f = 0.9 (Dichlormethan mit 5% Triethylamin).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{67}\text{H}_{55}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{P}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 49.11; H 3.45; N 1.68.
Gefunden: C 49.37; H 3.62; N 1.63.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-cyclohexyl-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (PH2)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde, ausgehend von Phosphin-Imidazolin **4b** (60 mg, 0.13 mmol), nach Säulenchromatographie (Dichlormethan mit 5% Triethylamin) der gewünschte Komplex **PH2** (193 mg, 0.118 mmol, 89%) in Form eines orangeroten Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.36 (br m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 0.86 (d, J = 6.8 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.26 - 2.30 (br m, 17H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2(\text{COD})$ und $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 2.84 - 3.07 (br m, 2H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.10 - 3.39 (br m, 3H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.05 (br m, 1H, $\text{CH}(\text{Cy})$), 4.83 - 5.22 (br m, 2H, $\text{CH}(\text{COD})$), 7.31 - 7.62 (m, 18H, Ar-H und $\text{BArF}_4\text{-H}$), 7.72 (s, 8H, $\text{BArF}_4\text{-H}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 14.6 ppm.

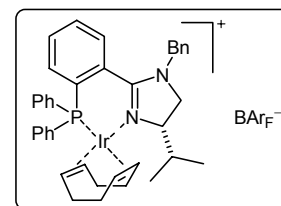
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2939m, 2863w, 1610w, 1542w, 1438m, 1355s, 1278s, 1160m, 1124s, 1000w, 932w, 887m, 839m, 772w, 745w, 713m, 696w, 682m, 670m, 542w cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 755 (M^+ , 100), 673 (17), 645 (8), 513 (3).

$[\alpha]_D^{20}$ = +25 (c = 0.19, CHCl_3). R_f = 0.9 (Dichlormethan mit 5% Triethylamin).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{70}\text{H}_{59}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{P}\cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 50.99; H 3.64; N 1.69.
Gefunden: C 51.01; H 3.64; N 1.69.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-benzyl-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (PH3)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde, ausgehend von Phosphin-Imidazolin **4c** (230 mg, 0.497 mmol), nach Säulenchromatographie (Dichlormethan) der gewünschte Komplex **PH3** (679 mg, 0.417 mmol, 84%) in Form eines orangeroten Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 315 K): δ = -0.02 (br m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.78 (d, J = 7.3 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.50 - 1.65 (br m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.81 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.94 (dsept, J = 6.9 Hz, 2.3 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.16 - 2.45 (m, 5H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 3.05 (br m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.11 (dd, J = 11.3 Hz, 3.8 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.17 (br m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.46 (t, J = 10.5 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.98 (ddd, J = 11.3 Hz, 3.5 Hz, 2.2 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 4.18 (br s, 2H, CH_2Ph), 4.95 (br s, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 5.07 (br s, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 7.00 (m, 2H, Ar-H), 7.18 (m, 2H, Ar-H), 7.32 (m, 3H, Ar-H), 7.45 (m, 3H, Ar-H), 7.52 (s, 4H, $\text{BArF}_4\text{-H}$), 7.52 (m, 1H, Ar-H), 7.57 (m, 7H, Ar-H), 7.69 (m, 1H, Ar-H), 7.72 (s, 8H, $\text{BArF}_4\text{-H}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 13.9 ppm.

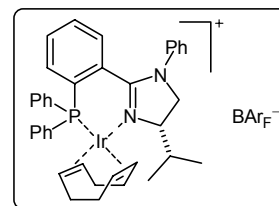
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3067\text{w}, 2967\text{w}, 2890\text{w}, 2838\text{w}, 1610\text{w}, 1577\text{w}, 1542\text{m}, 1508\text{m}, 1438\text{m}, 1355\text{s}, 1277\text{s}, 1159\text{s}, 1124\text{s}, 1000\text{w}, 886\text{m}, 838\text{m}, 774\text{w}, 745\text{w}, 714\text{m}, 682\text{m}, 670\text{m}, 544\text{m cm}^{-1}$.

MS (ESI): m/z (%) = 763 (M^+ , 100), 681 (5), 653 (23), 575 (3).

$[\alpha]_D^{20} = -101$ ($c = 0.23$, CHCl_3). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{71}\text{H}_{55}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{P} \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 51.46; H 3.38; N 1.68.
Gefunden: C 51.54; H 3.53; N 1.61.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-phenyl-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (PH4)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde, ausgehend von Phosphin-Imidazolin **4d** (100 mg, 0.223 mmol), nach Säulenchromatographie (Dichlormethan) der gewünschte Komplex **PH4** (284 mg, 0.176 mmol, 79%) in Form eines orangeroten Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -0.20$ (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.82 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.48 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.67 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.15 (m, 3H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.46 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_2(\text{COD})$), 3.05 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.24 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.55 (dd, $J = 10.6$ Hz, 2.8 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.95 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.03 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 4.91 (br s, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 5.17 (brs, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 6.95 - 7.53 (m, 19H, Ar-H und $\text{BArF}_4\text{-H}$), 7.62 (br m, 4H, Ar-H), 7.72 (s, 8H, $\text{BArF}_4\text{-H}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 13.1$ ppm.

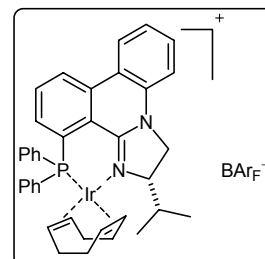
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3067\text{w}, 2966\text{w}, 2890\text{w}, 1610\text{w}, 1576\text{w}, 1541\text{m}, 1534\text{m}, 1498\text{m}, 1438\text{w}, 1420\text{w}, 1355\text{s}, 1278\text{s}, 1168\text{s}, 1124\text{s}, 1000\text{w}, 887\text{m}, 839\text{m}, 745\text{w}, 713\text{m}, 682\text{m}, 670\text{m}, 545\text{m cm}^{-1}$.

MS (ESI): m/z (%) = 749 (M^+ , 100), 667 (9), 639 (32), 561 (5).

$[\alpha]_D^{20} = -180$ ($c = 0.19$, CHCl_3). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{70}\text{H}_{53}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{P}$: C 52.15; H 3.31; N 1.74.
Gefunden: C 52.20; H 3.48; N 1.63.

(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{12-Diphenylphosphanyl-2-isopropyl-2,3-dihydro-imidazo-[1,2-f]phenanthridin }iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (PH5)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde, ausgehend von Phosphin-Imidazolin **4e** (14 mg, 0.031 mmol), nach Säulenchromatographie (Dichlormethan)

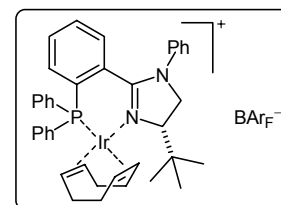
der gewünschte Komplex **PH5** (16 mg, 0.010 mmol, 32%) in Form eines orangeroten Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -0.20$ (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.89 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.44 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.67 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.03 - 2.12 (m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.48 (m, 3H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.62 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.86 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.05 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.04 (br m, 2H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.16 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 5.07 (m, 2H, $\text{CH}(\text{COD})$), 7.14 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.41 - 7.62 (m, 14H, Ar-H und $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.70 (s, 8H, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.81 (m, 2H, Ar-H), 8.24 (m, 1H, Ar-H), 8.60 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 17.8$ ppm.

MS (ESI): m/z (%) = 747 (M^+ , 100).

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-phenyl-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (PH6**)**



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde, ausgehend von Phosphin-Imidazolin **4f** (100 mg, 0.216 mmol), nach Säulenchromatographie (Dichlormethan) der gewünschte Komplex **PH6** (304 mg, 0.187 mmol, 87%) in Form eines orangeroten Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.67$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.40 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.57 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.96 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.37 - 2.55 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 3.01 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.62 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.69 (dd, $J = 10.9$ Hz, 2.5 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.87 (dd, $J = 10.8$ Hz, 2.5 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.39 (t, 10.8 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 4.80 (br s, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 5.20 (br s, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 6.52 (br m, 2H, Ar-H), 7.07 - 7.24 (m, 6H, Ar-H), 7.30 - 7.48 (m, 6H, Ar-H), 7.52 (s, 4H, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.61 (br m, 5H, Ar-H), 7.72 (s, 8H, $\text{BAr}_F\text{-H}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 12.7$ ppm.

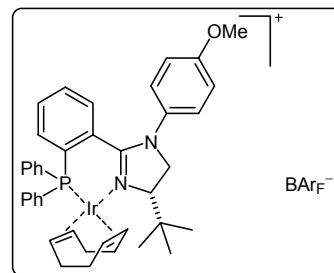
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3067\text{w}$, 2965w, 2890w, 1618w, 1542w, 1534w, 1498m, 1437w, 1420w, 1355s, 1308w, 1278s, 1160s, 1125s, 1000w, 967w, 929w, 887m, 839m, 777w, 745w, 731w, 697w, 682m, 670m, 546w cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 763 (M^+ , 100), 705 (3), 653 (18), 595 (7), 571 (7), 463 (17), 385 (10).

$[\alpha]_D^{20} = -278$ ($c = 0.23$, CHCl_3). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{71}\text{H}_{55}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{P} \cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 52.03; H 3.39; N 1.70.
Gefunden: C 51.94; H 3.57; N 1.61.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-(4-methoxyphenyl)-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydroimidazol}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (PH7)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde, ausgehend von Phosphin-Imidazolin **4g** (74 mg, 0.15 mmol), nach Säulenchromatographie (Dichlormethan) der gewünschte Komplex **PH7** (210 mg, 0.127 mmol, 84%) in Form eines orangeroten Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.66 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.40 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.53 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.95 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.35 - 2.54 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.99 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.62 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.72 (s, 3H, OCH_3), 3.84 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.33 (t, J = 11.1 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 4.78 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 5.20 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 6.46 (br m, 2H, Ar-H), 6.72 (d, J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.08 - 7.48 (m, 9H, Ar-H), 7.52 (s, 4H, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.60 (br m, 5H, Ar-H), 7.72 (s, 8H, $\text{BAr}_F\text{-H}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 12.7 ppm.

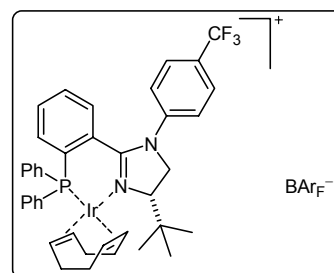
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2962w, 2842w, 1610w, 1541w, 1534w, 1513s, 1438m, 1355s, 1278s, 1253m, 1168s, 1124s, 1002w, 887m, 839m, 775w, 745m, 713m, 682m, 670m, 580w, 546m cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 793 (M^+ , 100), 735 (3), 683 (23), 625 (6), 601 (6), 523 (6), 493 (3), 415 (12).

$[\alpha]_D^{20}$ = -221 (c = 0.19, CHCl_3). R_f = 0.9 (Dichlormethan).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{72}\text{H}_{57}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{OP}$: C 52.21; H 3.47; N 1.69; O 0.97.
Gefunden: C 52.19; H 3.56; N 1.56; O 0.88.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-(4-trifluormethylphenyl)-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydroimidazol}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (PH8)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde, ausgehend von Phosphin-Imidazolin **4h** (116 mg, 0.219 mmol), nach Säulenchromatographie (Dichlormethan) der gewünschte Komplex **PH8** (349 mg, 0.206 mmol, 94%) in Form eines orangeroten Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.65 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.41 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.62 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.99 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.35 - 2.54 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 3.06 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.65 (m, 2H, $\text{CH}(\text{COD})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.89 (dd, J = 10.6 Hz, 2.3 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.40 (t, 10.8 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 4.79 (br s, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 5.19 (br s, 1H,

CH(COD)), 6.56 (br, 2H, Ar-H), 7.09 (m, 2H, Ar-H), 7.22 (m, 1H, Ar-H), 7.28 - 7.50 (m, 8H, Ar-H), 7.52 (s, 4H, BAr_F-H), 7.60 (br m, 5H, Ar-H), 7.72 (s, 8H, BAr_F-H) ppm.

³¹P {¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 12.5 ppm.

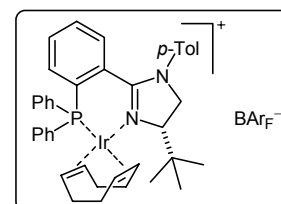
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2967w, 1610w, 1543w, 1355s, 1329m, 1279s, 1160m, 1126s, 1072m, 1008w, 887m, 840m, 746m, 713w, 682m, 607w cm⁻¹.

MS (FAB): *m/z* (%) = 831 (M⁺, 100), 771 (3), 721 (24), 663 (6), 639 (7), 561 (6), 493 (3), 453 (7).

$[\alpha]_D^{20} = -285$ (*c* = 0.20, CHCl₃). *R_f* = 0.9 (Dichlormethan).

Elementaranalyse berechnet für C₇₂H₅₄BF₂₇IrN₂P: C 51.04; H 3.21; N 1.65.
Gefunden C 51.03; H 3.36; N 1.55.

(4*S*)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{1-*p*-tolyl-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (PH9)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde, ausgehend von Phosphin-Imidazolin **4i** (10 mg, 0.021 mmol), nach Säulenchromatographie (Dichlormethan) der gewünschte Komplex PhimCh (24 mg, 0.015 mmol, 71%) in Form eines orangeroten Pulvers erhalten.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.66 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.41 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.52 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.97 (m, 2H, CH₂(COD)), 2.24 (s, 3H, Toly-CH₃), 2.35 - 2.56 (m, 4H, CH₂(COD)), 3.00 (m, 1H, CH(COD)), 3.64 (m, 2H, CH(COD) und CH₂(Im)), 3.83 (dd, *J* = 10.8, 2.5 Hz, 1H, CH₂(Im)), 4.35 (t, 10.8 Hz, 1H, CH(Im)), 4.80 (m, 1H, CH(COD)), 5.20 (m, 1H, CH(COD)), 6.41 (br m, 2H, Ar-H), 6.99 - 7.45 (m, 11H, Ar-H), 7.52 (s, 4H, BAr_F-H), 7.60 (br m, 5H, Ar-H), 7.72 (s, 8H, BAr_F-H) ppm.

³¹P {¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 12.7 ppm.

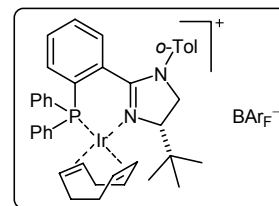
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3065w, 2963m, 2890w, 1610w, 1534w, 1512m, 1491w, 1437m, 1355s, 1310w, 1278s, 1161m, 1125s, 1008w, 967w, 886w, 839w, 745w, 713w, 699w, 682m, 670w, 545w cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 777 (M⁺, 100).

$[\alpha]_D^{20} = -231$ (*c* = 0.17, CHCl₃). *R_f* = 0.9 (Dichlormethan).

Elementaranalyse berechnet für C₇₂H₅₇BF₂₄IrN₂P: C 52.72; H 3.50; N 1.71.
Gefunden: C 52.86; H 3.59; N 1.60.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-*o*-tolyl-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (PH10)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde, ausgehend von Phosphin-Imidazolin **4j** (161 mg, 0.338 mmol), nach Säulenchromatographie (Dichlormethan) der gewünschte Komplex **PH10** (507 mg, 0.309 mmol, 91%) in Form eines orangeroten Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.68 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.40 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.60 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.96 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.36 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.41 (s, 3H, Toly- CH_3), 2.50 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 3.00 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 3.39 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.64 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.96 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 4.28 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.79 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 5.22 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 5.87 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 6.82 (m, 1H, Ar-H), 6.96 - 7.17 (m, 5H, Ar-H), 7.26 - 7.46 (m, 7H, Ar-H), 7.51 (s, 4H, BARF-H), 7.62 (m, 5H, Ar-H), 7.72 (s, 8H, BARF-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 13.0 und 14.2 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3070w, 2951w, 2937w, 2920w, 2881w, 1610w, 1587m, 1574w, 1533w, 1470w, 1438w, 1396w, 1352s, 1271s, 1113s, 1093s, 1039m, 1001m, 968w, 931w, 839m, 796w, 773m cm^{-1} .

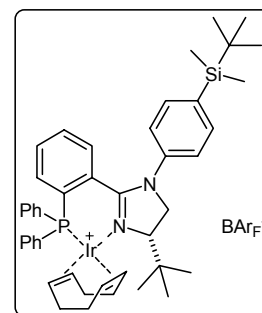
MS (ESI): m/z (%) = 777 (M^+ , 100), 667 (19), 609 (5), 589 (8), 531 (4), 509 (7), 477 (5), 453 (3), 399 (20), 375 (7), 300 (8), 235 (12), 194 (8), 154 (6), 117 (12).

$[\alpha]_D^{20} = -230$ ($c = 0.23$, CHCl_3). Smp.: 94°C . $R_f = 0.95$ (Dichlormethan).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{72}\text{H}_{57}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{P}$: C 52.72; H 3.50; N 1.71.

Gefunden: C 52.44; H 3.39; N 1.37.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-(*p*-*tert*-butyl-dimethylsilylphenyl)-2-(2-diphenylphosphanyl-phenyl)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (PH11)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde, ausgehend von Phosphin-Imidazolin **4k** (16 mg, 28 μmol), nach Säulenchromatographie (Dichlormethan) der gewünschte Komplex **PH11** (35 mg, 20 μmol , 71%) in Form eines orangeroten Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.22 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.66 (s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 0.88 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.40 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.59 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.97 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.37 (br m, 4H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 3.00 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.59 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.70 (dd, $J = 10.9$ Hz, 2.3 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.85 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 4.41 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.81 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 5.20 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 6.49 (br s, 2H, Ar-H), 7.10 (m, 1H, Ar-H),

7.17 (m, 1H, Ar-H), 7.34 - 7.42 (m, 8H, Ar-H), 7.51 (br s, 4H, BAr_F-H), 7.61 (m, 6H, Ar-H), 7.72 (br s, 8H, BAr_F-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 12.7 ppm.

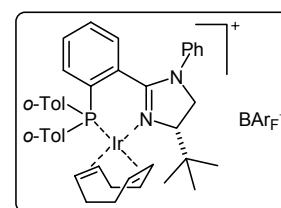
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955w, 2931w, 1885w, 1862w, 1612w, 1574w, 1535w, 1489w, 1474w, 1435w, 1358m, 1273s, 1111s, 1003m, 964w, 933w, 887m, 841m, 825m, 810m, 771m, 741m, 710m, 679m cm⁻¹.

MS (FAB): *m/z* (%) = 877 (M⁺, 100), 820 (5), 767 (16), 709 (5), 683 (5), 609 (6), 499 (11), 400 (4), 335 (6), 300 (7), 165 (4), 134 (8), 119 (6).

$[\alpha]_D^{20}$ = -175 (*c* = 0.097, CHCl₃). Smp.: 86 °C. *R_f* = 0.95 (Dichlormethan).

Elementaranalyse berechnet für C₇₇H₆₉BF₂₄IrN₂PSi·C₅H₁₂: C 54.34; H 4.50; N 1.55.
Gefunden: C 54.44; H 4.33; N 1.55.

(4*S*)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{1-phenyl-2-(2-di-*o*-tolylphosphanyl-phenyl)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (PH12)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde, ausgehend von Phosphin-Imidazolin **4I** (100 mg, 0.204 mmol), nach Säulenchromatographie (Dichlormethan) der gewünschte Komplex PhimCi (280 mg, 0.169 mmol, 83%) in Form eines orange-roten Pulvers erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 275 K): δ = 0.59 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.37 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.51 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.95 (m, 2H, CH₂(COD)), 2.16 (m, 2H, CH₂(COD)), 2.22 (s, 3H, Toly-CH₃), 2.30 (m, 2H, CH₂(COD)), 2.86 (m, 1H, CH(COD)), 2.94 (s, 3H, Toly-CH₃), 3.62 (m, 1H, CH(COD)), 3.75 (m, 1H, CH₂(Im)), 3.87 (m, 1H, CH₂(Im)), 4.34 (m, 1H, CH(Im)), 4.52 (m, 1H, CH(COD)), 5.20 (br, 1H, CH(COD)), 6.87 (m, 1H, Ar-H), 7.07 - 7.52 (m, 20H, Ar-H und BAr_F-H), 7.72 (s, 8H, BAr_F-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 6.5 ppm.

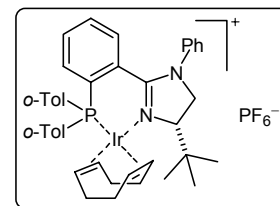
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070w, 2964m, 2891w, 2840w, 1610w, 1590w, 1572m, 1544m, 1496m, 1420m, 1356s, 1311m, 1283s, 1165s, 1124s, 1009w, 969w, 887w, 839m, 780m, 761m, 746m, 714m, 682m, 669m, 566w cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 791 (M⁺, 100).

$[\alpha]_D^{20}$ = -174 (*c* = 0.20, CHCl₃). *R_f* = 0.9 (Dichlormethan).

Elementaranalyse berechnet für C₇₃H₅₉BF₂₄IrN₂P: C 53.00; H 3.60; N 1.69.
Gefunden: C 52.85; H 3.66; N 1.63.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-phenyl-2-(2-di-*o*-tolylphosphanyl-phenyl)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol}iridium(I)]-hexafluorophosphat (PH12-PF₆)



Analog zu *AAV-Ir-Komplex* wurde, ausgehend von Phosphin-Imidazolin **4I** (45 mg, 0.091 mmol), unter Verwendung von NH₄PF₆, nach Umkristallisation (Diethylether/Dichlormethan)^[159] der gewünschte Komplex **PH12-PF₆** (46 mg, 0.049 mmol, 54%) in Form eines orangeroten Pulvers erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 275 K): δ = 0.63 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.35 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.56 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.99 (m, 2H, CH₂(COD)), 2.15 - 2.47 (m, 4H, CH₂(COD)), 2.25 (s, 3H, Toly-CH₃), 2.82 (m, 1H, CH(COD)), 2.94 (s, 3H, Toly-CH₃), 3.59 (m, 1H, CH(COD)), 3.70 (br, 1H, CH(COD)), 4.00 (m, 1H, CH₂(Im)), 4.60 - 4.71 (m, 2H, CH(Im) und CH₂(Im)), 5.58 (br, 1H, CH(COD)), 6.89 (m, 1H, Ar-H), 7.08 - 7.53 (m, 16H, Ar-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 6.6 (s), -147.2 (sept, J = 711 Hz, PF₆⁻) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3055w, 2964m, 2920m, 2882m, 2836w, 1654w, 1636w, 1589m, 1574m, 1546s, 1497s, 1466m, 1428m, 1396w, 1368w, 1314m, 1284m, 1208m, 1164w, 1137w, 1072w, 1010w, 980w, 878m, 842s, 770m, 758m, 698m, 677m, 650w, 567s, 458m cm⁻¹.

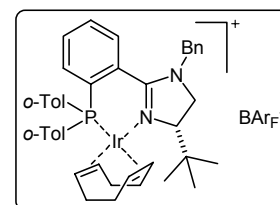
MS (FAB): m/z (%) = 791 (M⁺, 100), 679 (19), 575 (6), 399 (5), 307 (4), 279 (6), 221 (6).

$[\alpha]_D^{20}$ = -325 (c = 0.11, CHCl₃).

Elementaranalyse berechnet für C₄₁H₄₇F₆IrN₂P₂: C 52.61; H 5.06; N 2.99.

Gefunden: C 52.66; H 4.99; N 2.99.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-benzyl-2-(2-di-*o*-tolylphosphanyl-phenyl)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (PH13)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde, ausgehend von Phosphin-Imidazolin **4m** (160 mg, 0.336 mmol), nach Säulenchromatographie (Dichlormethan) der gewünschte Komplex **PhimCj** (488 mg, 0.293 mmol, 87%) in Form eines orangeroten Pulvers erhalten.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.63 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.45 - 2.35 (m, 11H, CH₂(COD), Toly-CH₃), 2.80 (s, 3H, Toly-CH₃), 2.93 (br m, 1H, CH(COD)), 3.15 (dd, J = 11.6 Hz, 3.3 Hz, 1H, CH₂(Im)), 3.73 (m, 1H, CH₂Ph), 3.92 (dd, J = 11.1 Hz, 3.5 Hz, 1H, CH₂(Im)), 4.07 (d, J = 11.3 Hz, 1H, CH(Im)), 4.50 (m, 2H, CH(COD) und CH₂Ph), 4.80 (m, 1H, CH(COD)), 5.11 (s, 1H, CH(COD)), 6.95 - 7.60 (m, 20H, Ar-H und BAr_F-H), 7.72 (s, 8H, BAr_F-H), 7.77 (br m, 1H, Ar-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.5 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3067w, 2963w, 2878w, 1610w, 1542m, 1458w, 1438w, 1397w, 1356s, 1279s, 1164s, 1128s, 1024w, 1000w, 929w, 887m, 839m, 780w, 756w, 714m, 682m, 670m, 566w cm^{-1} .

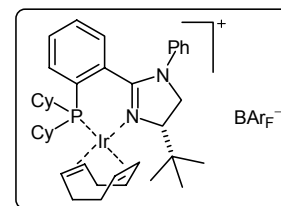
MS (ESI): m/z (%) = 805 (M^+ , 34), 695 (100), 642 (15), 587 (16), 504 (20), 487 (16).

$[\alpha]_D^{20} = -173$ ($c = 0.74$, CHCl_3). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{74}\text{H}_{61}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{P}$: C 53.28; H 3.69; N 1.68.

Gefunden: C 52.99; H 3.79; N 1.53.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-phenyl-2-(2-dicyclohexylphosphanyl-phenyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (PH14)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde, ausgehend von Phosphin-Imidazolin **4n** (140 mg, 0.295 mmol), nach Säulenchromatographie (Dichlormethan) der gewünschte Komplex **PH14** (378 mg, 0.231 mmol, 78%) in Form eines orangeroten Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 1.01 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.32 (m, 7H, $\text{CH}_2(\text{COD})$ und $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.65 - 2.51 (m, 23H, $\text{CH}(\text{Cy})$, $\text{CH}_2(\text{Cy})$ und $\text{CH}_2(\text{COD})$), 3.51 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.02 (m, 2H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.19 (m, 2H, $\text{CH}(\text{COD})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.90 (m, 2H, $\text{CH}(\text{COD})$), 6.75 (m, 2H, Ar-H), 7.20 (m, 2H, Ar-H), 7.29 (m, 2H, Ar-H), 7.39 (m, 1H, Ar-H), 7.54 (m, 1H, Ar-H), 7.58 (s, 4H, BArF-H), 7.68 (m, 1H, Ar-H), 7.74 (s, 8H, BArF-H) ppm.

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 12.1 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2934w, 2889w, 2858w, 1610w, 1574w, 1533m, 1495m, 1456w, 1425w, 1396w, 1352s, 1271s, 1159s, 1112s, 1039m, 1001m, 962m, 929w, 885m, 838m, 779m, 763m cm^{-1} .

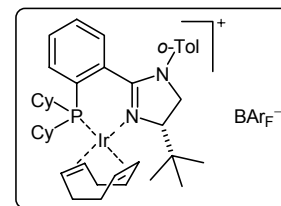
MS (ESI): m/z (%) = 789 (M^+ , 100), 677 (22), 595 (6), 563 (3), 513 (16), 511 (15), 509 (14), 326 (5), 313 (5), 293 (11), 265 (4), 235 (13), 154 (9), 117 (10).

$[\alpha]_D^{20} = -106$ ($c = 0.25$, CHCl_3). Smp.: 82 °C. $R_f = 0.95$ (Dichlormethan).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{71}\text{H}_{67}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{P}$: C 52.05; H 4.12; N 1.71.

Gefunden: C 52.38; H 4.06; N 1.47.

(4*S*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-*o*-tolyl-2-(2-dicyclohexylphosphanylphenyl)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (PH15)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde, ausgehend von Phosphin-Imidazolin **4o** (125 mg, 0.256 mmol), nach Säulenchromatographie (Dichlormethan) der gewünschte Komplex **PH15** (352 mg, 0.213 mmol, 83%) in Form eines orangeroten Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.03 und 1.08 (je s, zusammen 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.25 (m, 8H, $\text{CH}_2(\text{COD})$ und $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.60 - 2.42 (m, 25H, Toly- CH_3 , $\text{CH}(\text{Cy})$, $\text{CH}_2(\text{Cy})$ und $\text{CH}_2(\text{COD})$), 3.42 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.78 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.03 (m, 3H, $\text{CH}(\text{Im})$, $\text{CH}_2(\text{Im})$ und $\text{CH}(\text{COD})$), 4.88 (m, 2H, $\text{CH}(\text{COD})$), 6.51 (m, 1H, Ar-H), 7.03 - 7.21 (m, 5H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.51 (s, 4H, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.59 (m, 1H, Ar-H), 7.72 (s, 8H, $\text{BAr}_F\text{-H}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 11.8 und 16.1 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2937w, 2860w, 1610w, 1533m, 1496m, 1454w, 1398w, 1354s, 1309w, 1271s, 1159m, 1114s, 1047m, 1001m, 962m, 885m, 839m, 821w, 773w cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 775 (M^+ , 100), 693 (4), 663 (24), 581 (7), 499 (16), 497 (16), 495 (15), 493 (11), 441 (7), 404 (4), 326 (5), 279 (10), 221 (14), 180 (8).

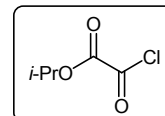
$[\alpha]_D^{20} = -76$ ($c = 0.13$, CHCl_3). Smp.: 87 °C. $R_f = 0.95$ (Dichlormethan).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{72}\text{H}_{69}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{P}$: C 52.34; H 4.12; N 1.70.
Gefunden: C 52.12; H 4.18; N 1.54.

Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplexe

Oxalsäuremonoisopropylesterchlorid

„Isopropyloxalylchlorid“ (83)



In einem Dreihalskolben wurde Oxalylchlorid (40 mL, 0.47 mol) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Aus einem Tropftrichter wurde langsam Isopropanol (18 mL, 0.24 mol) zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur konnte das Produkt mittels fraktionierter Destillation unter Normaldruck bei 132 °C abdestilliert werden. Man erhielt 26 g (0.17 mol, 71%) eines farblosen Öls.

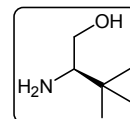
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.39$ (d, $J = 6.4$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.18 (sep, $J = 6.4$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 21.7$ (CH_3), 74.4 (CH), 155.6 (Cl-C=O), 161.7 (O-C=O) ppm.

Sdp.: 132 °C (1.0 bar).

Aminoalkohol

(*R*)-tert-Leucinol (*ent*-66b)



In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurde Lithiumborhydrid (333 mg, 15.3 mmol) bei 0 °C in 15 mL Tetrahydrofuran, abs. suspendiert. Trimethylsilylchlorid (3.85 mL, 30.5 mmol) wurde während 5 min langsam zugetropft. Anschließend rührte man noch für weitere 30 min, hierbei nahm das Reaktionsgemisch langsam Raumtemperatur an. Unter Eiskühlung wurde *D*-tert-Leucin (1.00 g, 7.63 mmol) portionsweise zugegeben (heftige Gasentwicklung!). Das Eisbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde wieder auf 0 °C abgekühlt und die Reaktion durch Zugabe von 5 mL Methanol beendet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende Rückstand in 10 mL KOH-Lösung (20% in Wasser) aufgenommen. Das Produkt wurde mit Dichlormethan (4 x 15 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation (0.08 mbar, 75 °C) gereinigt. Man erhielt das gewünschte Produkt in Form farbloser Kristalle (766 mg, 6.55 mmol, 86%).

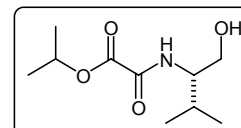
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.87$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.06 (br s, 3H, NH_2 und OH), 2.48 (dd, $J = 10.1$ Hz, 3.8 Hz, 1H, CH_2), 3.19 (t, $J = 10.1$ Hz, 1H, CH), 3.68 (dd, $J = 10.1$ Hz, 3.8 Hz, 1H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 26.7$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 33.6 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 62.2 (CH), 62.7 (CH_2) ppm.

$[\alpha]_D^{20} = -35.0$ ($c = 1.5$, MeOH).

Oxamidsäureester

(S)-N-(1-Hydroxymethyl-2-methylpropyl)-oxamidsäureisopropylester (84a)



(S)-Valinol (3.00 g, 29.1 mmol) wurde in 50 mL Isopropanol gelöst und mit Triethylamin (4.10 mL, 29.1 mmol) versetzt. Unter Eiskühlung wurde langsam das Isopropylloxalylchlorid **83** (3.73 mL, 29.1 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h lang gerührt, hierbei nahm es langsam Raumtemperatur an. Anschließend wurde im Vakuum eingeeengt und der Rückstand in 110 mL Essigester/ H_2O (12:1) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit 15 mL Essigester extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte dreimal mit je 5 mL wässriger HCl-Lösung (2M) gewaschen. Anschließend wurde die Lösung über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Es wurden 5.92 g (27.3 mmol, 94%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.93$ (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 0.96 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.36 (d, $J = 6.4$ Hz, 6H, $\text{OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.94 (sep, $J = 6.8$ Hz, 1H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 2.31 (br s, 1H, OH), 3.72 (m, 3H, CHCH_2 und CHCH_2), 5.12 (sep, $J = 6.4$ Hz, 1H, $\text{OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 7.28 (br s, 1H, NH) ppm.

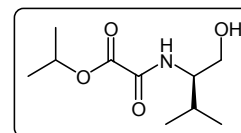
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 18.8$ ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 19.5 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 21.6 ($\text{OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 28.9 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 57.8 ($\underline{\text{C}}\text{HCH}_2$), 63.1 ($\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 71.7 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 157.5 ($\text{N}-\text{C}=\text{O}$), 160.4 ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3443\text{s}$, 3287s, 2961s, 2878m, 1731s, 1667s, 1557m, 1268s, 1107s, 1021s, 935s, 834s, 760m cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 218 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 176 (55), 137 (12), 90 (19), 69 (25), 43 (23).

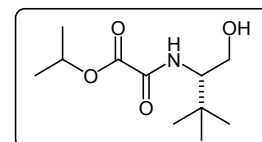
$[\alpha]_D^{20} = -31$ ($c = 1.0$, CHCl_3). Smp.: 63 °C. $R_f = 0.44$ (Diethylether).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_4$: C 55.28; H 8.81; N 6.45; O 29.46.
Gefunden: C 55.30; H 8.93; N 6.22; O 29.63.

(R)-N-(1-Hydroxymethyl-2-methylpropyl)-oxamidsäure-isopropylester (ent-84a)

Ausgehend von (*R*)-Valinol (850 mg, 8.24 mmol) wurden 1.49 g (6.71 mmol, 81%) des entsprechenden Oxamidsäureesters erhalten.

$$[\alpha]_D^{20} = +33 \text{ (c = 1.0, CHCl}_3\text{)}.$$

(S)-N-(1-Hydroxymethyl-2,2-dimethylpropyl)-oxamidsäure-isopropylester (84b)

(*S*)-*tert*-Leucinol (4.00 g, 34.2 mmol) und Triethylamin (5.25 mL, 37.7 mmol) wurden in 50 mL Isopropanol gelöst. Bei 0 °C wurde das Isopropoxyaldehydchlorid **83** (5.13 g, 34.2 mmol) tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der farblose Rückstand in 160 mL Essigester/H₂O (15:1) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde einmal mit 20 mL Essigester gewaschen. Die organischen Extrakte wurden einmal mit wässriger HCl-Lösung (5 mL, 2M) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend mittels Säulenchromatographie (Diethylether) oder durch Umkristallisation gereinigt. Nach der Trocknung im Hochvakuum konnten 5.37 g (23.1 mmol, 68%) eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.96 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.35 (d, *J* = 7.4 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 2.24 (br s, 1H, OH), 3.61 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, CHCH₂), 3.85 (m, 2H, CHCH₂), 5.12 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 7.27 (br s, 1H, NH) ppm.

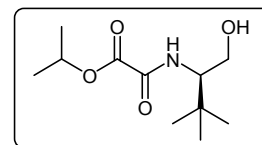
¹³C {¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 21.6 (CH(CH₃)₂), 26.9 (C(CH₃)₃), 33.8 (C(CH₃)₃), 60.5 (CHCH₂), 62.4 (CHCH₂), 71.8 (CH(CH₃)₂), 157.8 (N-C=O), 160.5 (O-C=O) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3443s, 3367s, 2983s, 2963s, 2894m, 1724s, 1681s, 1556s, 1479m, 1372s, 1304s, 1258s, 1229m, 1102s, 1064s, 1026m, 957m, 915m, 890w, 754m cm⁻¹.

MS (FAB) *m/z* (%): 232 ([M+H]⁺, 13), 200 (18), 174 (7), 158 (100), 144 (25), 132 (47), 115 (57), 90 (20), 69 (35), 57 (48), 43 (83).

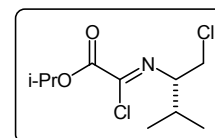
$$[\alpha]_D^{20} = -4.3 \text{ (c = 1.0, CHCl}_3\text{)}. \text{ Smp.: } 110 \text{ }^\circ\text{C. } R_f = 0.35 \text{ (Diethylether)}.$$

Elementaranalyse berechnet für C₁₁H₂₁NO₄: C 57.12; H 9.15; N 6.06; O 27.67.
Gefunden: C 57.09; H 9.26; N 5.68; O 27.76.

(R)-N-(1-Hydroxymethyl-2,2-dimethylpropyl)-oxamidsäure-isopropylester (ent-84b)

Ausgehend von (*R*)-*tert*-Leucinol wurde nach Umkristallisation aus Essigester der entsprechende Oxamidsäureester erhalten.

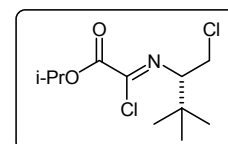
$$[\alpha]_D^{20} = +3.9 \text{ (c = 1.0, CHCl}_3\text{)}.$$

Dichlorimine**(S)-Chlor-(1-chlormethyl-2-methyl-propylimino)-essigsäure-isopropylester (85a)**

Das Amid **84a** (0.50 g, 2.2 mmol) wurde in SOCl_2 (3.0 mL) gelöst und nach Zugabe von Dimethylformamid (4 μL , 2.5 mol%) für 16 h unter Rückfluss bei 85 °C erhitzt. Nachdem das SOCl_2 am Hochvakuum entfernt wurde, erhielt man quantitativ das gewünschte Chlorimin **85a** in Form eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.91 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 0.95 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.37 (m, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 2.05 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 3.67 (m, 2H, CHCH_2), 3.93 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{HCH}_2$), 5.16 (sep, J = 6.0 Hz, 1H, $\text{OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18.3 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 19.3 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 21.6 ($\text{OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 31.4 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 45.3 (CHCH_2), 71.0 ($\underline{\text{C}}\text{HCH}_2$), 72.0 ($\text{OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 136.5 ($\text{C}=\text{N}$), 158.6 ($\text{C}=\text{O}$) ppm.

(S)-Chlor-(1-chlormethyl-2,2-dimethyl-propylimino)-essigsäure-isopropylester (85b)

Das Amid **84b** (5.00 g, 21.6 mmol) wurde in SOCl_2 (12.0 mL) gelöst und nach Zugabe von DMF (40 μL , 2.5 mol%) für 16 h unter Rückfluss bei 85 °C erhitzt. Nachdem am Hochvakuum das SOCl_2 entfernt war, wurde das Rohprodukt mittels einer Kugelrohrdestillation gereinigt (Ofentemperatur: 100 °C, 0.15 mbar). Man erhielt das Produkt in Form eines farblosen Öls (5.21 g, 19.4 mmol, 90%).

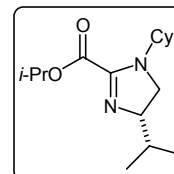
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.96 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.35 (dd, J = 6.3 Hz, 3.3 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.67 (t, J = 10.6 Hz, 1H, CHCH_2), 3.87 (m, 2H, CHCH_2 und $\underline{\text{C}}\text{HCH}_2$), 5.16 (sep, J = 6.4 Hz, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 21.6 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 26.6 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 35.6 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 44.8 (CHCH_2), 71.8 ($\underline{\text{C}}\text{HCH}_2$), 74.6 ($\text{OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 136.6 ($\text{C}=\text{N}$), 158.7 ($\text{C}=\text{O}$) ppm.

Die jeweiligen Dichlorimine in der (*R*)-Konfiguration wurden auf gleiche Weise aus den entsprechenden Oxamidsäuren erhalten.

Imidazolincarbonsäureester

(*S*)-1-Cyclohexyl-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol-2-carbonsäure-isopropylester (**86a**)



- Allgemeine Arbeitsvorschrift Imidazolincarbonsäureester -

Dichlorimin **85a** (560 mg, 2.20 mmol) wurde in abs. Toluol (5 mL) gelöst und mit Triethylamin (2 mL, 14.3 mmol) versetzt. Nachdem das in 3 ml abs. Toluol gelöste Cyclohexylamin (290 μ L, 2.50 mmol) langsam zugetropft worden war, wurde 12 h lang auf 110 °C erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Gemisch wurde anschließend zweimal mit je 3 mL wässriger Kaliumhydroxidlösung (1M) gewaschen und die wässrige Phase zweimal mit je 10 mL Toluol extrahiert. Nach der Trocknung über MgSO₄ und Filtration wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es blieb eine gelbes Öl zurück, das durch Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1) gereinigt wurde. Es wurden 360 mg des reinen Imidazolins **86a** erhalten (1.28 mmol, 58%).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.84 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.95 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.26 (m, 5H, CH₂(Cy)), 1.32 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H, OCH(CH₃)₂), 1.55 - 1.90 (m, 6H, CH₂(Cy) und CH(CH₃)₂), 3.08 (t, *J* = 9.6 Hz, 1H, CH₂(Im)), 3.36 (t, *J* = 9.6 Hz, 1H, CH₂(Im)), 3.57 (t, *J* = 9.6 Hz, 1H, CH(Im)), 3.81 (m, 1H, CH(Cy)), 5.18 (sep, *J* = 6.0 Hz, 1H, OCH(CH₃)₂) ppm.

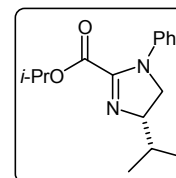
¹³C {¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 17.9 (CH(CH₃)₂), 19.2 (CH(CH₃)₂), 21.7 (OCH(CH₃)₂), 25.5 (CH₂(Cy)), 25.6 (CH₂(Cy)), 25.8 (CH₂(Cy)), 30.8 (CH₂(Cy)), 31.6 (CH₂(Cy)), 33.0 (CH(CH₃)₂), 46.7 (CH₂(Im)), 54.8 (CH(Cy)), 69.9 (CH(Im)), 70.5 (OCH(CH₃)₂), 156.6 (C=N), 161.5 (C=O) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2931s, 2855s, 1731s, 1605s, 1466m, 1451m, 1421m, 1384m, 1309m, 1254s, 1200s, 1144s, 1104s, 1035m, 996m, 911m, 893m, 842w, 775m cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%) = 280 (M⁺, 6), 237 (68), 195 (12), 155 (16), 113 (100), 95 (39), 69 (9), 55 (17), 43 (15), 41 (18).

$[\alpha]_D^{20}$ = -45.0 (c = 0.99, CHCl₃). *R*_f = 0.60 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1).

Elementaranalyse berechnet für C₁₆H₂₈N₂O₂: C 68.53; H 10.39; N 9.95; O 11.41.
Gefunden: C 68.35; H 9.96; N 9.99; O 11.82.

(S)-1-Phenyl-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol-2-carbonsäureisopropylester (86b)

Nach *AAV-Imidazolincarbonsäureester* wurde aus Dichlorimin **85a** (406 mg, 1.60 mmol) und Anilin (290 μ L, 3.20 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether /Triethylamin 6:3:1), Imidazolin **86b** in Form eines gelben Öls (275 mg, 1.00 mmol, 63%) erhalten.

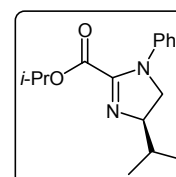
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.93 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.03 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (d, J = 6.4 Hz, 3H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (d, J = 6.4 Hz, 3H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.91 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.59 (t, J = 9.2 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.92 (t, J = 9.2 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.10 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 5.10 (sep, J = 6.4 Hz, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.95 (d, J = 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.09 (t, J = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.28 t, J = 7.6 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 ; 300 K): δ = 18.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.4 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 32.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 54.9 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 70.4 ($\text{CH}(\text{Im})$), 71.6 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 121.1 (CH, Ar-C), 124.5 (CH, Ar-C), 129.2 (CH, Ar-C), 141.5 (C-N, Ar-C), 154.3 (C=N), 161.0 (C=O) ppm.

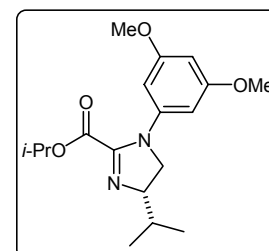
IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3039w, 2960s, 2873m, 1740s, 1709m, 1613s, 1596s, 1498s, 1478s, 1404s, 1309s, 1263s, 1195s, 1145m, 1103s, 1052w, 1031w, 907m, 838m, 775s, 755s, 695s cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 274 (M^+ , 17), 189 (51), 171 (100), 145 (13), 118 (15), 91 (8), 77 (19), 69 (7), 43 (72).

$[\alpha]_D^{20}$ = -62 (c = 1.1, CHCl_3). R_f = 0.64 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1).

(R)-1-Phenyl-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol-2-carbonsäureisopropylester (*ent*-86b)

Nach *AAV-Imidazolincarbonsäureester* wurde aus Dichlorimin *ent*-**85a** (584 mg, 2.30 mmol) und Anilin (251 μ L, 2.76 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether /Triethylamin 6:3:1), Imidazolin *ent*-**86b** in Form eines gelben Öls (266 mg, 0.929 mmol, 40%) erhalten.

(S)-1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol-2-carbonsäureisopropylester (86c)

Nach *AAV-Imidazolincarbonsäureester* wurde aus Dichlorimin **85a** (584 mg, 2.30 mmol) und 3,5-Dimethoxyanilin (458 mg, 2.99 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 6:3:1), Imidazolin **86c** als farbloses Öl erhalten (339 mg, 1.01 mmol, 44%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.91 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.02 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.21 (d, J = 6.3 Hz, 6H, $\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.88 (sep, J = 6.6 Hz, 1H, $\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 3.56 (t, J = 9.1 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.73 (s, 6H, OCH_3), 3.88 (dd, J = 10.6 Hz, 9.1 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 4.02 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 5.12 (sep, J = 6.3 Hz, 1H, $\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 6.10 (d, J = 2.0 Hz, 2H, Ar-H), 6.20 (t, J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18.4 ($\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 19.5 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 21.7 ($\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 33.2 ($\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 55.1 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 55.7 (CH_3O), 70.8 ($\text{C}(\underline{\text{CH}}_2)$), 71.9 ($\text{CH}(\text{Im})$), 96.6 (CH , Ar-C), 99.7 (CH , Ar-C), 143.4 (C-N , Ar-C), 154.5 (C=N), 161.5 (C=O), 161.6 (C-O , Ar-C) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2960s, 2878m, 2833w, 1739s, 1700m, 1593s, 1521w, 1482s, 1469s, 1402m, 1309w, 1260m, 1234m, 1206s, 1155s, 1104m, 1067s, 1026m, 929m, 829w, 795m, 687w cm^{-1}

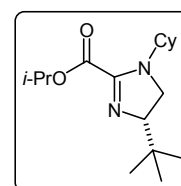
MS (FAB): m/z (%) = 335 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 291 (24), 249 (30), 231 (4), 205 (11), 166 (29), 89 (5), 77 (11), 55 (9).

$[\alpha]_D^{20}$ = -46 (c = 1.1, CHCl_3). R_f = 0.43 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 6:3:1).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 64.65; H, 7.84; N, 8.38.

Gefunden: C, 65.10; H, 7.83; N, 8.00.

(S)-1-Cyclohexyl-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-carbonsäure-isopropylester (86d)



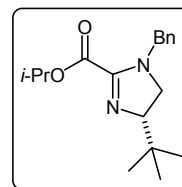
Nach *AAV-Imidazolincarbonsäureester* wurde aus Dichlorimin **85b** (400 mg, 1.49 mmol) und Cyclohexylamin (256 μL , 2.24 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 7:2:1), Imidazolin **86d** in Form eines farblosen Öls (294 mg, 1.00 mmol, 67%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.87 (s, 9H, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.01 - 1.85 (m, 10H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.32 (d, J = 6.3 Hz, 6H, $\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 3.16 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.31 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 3.48 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Cy})$), 3.76 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 5.19 (sep, J = 6.3 Hz, 1H, $\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 22.3 ($\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 25.8 ($\text{CH}_2(\text{Cy})$), 25.9 ($\text{CH}_2(\text{Cy})$), 26.1 ($\text{CH}_2(\text{Cy})$), 26.3 ($\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)$), 31.0 ($\text{CH}_2(\text{Cy})$), 31.9 ($\text{CH}_2(\text{Cy})$), 34.8 ($\underline{\text{C}}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 45.6 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 55.2 ($\text{CH}(\text{Cy})$), 70.2 ($\text{CH}(\text{Im})$), 74.4 ($\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 157.0 (C=N), 162.0 (C=O) ppm.

MS (ED): m/z (%) = 274 (M^+ , 17), 189 (51), 171 (100), 145 (13), 118 (15), 91 (8), 77 (19), 69 (7), 43 (72).

R_f = 0.64 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 7:2:1).

(S)-1-Benzyl-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-carbonsäureisopropylester (86e)

Nach *AAV-Imidazolincarbonsäureester* wurden aus Dichlorimin **85b** (590 mg, 2.20 mmol) und Benzylamin (280 μ L, 2.60 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1), 280 mg (0.960 mmol, 44%) eines langsam kristallisierenden Feststoffes isoliert.

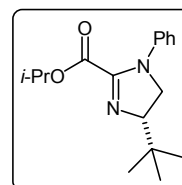
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.86 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.32 (m, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.06 (t, J = 9.6 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.26 (t, J = 9.6 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 3.83 (t, J = 9.6 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.43 (br s, 2H, CH_2Ph), 5.20 (sep, J = 6.4 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.25-7.45 (m, 5H, Ph-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 21.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.0 (CH_2Ph), 51.4 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 70.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 74.5 ($\text{CH}(\text{Im})$), 127.6 (CH , Ar-C), 127.8 (CH , Ar-C), 128.7 (CH , Ar-C), 137.3 (C , Ar-C), 156.5 ($\text{C}=\text{N}$), 161.0 ($\text{C}=\text{O}$) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3030w, 2952s, 2867m, 1722s, 1694s, 1594s, 1495m, 1455m, 1361s, 1310m, 1264m, 1228m, 1181s, 1105s, 1030m, 953w, 910m, 817m, 760w, 735m, 700s, 589m cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 303 (M^+ , 100), 261 (46), 245 (22), 203 (8), 136 (6), 91 (95), 77 (8), 57 (11), 41 (11).

Smp.: 30 $^\circ\text{C}$. R_f = 0.73 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1).

(S)-1-Phenyl-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-carbonsäureisopropylester (86f)

Nach *AAV-Imidazolincarbonsäureester* wurde aus Dichlorimin **85b** (1.15 g, 4.30 mmol) und Anilin (475 μ L, 5.20 mmol), nach Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether/Triethylamin 4:5:1), Imidazolin **86f** als orangefarbenes Öl (900 mg, 3.12 mmol, 73%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.96 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.11 (d, J = 6.0 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (d, J = 6.0 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.65 (t, J = 9.4 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.87 (t, J = 9.2 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 4.00 (t, J = 9.2 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 5.09 (sep, J = 6.4 Hz, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.94 (dd, J = 8.8 Hz, 1.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.08 (t, J = 7.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.27 (t, J = 7.6 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

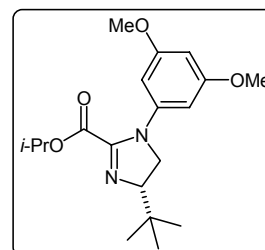
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 21.3, 21.4 (je $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 53.5 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 70.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 75.1 ($\text{CH}(\text{Im})$), 121.0 (CH , Ar-C), 124.4 (CH , Ar-C), 129.2 (CH , Ar-C), 141.5 (C , Ar-C), 154.3 ($\text{C}=\text{N}$), 161.0 ($\text{C}=\text{O}$) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3039w, 2955s, 2904m, 2869m, 1740s, 1615s, 1597s, 1498s, 1479s, 1403s, 1363m, 1306m, 1271m, 1195s, 1104s, 1001m, 970w, 908m, 838m, 774m, 755m, 695m cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 288 (M^+ , 12), 231 (100), 189 (55), 171 (98), 145 (12), 118 (12), 104 (8), 77 (16), 43 (17).

$[\alpha]_D^{20} = -46$ ($c = 1.0$, CHCl_3). $R_f = 0.80$ (Pentan/Diethylether/Triethylamin 4:5:1).

(S)-1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-carbonsäureisopropylester (86g)



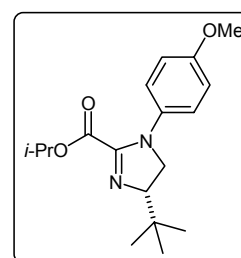
Nach *AAV-Imidazolincarbonsäureester* wurde aus Dichlorimin **85b** (400 mg, 1.49 mmol) und 3,5-Dimethoxyanilin (342 mg, 2.24 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1), Imidazolin **86g** als farbloses Öl erhalten (117 mg, 0.336 mmol, 23%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.96$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.19 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.22 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 3.64 (t, $J = 8.8$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.74 (s, 6H, OCH_3), 3.85 (dd, $J = 10.9$ Hz, 9.2 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 3.99 (dd, $J = 11.1$ Hz, 8.8 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 5.13 (sep, $J = 6.3$ Hz, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 6.11 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H, Ar-H), 6.20 (t, $J = 2.0$ Hz, 1H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 21.8$ ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 26.9 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.5 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 53.6 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 55.7 (OCH_3), 70.8 (OCH), 75.3 ($\text{CH}(\text{Im})$), 96.5 (CH , Ar-C), 99.7 (CH , Ar-C), 143.9 (C-N, Ar-C), 154.5 (C=N), 161.6 (C=O und C-O, Ar-C) ppm.

$R_f = 0.45$ (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1).

(S)-1-(4-Methoxyphenyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-carbonsäureisopropylester (86h)



Nach *AAV-Imidazolincarbonsäureester* wurde aus Dichlorimin **85b** (1.15 g, 4.30 mmol) und *p*-Anisidin (1.07 g, 8.60 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1), Imidazolin **86h** als gelbes, dickflüssiges Öl (420 mg, 1.32 mmol, 31%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.96$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.07 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.13 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 3.54 (t, $J = 9.2$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.77 (s, 3H, OCH_3), 3.81 (t, $J = 9.2$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 3.97 (t, $J = 9.2$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 5.02 (sep, $J = 6.4$ Hz, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 6.81 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 6.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 21.4$ und 21.5 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 26.0 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.2 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 54.7 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 55.6 (OCH_3), 70.0 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 75.3 ($\text{CH}(\text{Im})$), 114.5 (CH , Ar-C), 124.1 (CH , Ar-C), 135.2 (N-C, Ar-C), 155.2 (C-O, Ar-C), 157.3 (C=N), 160.9 (C=O) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3041w, 2953s, 2868s, 2836m, 1731s, 1614s, 1590m, 1514s, 1480s, 1443m, 1403s, 1362m, 1246s, 1196s, 1145m, 1103s, 1033s, 996m, 971m, 909m, 837s, 768m, 722w cm^{-1} .

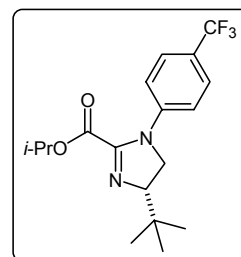
MS (EI): m/z (%) = 318 (M^+ , 22), 261 (99), 219 (56), 201 (100), 175 (9), 148 (11).

$[\alpha]_D^{20} = -23$ (c = 1.0, CHCl_3). $R_f = 0.50$ (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$: C 67.90; H 8.23; N 8.80; O 15.07.

Gefunden: C 67.83; H 8.31; N 8.89; O 15.07.

(S)-1-(4-Trifluormethylphenyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-carbonsäureisopropylester (86i)



Nach *AAV-Imidazolincarbonsäureester* wurde aus Dichlorimin **85b** (1.15 g, 4.30 mmol) und 4-Trifluormethylanilin (1.07 mL, 8.60 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Triethylamin 9:1), Imidazolin **86i** als rotes Öl erhalten (1.10 g, 3.07 mmol, 72%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.96 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.23 (d, J = 6.4 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.25 (d, J = 6.4 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 3.72 (t, J = 8.8 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.90 (t, J = 9.2 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 4.03 (t, J = 8.8 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 5.17 (sep, J = 6.4 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.96 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 21.4 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 25.9 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.2 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 52.6 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 65.9 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 75.1 ($\text{CH}(\text{Im})$), 119.2 (CH , Ar-C), 126.4 (CH , Ar-C), 143.9 (C-N , Ar-C), 152.8 (C=N), 160.8 (C=O) ppm ($\underline{\text{C}}\text{CF}_3$ und CF_3 nicht detektiert).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.4 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -63.2 ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3063w, 2958s, 2871m, 1741s, 1613s, 1580m, 1524s, 1480s, 1467m, 1433m, 1397s, 1370m, 1325s, 1273m, 1194s, 1120s, 1073s, 1051m, 999m, 972w, 907m, 839s, 782m cm^{-1} .

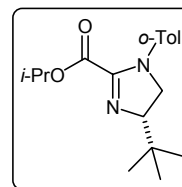
MS (FAB): m/z (%) = 357 (M^+ , 100), 315 (70), 299 (45), 257 (23), 239 (21), 154 (61), 137 (46), 57 (27), 43 (32).

$[\alpha]_D^{20} = -51$ (c = 1.0, CHCl_3). $R_f = 0.63$ (Pentan/Triethylamin 9:1).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$: C 60.66; H 6.51; N 7.86; O 8.98.

Gefunden: C 60.43; H 6.50; N 7.78; O 9.37.

(S)-1-*o*-Tolyl-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-carbonsäureisopropylester (86j)

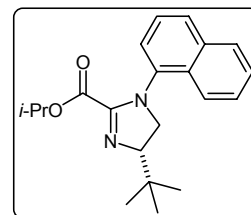


Nach *AAV-Imidazolincarbonsäureester* wurde aus Dichlorimin **85b** (0.50 g, 1.86 mmol) und *o*-Toluidin (0.30 mL, 2.8 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Triethylamin 9:1), Imidazolin **86j** als farbloses Öl erhalten (160 mg, 0.652 mmol, 35%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.92 (d, J = 6.0 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.00 (br m, 12H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ und $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 2.32 (s, 3H, Toly- CH_3), 3.45 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.72 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 4.06 (dd, J = 11.4 Hz, 9.6 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.91 (sep, J = 6.3 Hz, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 6.96 (m, 1H, Ar-H), 7.11 - 7.24 (m, 3H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18.1 (Toly- CH_3), 21.4 und 21.6 (je $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 26.5 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.6 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 54.8 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 70.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 76.0 ($\text{CH}(\text{Im})$), 126.4 (C, Ar-C), 127.3 (CH, Ar-C), 127.8 (C, Ar-C), 131.4 (CH, Ar-C), 136.4 (C, Ar-C), 157.1 (C=N), 161.2 (C=O) ppm.

(S)-1-(1-Naphthyl)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-carbonsäureisopropylester (86k)



Nach *AAV-Imidazolincarbonsäureester* wurde aus Dichlorimin **85b** (0.50 g, 1.86 mmol) und 1-Naphthylamin (0.347 g, 2.42 mmol) unter Zusatz von Tetrabutylammoniumiodid (0.343 g, 0.93 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1), Imidazolin **86k** als farbloser Feststoff erhalten (0.445 g, 1.31 mmol, 70%).

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.55 - 0.92 (br m, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.08 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.35 - 4.27 (m, 3H, $\text{CH}_2(\text{Im})$ und $\text{CH}(\text{Im})$), 4.82 (sep, J = 6.4 Hz, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 7.43 (pt, 1H, Ar-H), 7.56 (m, 2H, Ar-H), 7.78 (d, J = 13.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.90 (m, 1H, Ar-H), 8.09 (br s, 1H, Ar-H) ppm.

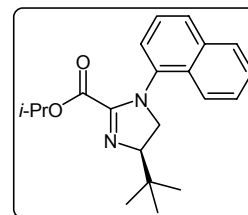
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 21.3 und 22.0 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 26.6 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 35.6 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 56.5 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 69.9 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 76.4 ($\text{CH}(\text{Im})$), 123.7, 126.0, 126.8, 127.0, 127.8, 128.6, 131.4, 134.8 (je Ar-C), 157.4 (C=N), 160.4 (C=O) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3063w, 3047w, 2947m, 2900w, 2868m, 1743s, 1612s, 1574m, 1512w, 1458m, 1396s, 1373m, 1342m, 1304m, 1250s, 1180s, 1103s, 1049m, 1018m, 987m, 949m, 910m, 841m, 810m, 787s, 710m, 656m cm^{-1}

MS (FAB): m/z (%) = 339 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 297 (40), 281 (39), 239 (11), 221 (18), 167 (6), 168 (6), 127 (8), 89 (4), 77 (7).

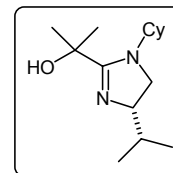
$[\alpha]_D^{20}$ = -34 (c = 0.60, CHCl_3). R_f = 0.6 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1).

Smp.: 87 °C.

(R)-1-(1-Naphthyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-carbonsäureisopropylester (ent-86k)

Nach *AAV-Imidazolincarbonsäureester* wurde aus Dichlorimin **ent-85b** (526 mg, 1.97 mmol) und 1-Naphthylamin (423 mg, 2.96 mmol) unter Zusatz von Tetrabutylammoniumiodid (50 mg, 0.14 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1), Imidazolin **ent-86k** als hellgelber Feststoff erhalten (351 mg, 1.04 mmol, 53%).

$$[\alpha]_D^{20} = +27 \text{ (c = 0.93, CHCl}_3\text{)}.$$

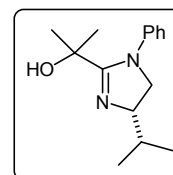
Imidazolinalkohole**(S)-2-(1-Cyclohexyl-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-propan-2-ol (81a)**

- Allgemeine Arbeitsvorschrift Imidazolinalkohol -

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurde Imidazolinisopropylester **86a** (200 mg, 0.71 mmol) vorgelegt und in abs. Diethylether (8 mL) gelöst. Anschliessend wurde bei -78°C eine Methylmagnesiumbromid-Lösung (3 M in Diethylether, 0.72 mL, 2.1 mmol) unter kräftigem Rühren langsam zugetropft. Man ließ die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührte für weitere 14 h.

Zur Aufarbeitung wurde kalte NH_4Cl -Lösung (8 mL) zugegeben. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase zweimal mit Diethylether (10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet. Das Rohprodukt fiel in nahezu quantitativer Ausbeute an und konnte ohne weitere Reinigung eingesetzt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.85$ (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.95 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $1.00 - 1.50$ (m, 5H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.50 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), $1.50 - 2.00$ (m, 6 H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 3.30 (t, $J = 9.5$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.40 (m, 2H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.80 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Cy})$) ppm.

(S)-2-(1-Phenyl-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-propan-2-ol (81b)

Nach *AAV-Imidazolinalkohol* wurde Imidazolinisopropylester **86b** (200 mg, 0.73 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (0.73 mL, 2.2 mmol) zum Alkohol **81b** umgesetzt. Man erhielt ein sehr reines Rohprodukt (165 mg, 0.67 mmol, 92%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.93 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.00 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.15 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.81 (sep, J = 6.8 Hz, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 3.59 (t, J = 7.2 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.84 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{Im})$ und $\text{CH}(\text{Im})$), 4.77 (br s, 1H, OH), 7.23 (d, J = 4.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.30 (t, J = 6.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.37 (t, J = 7.2 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18.1 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 18.7 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 28.8 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 29.3 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 61.4 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 68.0 ($\text{CH}(\text{Im})$), 69.5 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 127.8 (CH, Ar-C), 129.1 und 129.5 (CH, Ar-C), 142.8 (C, Ar-C), 170.5 (C=N) ppm.

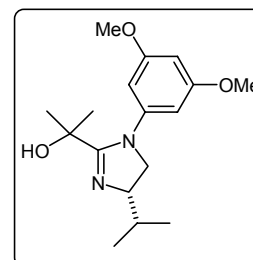
IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3386s, 3061w, 3036w, 2958s, 2930s, 2871s, 1715w, 1664m, 1591s, 1495s, 1466m, 1383s, 1360s, 1298m, 1278m, 1254m, 1180s, 1072w, 1004w, 967m, 949m, 771m, 700s cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 247 (M^+ , 100), 189 (11), 145 (7), 106 (8), 89 (7), 77 (14), 57 (8), 41 (12).

$[\alpha]_D^{20}$ = -61 (c = 1.0, CHCl_3). R_f = 0.45 (Pentan/Triethylamin 9:1).

Das entsprechende (*R*)-konfigurierte Produkt wurde auf analoge Weise erhalten.

(*S*)-2-[1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-propan-2-ol (81c)



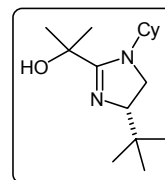
Nach *AAV-Imidazolinalkohol* wurde Imidazolinisopropylester **86c** (147 mg, 0.44 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (3 M in Diethylether, 0.44 mL, 1.3 mmol) umgesetzt. Der erhaltene Alkohol (120 mg, 0.39 mmol, 89%) konnte als Rohprodukt weiter eingesetzt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 0.96 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.23 (d, J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.28 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.31 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.88 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 3.63 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.78 (s, 6H, OCH_3), 3.91 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 3.96 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 5.21 (br s, 1H, OH), 6.38 (d, J = 2.2 Hz, 2H, Ar-H), 6.43 (t, J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 17.8 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 18.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.7 und 29.1 (je $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 32.9 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 55.6 (OCH_3), 60.8 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 66.2 ($\text{CH}(\text{Im})$), 69.8 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 99.9 (CH, Ar-C), 106.7 (CH, Ar-C), 143.1 (C-N, Ar-C), 161.3 (C=N), 171.5 (C-OCH₃, Ar-C) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 306 (M^+ , 3), 263 (17), 248 (13), 205 (100), 166 (12), 147 (4).

HRMS berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ [m/z]: 306.1943 Gefunden: 306.1950.

(S)-2-(1-Cyclohexyl-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-propan-2-ol (81d)

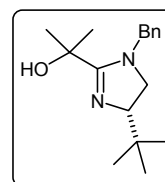
Nach *AAV-Imidazolinalkohol* wurde Imidazolinisopropylester **86d** (260 mg, 0.88 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (0.88 mL, 2.7 mmol) zum Alkohol **81d** umgesetzt. Man erhielt ein sehr reines Rohprodukt (180 mg, 0.67 mmol, 76%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.84 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.09 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.26 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.42 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.44 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.46 - 1.84 (br m, 7H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 3.31 - 3.42 (m, 2H, $\text{CH}(\text{Cy})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.47 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.58 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 25.7 ($\text{CH}_2(\text{Cy})$), 25.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.2 ($\text{CH}_2(\text{Cy})$), 26.3 ($\text{CH}_2(\text{Cy})$), 28.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.3 ($\text{CH}_2(\text{Cy})$), 31.7 ($\text{CH}_2(\text{Cy})$), 34.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 47.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 55.5 ($\text{CH}(\text{Cy})$), 68.0 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 70.2 ($\text{CH}(\text{Im})$), 170.5 ($\text{C}=\text{N}$) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3332s, 293m, 2877m, 1668m, 1600s, 1475s, 1464m, 1393s, 1362s, 1274m, 1206m, 1176s, 1137m, 999m, 961m, 893m cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 267 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 50), 209 (100), 151 (18), 112 (14), 83 (10).

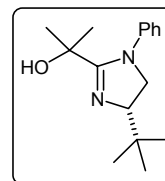
(S)-2-(1-Benzyl-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-propan-2-ol (81e)

Nach *AAV-Imidazolinalkohol* wurde Imidazolinisopropylester **86e** (111 mg, 0.367 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (3 M in Diethylether, 0.37 mL, 1.1 mmol) umgesetzt. Der erhaltene Alkohol (80 mg, 0.29 mmol, 80%) konnte als Rohprodukt weiter eingesetzt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.85 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.53 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.09 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.29 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 3.64 (dd, J = 11.1 Hz, 8.3 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.37 (d, J = 15.2 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.48 (d, J = 15.4 Hz, 1H, CH_2Ph), 7.24 - 7.38 (m, 5H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 26.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.5 und 29.2 (je $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 34.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 52.4 (CH_2Ph), 54.0 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 69.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 71.4 ($\text{CH}(\text{Im})$), 127.4, 128.0, 129.2, 137.7 (je Ar-C), 170.9 ($\text{C}=\text{N}$) ppm.

MS (FAB): m/z (%) = 275 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 4), 217 (42), 189 (7), 120 (19), 91 (100), 86 (14).

(S)-2-(1-Phenyl-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-propan-2-ol (81f)

Nach *AAV-Imidazolinalkohol* wurde Imidazolinisopropylester **86f** (200 mg, 0.73 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (0.73 mL, 2.3 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt (150 mg, 0.58 mmol, 79%) besaß ausreichende

Reinheit.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.95 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.15 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.71 (t, J = 11.2 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.83 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{Im})$ und $\text{CH}(\text{Im})$), 5.10 (br s, 1H, OH), 7.21 - 7.39 (m, 5H, Ar-H) ppm.

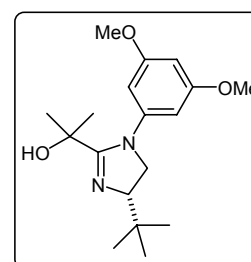
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 25.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 34.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 60.0 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 69.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 71.3 ($\text{CH}(\text{Im})$), 127.9, 129.2, 129.5 (CH, Ar), 142.6 (C-N, Ar), 170.4 (C=N) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3385s, 3061w, 3036w, 2954s, 2903s, 2868s, 1726w, 1670w, 1592s, 1495s, 1479s, 1383s, 1360s, 1337m, 1295s, 1250s, 1205m, 1179s, 1071m, 1020m, 971m, 953m, 851w, 771m, 700s cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 261 (M^+ , 100), 203 (46), 145 (24), 106 (17), 77 (12), 69 (7), 57 (16), 41 (15).

R_f = 0.56 (Pentan/Triethylamin 9:1).

(S)-2-[1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-propan-2-ol (81g)



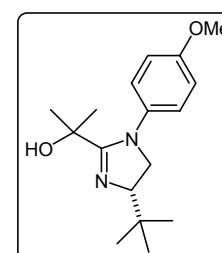
Nach *AAV-Imidazolinalkohol* wurde Imidazolinisopropylester **86g** (98 mg, 0.28 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (3 M in Diethylether, 0.34 mL, 1.03 mmol) umgesetzt. Der erhaltene Alkohol (83 mg, 0.26 mmol, 93%) konnte als Rohprodukt weiter eingesetzt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 0.94 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.23 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.27 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.64 (dd, J = 9.0 Hz, 8.0 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.77 (m, 7H, $\text{CH}(\text{Im})$ und OCH_3), 3.85 (dd, J = 10.8 Hz, 9.0 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 5.10 (br s, 1H, OH), 6.36 - 6.41 (m, 3H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 25.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.7 und 29.5 (je $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 34.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.5 (OCH_3), 59.6 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 69.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 71.1 ($\text{CH}(\text{Im})$), 99.4 (CH, Ar-C), 107.1 (CH, Ar-C), 144.4 (C-N, Ar-C), 161.2 (C=N), 170.2 (COCH_3 , Ar-C) ppm.

R_f = 0.30 (Pentan/Triethylamin 9:1).

(S)-2-[1-(4-Methoxyphenyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-propan-2-ol (81h)



Nach *AAV-Imidazolinalkohol* wurde Imidazolinisopropylester **86h** (400 mg, 1.26 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (3 M in Diethylether, 1.3 mL, 3.9 mmol) umgesetzt. Man erhielt ein gelbes Öl (130 mg, 0.448 mmol, 36%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.95 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.16 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.64 (t, J = 8.8 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.78 (m, 2H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 5.23 (br s, 1H, OH), 6.87 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 25.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 34.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.6 (OCH_3), 60.1 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 69.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 71.3 ($\text{CH}(\text{Im})$), 114.7 (CH, Ar-C), 130.3 (C, Ar-C), 159.1 (C=N) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3378s, 3060w, 2953s, 2867s, 1609s, 1510s, 1464m, 1383s, 1360s, 1337m, 1298m, 1245s, 1205m, 1179s, 1104m, 1032s, 972m, 954m, 837s, 731w, 651m cm^{-1} .

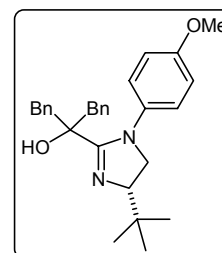
MS (EI): m/z (%) = 290 (M^+ , 7), 275 (10), 233 (69), 175 (100), 148 (17), 136 (8), 59 (7), 41 (6).

$[\alpha]_D^{20}$ = -49 (c = 1.0, CHCl_3). R_f = 0.45 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 7:2:1).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$: C 70.31; H 9.02; N 9.65; O 11.02.
Gefunden: C 70.16; H 9.00; N 9.90; O 11.22.

(S)-2-[1-(4-Methoxyphenyl)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol]-1,3-diphenyl-propan-2-ol (81i)

Nach *AAV-Imidazolinalkohol* wurde Imidazolinisopropylester **86h** (250 mg, 0.83 mmol) mit Benzylmagnesiumbromid (1 M in Diethylether, 2.5 mL, 2.5 mmol) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1). Es wurden 250 mg (0.57 mmol, 69%) eines gelben Öls isoliert.

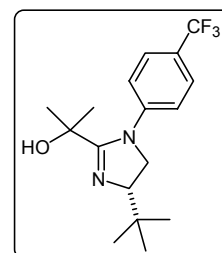


$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.86 (br s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.77 (m, 2H, CH_2Ph), 3.00 (m, 2H, CH_2Ph), 3.45 (t, J = 9.0 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.67 (m, 2H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 4.40 (br s, 1H, OH), 6.90 (m, 2H, Ar-H), 7.10 - 7.40 (m, 12H, Ar-H) ppm.

R_f = 0.48 (Pentan/Triethylamin 9:1).

(S)-2-[1-(4-Trifluormethylphenyl)-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-propan-2-ol (81j)

Nach *AAV-Imidazolinalkohol* wurde Imidazolinisopropylester **86i** (200 mg, 0.56 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (3 M in Diethylether, 0.56 mL, 1.7 mmol) umgesetzt. Der erhaltene Alkohol (165 mg, 0.50 mmol, 89%) konnte als Rohprodukt weiter eingesetzt werden.



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.95$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.19 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.67 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.83 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{Im})$ und $\text{CH}(\text{Im})$), 4.73 (br s, 1H, OH), 7.34 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 25.8$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 34.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 59.7 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 69.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 71.7 ($\text{CH}(\text{Im})$), 122.5 (CCF_3), 125.2 (CF_3), 126.7 (CH, Ar-C), 129.0 (CH, Ar-C), 146.3 (C-N, Ar), 169.6 (C=N) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.4 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -63.6$ ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3395\text{s}$, 3070w, 2955s, 2875m, 1715w, 1605s, 1519s, 1479s, 1384s, 1351s, 1325s, 1250s, 1166s, 1128s, 1069s, 1017m, 971m, 959w, 851m, 705m, 613m cm^{-1} .

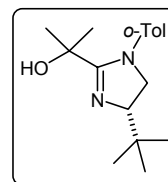
MS (FAB): m/z (%) = 329 (M^+ , 87), 271 (100), 213 (34), 174 (12), 136 (8), 89 (8), 77 (12), 69 (7), 57 (21), 41 (18).

$[\alpha]_D^{20} = -79$ (c = 0.80, CHCl_3). $R_f = 0.45$ (Pentan/Triethylamin 9:1).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$: C 62.18; H 7.06; N 8.53.

Gefunden: C 62.03; H 6.88; N 8.67.

(S)-2-(1-*o*-Tolyl-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-propan-2-ol (81k)

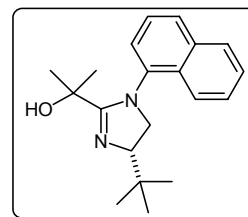


Nach *AAV-Imidazolinalkohol* wurde Imidazolinisopropylester **86j** (149 mg, 0.493 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (3 M in Diethylether, 0.49 mL, 1.5 mmol) umgesetzt. Der erhaltene Alkohol (94 mg, 0.35 mmol, 70%) konnte als Rohprodukt weiter eingesetzt werden. Aufgrund der Bildung von Diastereomeren wurden in den NMR-Spektren teilweise doppelte Signalsätze beobachtet. Das Gemisch konnte nicht getrennt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.94$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.08 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.28 (s, 3H, Toly- CH_3), 3.38, 3.53, 3.75 - 3.90 (je m, insgesamt 3H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 5.12 (br s, 1H, OH), 7.08 - 7.29 (m, 4H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 18.1$ und 18.5 (Toly- CH_3), 26.1 und 26.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.1, 28.0, 29.0, 30.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 34.6 und 34.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 58.1 und 58.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 69.6 und 69.7 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 72.0 und 72.1 ($\text{CH}(\text{Im})$), 127.2, 128.6, 130.2, 130.5, 131.6, 137.6, 138.0, 140.9, 141.1 (je Ar-C), 170.6 und 171.0 (C=N) ppm.

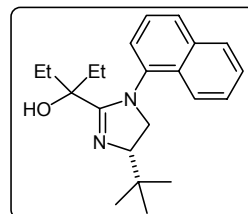
MS (FAB): m/z (%) = 275 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 217 (14), 199 (3), 118 (7), 91 (4).

(S)-2-[1-(1-Naphthyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-propan-2-ol (81l)

Nach *AAV-Imidazolinalkohol* wurde Imidazolinisopropylester **86k** (80 mg, 0.24 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (3 M in Diethylether, 0.29 mL, 0.86 mmol) umgesetzt. Der erhaltene Alkohol (73 mg, 0.24 mmol, 99%) konnte als Rohprodukt weiter eingesetzt werden. Diastereomerenbildung führte zu einer Verdopplung der Signale im NMR-Spektrum.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.96 und 0.97 (je s, zusammen 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.20 und 1.22 (je s, zusammen 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.27 und 1.29 (je s, zusammen 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.61, 3.74, 4.00, 4.12 (je m, insgesamt 3H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 5.20 (br s, 1H, OH), 7.34, 7.43 - 7.59, 7.84 - 7.93, 8.00 (je m, insgesamt 7H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 25.7 und 25.9 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 26.7, 27.7, 28.5, 30.1 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 34.3, 34.4 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 59.3 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 65.9 und 69.5 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 71.4 und 71.6 ($\text{CH}(\text{Im})$), 123.2, 125.5, 125.6, 126.6, 126.7, 127.0, 127.1, 127.1, 127.6, 128.6, 128.7, 128.8, 131.7, 134.6 (Ar-C) ppm (C-N(Ar-C) und C=N nicht detektiert).

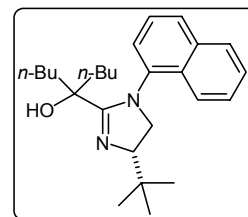
(S)-3-[1-(1-Naphthyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-pentan-3-ol (81m)

Nach *AAV-Imidazolinalkohol* wurde Imidazolinisopropylester **86k** (140 mg, 0.400 mmol) mit Ethylmagnesiumchlorid-Lösung (3 M in Diethylether, 0.40 mL, 1.2 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1) gereinigt. Das gewünschte Produkt fiel in Form eines farblosen Öls an (60 mg, 0.18 mmol, 44%). Diastereomerenbildung führte zu einer Verdopplung der Signale im NMR-Spektrum.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.83 - 1.39 (m, 19H, $\text{CH}_2(\text{Et})$, $\text{CH}_3(\text{Et})$ und $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.56, 3.72, 3.98 - 4.10 (je m, insgesamt 3H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 5.04 (br s, 1H, OH), 7.37, 7.41 - 7.56, 7.83 - 7.95, 8.06 (m, insgesamt 7H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.7 und 8.8 (je $\text{CH}_3(\text{Et})$), 26.5 und 26.6 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31.9, 32.1, 32.7, 32.7 ($\text{CH}_2(\text{Et})$), 34.2, 34.6 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 59.7 und 60.3 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 72.5 ($\underline{\text{C}}\text{Et}_2$), 75.4 und 75.5 ($\text{CH}(\text{Im})$), 123.4, 123.5, 125.9, 126.0, 126.3, 126.9, 127.0, 127.1, 127.2, 128.9, 128.9, 129.0, 132.0, 132.3, 134.9, 135.0 (Ar-C) 168.1 (C=N) ppm.

R_f = 0.45 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1).

(S)-5-[1-(1-Naphthyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-nonan-5-ol (81n)

Nach *AAV-Imidazolinalkohol* wurde Imidazolinisopropylester **86k** (150 mg, 0.440 mmol) mit *n*-Butylmagnesiumchlorid-Lösung (1 M in Diethylether, 1.53 mL, 1.33 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Pentan/Triethylamin 9:1) gereinigt. Das gewünschte Produkt fiel in Form eines farblosen Öls an (15 mg, 0.038 mmol, 9%). Diastereomerenbildung führte zu einer Verdopplung der Signale im NMR-Spektrum.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 0.68 - 1.64 (m, 27H, $\text{CH}_3(n\text{-Bu})$, $\text{CH}_2(n\text{-Bu})$ und $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.57, 3.74, 3.96 - 4.17 (je m, insgesamt 3H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 5.07 (br s, 1H, OH), 7.34, 7.39, 7.44, 7.82 - 7.95, 8.07 (je m, insgesamt 7H, Ar-H) ppm.

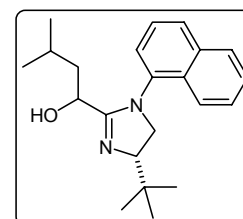
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 14.0 und 14.2 (je $\text{CH}_3(n\text{-Bu})$), 22.5, 22.8 ($\text{CH}_2(n\text{-Bu})$), 25.6, 25.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.9, 26.1, 26.5, 26.9 ($\text{CH}_2(n\text{-Bu})$), 33.9 und 34.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 59.3 und 59.8 ($\text{C}(n\text{-Bu})_2$), 72.1 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 74.5 und 76.7 ($\text{CH}(\text{Im})$), 122.9, 125.4, 125.5, 126.0, 126.6, 126.9, 128.5, 128.6, 134.6, 138.7 (Ar-C), 165.7 (C=N) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3385s, 2955s, 2870m, 1601s, 1507w, 1465m, 1397m, 1362m, 1338w, 1290m, 1262m, 1220m, 1163m, 1021m, 804m, 772s cm^{-1} .

MS (FAB) m/z (%): 395 ($[\text{M}-\text{H}]^+$, 100), 337 (10), 295 (5), 253 (15), 195 (7), 168 (4), 127 (5), 85 (6), 77 (6).

R_f = 0.52 (Pentan/Triethylamin 9:1).

Die enantiomere Verbindung wurde auf gleiche Weise hergestellt.

(S)-1-[1-(1-Naphthyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-3-methylbutan-1-ol (81o)

Nach *AAV-Imidazolinalkohol* wurde Imidazolinisopropylester **86k** (50 mg, 0.15 mmol) mit *iso*-Butylmagnesiumchlorid-Lösung (2 M in Diethylether, 0.22 mL, 0.44 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether/Triethylamin 5:4:1) gereinigt. Das gewünschte Produkt fiel in Form eines farblosen Öls an (34 mg, 0.10 mmol, 68%). Diastereomerenbildung führte teilweise zu einer Verdopplung der Signale im NMR-Spektrum.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 0.25 (d, J = 6.3 Hz, 3H, $\text{CH}_3(i\text{-Bu})$), 0.56, 0.69 (je d, 6.6 Hz, zusammen 3H, $\text{CH}_3(i\text{-Bu})$), 1.02, 1.05 (je s, zusammen 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.14, 1.35 (je m, zusammen 1H, $\text{CH}(i\text{-Bu})$), 3.56, 3.85, 3.95, 4.08, 4.27 (je m, zusammen 6H, $\text{CH}(\text{Im})$),

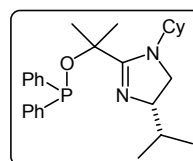
$\text{CH}_2(\text{Im})$, $\text{CH}(i\text{-Bu})$ und $\text{CH}_2(i\text{-Bu})$), 7.32 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.46 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.55 (m, 2H, Ar-H), 7.81 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.90 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 20.7$, 23.4, 23.6 ($\text{CH}_3(i\text{-Bu})$), 24.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.8, 25.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.4, 34.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 45.4, 45.9 ($\text{CH}_2(i\text{-Bu})$), 56.5, 57.6 ($\text{CH}_2(\text{Im})$), 65.0, 65.4 ($\text{OCH}(i\text{-Bu})$), 72.6, 73.4 ($\text{CH}(\text{Im})$), 122.5, 122.8, 124.5, 125.2, 125.5, 125.9, 126.6, 126.6, 126.8, 127.2, 127.9, 128.1, 128.5, 128.6, 130.9, 131.3, 134.6, 134.8, 138.5 (jeweils Ar-C), 168.6, 169.3 (je C=N) ppm.

$R_f = 0.42$ (Pentan/Diethylether/Triethylamin 5:4:1).

Phosphinit-Imidazoline

(S)-2-(1-Cyclohexyl-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-diphenylphosphinit-propan (80a)



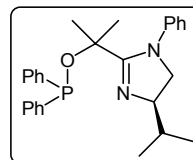
Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **81a** (60 mg, 0.24 mmol) durch Zugabe von *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.20 mL, 0.32 mmol), TMEDA (62 μL , 0.41 mmol) und schließlich Chlordiphenylphosphin (57 μL , 0.31 mmol) in das entsprechende Phosphinit überführt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie unter Schutzgas (Pentan/Triethylamin 9:1). Das Phosphinit **80a** wurde als farbloses Öl (32 mg, 0.073 mmol, 30%) isoliert.

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.83$ (d, $J = 6.4$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.88 (d, 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 - 1.37 (m, 11H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$ und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.67 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.12 (br s, 1H, $\text{CH}(\text{Cy})$), 3.34 (br s, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.76 (br m, 2H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 7.30 (m, 6H, Ar-H), 7.51 (m, 4H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 86.9$ ppm.

$R_f = 0.55$ (Pentan/Triethylamin 9:1).

(R)-2-(1-Phenyl-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-diphenylphosphinit-propan (*ent*-80b)



Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol *ent*-**81b** (145 mg, 0.59 mmol) zunächst mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.59 ml, 0.94 mmol) und TMEDA (177 μL , 1.19 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlordiphenylphosphin (142 μL , 0.77 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1) wurde das Phosphinit als hellgelbes Öl erhalten (101 mg, 0.24 mmol, 41%).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.91$ (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.95 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.64 (br s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.87 (sep, $J = 6.8$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),

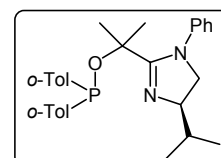
3.45 (m, 1H, CH₂(Im)), 3.77 (t, *J* = 9.6 Hz, 1H, CH(Im)), 3.88 (m, 1H, CH₂(Im)), 6.95 - 7.10 (m, 5H, Ar-H), 7.26 (br m, 10H, Ar-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 87.9 ppm.

R_f = 0.60 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1).

Die enantiomere Verbindung wurde auf identische Weise dargestellt.

(*R*)-2-(1-Phenyl-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-di-*o*-tolyl-phosphinit-propan (*ent*-80c)



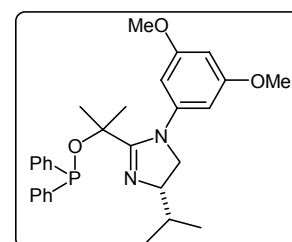
Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **ent-81b** (120 mg, 0.487 mmol) zunächst mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.49 ml, 0.78 mmol) und TMEDA (146 µl, 0.97 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlor-di-*o*-tolyl-phosphin (172 mg, 0.633 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1) wurde das Phosphinit als hellgelbes Öl erhalten (71 mg, 0.16 mmol, 32%).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.97 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.01 (d, 7.0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.60 (s, 6H, C(CH₃)₂), 1.89 (sep, *J* = 7.0 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 2.29 (s, 3H, Tolyl-CH₃), 2.34 (s, 3H, Tolyl-CH₃), 3.50 (dd, *J* = 9.0 Hz, 7.4 Hz, 1H, CH₂(Im)), 3.82 (dd, *J* = 10.5 Hz, 9.0 Hz, 1H, CH₂(Im)), 3.94 (m, 1H, CH(Im)), 6.85 - 7.34 (m, 13H, Ar-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 72.8 ppm.

R_f = 0.66 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1).

(*S*)-2-[1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-2-diphenylphosphinit-propan (80d)

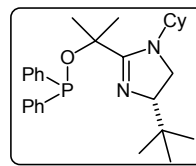


Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **81c** (120 mg, 0.39 mmol) zunächst mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.39 ml, 0.62 mmol) und TMEDA (76 µl, 0.51 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlordiphenylphosphin (94 µL, 0.51 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1) wurde das Phosphinit als hellgelbes Öl erhalten (20 mg, 0.040 mmol, 10%).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.94 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 1.73 (br s, 7H, CH(CH₃)₂ und C(CH₃)₂), 3.55 (m, 7H, OCH₃ und CH₂(Im)), 3.81 - 3.99 (m, 2H, CH(Im) und CH₂(Im)), 6.13 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H, Ar-H, MeO₂Ph), 6.26 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H, Ar-H, MeO₂Ph), 7.24 - 7.59 (m, 10H, Ar-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 89.2 ppm.

R_f = 0.44 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1).

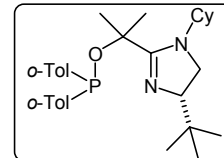
(S)-2-(1-Cyclohexyl-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-diphenyl-phosphinit-propan (80e)

Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **81d** (70 mg, 0.26 mmol) zunächst mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.26 ml, 0.42 mmol) und TMEDA (80 μ l, 0.53 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlordiphenylphosphin (63 μ l, 0.34 mmol) umgesetzt. Nach Säulenchromatographie (Pentan/Triethylamin 9:1) erhielt man ein farbloses Öl (38 mg, 0.087 mmol, 33%).

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.67 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 0.90 (br s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 - 1.77 (br m, 8H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.65 (br s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.15 - 3.47 (br m, 2H, $\text{CH}(\text{Cy})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.55 - 3.75 (br s, 2H, CH und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 7.31 - 7.58 (m, 10H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.2 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 86.6 ppm.

R_f = 0.68 (Pentan/Triethylamin 9:1).

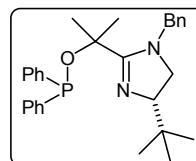
(S)-2-(1-Cyclohexyl-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-di-*o*-tolyl-phosphinit-propan (80f)

Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **81d** (70 mg, 0.26 mmol) zunächst mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.26 ml, 0.42 mmol) und TMEDA (80 μ l, 0.53 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlor-di-*o*-tolyl-phosphin (93 mg, 0.34 mmol) umgesetzt. Nach Säulenchromatographie (Pentan/Triethylamin 9:1) erhielt man ein farbloses Öl (29 mg, 0.062 mmol, 24%).

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.88 (br s, 11H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.20 - 1.64 (m, 8H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.65 (br s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.35 (s, 3H, Toly- CH_3), 2.42 (s, 3H, Toly- CH_3), 3.12 - 3.35 (br m, 2H, $\text{CH}(\text{Cy})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.57 - 3.76 (br s, 2H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 6.95 - 7.27 (m, 6H, Ar-H), 7.45 - 7.56 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.2 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 71.8 ppm.

R_f = 0.70 (Pentan/Triethylamin 9:1).

(S)-2-(1-Benzyl-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-diphenyl-phosphinit-propan (80g)

Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **81e** (80 mg, 0.29 mmol) zunächst mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.29 ml, 0.46 mmol) und TMEDA (87 μ l, 0.58 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlordiphenylphosphin (70 μ L, 0.38 mmol) umgesetzt.

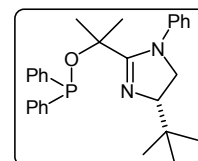
Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1) wurde das Phosphinit **80g** als blassgelbes Öl (51 mg, 0.11 mmol, 38%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.93 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.78 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.89 - 3.78 (m, 3H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.06 (d, J = 15.6 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.28 (d, J = 15.6 Hz, 1H, CH_2Ph), 6.97 - 7.90 (m, 15H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.2 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 88.4 ppm.

R_f = 0.62 (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1).

(S)-2-(1-Phenyl-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-diphenylphosphinit-propan (80h)



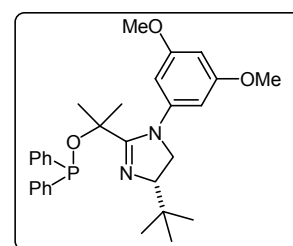
Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **81f** (150 mg, 0.58 mmol) zunächst mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.59 ml, 0.94 mmol) und TMEDA (147 μl , 1.19 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlordiphenylphosphin (106 μL , 0.57 mmol) umgesetzt. Man erhielt nach Säulenchromatographie (Pentan/Triethylamin 9:1) eine blassgelbe Flüssigkeit (125 mg, 0.28 mmol, 48%).

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.96 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.60 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.63 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.55 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.80 (m, 2H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 7.05 (m, 5H, Ar-H), 7.29 (m, 10 H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.2 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 87.5 ppm.

R_f = 0.65 (Pentan/Triethylamin 9:1).

(S)-2-[1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-2-diphenylphosphinit-propan (80i)



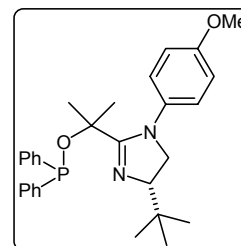
Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **81g** (77 mg, 0.24 mmol) zunächst mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.25 ml, 0.40 mmol) und TMEDA (75 μl , 0.50 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlordiphenylphosphin (60 μL , 0.33 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Triethylamin 9:1) wurde das Phosphinit als blassgelbes Öl (38 mg, 0.075 mmol, 31%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 0.94 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.74 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.52 - 3.87 (br m, 9H, $\text{CH}(\text{Im})$, $\text{CH}_2(\text{Im})$ und OCH_3), 6.15 (s, 1H, MeO_2Ph), 6.37 (s, 2H, MeO_2Ph), 7.20 - 7.68 (m, 10H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.2 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 88.5 ppm.

$R_f = 0.34$ (Pentan/Triethylamin 9:1).

(S)-2-[1-(4-Methoxyphenyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-2-diphenylphosphinit-propan (80j)



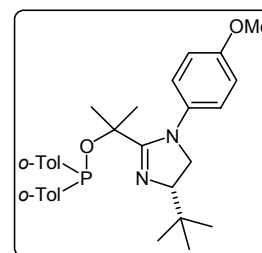
Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **81h** (175 mg, 0.60 mmol) zunächst mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.49 ml, 0.78 mmol) und TMEDA (155 μ l, 1.21 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlordiphenylphosphin (145 μ L, 0.78 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1) erhielt man ein klares Öl (162 mg, 0.34 mmol, 57%).

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.93$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.59 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.62 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.50 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 3.76 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{Im})$ und CH(Im)), 6.52 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H, MeOPh), 6.97 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H, MeOPh), 7.29 (br m, 10 H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.2 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 87.2$ ppm.

$R_f = 0.63$ (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1).

(S)-2-[1-(4-Methoxyphenyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-2-di-*o*-tolyl-phosphinit-propan (80k)



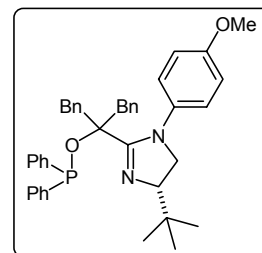
Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **81h** (90 mg, 0.31 mmol) zunächst mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.25 ml, 0.40 mmol) und TMEDA (80 μ l, 0.62 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlordi-*o*-tolyl-phosphin (100 mg, 0.40 mmol) umgesetzt. Nach Säulenchromatographie (Pentan/Triethylamin 9:1) erhielt man das Produkt (40 mg, 0.080 mmol, 26%) als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.95$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.55 (s, 6H, Toly-CH₃), 2.23 (d, $J = 1.2$ Hz, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.32 (d, $J = 1.0$ Hz, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.48 (t, $J = 5.6$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.67 (s, 3H, OCH₃), 3.74 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{Im})$ und CH(Im)), 6.37 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H, Ar-H, MeOPh), 6.85 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H, MeOPh), 7.04 - 7.26 (m, 8H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 72.5$ ppm.

$R_f = 0.75$ (Pentan/Triethylamin 9:1).

(S)-2-[1-(4-Methoxyphenyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-1,3-diphenyl-2-diphenylphosphinit-propan (80l)



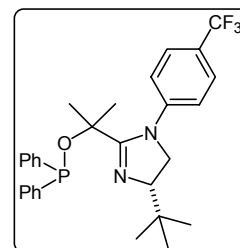
Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **81i** (150 mg, 0.34 mmol) zunächst mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.28 ml, 0.44 mmol) und TMEDA (88 μ l, 0.68 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlordiphenylphosphin (82 μ L, 0.442 mmol) umgesetzt. Das Phosphinit **80l** wurde als farbloses Öl (200 mg, 29 mmol, 85%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.70 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.30 (s, 6H, Toly- CH_3), 3.15 - 3.80 (br m, 10 H, OCH_3 , CH_2Ph , $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 6.60-7.80 (m, 22 H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.2 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 87.4 ppm.

R_f = 0.73 (Pentan/Triethylamin 9:1).

(S)-2-[1-(4-Trifluormethylphenyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-2-diphenylphosphinit-propan (80m)



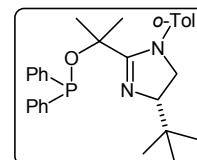
Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **81j** (109 mg, 0.33 mmol) zunächst mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.27 ml, 0.43 mmol) und TMEDA (86 μ l, 0.66 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlordiphenylphosphin (80 μ L, 0.43 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Triethylamin 9:1) wurde das Phosphinit **80m** als blassgelbes Öl (113 mg, 0.22 mmol, 67%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.96 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.65 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.70 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.57 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.83 (m, 2H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 7.13 (m, 4H, Ar-H), 7.30 (d, J = 2.5 Hz, 10H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.2 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 88.3 ppm.

R_f = 0.63 (Pentan/Triethylamin 9:1).

(S)-2-(1-*o*-Tolyl-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-diphenylphosphinit-propan (80n)



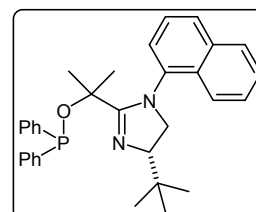
Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **81k** (94 mg, 0.34 mmol) zunächst mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.34 ml, 0.54 mmol) und TMEDA (103 μ l, 0.69 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlordiphenylphosphin (83 μ L, 0.45 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1) wurde das Phosphinit **80n** als blassgelbes Öl (61 mg, 0.132 mmol, 38%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.96$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.67 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.15 und 2.18 (je s, insgesamt 3H, Toly- CH_3), 3.11 - 3.97 (br m, insgesamt 3H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 6.83 - 7.67 (m, 14H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.2 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 87.8$ ppm.

$R_f = 0.62$ (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1).

(S)-2-[1-(1-Naphthyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-2-diphenylphosphinit-propan (80o)



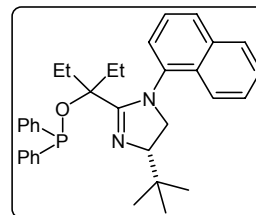
Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **81i** (60 mg, 0.20 mmol) zunächst mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.20 ml, 0.32 mmol) und TMEDA (61 μl , 0.40 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlordiphenylphosphin (48 μL , 0.26 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 9:0:1 \rightarrow 8:1:1) wurde das Phosphinit **80o** als blassgelbes Öl (48 mg, 0.097 mmol, 48 %) isoliert. Diastereomerenbildung führte teilweise zu einer Verdopplung der Signale im NMR-Spektrum.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.00$ und 1.03 (je s, insgesamt 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.54, 1.60 und 1.70 (je s, insgesamt 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.40 - 4.16 (br m, insgesamt 3H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 6.96 - 8.10 (insgesamt 17H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.2 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 87.5$ ppm.

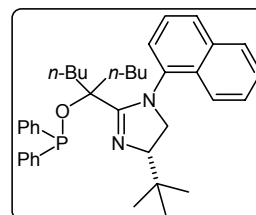
$R_f = 0.45$ (Pentan/Triethylamin 9:1).

(S)-3-[1-(1-Naphthyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-3-diphenylphosphinit-pentan (80p)



Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **81m** (60 mg, 0.18 mmol) zunächst mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.18 ml, 0.29 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlordiphenylphosphin (43 μL , 0.26 mmol) umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zur Aufarbeitung filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Phosphinit **80p** *in situ* zum entsprechenden Iridium-Komplex umgesetzt.

(S)-5-[1-(1-Naphthyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-5-diphenylphosphinit-nonan (80q)

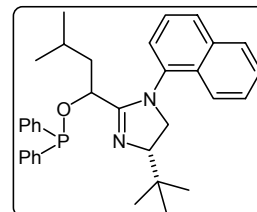


Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **81n** (15 mg, 38 μmol) zunächst mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 38 μl , 61 μmol) deprotoniert und anschließend mit Chlordiphenylphosphin (9.2 μL , 49 μmol) umgesetzt. Das Reaktions-

gemischt wurde zur Aufarbeitung filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Phosphinit **80q** *in situ* zum entsprechenden Iridium-Komplex umgesetzt.

Die enantiomere Verbindung wurde auf identische Weise hergestellt.

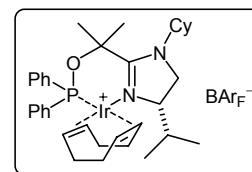
(S)-1-[1-(1-Naphthyl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl]-1-diphenylphosphinit-3-methyl-butan (80r)



Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **81o** (34 mg, 0.15 mmol) zunächst mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.15 ml, 0.24 mmol) deprotoniert und anschließend mit Chlordiphenylphosphin (36 μ L, 0.19 mmol) umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zur Aufarbeitung filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Phosphinit **80r** *in situ* zum entsprechenden Iridium-Komplex umgesetzt.

Phosphinit-Imidazolin-Iridiumkomplexe

(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(1-cyclohexyl-4-isopropyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-diphenylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP1)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **80a** (32 mg, 0.071 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (27 mg, 0.039 mmol) und Natrium-tetrakis[(3,5-bistrifluormethyl)phenyl]borat (74 mg, 0.078 mmol) der Komplex **BP1** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (105 mg, 0.065 mmol, 91%).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = -0.04 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.74 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.05 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.23 (m, 2H, CH₂(COD)), 1.40 -1.70 (m, 5H, CH₂(COD) und CH₂(Cy)), 1.70 - 1.80 (m, 5H, CH₂(COD) und CH₂(Cy)), 1.80 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 1.90 (d, *J* = 2.0 Hz, 3H, C(CH₃)₂), 1.94 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.10 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.34 (m, 1H, CH₂), 2.34 (s, 3H, C(CH₃)₂), 2.41 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.55 (m, 2H, CH₂(COD)), 3.23 (m, 1H, CH(COD)), 3.39 (dd, *J* = 11.0 Hz, 5.0 Hz, 1H, CH₂(Im)), 3.46 (t, *J* = 11.5 Hz, 1H, CH₂(Im)), 3.64 (m, 1H, CH(Im)), 3.85 (m, 1H, CH(Cy)), 5.04 (m, 1H, CH(COD)), 5.20 (m, 1H, CH(COD)), 7.11 (m, 2H, Ar-H), 7.41-7.47 (m, 5H, Ar-H), 7.52 (br s, 4H, BAr_F-H), 7.54 (m, 1H, Ar-H), 7.71 (s, 8H, BAr_F-H), 7.83 (2H, Ar-H) ppm.

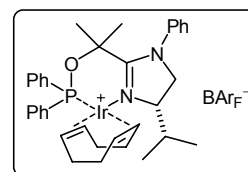
³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 94.7 ppm.

MS (ESI): *m/z* (%) = 737 ([M-BAr_F]⁺, 100).

$[\alpha]_D^{20}$ = -12.0 (c = 0.898, CHCl₃). *R_f* = 0.9 (Dichlormethan). Smp.: 81 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₆₇H₆₁BF₂₄IrN₂OP: C 50.29; H 3.84; N 1.75.
Gefunden: C 50.24; H 3.93; N 1.74.

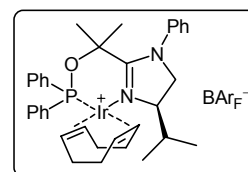
(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(1-phenyl-4-isopropyl-4,5-dihydroimidazol-2-yl)-2-diphenylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP2)



$[\alpha]_D^{20} = -72.0$ ($c = 0.11$, CHCl_3). Smp.: 72 °C.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{67}\text{H}_{55}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{OP}$: C 50.48; H 3.48; N 1.76; O 1.00.
Gefunden: C 50.66; H 3.60; N 1.80; O 1.20.

(R)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(1-phenyl-4-isopropyl-4,5-dihydroimidazol-2-yl)-2-diphenylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (*ent*-BP2)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit *ent*-80b (92 mg, 0.214 mmol), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (80 mg, 0.118 mmol) und Natrium-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (220 mg, 0.235 mmol) der Komplex *ent*-BP2 in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (281 mg, 0.176 mmol, 82%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.10$ (d, $J = 6.4$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.77 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.17 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.60 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.80 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.91 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.99 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.16 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.38 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.42 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.59 (m, 3H, $\text{CH}(\text{COD})$ und $\text{CH}_2(\text{COD})$ und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.37 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.72 (m, 2H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.85 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 5.08 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 5.31 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 7.09 (m, 4H, Ar-H), 7.41 (m, 6H, Ar-H), 7.52 (m, 7H, Ar-H und $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.71 (s, 8H, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.86 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 93.8$ ppm.

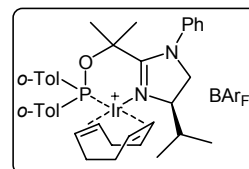
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3085\text{w}$, 2972w, 2928w, 2889w, 2841w, 1610w, 1526m, 1499w, 1464w, 1439m, 1393w, 1354s, 1298s, 1157s, 1113s, 1001m, 974s, 930m, 885s, 839s, 770w cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 731 ($[\text{M}-\text{BAr}_F]^+$, 74), 619 (4), 541 (6), 527 (17), 463 (8), 343 (4), 295 (5), 229 (100), 185 (13).

$[\alpha]_D^{20} = +80$ ($c = 0.12$, CHCl_3). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 78 °C.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{67}\text{H}_{55}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{OP}$: C 50.48; H 3.48; N 1.76; O 1.00.
Gefunden: C 50.37; H 3.49; N 1.76; O 1.17.

(R)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(1-phenyl-4-isopropyl-4,5-dihydroimidazol-2-yl)-2-di-*o*-tolylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP3)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **80c** (72 mg, 0.157 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (58 mg, 0.086 mmol) und Natrium-tetrakis[(3,5-bistrifluormethyl)phenyl]borat (161 mg, 0.173 mmol) der Komplex **BP3** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (198 mg, 0.112 mmol, 71%).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.30 (d, J = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.85 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.26 (br m, 4H, C(CH₃)₂ und CH(CH₃)₂), 1.72 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.80 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.05 - 2.50 (m, 15H, CH₂(COD), C(CH₃)₂ und Toly-CH₃), 3.12 (m, 2H, CH(COD)), 3.67 - 3.91 (m, 3H, CH(Im) und CH₂(Im)), 5.06 (m, 1H, CH(COD)), 5.30 (m, 1H, CH(COD)), 6.97 (m, 2H, Ar-H), 7.19 - 7.52 (br m, 14H, Ar-H und BAr_F-H), 7.71 (s, 8H, BAr_F-H), 8.31 (m, 1H, Ar-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 101.0 ppm.

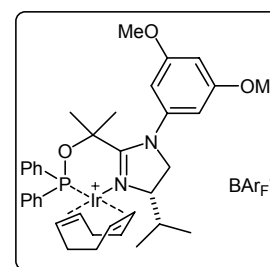
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3061_w, 2974_w, 2962_w, 2935_w, 1610_w, 1568_w, 1533_w, 1500_w, 1456_w, 1393_w, 1352_s, 1271_s, 1155_s, 1113_s, 1091_s, 1001_m, 933_m, 885_s, 839_s, 806_w cm⁻¹.

MS (FAB): m/z (%) = 759 ([M-BAr_F]⁺, 100), 649 (6), 551 (5), 527 (14), 311 (5), 229 (100), 185 (15).

$[\alpha]_D^{20}$ = +25 (c = 0.12, CHCl₃). R_f = 0.9 (Dichlormethan). Smp.: 78 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₆₉H₅₉BF₂₄IrN₂OP: C 51.09; H 3.67; N 1.73; O 0.99.
Gefunden: C 50.90; H 3.57; N 1.66; O 1.32.

(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(1-[3,5-dimethoxyphenyl]-4-isopropyl-4,5-dihydroimidazol-2-yl)-2-diphenylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP4)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **80d** (20 mg, 0.041 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (15 mg, 0.022 mmol) und Natrium-tetrakis[(3,5-bistrifluormethyl)phenyl]borat (42 mg, 0.045 mmol) der Komplex **BP4** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (36 mg, 0.022 mmol, 54%).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.07 (d, J = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.77 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.34 (d, J = 1.8 Hz, 3H, C(CH₃)₂), 1.56 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.72 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.91 - 2.15 (m, 3H, CH(CH₃)₂ und CH₂(COD)), 2.31 - 2.47 (m, 5H, CH₂(COD) und C(CH₃)₂), 2.65 (m, 3H, CH(COD) und CH₂(COD)), 3.35 (m, 1H, CH(COD)), 3.71 - 3.83 (m, 9H, CH(Im), CH₂(Im) und OCH₃), 5.06 (m, 1H, CH(COD)), 5.28 (m, 1H, CH(COD)), 6.12 (s, 1H, Ar-H, 3,5-DiMeOPh), 6.24 (s, 1H, Ar-H, 3,5-DiMeOPh), 6.51 (t,

$J = 2.0$ Hz, 1H, Ar-H, 3,5-DiMeOPh) 7.15 (m, 2H, Ar-H), 7.38 (m, 3H, Ar-H), 7.52 (m, 7H, BAr_F-H und Ar-H), 7.72 (m, 8H, BAr_F-H), 7.87 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 93.7$ ppm.

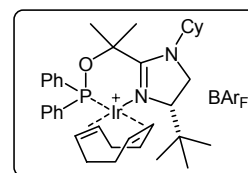
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2966\text{w}$, 2949w, 1609m, 1597m, 1526m, 1460w, 1437w, 1429w, 1393w, 1352s, 1271s, 1207w, 1157s, 1112s, 1035m, 1001m, 970m, 932w, 885m, 839s, 790w, 752w cm⁻¹.

MS (FAB): m/z (%) = 791 ([M-BAr_F]⁺, 100), 682 (4), 679 (4), 601 (5), 587 (17), 541 (2), 521 (4), 499 (6), 421 (4), 289 (86), 275 (6).

$[\alpha]_D^{20} = -74$ (c = 0.10, CH₂Cl₂). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 82 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₆₉H₅₉BF₂₄IrN₂O₃P: C 50.10; H 3.60; N 1.69; O 2.90.
Gefunden: C 50.16; H 3.54; N 1.76; O 3.04.

(S)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{2-(1-cyclohexyl-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-diphenylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP5)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **80e** (38 mg, 0.087 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (32 mg, 0.048 mmol) und Natrium-tetrakis[(3,5-bistrifluormethyl)phenyl]borat (89 mg, 0.096 mmol) der Komplex **BP5** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (82 mg, 0.051 mmol, 59%).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.53$ (s, 9H, C(CH₃)), 1.06 (m, 1H, CH₂(Cy)), 1.29 (m, 2H, CH₂(Cy)), 1.46 - 2.10 (m, 13H, CH₂(COD), CH₂(Cy) und C(CH₃)₂), 2.36 (m, 6H, CH₂(COD) und C(CH₃)₂), 2.55 (m, 3H, CH(COD) und CH₂(COD)), 3.37 - 3.58 (m, 4H, CH(Im), CH₂(Im), CH(Cy) und CH(COD)), 3.80 (m, 1H, CH₂(Im)), 5.15 (br m, 2H, CH(COD)), 7.18 (m, 2H, Ar-H), 7.40 (m, 3H, Ar-H), 7.51 (br s, 7H, Ar-H und BAr_F-H), 7.71 (s, 8H, BAr_F-H), 7.75 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 94.6$ ppm.

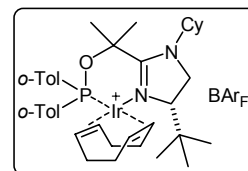
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2947\text{w}$, 2864w, 1610w, 1508m, 1464w, 1436w, 1352s, 1271s, 1159m, 1113s, 1005m, 993m, 974m, 943w, 885s, 839s, 770w cm⁻¹.

MS (FAB): m/z (%) = 751 ([M-BAr_F]⁺, 37), 642 (2), 549 (4), 249 (100), 167 (14).

$[\alpha]_D^{20} = -24$ (c = 0.11, CHCl₃). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 72 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₆₈H₆₃BF₂₄IrN₂OP: C 50.60; H 3.93; N 1.74; O 0.99.
Gefunden: C 50.72; H 3.83; N 1.71; O 1.20.

(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(1-cyclohexyl-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-di-*o*-tolylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP6)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **80f** (29 mg, 0.062 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (23 mg, 0.034 mmol) und Natrium-tetrakis[(3,5-bistrifluormethyl)phenyl]borat (64 mg, 0.069 mmol) der Komplex **BP6** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (65 mg, 0.040 mmol, 65%).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.89 (s, 9H, C(CH₃)), 1.20 (m, 2H, CH₂(Cy)), 1.45 - 2.05 (m, 17H, CH₂(COD), CH₂(Cy) und C(CH₃)₂), 2.20 - 2.47 (m, 12H, CH₂(COD), CH(COD), CH₂(Cy) und Toly-CH₃), 3.12 (m, 1H, CH(COD)), 3.45 - 3.62 (m, 4H, CH(Im), CH₂(Im) und CH(Cy)), 4.88 (m, 1H, CH(COD)), 5.34 (br s, 1H, CH(COD)), 7.03 - 7.52 (m, 11H, Ar-H und BAr_F-H), 7.71 (s, 8H, BAr_F-H), 7.98 (m, 1H, Ar-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 106.2 ppm (Verunreinigung bei -38.8 ppm, ca. 5%).

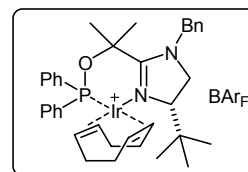
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2945w, 2891w, 2866w, 1610w, 1502m, 1452w, 1352s, 1271s, 1159m, 1113s, 1034w, 1009m, 993m, 987m, 932w, 885s, 839s, 808w cm⁻¹.

MS (FAB): m/z (%) = 779 ([M-BAr_F]⁺, 23), 667 (2), 527 (2), 329 (3), 313 (3), 249 (100).

$[\alpha]_D^{20}$ = +17 (c = 0.088, CHCl₃). R_f = 0.9 (Dichlormethan). Smp.: 77 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₇₀H₆₇BF₂₄IrN₂OP: C 51.20; H 4.11; N 1.71.
Gefunden: C 51.68; H 3.97; N 1.65.

(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(1-benzyl-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-diphenylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP7)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **80g** (51 mg, 0.11 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (41 mg, 0.061 mmol) und Natrium-tetrakis[(3,5-bistrifluormethyl)phenyl]borat (114 mg, 0.122 mmol) der Komplex **BP7** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (54 mg, 0.033 mmol, 30%).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.61 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.62 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.80 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.01 (d, J = 2.3 Hz, 3H, C(CH₃)₂), 2.16 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.36 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.40 (m, 2H, CH₂(COD)), 2.51 (s, 3H, C(CH₃)₂), 2.66 (m, 3H, CH₂(COD) und CH(COD)), 3.43 (m, 1H, CH(COD)), 3.61 (m, 3H, CH₂ und CH(Im)), 4.52 (d, J = 16.4 Hz, 1H, CH₂Ph), 4.97 (d, J = 16.4 Hz, 1H, CH₂Ph), 5.11 (m, 1H, CH(COD)), 5.33 (m, 1H, CH(COD)), 7.18 - 7.47 (m, 10H, Ar-H), 7.51 (br m, 7H, BAr_F-H und Ar-H), 7.71 (br s, 8 H, BAr_F-H), 7.84 (m, 2H, Ar-H) ppm.

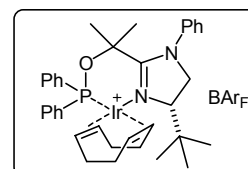
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 93.1$ ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2966\text{w}, 2930\text{w}, 2887\text{w}, 2840\text{w}, 1610\text{m}, 1526\text{m}, 1439\text{w}, 1354\text{s}, 1271\text{s}, 1155\text{m}, 1113\text{s}, 1043\text{m}, 1003\text{m}, 989\text{m}, 972\text{m}, 932\text{w}, 885\text{s}, 839\text{s}, 768\text{w}$ cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 759 ($[\text{M}-\text{BAr}_F]^+$, 38), 555 (5), 497 (2), 257 (100).

$[\alpha]_D^{20} = -19$ ($c = 0.069$, CH_2Cl_2). $R_f = 0.8$ (Dichlormethan). Smp.: 68 °C.

(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(1-phenyl-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-diphenylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP8)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **80h** (125 mg, 0.28 mmol), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (103 mg, 0.154 mmol) und Natrium-tetrakis[(3,5-bistrifluormethyl)phenyl]borat (264 mg, 0.28 mmol) der Komplex **BP8** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (260 mg, 0.162 mmol, 58 %).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 0.68$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.26 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.54 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.73 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.00 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.08 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.38 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.53 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.62 (m, 3H, $\text{CH}_2(\text{COD})$ und $\text{CH}(\text{COD})$), 3.61 (d, $J = 11.5$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 3.64 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.80 (t, $J = 11.5$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.88 (d, $J = 11.5$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 5.02 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 5.29 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 7.14 (m, 4H, Ar-H), 7.39 - 7.43 (m, 6H, Ar-H), 7.54 (br m, 7H, $\text{BAr}_F\text{-H}$ und Ar-H), 7.71 (br s, 9 H, $\text{BAr}_F\text{-H}$ und Ar-H), 7.76 (m, 1H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 91.1$ ppm.

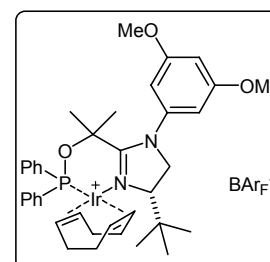
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3064\text{w}, 2966\text{m}, 2888\text{w}, 2844\text{w}, 1610\text{m}, 1525\text{m}, 1355\text{s}, 1277\text{s}, 1124\text{s}, 982\text{m}, 886\text{m}, 839\text{m}, 712\text{m}, 682\text{m}$ cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 745 ($[\text{M}-\text{BAr}_F]^+$, 100).

$[\alpha]_D^{20} = -44$ ($c = 1.0$, CHCl_3). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 72 °C.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{68}\text{H}_{57}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{OP}$: C 50.79; H 3.57; N 1.74; O 0.99.
Gefunden: C 51.38; H 3.75; N 1.65; O 1.53.

(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(1-[3,5-dimethoxyphenyl]-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-diphenylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP9)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **80i** (38 mg, 0.075 mmol), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (28 mg, 0.041 mmol) und Natrium-tetrakis[(3,5-

bistrifluormethylphenyl]borat (77 mg, 0.083 mmol) der Komplex **BP9** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (98 mg, 0.058 mmol, 78%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.67$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.42 (d, $J = 2.0$ Hz, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.56 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.72 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.91 - 2.13 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.37 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.56 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.62 (m, 3H, $\text{CH}_2(\text{COD})$ und $\text{CH}(\text{COD})$), 3.59 (m, 2H, $\text{CH}(\text{COD})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.79 - 3.90 (m, 8H, $\text{CH}(\text{Im})$, $\text{CH}_2(\text{Im})$ und OCH_3), 5.01 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 5.28 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 6.23 (s, 1H, Ar-H, 3,5-DiMeOPh), 6.27 (s, 1H, Ar-H, 3,5-DiMeOPh), 6.51 (t, $J = 2.3$ Hz, 1H, Ar-H, 3,5-DiMeOPh), 7.15 (m, 2H, Ar-H), 7.40 (m, 3H, Ar-H), 7.52 (m, 7H, $\text{BAr}_F\text{-H}$, Ar-H), 7.70 - 7.81 (br m, 10H, $\text{BAr}_F\text{-H}$ und Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 91.1$ ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2968\text{w}$, 2951w, 2891w, 2883w, 2841w, 1609m, 1597m, 1522m, 1463w, 1437w, 1429w, 1354s, 1271s, 1157m, 1113s, 1067m, 1024m, 1001m, 981m, 968m, 930w, 885s, 839s, 789w cm^{-1} .

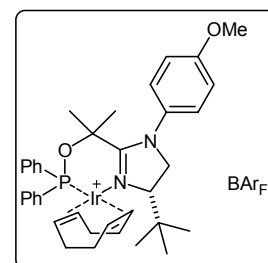
MS (FAB): m/z (%) = 805 ($[\text{M-BAr}_F]^+$, 44), 695 (2), 603 (6), 303 (100), 287 (5), 245 (11).

$[\alpha]_D^{20} = -50$ (c = 0.10, CH_2Cl_2). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 83 °C.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{70}\text{H}_{61}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{O}_3\text{P}$: C 50.40; H 3.69; N 1.68; O 2.88.

Gefunden: C 50.60; H 3.63; N 1.62; O 3.13.

(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(1-[4-methoxyphenyl]-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-diphenylphosphinit-propan}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP10**)**



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **80j** (80 mg, 0.17 mmol), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (63 mg, 0.094 mmol) und Natrium-tetrakis[3,5-bistrifluormethylphenyl]borat (159 mg, 0.17 mmol) der Komplex **BP10** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (175 mg, 0.11 mmol, 63%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.67$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.30 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.53 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.70 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.00 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.37 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.51 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.61 (m, 3H, $\text{CH}_2(\text{COD})$ und $\text{CH}(\text{COD})$), 3.60 (m, 2H, $\text{CH}(\text{COD})$, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 3.85 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 3.87 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 5.03 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 5.28 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 6.92 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, 4-MeOPh), 7.05 (m, 2H, Ar-H), 7.15 (m, 2H, 4-MeOPh), 7.39 (br m, 5H, Ar-H), 7.52 (m, 7H, $\text{BAr}_F\text{-H}$ und Ar-H), 7.71 (br m, 8H, $\text{BAr}_F\text{-H}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 91.1$ ppm.

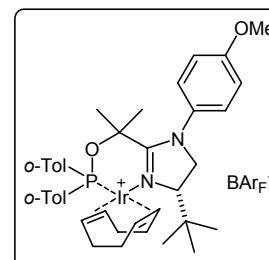
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3077\text{w}$, 2966m, 2888w, 2844w, 1610m, 1514s, 1465w, 1438m, 1355s, 1277s, 1124s, 980m, 886m, 838m, 743m, 712m, 682m, 591m cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 775 ($[M-BAr_F]^+$, 100).

$[\alpha]_D^{20} = -43$ ($c = 1.0$, $CHCl_3$). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 83 °C.

Elementaranalyse berechnet für $C_{69}H_{59}BF_{24}IrN_2O_2P$: C 50.59; H 3.63; N 1.71; O 1.95.
Gefunden: C 51.29; H 3.69; N 1.74; O 2.06.

(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(1-[4-methoxyphenyl]-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-di-*o*-tolyl-phosphinit-propan}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP11)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **80k** (40 mg, 0.082 mmol), $[Ir(COD)Cl]_2$ (30 mg, 0.045 mmol) und Natrium-tetrakis[(3,5-bistrifluormethyl)phenyl]borat (77 mg, 0.082 mmol) der Komplex **BP11** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (50 mg, 0.030 mmol, 37%).

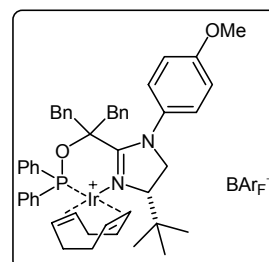
1H -NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 0.88$ (br s, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.26 (s, 3H, Toly- CH_3), 1.52 (s, 3H, Toly- CH_3), 1.66 (m, 1H, $CH_2(COD)$), 1.90 - 2.20 (m, 6H, $CH_2(COD)$), 2.29 (m, 1H, $CH_2(COD)$), 2.31 (s, 3H, $C(CH_3)_2$), 2.35 (s, 3H, $C(CH_3)_2$), 2.55 (m, 2H, $CH(COD)$), 3.72 (m, 1H, $CH_2(Im)$), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 3.82 (m, 2H, $CH(Im)$ und $CH_2(Im)$), 4.91 (m, 1H, $CH(COD)$), 5.33 (m, 1H, $CH(COD)$), 6.89 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, 4-MeOPh), 7.00 - 7.30 (m, 9H, Ar-H), 7.40 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.52 (br s, 4H, BAr_F -H), 7.72 (br s, 8H, BAr_F -H) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 101.8$ ppm.

MS (ESI): m/z (%) = 803 ($[M-BAr_F]^+$, 100).

$R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 78 °C.

(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(1-[4-methoxyphenyl]-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-diphenylphosphinit-1,3-diphenylpropan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP12)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **80l** (213 mg, 0.34 mmol), $[Ir(COD)Cl]_2$ (126 mg, 0.187 mmol) und Natrium-tetrakis[(3,5-bistrifluormethyl)phenyl]borat (352 mg, 0.37 mmol) der Komplex **BP12** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (380 mg, 0.21 mmol, 63%).

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 295 K): $\delta = 0.78$ (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.58 (m, 1H, $CH_2(COD)$), 1.85 (m, 1H, $CH_2(COD)$), 1.95 (m, 1H, $CH_2(COD)$), 2.22 (m, 1H, $CH_2(COD)$), 2.37 (m, 1H, $CH_2(COD)$), 2.45 (m, 1H, $CH_2(COD)$), 2.60 (m, 2H, $CH_2(COD)$ und CH_2Ph), 2.65 (m, 1H, $CH_2(COD)$), 2.75 (m, 1H, $CH(COD)$), 2.97 (d, $J = 15.0$ Hz, 1H, CH_2Ph), 3.60 (m, 4H, $CH(COD)$, CH_2Ph , CH und $CH_2(Im)$), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 3.88 (t, $J = 11.5$ Hz, 1H,

CH₂(Im)), 4.80 (dd, $J = 9.0$ Hz, 3.0 Hz, 1H, Ar-H) 5.36 (m, 1H, CH(COD)), 5.37 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, CH₂Ph), 5.51 (m, 1H, CH(COD)), 6.43 (dd, $J = 9.0$ Hz, 3.0 Hz, 1H, Ar-H), 6.61 (dd, $J = 9.0$ Hz, 3.0 Hz, 1H, Ar-H), 6.71 (dd, $J = 9.0$ Hz, 3.0 Hz, 1H, Ar-H), 6.84 (m, 2H, Ar-H), 7.16-7.31 (m, 9H, Ar-H), 7.32 (td, $J = 7.5$ Hz, 1.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.51 (br s, 4H, BAr_F-H), 7.53-7.59 (m, 7H, Ar-H), 7.72 (br s, 8H, BAr_F-H), 7.92 (m, 2H, Ar-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 89.6$ ppm.

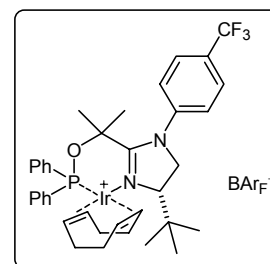
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3066w, 3033w, 2966w, 2888w, 1611m, 1513s, 1466w, 1438m, 1354s, 1278s, 1124s, 1003m, 886m, 838m, 744m, 712m, 682m$ cm⁻¹.

MS (ESI): m/z (%) = 927 ([M-BAr_F]⁺, 100).

$[\alpha]_D^{20} = -36.1$ (c = 1.0, CHCl₃). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 85 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₈₁H₆₇BF₂₄IrN₂O₂P: C 54.34; H 3.77; N 1.56; O 1.79.
Gefunden: C 54.59; H 3.72; N 1.50; O 1.92.

(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(1-[4-trifluormethylphenyl]-4-tert-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-2-diphenylphosphinit-propan}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP13)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **80m** (110 mg, 0.22 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (81 mg, 0.12 mmol) und Natrium-tetrakis[(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)]borat (226 mg, 0.24 mmol) der Komplex **BP13** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (200 mg, 0.12 mmol, 55%).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.69$ (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.28 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.53 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.73 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.97 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.07 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.34 (m, 2H, CH₂(COD)), 2.55 (s, 3H, C(CH₃)₂), 2.55 (m, 3H, CH(COD) und CH₂(COD)), 3.66 (m, 2H, CH(COD) und CH₂(Im)), 3.80 (t, $J = 11.0$ Hz, 1H, CH(Im)), 3.87 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H, CH₂(Im)), 5.00 (m, 1H, CH(COD)), 5.28 (m, 1H, CH(COD)), 7.14 (t, $J = 9.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.29 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (m, 3H, Ar-H), 7.51 (m, 7H, BAr_F-H und Ar-H), 7.71 (br s, 8H, BAr_F-H), 7.75 (m, 4H, Ar-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 91.7$ ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.4 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -64.1$ (Phenyl-CF₃), -63.5 (BAr_F-CF₃) ppm.

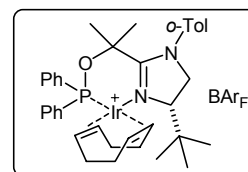
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3065w, 2966w, 2888w, 1612m, 1529m, 1438w, 1355s, 1326s, 1278s, 1124s, 1071m, 1002m, 886m, 839m, 743m, 712m, 682m, 617w, 581m, 544m$ cm⁻¹.

MS (ESI): m/z (%) = 813 ([M-BAr_F]⁺, 100).

$[\alpha]_D^{20} = -41$ (c = 1.0, CHCl₃). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 82 °C.

Elementaranalyse berechnet für $C_{69}H_{56}BF_{27}IrN_2OP$: C 49.44; H 3.37; N 1.67; O 0.95.
Gefunden: C 49.60; H 3.41; N 1.63; O 1.20.

(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(1-*o*-tolyl-4-*tert*-butyl-4,5-dihydroimidazol-2-yl)-2-diphenylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP14)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **80n** (61 mg, 0.13 mmol), $[Ir(COD)Cl]_2$ (49 mg, 0.073 mmol) und Natrium-tetrakis[(3,5-bistrifluormethyl)phenyl]borat (135 mg, 0.15 mmol) der Komplex **BP14** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (153 mg, 0.093 mmol, 72%).

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 295 K): δ = 0.70 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.27 (d, J = 7.8 Hz, 3H, $C(CH_3)_2$), 1.75 (m, 1H, $CH_2(COD)$), 1.93 - 2.12 (m, 3H, $CH_2(COD)$), 2.25 (s, 3H, $C(CH_3)_2$), 2.38 (m, 2H, $CH_2(COD)$), 2.56 (s, 3H, Toly- CH_3), 2.63 (m, 3H, $CH_2(COD)$), 3.45 - 3.97 (m, 4H, CH(Im) und $CH_2(Im)$ und CH(COD)), 5.00 (m, 1H, CH(COD)), 5.31 (m, 1H, CH(COD)), 7.01 (m, 1H, Ar-H), 7.13 (m, 3H, Ar-H), 7.25 - 7.41 (m, 4H, Ar-H), 7.51 (br m, 8H, Ar-H und BAr_F-H), 7.72 (m, 10H, Ar-H und BAr_F-H) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 89.9 ppm.

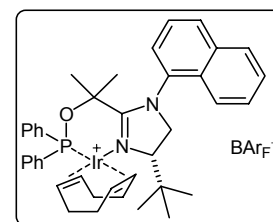
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2970w, 2962w, 2955w, 2889w, 1610m, 1525m, 1499m, 1464w, 1439w, 1398w, 1354s, 1271s, 1155m, 1113s, 1001m, 968m, 930w, 885s, 839s, 771w cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 759 ($[M-BAr_F]^+$, 51), 650 (3), 555 (5), 489 (3), 257 (100).

$[\alpha]_D^{20}$ = -49 (c = 0.23, CH_2Cl_2). R_f = 0.9 (Dichlormethan). Smp.: 84 °C.

Elementaranalyse berechnet für $C_{69}H_{59}BF_{24}IrN_2OP$: C 51.09; H 3.67; N 1.73; O 0.99.
Gefunden: C 50.76; H 3.55; N 1.75; O 1.34.

(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(1-[1-naphthyl]-4-*tert*-butyl-4,5-dihydroimidazol-2-yl)-2-diphenylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP15)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **80o** (48 mg, 0.097 mmol), $[Ir(COD)Cl]_2$ (36 mg, 0.053 mmol) und Natrium-tetrakis[(3,5-bistrifluormethyl)phenyl]borat (100 mg, 0.11 mmol) der Komplex **BP15** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (98 mg, 0.059 mmol, 61%).

1H -NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$, 295 K): δ = 0.75 und 0.80 (je s, zusammen 9H, $C(CH_3)_3$), 1.16 (s, 3H, CH_3), 1.58 (m, 1H, $CH_2(COD)$), 1.76 (m, 1H, $CH_2(COD)$), 2.00 (m, 1H, $CH_2(COD)$), 2.11 (m, 1H, $CH_2(COD)$), 2.40 (m, 2H, $CH_2(COD)$), 2.50 und 2.60 (je s, zusammen 3H, CH_3), 2.65 (m, 3H, $CH_2(COD)$ und CH(COD)), 3.64 - 3.91 (m, 3H, CH(Im) und CH(COD)),

4.12 - 4.24 (m, 1H, CH(Im)), 5.06 (m, 1H, CH(COD)), 5.38 (m, 1H, CH(COD)), 7.16 (m, 2H, Ar-H), 7.28 (m, 1H, Ar-H), 7.39 (m, 3H, Ar-H), 7.46 - 7.68 (m, 12H, Ar-H und BAr_F-H), 7.72 (br s, 8H, BAr_F-H), 7.78 (m, 1H, Ar-H), 7.96 (m, 2H, Ar-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 91.7 ppm.

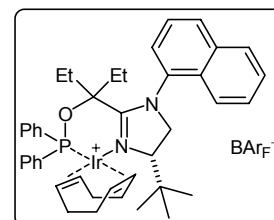
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3067w, 2970w, 2885w, 2841w, 1610m, 1599w, 1533m, 1467w, 1439w, 1394w, 1354s, 1271s, 1155m, 1113s, 1040m, 1001m, 968m, 932w, 885s, 839s, 804m, 777s cm⁻¹.

MS (FAB): *m/z* (%) = 795 ([M-BAr_F]⁺, 49), 686 (3), 593 (5), 499 (4), 343 (3), 293 (100).

[α]_D²⁰ = -60 (c = 0.085, CH₂Cl₂). *R*_f = 0.9 (Dichlormethan). Smp.: 92 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₇₂H₅₉BF₂₄IrN₂OP: C 52.15; H 3.59; N 1.69; O 0.96. Gefunden: C 51.33; H 3.42; N 1.67; O 1.31.

(S)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{3-(1-[1-naphthyl]-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-3-diphenylphosphinit-pentan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP16)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **80o** (*in situ* aus 0.177 mmol Alkohol hergestellt), [Ir(COD)Cl]₂ (65 mg, 0.097 mmol) und Natrium-tetrakis[3,5-bistrifluormethylphenyl]borat (182 mg, 0.195 mmol) der Komplex **BP16** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (131 mg, 0.081 mmol, 46%, 2 Stufen).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.75 - 0.89 (m, 12H, CH₃ und C(CH₃)₃), 1.11 (pt, 2H, CH₃(Et)), 1.28 (pt, 1H, CH₃(Et)), 1.58 (m, 4H, CH₂(COD) und CH₂(Et)), 1.76 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.00 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.11 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.40 (m, 2H, CH₂(COD)), 2.65 (m, 4H, CH₂(COD) und CH₂(Et)), 3.61 - 4.07 (m, 3H, CH(Im) und CH(COD)), 4.45 (m, 1H, CH(Im)), 4.98 (m, 1H, CH(COD)), 5.37 (m, 1H, CH(COD)), 7.06 (m, 1H, Ar-H), 7.15 (m, 2H, Ar-H), 7.39 (m, 3H, Ar-H), 7.46 - 7.68 (m, 12H, Ar-H und BAr_F-H), 7.72 (br s, 8H, BAr_F-H), 7.78 (m, 1H, Ar-H), 7.96 (m, 2H, Ar-H) ppm.

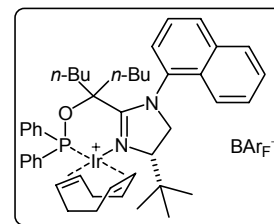
³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 90.9 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3072w, 2972w, 2949w, 2889w, 1612m, 1599w, 1518m, 1506m, 1467w, 1439m, 1398w, 1354s, 1271s, 1157s, 1113s, 999m, 974m, 959m, 885m, 839m, 804w, 775m cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 823 ([M-BAr_F]⁺, 48), 713 (4), 633 (5), 619 (4), 557 (4), 499 (5), 393 (3), 337 (4), 321 (100), 295 (5).

[α]_D²⁰ = +11 (c = 0.13, CH₂Cl₂). *R*_f = 0.9 (Dichlormethan). Smp.: 86 °C.

(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{5-(1-[1-naphthyl]-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-5-diphenylphosphinit-nonan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP17)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **80q** (*in situ* aus 0.038 mmol Alkohol hergestellt), [Ir(COD)Cl]₂ (14 mg, 0.021 mmol) und Natrium-tetrakis[3,5-bistrifluormethylphenyl]borat (39 mg, 0.042 mmol) der Komplex **BP17** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (45 mg, 0.028 mmol, 74%, 2 Stufen).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.28 und 0.55 (je pt, zusammen 3H, CH₃(*n*-Bu)) 0.77 - 2.71 (m, 33H, CH₂(*n*-Bu) und CH₃(*n*-Bu), C(CH₃)₃ und CH(COD) und CH₂(COD)), 3.61 - 4.07 (m, 3H, CH₂(Im) und CH(COD)), 4.41 (m, 1H, CH(Im)), 5.04 (m, 1H, CH(COD)), 5.38 (m, 1H, CH(COD)), 7.12 (m, 3H, Ar-H), 7.39 (m, 3H, Ar-H), 7.46 - 7.68 (m, 12H, Ar-H und BARF-H), 7.72 (br s, 8H, BARF-H), 7.78 (m, 1H, Ar-H), 7.95 (m, 2H, Ar-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 92.1 und 92.8 ppm.

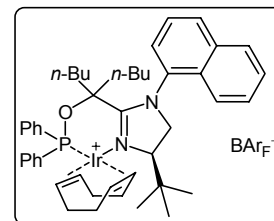
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3072_w, 2962_w, 2932_w, 2876_w, 1610_m, 1597_w, 1518_m, 1506_m, 1467_w, 1437_m, 1398_w, 1352_s, 1271_s, 1159_s, 1020_s, 999_m, 970_m, 947_m, 885_m, 839_m, 804_w, 775_m cm⁻¹.

MS (FAB): *m/z* (%) = 879 ([M-BARF]⁺, 98), 754 (6), 767 (7), 675 (7), 611 (6), 565 (4), 395 (4), 377 (100), 319 (8), 300 (5).

[α]_D²⁰ = -17 (c = 0.10, CH₂Cl₂). *R*_f = 0.9 (Dichlormethan). Smp.: 66 °C.

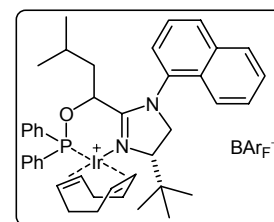
Elementaranalyse berechnet für C₇₈H₇₁BF₂₄IrN₂OP: C 53.77; H 4.11; N 1.61.
Gefunden: C 54.17; H 4.15; N 1.29.

(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{5-(1-[1-naphthyl]-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-5-diphenylphosphinit-nonan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (*ent*-BP17)



= +9 (c = 0.11, CH₂Cl₂).

(S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-(1-[1-naphthyl]-4-*tert*-butyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yl)-1-diphenylphosphinit-3-methyl-butan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BP18)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **80r** (*in situ* aus 0.148 mmol Alkohol hergestellt), [Ir(COD)Cl]₂ (55 mg, 0.081 mmol) und Natrium-tetrakis[3,5-bistrifluormethylphenyl]borat (153 mg, 0.163 mmol) der Komplex **BP18** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (113 mg, 0.067 mmol, 45%, 2 Stufen). In den NMR-

Spektren sind jeweils zwei Diastereomere zu erkennen. Ihr Verhältnis beträgt (maior/minor) 1:0.9.

Maior:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 0.18$ (d, $J = 5.3$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.48 (d, $J = 5.3$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.86 (m, 10H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{CH}_2(i\text{-Bu})$), 1.39 (m, 1H, $\text{CH}_2(i\text{-Bu})$), 1.42 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.88 (m, 2H, $\text{CH}(\text{Im})$ und $\text{CH}_2(\text{Im})$), 4.33 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 5.47 (dt, $J = 10.6$ Hz, 3.0 Hz, 1H, OCHCH_2).

Minor:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 0.30$ (d, $J = 5.2$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.36 (d, $J = 5.2$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.92 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.96 (m, 1H, $\text{CH}_2(i\text{-Bu})$), 1.24 (m, 1H, $\text{CH}_2(i\text{-Bu})$), 1.43 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.93 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 3.94 (m, 1H, $\text{CH}(\text{Im})$), 4.14 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{Im})$), 5.57 (dt, $J = 9.8$ Hz, 2.8 Hz, 1H, OCHCH_2).

Die restlichen Signale der Verbindung konnten nicht eindeutig dem jeweiligen Diastereomer zugeordnet werden:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 1.44$ (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.63 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.82 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.05 - 2.17 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.44 - 2.61 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.76 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 3.72 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.78 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 5.02 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 5.62 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 7.21 - 7.53 (m 8H, Ar-H), 7.55 (br s, 4H, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.60 - 7.74 (m, 15H, Ar-H und $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.78 - 7.85 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 106.9$ (minor) und 107.3 (maior) ppm.

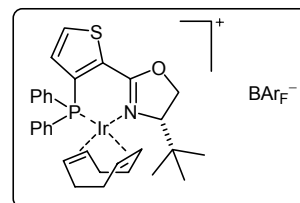
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3063\text{w}$, 2962w, 2932w, 2885w, 2839w, 1612w, 1466w, 1435w, 1358s, 1273s, 1118s, 995m, 949w, 887m, 841m, 802w, 772m, 741m, 710m, 679s, 617m cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 823 ($[\text{M}-\text{BAr}_F]^+$, 100), 711 (21), 633 (10), 321 (21).

$[\alpha]_D^{20} = +5$ ($c = 0.11$, CH_2Cl_2). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 68 °C.

HetPHOX-Iridiumkomplexe

(4*S*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{4-*tert*-butyl-2-(3-diphenylphosphanyl-thiophen-2-yl)-oxazolin}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (HP1)



HetPHOX **5a** (10 mg, 25 μ mol; P. G. Cozzi, Universität Bologna)

wurde zu einer Lösung von 9.4 mg (14 μ mol) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in 5 mL Dichlormethan gegeben und für 2 h auf 45 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden zunächst 26 mg (28 μ mol) Natrium-tetrakis[(3,5-bistrifluormethyl)phenyl]borat und anschließend 2 mL entgastes Wasser zugesetzt. Nachdem für 20 min heftig gerührt wurde, wurden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin noch dreimal mit je 7 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie mit Kieselgel gereinigt (Dichlormethan). Man erhielt 33 mg (21 μ mol, 85%) eines orangefarbenen Pulvers.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.71 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.39 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.61 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.90 - 2.07 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.31 - 2.62 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.88 (br m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.51 (br m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.89 (dd, J = 8.6 Hz, 2.5 Hz, 1H, CH), 4.35 (dd, J = 9.8 Hz, 8.8 Hz, 1H, CH_2), 4.62 (dd, J = 9.6 Hz, 2.5 Hz, 1H, CH_2), 4.93 (m, 2H, $\text{CH}(\text{COD})$), 7.02 (dd, J = 5.0 Hz, 3.3 Hz, 1H, Ar-H) 7.12 - 7.17 (m, 2H, Ar-H), 7.43 - 7.57 (m, 12H, Ar-H, BArF-H), 7.67 - 7.73 (m, 9H, Ar-H, BArF-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 4.2 ppm.

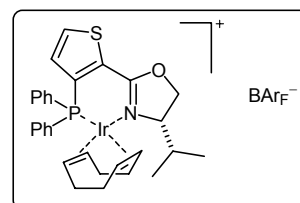
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970m, 2889w, 2836w, 1610m, 1587s, 1517w, 1484w, 1438m, 1417m, 1345s, 1306m, 1278s, 1239w, 1170s, 1128s, 1013w, 958w, 896m, 885m, 839m, 744m, 715m, 682m, 669m, 628w, 549m, 511m cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 694 (M^+ , 100).

$[\alpha]_D^{20}$ = -267 (c = 0.095, CHCl_3). Smp.: 183 °C.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{63}\text{H}_{48}\text{BF}_2\text{IrNOPS}$: C 48.60; H 3.11; N 0.90; O 1.03.
Gefunden: C 48.65; H 3.31; N 0.71; O 1.44.

(4*S*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(3-diphenylphosphanyl-thiophen-2-yl)-4-*iso*-propyl-oxazolin}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (HP2)



Aus HetPHOX **5b** (44 mg, 116 μ mol) und 43 mg (64 μ mol)

[Ir(COD)Cl]₂, sowie 120 mg (128 μmol) Natrium-tetrakis[(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat wurden 136 mg (88 μmol, 76%) eines orange-roten Pulvers erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.20 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 0.87 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.45 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.63 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.95 (m, 1H, CH₂(COD)), 2.13 (m, 2H, CH(CH₃)₂, CH₂(COD)), 2.36 - 2.60 (m, 4H, CH₂(COD)), 2.83 (br m, 1H, CH(COD)), 3.42 (br m, 1H, CH(COD)), 4.14 (dt, *J* = 8.9 Hz, 2.9 Hz, 1H, CH), 4.38 (t, *J* = 9.3 Hz, 1H, CH₂), 4.48 (dd, *J* = 9.6 Hz, 3.3 Hz, 1H, CH₂), 4.92 - 5.01 (m, 2H, CH(COD)), 7.09 (dd, *J* = 4.9 Hz, 3.1 Hz, 1H, Ar-H) 7.15 - 7.20 (m, 2H, Ar-H), 7.42 - 7.58 (m, 10H, Ar-H, BAr_F-H), 7.67 - 7.73 (m, 11H, Ar-H, BAr_F-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 3.3 ppm.

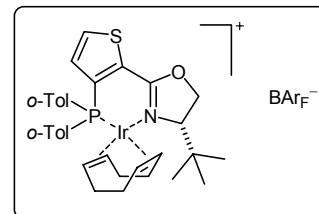
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2968m, 2935w, 2932w, 2912w, 2840w, 1610m, 1595m, 1485w, 1437m, 1420m, 1355s, 1278s, 1160s, 1127s, 1098s, 999w, 957w, 886m, 839m, 744m, 715m, 682m, 669m, 630w, 549m cm⁻¹.

MS (FAB): *m/z* (%) = 680 (M⁺, 100), 598 (21), 568 (12), 492 (16).

[α]_D²⁰ = -249 (*c* = 0.10, CHCl₃). Smp.: 176 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₆₂H₄₆BF₂₄IrNOPS: C 48.26; H 3.00; N 0.91; O 1.04.
Gefunden: C 48.03; H 3.16; N 0.78; O 1.28.

(4S)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{4-*tert*-butyl-2-(3-di-*o*-tolylphosphanyl-thiophen-2-yl)-oxazolin}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (HP3)



Aus HetPHOX 5c (25 mg, 59 μmol) und 22 mg (33 μmol)

[Ir(COD)Cl]₂ sowie 61 mg (65 μmol) Natrium-tetrakis[(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat wurden 70 mg (44 μmol, 75%) eines orange-roten Pulvers erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.60, 0.91 (je br s, insgesamt 9H, C(CH₃)₃), 1.41 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.54 (m, 1H, CH₂(COD)), 1.87 - 2.02 (m, 2H, CH₂(COD)), 2.27 (br s, 4H, CH₂(COD) und Ar-CH₃), 2.43 (br m, 6H, CH₂(COD) und Ar-CH₃), 3.10 (br m, 1H, CH(COD)), 3.47 (br m, 1H, CH(COD)), 3.88 (br m, 1H, CH), 4.14 (br m, 1H, CH₂), 4.63 (br m, 1H, CH₂), 4.95 (br m, 1H, CH(COD)), 6.41 (br m, 1H, CH(COD)), 7.08 - 7.17 (br m, 3H, Ar-H) 7.34 - 7.75 (br m, 19 H, Ar-H, BAr_F-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -3.02, +2.13 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3017w, 2973m, 2934w, 2891w, 2837w, 1610m, 1592m, 1517w, 1481w, 1437m, 1423m, 1355s, 1309w, 1279s, 1160s, 1124s, 1040w, 1001w, 959w, 898m, 887m, 838m, 754m, 716m, 682m, 669m, 635w, 565m, 541m cm⁻¹.

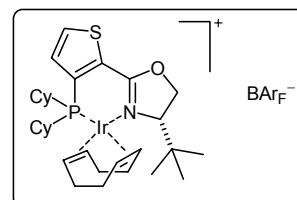
MS (FAB): m/z (%) = 722 (M^+ , 100), 640 (3), 626 (4), 610 (62), 313 (11), 150 (51), 136 (11), 120 (6).

$[\alpha]_D^{20} = -180$ ($c = 0.10$, CHCl_3). Smp.: 203 °C.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{65}\text{H}_{52}\text{BF}_{24}\text{IrNOPS}$: C 49.25; H 3.31; N 0.88; O 1.01.

Gefunden: C 49.20; H 3.46; N 0.77; O 1.17.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{4-*tert*-butyl-2-(3-di-cyclohexylphosphanyl-thiophen-2-yl)-oxazolin}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (HP4)



Aus HetPHOX **5d** (20 mg, 50 μmol) und 18 mg (27 μmol)

$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ sowie 52 mg (55 μmol) Natrium-tetrakis[(3,5-bistrifluormethyl)phenyl]borat wurden 27 mg (17 μmol , 34%) eines orange-roten Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.01$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.18 - 2.47 (br m, 30H, CH und CH_2 (Cyclohexyl) sowie $\text{CH}_2(\text{COD})$), 3.62 (br s, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.00 (dd, $J = 8.6$ Hz, 2.5 Hz, 1H, CH), 4.22 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.33 (dd, $J = 9.8$ Hz, 8.8 Hz, 1H, CH_2), 4.68 (dd, $J = 9.6$ Hz, 2.5 Hz, 1H, CH_2), 4.73, 4.82 (je m, insgesamt 2H, $\text{CH}(\text{COD})$), 7.29 (dd, $J = 5.3$ Hz, 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.51 (br s, 4H, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.72 (br s, 8H, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.75 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.97 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 2.2$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2939\text{s}$, 2892w, 2859w, 1610m, 1586s, 1515w, 1484w, 1452m, 1418m, 1353s, 1307m, 1274s, 1169s, 1119s, 1003m, 963w, 928w, 897m, 886m, 838s, 744m, 715s, 682m, 669m, 631w cm^{-1} .

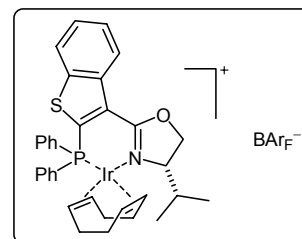
MS (FAB) m/z (%): 706 (M^+ , 100), 623 (6), 594 (26), 512 (13), 430 (16).

$[\alpha]_D^{20} = -92$ ($c = 0.049$, CHCl_3). Smp.: 164 °C.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{63}\text{H}_{60}\text{BF}_{24}\text{IrNOPS}$: C 48.22; H 3.85; N 0.89; O 1.02.

Gefunden: C 47.97; H 3.84; N 0.71; O 1.11.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2-diphenylphosphanyl-benzo[b]thiophen-3-yl)-4-*iso*-propyl-oxazolin}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (HP5)



Aus HetPHOX **5e** (64 mg, 149 μmol) und 55 mg (82 μmol)

$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ sowie 154 mg (164 μmol) Natrium-tetrakis[(3,5-

bistrifluormethyl)phenyl]borat wurden 173 mg (109 μmol , 73%) eines orange-roten Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.05 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 0.87 (d, J = 7.1 Hz, 3H, CH_3), 1.46 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.68 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.98 - 2.09 (m, 3H, $\text{CH}_2(\text{COD})$ und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.44 - 2.61 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 3.06 (br s, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.39 (br s, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.12 (d, J = 9.4 Hz, 1H, CH), 4.53 (t, J = 9.6 Hz, 1H, CH_2), 4.60 (dd, J = 9.6 Hz, 3.5 Hz, 1H, CH_2), 5.05 - 5.13 (m, 2H, $\text{CH}(\text{COD})$), 7.28 (m, 2H, Ar-H) 7.44 - 7.63 (m, 12H, Ar-H, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.72 (br s, 8H, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.77 - 7.88 (m, 3H, Ar-H), 8.32 (m, 1H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 6.5 ppm.

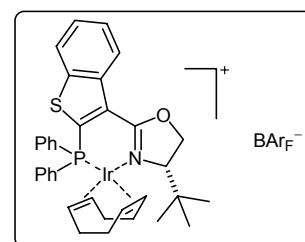
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070w, 2966m, 2931w, 2928w, 2892w, 2844w, 1610m, 1584m, 1503m, 1483m, 1438m, 1424m, 1356s, 1278s, 1163s, 1128s, 1096s, 999w, 987m, 959m, 886m, 839m, 764m, 744m, 712m, 682m, 669m, 630w, 599m cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 730 (M^+ , 100), 648 (13), 618 (12), 542 (14), 463 (11), 300 (7), 239 (5), 192 (4), 136 (12).

$[\alpha]_D^{20}$ = -301 (c = 0.052, CHCl_3). Smp.: 84 °C.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{BF}_{24}\text{IrNOPS}$: C 49.76; H 3.04; N 0.88; O 1.00.
Gefunden: C 49.65; H 3.18; N 0.75; O 1.25.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{4-*tert*-butyl-2-(2-diphenylphosphanyl-benzo[b]thiophen-3-yl)-oxazolin}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (HP6)



Aus HetPHOX Ligand **5f** (50 mg, 113 μmol) und 42 mg (62 μmol) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ sowie 117 mg (124 μmol) Natrium-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat wurden 123 mg (77 μmol , 68%) eines orange-roten Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.72 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.46 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.68 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.03 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.47 - 2.63 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 3.12 (br m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.60 (br m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.94 (dd, J = 9.1 Hz, 2.8 Hz, 1H, CH), 4.51 (t, J = 9.1 Hz, 1H, CH_2), 4.73 (dd, J = 9.9 Hz, 2.8 Hz, 1H, CH_2), 5.02 - 5.09 (m, 2H, $\text{CH}(\text{COD})$), 7.28 (m, 2H, Ar-H) 7.44 - 7.63 (m, 14H, Ar-H, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.72 (br s, 8H, $\text{BAr}_F\text{-H}$), 7.77 - 7.88 (m, 1H, Ar-H), 8.38 (m, 1H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 6.8 ppm.

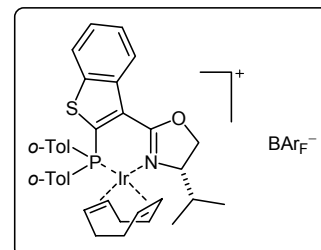
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070w, 2967m, 2930w, 2926w, 2893w, 2877w, 1610m, 1590m, 1502m, 1482m, 1437m, 1424m, 1373m, 1355s, 1277s, 1163s, 1124s, 1097m, 1000w, 983m, 960m, 885m, 839m, 764m, 754m, 712m, 682m, 669m, 600m cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) = 744 (M^+ , 100), 664 (7), 634 (13), 556 (10), 479 (11), 300 (7), 239 (4), 183 (4), 136 (12).

$[\alpha]_D^{20} = -437$ ($c = 0.048$, CHCl_3). Smp.: 102 °C.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{67}\text{H}_{50}\text{BF}_{24}\text{IrNOPS} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: C 49.79; H 3.18; N 0.87; O 1.48.
Gefunden: C 49.48; H 3.34; N 0.69; O 1.48.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2-di-*o*-tolylphosphanyl-benzo[b]thiophen-3-yl)-4-*iso*-propyl-oxazolin}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (HP7)



Aus HetPHOX **5g** (24 mg, 53 μmol) und 19 mg (29 μmol) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ sowie 61 mg (65 μmol) Natrium-tetrakis[3,5-bis-trifluormethyl)phenyl]borat wurden 54 mg (33 μmol , 63%) eines orange-roten Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.24$ (br s, 3H, CH_3), 0.87 (br s, 3H, CH_3), 1.26 (br s, 3H, Ar- CH_3), 1.46 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.68 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.87 - 2.52 (br m, 8H, $\text{CH}(\text{COD})$ und $\text{CH}_2(\text{COD})$ und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.60 (br s, 3H, Ar- CH_3), 3.37 (br s, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.16 (m, 1H, CH), 4.52 (t, $J = 9.6$ Hz, 1H, CH_2), 4.60 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.80 (m, 1H, CH_2), 5.10 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 7.23 (m, 3H, Ar-H) 7.41 - 7.52 (m, 11H, Ar-H, BArF-H), 7.72 (br s, 8H, BArF-H), 7.84 (m, 1H, Ar-H), 8.32 (m, 1H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -2.7, +2.5$ ppm.

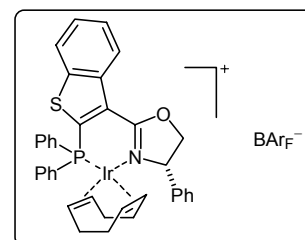
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3070\text{w}, 2967\text{m}, 2931\text{w}, 2927\text{w}, 2894\text{w}, 2873\text{w}, 1610\text{m}, 1590\text{m}, 1507\text{m}, 1483\text{m}, 1438\text{m}, 1424\text{m}, 1355\text{s}, 1277\text{s}, 1162\text{s}, 1124\text{s}, 1096\text{s}, 1000\text{w}, 982\text{m}, 959\text{m}, 886\text{m}, 764\text{m}, 754\text{m}, 712\text{m}, 682\text{m}, 669\text{m}, 600\text{m cm}^{-1}$.

MS (ESI): m/z (%) = 758 (M^+ , 100), 694 (6), 648 (6).

$[\alpha]_D^{20} = -177$ ($c = 0.049$, CHCl_3). Smp.: 105 °C.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{BF}_{24}\text{IrNOPS}$: C 50.38; H 3.23; N 0.86; O 0.99.
Gefunden: C 51.01; H 3.44; N 0.75; O 1.28.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{4-phenyl-2-(2-diphenylphosphanyl-benzo[b]thiophen-3-yl)-oxazolin}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (HP8)



Aus HetPHOX Ligand **5f** (45 mg, 97 μmol) und 36 mg (53 μmol) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ sowie 100 mg (107 μmol) Natrium-tetrakis[3,5-bis-trifluormethyl)phenyl]borat wurden 96 mg (59 μmol , 61%) eines orange-roten Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.44$ (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.61 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.80 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 1.98 (m, 1H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.38 - 2.52 (m, 4H,

CH₂(COD)), 2.96 (br m, 1H, CH(COD)), 3.26 (br m, 1H, CH(COD)), 4.53 (dd, $J = 9.1$ Hz, 4.8 Hz, 1H, CH₂), 5.00 (t, $J = 9.4$ Hz, 1H, CH₂), 5.21 - 5.29 (m, 2H, CH(COD)), 5.38 (dd, $J = 9.8$ Hz, 5.0 Hz, 1H, CH), 6.82 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.27 - 7.35 (m, 3H, Ar-H) 7.46 - 7.65 (m, 11H, Ar-H, BAr_F-H), 7.69 - 7.71 (br s, 11H, Ar-H, BAr_F-H), 7.87 (m, 1H, Ar-H), 8.39 (m, 1H, Ar-H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 5.5$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3072\text{m}, 3060\text{w}, 2958\text{m}, 2924\text{w}, 2851\text{w}, 1665\text{m}, 1610\text{s}, 1576\text{m}, 1503\text{m}, 1497\text{m}, 1439\text{m}, 1425\text{m}, 1356\text{m}, 1350\text{s}, 1286\text{s}, 1169\text{s}, 1115\text{s}, 1092\text{m}, 998\text{w}, 989\text{m}, 945\text{m}, 886\text{m}, 839\text{m}, 766\text{m}, 745\text{m}, 712\text{m}, 682\text{m}, 669\text{m}, 617\text{w cm}^{-1}$.

MS (FAB) m/z (%): 764 (M⁺, 57), 684 (100), 654 (35), 576 (13), 470 (12), 401 (8), 387 (11), 300 (11), 221 (6), 165 (14), 161 (12), 91 (16).

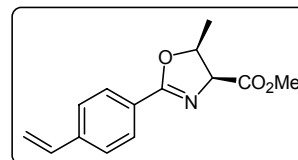
$[\alpha]_D^{20} = +10$ ($c = 0.20$, CHCl₃). Smp.: 107 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₆₉H₄₆BF₂₄IrNOPS·2 H₂O: C 49.83; H 3.03; N 0.84; O 2.89.
Gefunden: C 49.72; H 3.03; N 0.75; O 2.98.

Untersuchungen zur Festphasensynthese

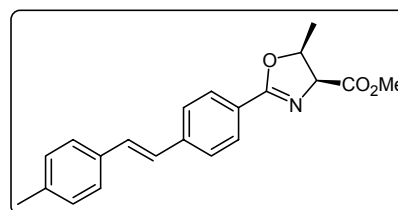
Heckolefinierung

(4S,5S)-2-(4-Vinyl-phenyl)-4-carboxymethyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol (99)



Nach AAV-Oxazolin wurden 400 mg (1.52 mmol) des entsprechenden Amids bei 0 °C in 4 ml Thionylchlorid gelöst. Nach 12-stündigem Rühren wurde das Thionylchlorid an der Wasserstrahlpumpe entfernt und das Reaktionsgemisch wässrig aufgearbeitet. Nach Säulenchromatographie (Essigester/Hexan 1:2) erhielt man das gewünschte Produkt in Form eines farblosen Feststoffes (260 mg, 1.06 mmol, 70%).

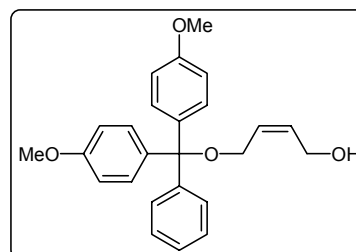
(4S,5R)-2-[4-(2-p-Tolylvinyl)-phenyl]-4-carboxymethyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol (100)



Das Vinylphenyloxazolin **99** (240 mg, 0.98 mmol) wurde zusammen mit *p*-Iodtoluol (133 mg, 0.61 mmol), Natriumacetat (50 mg, 0.61 mmol), Triphenylphosphin (183 mg, 0.70 mmol) und Tetrabutylammoniumiodid (TBAI, 28 mg, 0.076 mmol) in Dimethylacetamid (5 mL) gelöst. Nachdem die Lösung entgast worden war, wurde Palladium(II)acetat hinzugefügt (28 mg, 1.2 mmol). Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h auf 50 °C erhitzt und anschließend bei 25 °C für 12 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde Wasser (10 mL) und Essigester zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und dreimal mit je 20 mL Essigester extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Essigester/Hexan 1:5) gereinigt.

But-2-en-1,4-diol-funktionalisiertes Harz

4-[Bis-(4-methoxy-phenyl)-phenyl-methoxy]-but-2-en-1-ol (101)



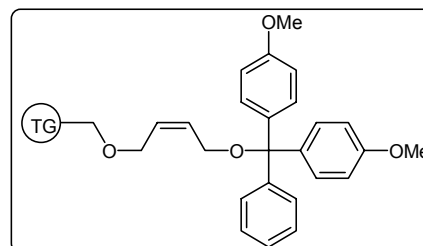
But-2-en-1,4-diol (1.76 g, 20.0 mmol) wurde in 30 mL Pyridin gelöst. 4,4'-Dimethoxytriphenylmethylchlorid (DMT-Cl, 2.26 g, 6.67 mmol) wurde bei 0 °C zugegeben. Es wurde für 3 h bei dieser Temperatur gerührt, anschließend ließ man für weitere 12 h bei Raumtemperatur rühren. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit Essigester (100 mL) aufgenommen und mit Wasser, gesättigter NaHCO₃-Lösung, gesättigter NaCl-Lösung und zum Schluss nochmals mit Wasser gewaschen (je 30 mL). Nach Trocknung der organischen

Phase mit MgSO_4 wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Essigester/Hexan/Triethylamin 1:2:0.01) gereinigt. Es wurden 1.66 g (4.25 mmol, 64%) eines farblosen Öls erhalten.

$R_f = 0.27$ (Essigester/Hexan/Triethylamin 1:2:0.01).

TG-O-2-buten-ODMT (103)

Das DMT geschützte Diol **101** (226 mg, 0.578 mmol) wurde in Dimethylformamid (DMF, 10 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde Natriumhydrid (62 mg, 0.578 mmol) zugefügt und für 90 min vorsichtig gerührt.

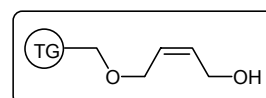


Nach dieser Zeit wurde Tentagel-Bromid (TG-Br **102**, 0.35 mmol/g, 500 mg, 0.175 mmol) zusammen mit TBAI (6.7 mg, 0.018 mol) zugesetzt. Beim Rühren über Nacht nahm das Reaktionsgemisch langsam Raumtemperatur an. Zum „cappen“ der verbliebenen Methylenbromidgruppen wurden 0.1 mL Methanol und Natriumhydrid (60 mg, 2.5 mmol) zugegeben und anschließend für 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Harz abfiltriert und mit Methanol, Methanol/DMF (1:1), DMF, Tetrahydrofuran und Dichlormethan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Zur Bestimmung der Beladung wurde ein Aliquot des Harzes (3.3 mg) in 100 mL 3%iger Trichloressigsäure in Dichlormethan gelöst und die Absorption bei einer Wellenlänge von 503 nm gemessen. Die Beladung ergab sich nach der folgenden empirischen Formel:

$$\text{Beladung}[\mu\text{mol} / \text{g}] = A_{503} \cdot \frac{\text{Lösungsvolumen}}{76 \text{ mL}} \cdot \frac{1000 \mu\text{mol}}{m_{\text{Aliquot}}}$$

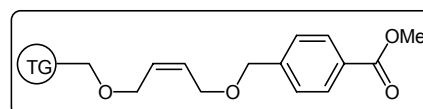
Es ergab sich eine Beladung von 0.099 mmol/g (28%).

TG-O-2-buten-ODMT (104)



Das restliche Harz wurde zur Entschützung des Alkohols ebenfalls mit der 3%igen Trichloressigsäure in Dichlormethan behandelt. Nach ausgiebigem Waschen mit Dichlormethan wurde das Harz anschließend im Hochvakuum getrocknet.

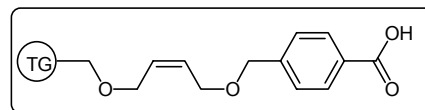
TG-O-2-buten-O-methyl-benzoesäuremethylester (106a)



1.00 g (0.223 mmol) des entschützten Harzes **104** wurden in 10 mL DMF suspendiert und bei 0 °C durch Zusatz von Kalium-*tert*-butoxid (55 mg, 0.45 mmol) deprotoniert. Nach 1 h wurden bei 0 °C Brommethylbenzoesäuremethylester (**105**, 204 mg, 0.89 mmol) und TBAI (8 mg, 0.02 mmol) zugegeben. Nach Rühren über Nacht bei 25 °C wurde das Harz abfiltriert und mit Methanol, Methanol/DMF (1:1), DMF, Tetrahydrofuran und Dichlormethan

gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt

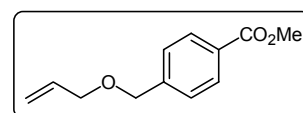
TG-O-2-buten-O-methyl-benzoesäure (106b)



500 mg (0.112 mmol) des tentagelgebundenen Benzoessäureesters **106a** wurden in einem Dioxan/Wasser-Gemisch (3:1, 10 mL) suspendiert und mit Kaliumhydroxid (63 mg, 1.12 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h lang geschüttelt, das Harz anschließend abfiltriert und mit Dioxan, Wasser, Methanol, Tetrahydrofuran und Dichlormethan gewaschen. Das Harz wurde zunächst im Stickstoffstrom und schließlich im Hochvakuum getrocknet.

Homogene Synthese des Abspaltungsproduktes

4-Allyloxymethyl-benzoesäuremethylester (108)

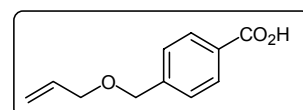


Allylalkohol (**107**, 1.52 g, 26.2 mmol) wurde in Tetrahydrofuran gelöst, auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und durch Zugabe von Kalium-*tert*-butoxid (2.78 g, 22.8 mmol) deprotoniert. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wurden Brommethylbenzoessäuremethylester (**105**, 4.00 g, 17.5 mmol) und TBAI (665 mg, 1.80 mmol) zugefügt. Man ließ das Reaktionsgemisch über Nacht unter Rühren Raumtemperatur annehmen. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit Diethylether extrahiert. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen wurde mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Diethylether/Pentan 1:10) gereinigt. Man erhielt 1.25 g (6.08 mmol, 35%) eines farblosen Öls.

MS (FAB): m/z (%) = 218 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 176 (55), 137 (12), 90 (19), 69 (25), 43 (23).

R_f = 0.44 (Diethylether/Pentan 1:10).

4-Allyloxymethyl-benzoesäure (109)

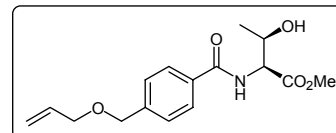


Bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden Kalium-*tert*-butoxid (180 mg, 1.47 mmol) in 10 mL Diethylether suspendiert und mit 8.2 μL Wasser versetzt. Die Suspension wurde 5 min lang gerührt. Dann gab man Methylester **108** (34 mg, 0.17 mmol) hinzu und rührte für weitere 12 h. Zur Aufarbeitung wurden 2 mL einer 1.0 M HCl-Lösung zugefügt und anschließend das Produkt mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen über MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 31 mg (0.16 mmol, 94%) des gewünschten Produktes

MS (FAB): m/z (%) = 218 ($[M+H]^+$, 100), 176 (55), 137 (12), 90 (19), 69 (25), 43 (23).

R_f = 0.44 (Diethylether/Pentan 1:10).

N-(4-Allyloxymethyl-benzoyl)-L-threoninmethylester (110)



Nach *AAV-EDC-Kupplung* wurde 4-Allyloxymethyl-benzoesäure (**109**, 100 mg, 0.52 mmol) zusammen mit L-Threoninmethylesterhydrochlorid (88 mg, 0.52 mmol), Triethylamin (0.16 mL, 1.1 mmol), EDC (109 mg, 0.57 mmol) und HOBt (70 mg, 0.52 mmol) umgesetzt. Man erhielt das gewünschte Amid in Form eines farblosen Öls (125 mg, 0.41 mmol, 79%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300K): δ = 1.27 (d, J = 6.3 Hz, 3H, CH_3), 2.47 (s, 1H, OH), 3.77 (s, 3H, OCH_3), 4.03 (d, J = 5.4 Hz, 2H, $\text{OCH}_2(\text{allyl})$), 4.45 (dq, J = 6.3 Hz, J = 2.6 Hz, 1H, CHCH_3), 4.57 (s, 2H, $\text{OCH}_2\text{-Ar}$), 5.22 (dm, J = 10.4 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{allyl})$), 4.82 (dd, J = 6.8 Hz, J = 2.6 Hz, 1H, NHCH), 5.32 (dm, J = 17.2 Hz, $\text{CH}_2(\text{allyl})$), 6.07 (m, 1H, $\text{CH}(\text{allyl})$), 6.90 (bd, J = 8.6 Hz, 1H, NH), 7.42 (d, J = 8.3 Hz, 2H, PhH), 7.82 (d, J = 8.3 Hz, 2H, PhH) ppm.

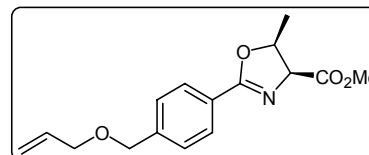
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 300K) δ = 20.5 (CH_3), 53.1 (OCH_3), 58.3 (CHNH), 68.4 (CHOH), 71.8 (CH_2O , 2C), 117.8 ($\text{CH}_2(\text{allyl})$), 127.8 (Ar-CH, 2C), 127.9 (Ar-CH, 2C), 133.2 (Ar-C), 134.8 ($\text{CH}(\text{allyl})$), 143.0 (Ar-C), 168.1 (C=O, Amid), 172.0 (C=O, Ester) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3383m, 3077w, 2977m, 2856m, 1744s, 1646s, 1535s, 1500m, 1439w, 1350m, 1289s, 1213m, 1164w, 1087s, 1018m, 928w, 842w, 756w cm^{-1} .

MS (EI) m/z (%): 263 (20, $[M-\text{CO}_2]^+$), 206 (13), 175 (100, $[4\text{-Allyloxymethyl-benzoyl}]^+$), 162 (5), 146 (8), 133 (24), 118 (32), 105 (26).

$[\alpha]_D^{25}$ = +19.5 (c = 0.85, CHCl_3).

(4S,5S)-2-(4-Allyloxymethyl-phenyl)-4-carboxymethyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol (111)

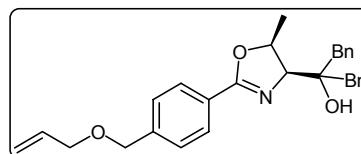


Nach *AAV-Oxazolin* erhielt man aus Amidoalkohol **110** (400 mg, 1.30 mmol) und *Burgess-Reagenz* (341 mg, 1.43 mmol) unter Zusatz von 0.5 mg BHT nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (Diethylether/Pentan 2:1) das entsprechende Oxazolin in Form eines farblosen Öls (176 mg, 0.61 mmol, 47%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.38 (d, J = 6.3 Hz, 3H, CH_3), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 4.03 (dt, J = 5.6 Hz, 1.5 Hz, 2H, $\text{OCH}_2(\text{allyl})$), 4.56 (s, 2H, $\text{OCH}_2\text{-Ar}$), 4.97 (d, J = 9.9 Hz, 1H, NCH), 5.07 (m, 1H, CHCH_3), 5.21 (dm, J = 10.3 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{allyl})$), 5.31 (dq, J = 17.2 Hz, 1.7 Hz, $\text{CH}_2(\text{allyl})$), 5.95 (m, 1H, $\text{CH}(\text{allyl})$), 7.39 (m, 2H, PhH), 7.97 (m, 2H, PhH) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300K) δ = 16.2 (CH_3), 52.1 (OCH_3), 71.1, 71.9 (CH_2OCH_2), 72.2 (CHCH_3), 78.0 (CHNH), 117.8 ($\text{CH}_2(\text{allyl})$), 126.9 (Ar-C), 127.7 (Ar-CH, 2C), 129.0 (Ar-CH, 2C), 134.9 ($\text{CH}(\text{allyl})$), 142.8 (Ar-C), 168.4 ($\text{C}=\text{O}$, Amid), 170.8 ($\text{C}=\text{O}$, Ester) ppm.

(4S,5S)-2-[2-(4-Allyloxymethyl-phenyl)-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl]-1,3-diphenylpropan-2-ol (112)

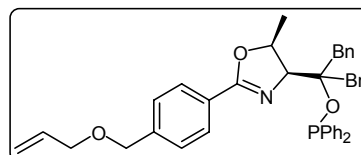


Nach *AAV-Oxazolinalkohol* wurde Oxazolinester **111** (162 mg, 0.56 mmol) mit Benzylmagnesiumchlorid-Lösung (1 M in Diethylether, 2.24 mL, 2.24 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether 2:1) ergab 168 mg (0.38 mmol, 68%) des reinen Alkohols.

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.73 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CHCH_3), 2.04 (s, 1H, OH), 2.70 (d, J = 13.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 2.93 (d, J = 13.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.12 (d, J = 13.6 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.19 (d, J = 13.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.06 (dt, J = 5.6 Hz, 1.5 Hz, 2H, $\text{OCH}_2(\text{allyl})$), 4.12 (d, J = 9.6 Hz, 1H, NCH), 4.59 (s, 2H, CH_2Ar), 4.84 (m, 1H, CHCH_3), 5.24 (dm, J = 10.3 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{allyl})$), 5.33 (dq, J = 17.2 Hz, 1.7 Hz, $\text{CH}_2(\text{allyl})$), 5.97 (m, 1H, $\text{CH}(\text{allyl})$), 7.18 - 7.43 (m, 12H, Ar-H), 8.01 (d, J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 17.2 (CHCH_3), 42.7 (CH_2Ph), 43.2 (CH_2Ph), 65.7 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$), 72.0 ($\text{OCH}_2(\text{allyl})$), 72.3 (CHCH_3), 76.6 (CH_2Ar), 79.8 (NCH), 117.7 ($\text{CH}_2(\text{allyl})$), 126.4, 126.5, 128.0, 128.1, 128.2, 128.3, 128.4, 131.0, 131.1, 131.3, 137.6, 142.3 (je Ar-C), 135.0 ($\text{CH}(\text{allyl})$), 164.4 ($\text{C}=\text{N}$) ppm.

(4S,5S)-2-[2-(4-Allyloxymethyl-phenyl)-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl]-1,3-diphenyl-2-diphenylphosphinitpropan (113)



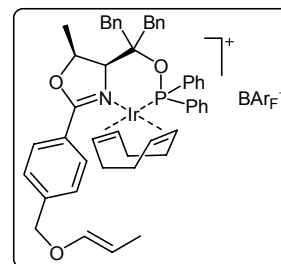
Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **112** (220 mg, 0.50 mmol) durch Zugabe von *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.41 mL, 0.65 mmol), TMEDA (150 μL , 1.0 mmol) und schließlich Chlordiphenylphosphin (121 μL , 0.65 mmol) in das entsprechende Phosphinit überführt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie unter Schutzgas (Pentan/Diethylether 5:1). Das Phosphinit **113** wurde als farbloses Öl (243 mg, 0.39 mmol, 78%) isoliert.

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.25 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CHCH_3), 3.10 (d, J = 14.4 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.37 (m, 2H, CH_2Ph), 3.69 (d, J = 12.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.07 (dt, J = 5.6 Hz, 1.3 Hz, 2H, $\text{OCH}_2(\text{allyl})$), 4.34 (d, J = 9.4 Hz, 1H, NCH), 4.61 (s, 2H, CH_2Ar), 4.72 (m, 1H, CHCH_3), 5.24 (dq, J = 11.6 Hz, 1.8 Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{allyl})$), 5.34 (dq, J = 17.2 Hz, 1.7 Hz, $\text{CH}_2(\text{allyl})$), 5.99 (m, 1H, $\text{CH}(\text{allyl})$), 7.09 - 7.51 (m, 22H, Ar-H), 7.99 (d, J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 88.7 ppm.

$R_f = 0.38$ (Pentan/Diethylether 5:1).

(4*S*,5*S*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-[2-(4-allyloxymethyl-phenyl)-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl]-1,3-diphenyl-2-diphenylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (TP11)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **113** (114 mg, 0.182 mmol), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (67 mg, 0.10 mmol) und NaBAr_F (188 mg, 0.20 mmol) der Komplex **TP11** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (208 mg, 0.249 mmol, 64%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.45 - 2.41$ (m, 15H CH_2CH_3 , CHCH_3 , $\text{CH}_2(\text{COD})$, $\text{CH}(\text{COD})$), 2.92 - 3.47 (m, 5H, CH_2Ph , $\text{CH}(\text{COD})$), 4.25 - 4.87 (m, 5H, $\text{CH}(\text{COD})$, NCH, Ar- CH_2O), 5.32 (m, 1H, CHCH_3) 6.86 - 7.37 (m, 16H, Ar-H, $\text{OCH}=\text{CH}$), 7.52 - 7.74 (m, 20H, $\text{BAr}_F\text{-H}$, Ar-H), 8.42 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 93.8$ ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3070\text{w}$, 3040 w , 2924 w , 2893 w , 1666 w , 1612 m , 1589 m , 1566 w , 1497 w , 1435 m , 1358 s , 1273 s , 1111 s , 995 m , 933 m , 887 m , 841 m , 741 m , 702 s , 679 s cm^{-1} .

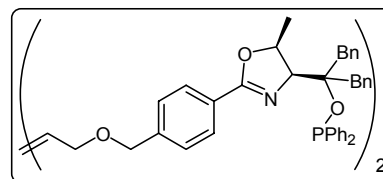
MS (FAB): m/z (%) = 926 ($[\text{M}-\text{BAr}_F]^+$, 28), 818 (7), 722 (6), 615 (9), 558 (6), 499 (13), 136 (17), 118 (27), 91 (100).

$[\alpha]_D^{20} = +8$ ($c = 0.19$, CHCl_3). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 77 °C.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{81}\text{H}_{64}\text{BF}_{24}\text{IrNO}_3\text{P}$: C 54.37; H 3.61; N 0.78.
Gefunden: C 54.15; H 3.58; N 0.55.

Dimerisierung eines P,N-Liganden

(4*S*,5*S*)-2-[2-(4-Allyloxymethyl-phenyl)-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl]-1,3-diphenyl-2-diphenylphosphinit-propan-dimer (115)

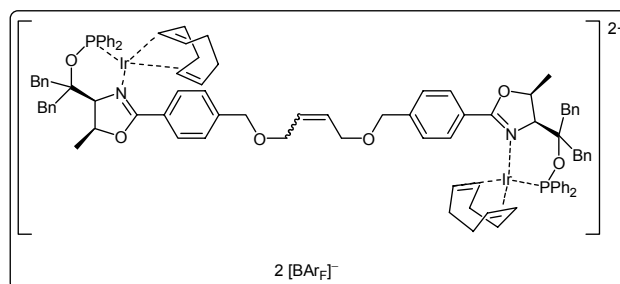


Phosphinit-Oxazolin **113** (63 mg, 100 μmol) wurde in Dichlormethan (3mL) gelöst und zusammen mit dem Grubbs-Kataysator der 2. Generation (**114**, 5.0 mg, 5.9 μmol) zum Rückfluss erhitzt. Nach 16 h wurde die Reaktionslösung eingedampft und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Diethylether/Pentan 1:2 g 1:1) gereinigt. Man erhielt 20 mg (16 μmol , 32%) des dimeren P,N-Liganden in Form eines Doppelbindungsisomerengemisches.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 88.7$ ppm.

Dimerer Phosphinit-Oxazolin-Iridium-BArF-Komplex TP12

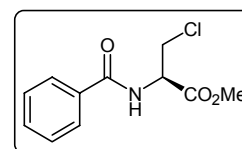
Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **115** (16 mg, 13 μmol), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (10 mg, 14 μmol) und NaBAr_F (14 mg, 14 μmol) der Komplex **TP12** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (16 mg, 4.5 μmol , 35%).



MS (ESI): m/z (%) = 915.0, 914.0, 913.5, 913.0, 912.5, 912.1, 911.7, 911.3, 910.8 Isotopencluster für $[\text{M}-2\text{BAr}_\text{F}]^{2+}$.

Weitere Experimente

(*S*)-2-Benzoylamino-3-chlor-propionsäuremethylester (120)

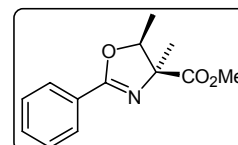


N-Benzoyl-serinmethylester (Darstellung analog zu **9a**, 500 mg, 2.24 mmol) wurden zusammen mit 0.18 mL Thionylchlorid (2.4 mmol) in Chloroform gelöst und für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid und das Lösungsmittel wurden im Vakuum abdestilliert. Man erhielt das Chlorid **120** in nahezu quantitativer Ausbeute (525 mg, 2.17 mmol, 97%).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 3.82$ (s, 3H, OCH_3), 4.03 (dq, $J = 11.4, 3.3$ Hz, 2H, CH_2), 5.17 (dt, $J = 7.1$ Hz, 3.5 Hz, 1H, CH), 7.08 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H, NH), 7.41 - 7.53 (m, 3H, Ph-H), 7.82 (m, 2H, Ph-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 45.0 (CH_2), 53.0 (CH), 53.5 (OCH_3), 127.1 (CH, Ar-C), 128.6 (CH, Ar-C), 132.0 (CH, Ar-C), 133.3 (C, Ar-C), 167.0 ($\text{C}=\text{N}$), 169.4 ($\text{C}=\text{O}$) ppm.

(4*S*,5*S*)-2-Phenyl-4-carboxymethyl-4,5-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol (121a)



- Allgemeine Arbeitsvorschrift Oxazolinalkylierung -

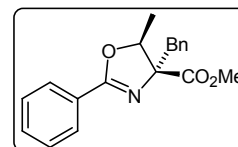
Diisopropylamin (0.34 ml, 2.4 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (10 mL) vorgelegt und bei 0 °C durch Zugabe von *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 1.38 mL, 2.2 mmol) deprotoniert. Nach 10 min wurde auf -78 °C abgekühlt und das in Tetrahydrofuran gelöste Oxazolin **8a** (438 mg, 2.0 mmol) langsam zugetropft. Bei dieser Temperatur wurde für eine weitere Stunde gerührt und anschließend Methyljodid (0.31 mL, 5.0 mmol) zugetropft. Man ließ das Reaktionsgemisch über Nacht auftauen. Die hellgelbe Suspension wurde mit Pentan aufgenommen und mit NH_4Cl -Lösung sowie Wasser gewaschen. Nach Trocknung über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether 4:5) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (261 mg, 0.89 mmol, 45%).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.35 (d, J = 6.6 Hz, 3H, CHCH_3), 1.60 (s, 3H, CCH_3), 3.73 (s, 3H, OCH_3), 4.52 (q, J = 6.6 Hz, 1H, CHCH_3), 7.39 (t, J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (t, J = 7.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.97 (d, J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 16.8 (CHCH_3), 25.7 (CCH_3), 53.1 (OCH_3), 81.2 (CHCH_3), 85.0 (NCCH_3), 128.0 (C, Ar-C), 128.7 (CH, Ar-C), 128.9 (CH, Ar-C), 132.1 (CH, Ar-C), 164.9 ($\text{C}=\text{N}$), 172.9 ($\text{C}=\text{O}$) ppm.

R_f = 0.31 (Pentan/Diethylether 4:5).

(4*S*,5*S*)-2-Phenyl-4-benzyl-4-carboxymethyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol (121b)



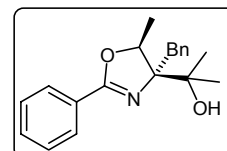
Nach AAV-Oxazolinalkylierung wurden Diisopropylamin (0.34 ml, 2.4 mmol) mit Butyllithium (1.6 M in Hexan, 1.38 mL, 2.2 mmol), Oxazolin **8a** (438 mg, 2.0 mmol) und Benzylbromid (0.59 mL, 5.0 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes (Pentan/Diethylether 1:1) wurde das alkylierte Oxazolin **121b** in Form eines farblosen Öls erhalten (551 mg, 1.78 mmol, 89%).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.34 (d, J = 6.5 Hz, 3H, CHCH_3), 3.14 (d, J = 13.5 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.40 (d, J = 13.5 Hz, 1H, CH_2Ph), 3.74 (s, 3H, OCH_3), 4.70 (q, J = 6.5 Hz, 1H, CHCH_3), 7.15 - 7.31 (m, 5H, Ar-H), 7.40 (m, 2H, Ar-H), 7.48 (m, 1H, Ar-H), 7.93 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 16.8$ (CHCH_3), 44.2 (CH_2Ph), 52.3 (OCH_3), 81.4 (NCCH_2Ph), 81.8 (CHCH_3), 126.8 (CH , Ar-C), 127.5 (C , Ar-C), 128.0 (CH , Ar-C), 128.2 (CH , Ar-C), 128.5 (CH , Ar-C), 130.9 (CH , Ar-C), 131.6 (CH , Ar-C), 135.5 (C , Ar-C), 164.4 ($\text{C}=\text{N}$), 172.1 ($\text{C}=\text{O}$) ppm.

$R_f = 0.44$ (Pentan/Diethylether 1:1).

(4*S*,5*R*)-2-(2-Phenyl-4-benzyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-propan-2-ol (121b-OH)

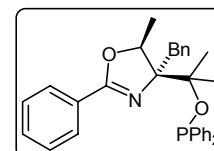


Nach *AAV-Oxazolinalkohol* wurde Oxazolinester **121b** (200 mg, 0.647 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (3 M in Diethylether, 0.65 mL, 1.94 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether 5:1) ergab 183 mg (0.592 mmol, 92%) des reinen Alkohols.

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.38$ (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.47 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.61 (m, 4H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ und CH_2Ph), 2.74 (d, $J = 13.6$ Hz, 1H, CH_2Ph), 4.62 (m, 1H, CHCH_3), 7.13 - 7.22 (m, 5H, Ar-H), 7.34 - 7.46 (m, 3H, Ar-H), 7.82 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 16.8$ (CHCH_3), 26.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 40.7 (CH_2Ph), 75.3 (CHCH_3), 80.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 81.3 (NCCH_2Ph), 126.6 (CH , Ar-C), 128.2 (CH , Ar-C), 128.5 (CH , Ar-C), 128.5 (CH , Ar-C), 128.6 (CH , Ar-C), 131.6 (CH , Ar-C), 131.8 (C , Ar-C), 138.1 (C , Ar-C), 163.7 ($\text{C}=\text{N}$) ppm.

(4*S*,5*S*)-2-(2-Phenyl-4-benzyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-2-diphenylphosphinit-propan (121b-OP)



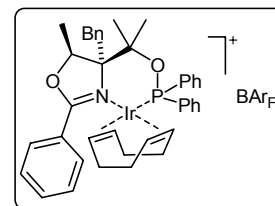
Nach *AAV-Phosphinit* wurde Alkohol **121b-OH** (200 mg, 0.647 mmol) durch Zugabe von *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 0.53 mL, 0.84 mmol), TMEDA (194 μL , 1.29 mmol) und schließlich Chlordiphenylphosphin (156 μL , 0.84 mmol) in das entsprechende Phosphinit überführt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie unter Schutzgas (Pentan/Diethylether 4:1). Das Phosphinit **121b-OP** wurde als farbloses Öl (203 mg, 0.41 mmol, 64%) isoliert.

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.46$ (d, $J = 7.1$ Hz, 3H, CHCH_3), 1.61 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.68 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.96 (m, 1H, CH_2Ph), 3.48 (m, 1H, CH_2Ph), 4.47 (m, 1H, CHCH_3), 7.18 - 7.64 (m, 17H, Ar-H), 7.58 (m, 1H, Ar-H), 7.90 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 85.4$ (br s) ppm.

$R_f = 0.48$ (Pentan/Diethylether 4:1).

(4*S*,5*S*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2-phenyl-4-benzyl-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-2-diphenylphosphinit-propan}iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (TP13)



Nach *AAV-Ir-Komplex* wurde aus Phosphinit **121b-OP** (200 mg, 0.41 mmol), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (150 mg, 0.223 mmol) und NaBARF (424 mg, 0.451 mmol) der Komplex **TP13** in Form eines voluminösen Feststoffes erhalten (478 mg, 0.288 mmol, 70%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.10$ (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 - 1.96 (m, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, CHCH_3 und $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.17 - 2.59 (m, 6H, $\text{CH}_2(\text{COD})$ und $\text{CH}(\text{COD})$), 3.69 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 3.90 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.42 (d, $J = 14.9$ Hz, 1H, CH_2Ph), 4.67 (d, $J = 14.9$ Hz, 1H, CH_2Ph), 5.07 (m, 1H, CHCH_3), 5.30 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COD})$), 7.22 - 7.74 (m, 29H, Ar-H, BARF-H), 8.08 (m, 1H, Ar-H), 8.41 (m, 2H, Ar-H) ppm.

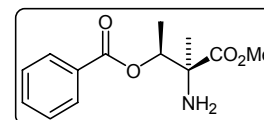
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 89.9$ ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3063\text{w}$, 2993w, 2924w, 2893w, 1605m, 1574w, 1435w, 1389s, 1350s, 1273s, 1119s, 957w, 933m, 887m, 841m, 779w, 741m, 710s, 663m, 617w cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 794 ($[\text{M}-\text{BARF}]^+$, 100), 684 (47), 592 (19), 499 (12).

$[\alpha]_D^{20} = -46$ (c = 0.12, CHCl_3). $R_f = 0.9$ (Dichlormethan). Smp.: 84 °C.

(1*S*,2*S*)-Benzoessäure-2-amino-2-methoxycarbonyl-1-methylpropylester (122)



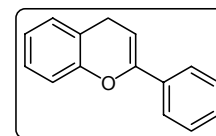
Oxazolin **121a** (173 mg, 0.742 mmol) wurden zusammen mit Salzsäure (1.2 M, 0.87 mL), Methanol (3mL) und Wasser (5 mL) für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Essigester aufgenommen. Die organische Phase wurde mit NaCl -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösung wurde bis zur Trockene eingengt und mit Diethylether aufgenommen. Durch Zugabe von Pentan fiel ein farbloser Feststoff aus, der im Vakuum aufschäumte.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.33$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, CHCH_3), 1.41 (s, 3H, CCH_3), 1.71 (s, 2H, NH_2), 3.74 (s, 3H, OCH_3), 5.30 (q, $J = 6.5$ Hz, 1H, CHCH_3), 7.44 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar-H), 8.00 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 14.9$ (CHCH_3), 22.8 (CCH_3), 52.4 (OCH_3), 60.8 (CCH_3), 75.3 (CHCH_3), 128.4 (CH, Ar-C), 129.6 (CH, Ar-C), 130.1 (C, Ar-C), 133.1 (CH, Ar-C), 165.6 (C=N), 175.2 (C=O) ppm.

Hydrierung neuer Substrate

Flaven (6)



Die Reduktion von Flavon wurde nach einer Literaturvorschrift durchgeführt:^[145] In einem 100 mL Rundkolben wurde bei 0 °C Aluminium(III)-chlorid (4.20 g, 31.5 mmol) in 40 mL Diethylether (abs.) gelöst und dann Lithiumaluminiumhydrid (0.600 g, 15.8 mmol) zugegeben. Anschließend wurde das in Tetrahydrofuran (30 mL) gelöste Flavon (2.00 g, 9.00 mmol) über einen Zeitraum von 30 min bei 0 °C zugetropft. Man ließ die Reaktionsmischung für 1 h rühren und beendete die Reaktion durch Zugabe von NaSO₄·10H₂O. Nach Trocknung mit MgSO₄ wurde filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether 100:1) gereinigt. Man erhielt das gewünschte Produkt in Form eines farblosen Feststoffes (760 mg, 3.56 mmol, 40%). Das so hergestellte Flaven war sehr säurelabil und musste unter Argonatmosphäre bei -23 °C aufbewahrt werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 3.27 (d, J = 3.8 Hz, 2H, CH₂), 5.25 (t, J = 3.9 Hz, 1H, CH), 6.88 (m, 1H, CH, Ar-H), 6.93 (m, 1H, CH, Ar-H), 7.06 (m, 1H, CH, Ar-H), 7.12 (dd, J = 8.3 Hz, 1.4 Hz, 1H, CH, Ar-H), 7.20 (m, 1H, CH, Ar-H), 7.23 - 7.29 (m, 2H, CH, Ar-H), 7.76 (m, 2H, CH, Ar-H) ppm.

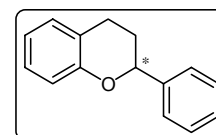
¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 24.7 (CH₂), 96.9 (CH), 117.2 (CH, Ar-C), 120.2 (C, Ar-C), 123.7 (CH, Ar-C), 125.1 (CH, Ar-C), 128.6 (CH, Ar-C), 128.7 (CH, Ar-C), 129.4 (CH, Ar-C), 135.2 (C, Ar-C), 149.6 (C), 152.7 (C, Ar-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3070w, 3032w, 2908w, 2870w, 2831w, 1666m, 1581m, 1481m, 1450m, 1350w, 1304w, 1281m, 1234s, 1180s, 1111m, 1041s, 987m, 933w, 895m, 849m, 748s, 687s cm⁻¹.

R_f = 0.37 (Pentan/Diethylether 100:1). Smp.: 51 °C.

GC: Säule Restek Rtx-1701, 0.25 μ m, 30m; Trägergas He, 60 kPa; Temperaturprogramm: 100 °C isotherm für 2 min, mit 7 K/min auf 250 °C, 10 min isotherm.

Flavan (7)



Die Hydrierung des Flavens wurde nach Standardvorschrift in Dichlormethan durchgeführt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der feste Rückstand in Pentan aufgenommen und filtriert. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, erhielt man einen weißen Feststoff. Der Umsatz wurde mittels achiraler GC, die Enantiomerenreinheit durch chirale HPLC bestimmt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 1.81$ (m, 2H, CH_2Ph), 2.45 (dt, $J = 16.4$ Hz, 4.4 Hz, 1H, CH_2CHPh), 2.62 (m, 1H, CH_2CHPh), 4.84 (dd, $J = 8.1$ Hz, 4.3 Hz, CHPh), 6.92 (m, 1H, CH, Ar-H), 7.01 (m, 1H, CH, Ar-H), 7.14 (m, 1H, CH, Ar-H), 7.19 (m, 2H, CH, Ar-H), 7.27 (m, 2H, CH, Ar-H), 7.37 (m, 2H, CH, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 24.9$ (CH_2CHPh), 30.0 (CH_2Ph), 77.5 (CHPh), 117.1 (CH, Ar-C), 120.4 (CH, Ar-C), 121.8 (C, Ar-C), 126.1 (CH, Ar-C), 127.5 (CH, Ar-C), 128.0 (CH, Ar-C), 128.4 (CH, Ar-C), 129.5 (CH, Ar-C), 142.2 (C, Ar-C), 155.5 (C, Ar-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3063\text{w}$, 3032w, 2970w, 2924m, 2847w, 1890w, 1774w, 1605w, 1582m, 1481s, 1450s, 1366m, 1342m, 1304m, 1234s, 1196m, 1111m, 1065s, 1041s, 995s, 918s, 887m, 841m, 818m, 748s, 694s, 656s cm^{-1} .

Smp.: 56 °C.

GC: Säule Restek Rtx-1701, 0.25 μm , 30m; Trägergas He, 60 kPa; Temperaturprogramm: 100 °C isotherm für 2 min, mit 7 K/min auf 250 °C, 10 min isotherm. $R_t = 23.7$ min.

HPLC: Säule *Daicel*, Chiralcel OD-H (250 mm x 4.6 mm); Laufmittel: Heptan, 0.5 mL/min;

T = 25 °C. $R_t(S) = 48.0$ min; $R_t(R) = 52.9$ min.

Kristallstrukturdaten

Geeignete Einkristalle wurden im Labor für chemische Kristallographie des Departments Chemie der Universität Basel an einem *Nonius* KappaCCD Diffraktometer (Strahlung Mo K α , graphite monochrom., $\lambda = 0.71073\text{\AA}$) gemessen. Die Strukturdaten wurden von Markus Neuburger, Dr. Silvia Schaffner, Stefan Kaiser, Eva Neumann und Bruno Bulic mit SIR 92 oder SIR 97^[160] gelöst und mit CRYSTALS^[161] verfeinert.

Verbindung	TP1 (MEG147)	TP5 (EH13)
Summenformel	C ₄₅ H ₄₆ IrNO ₂ P · C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄	C ₄₅ H ₅₈ IrNO ₂ P · C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄
Molare Masse [g/mol]	1719.25	1731.36
Temperatur [K]	173	293
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P 1	P 21
Elementarzellkonstanten [\AA , °]	a = 12.7440(3) α = 85.715(2) b = 14.4904(3) β = 81.624(2) c = 30.4267(9) γ = 88.2384(19)	a = 12.642(1) α = 90 b = 15.5160(11) β = 90.482(5) c = 19.2485(8) γ = 90
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	5542.2	3775.5(4)
Z	3	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1.545	1.523
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.936	1.895
F(000)	2563.636	1736.00
Kristalldimensionen	0.10 x 0.26 x 0.35	0.36 x 0.37 x 0.44
Absorptionskorrektur	multi-scan	keine
θ -Bereich für die Datensammlung	4.99° - 30.00°	1.058° - 30.806°
Indexbereich	-17 < h < 17 -20 < k < 20 -42 < l < 42	-18 < h < 18 -22 < k < 22 -27 < l < 27
Reflexe davon unabhängig	158260 62917	92742 23314
Daten/Parameter	44824/2889	19034/966
goodness-of-fit	1.0703	1.0617
R1 [I > 2s(I)]	0.0568	0.0395
wR2 [I > 2s(I)]	0.0607	0.0244
Flack x	0.026(4)	-0.005(3)
Größte Differenz <i>peak</i> [e ⁻ \AA^{-3}]	3.47	1.48
Größte Differenz <i>hole</i> [e ⁻ \AA^{-3}]	-2.68	-2.05

Verbindung	29 (MEG266)	31 (MEG286)
Summenformel	$C_{37}H_{34}Cl_2NO_2PZn \cdot CHCl_3$	$C_{36}H_{32}Cl_2NO_2PZn \cdot C_4H_8O$
Molare Masse [g/mol]	811.32	750.02
Temperatur [K]	293	293
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	P 21 21 21	P 21 21 21
Elementarzellkonstanten [\AA , °]	a = 9.1288(1) α = 89.989(1) b = 19.5589(2) β = 89.9865(13) c = 21.1689(3) γ = 89.9764(11)	a = 11.5708(13) α = 90 b = 17.674(3) β = 90 c = 18.323(3) γ = 90
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	3779.7	3747.1
Z	4	4
Dichte (ber.) [g/cm^3]	1.426	1.329
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.080	0.878
F(000)	1668.094	1562.912
Kristalldimensionen	0.12 x 0.16 x 0.37	0.05 x 0.07 x 0.27
Absorptionskorrektur	keine	multi-scan
θ -Bereich für die Datensammlung	3.56° - 26.96°	4.11° - 27.46°
Indexbereich	-11 < h < 10 -24 < k < 23 -26 < l < 27	-14 < h < 15 -22 < k < 17 -23 < l < 20
Reflexe davon unabhängig	22720 7785	20633 8276
Daten/Parameter	5915/435	4216/434
goodness-of-fit	1.0486	1.0641
R1 [$I > 2s(I)$]	0.0438	0.1035
wR2 [$I > 2s(I)$]	0.0445	0.1082
Flack x	-0.009(12)	0.13(4)
Größte Differenz <i>peak</i> [$e^- \text{\AA}^{-3}$]	0.87	3.22
Größte Differenz <i>hole</i> [$e^- \text{\AA}^{-3}$]	-0.89	-1.75

Verbindung	32 (MEG364)	PH3 (MEG453)
Summenformel	$C_{37}H_{34}Cl_2NO_2PZn \cdot 2CHCl_3$	$C_{49}H_{43}IrN_2P \cdot C_{32}H_{12}BF_{24}$
Molare Masse [g/mol]	930.70	1626.19
Temperatur [K]	293	293
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	P 21 21 21	P 21
Elementarzellkonstanten [\AA , °]	a = 14.0352(4) $\alpha = 90$ b = 16.9174(5) $\beta = 90$ c = 17.8399(5) $\gamma = 90$	a = 23.4361(8) $\alpha = 90$ b = 13.5798(4) $\beta = 113.602(3)$ c = 23.6367(11) $\gamma = 90$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	4235.9	6893.3
Z	4	4
Dichte (ber.) [g/cm^3]	1.459	1.567
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.157	2.068
F(000)	1902.452	3226.054
Kristalldimensionen	0.22 x 0.26 x 0.41	0.16 x 0.29 x 0.31
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
θ -Bereich für die Datensammlung	5.77° - 27.51°	4.08° - 28.49°
Indexbereich	-17 < h < 15 -21 < k < 19 -20 < l < 23	-31 < h < 28 -18 < k < 16 -31 < l < 31
Reflexe davon unabhängig	22110 9270	46212 28895
Daten/Parameter	7127/544	18872/2080
goodness-of-fit	1.0677	0.9906
R1 [$I > 2s(I)$]	0.0610	0.0475
wR2 [$I > 2s(I)$]	0.0614	0.0395
Flack x	0.033(15)	-0.012(6)
Größte Differenz <i>peak</i> [$e^- \text{\AA}^{-3}$]	1.12	2.38
Größte Differenz <i>hole</i> [$e^- \text{\AA}^{-3}$]	-1.09	-1.39

Verbindung	HP3 (MEG617)	PH12-PF₆ (MEG620)
Summenformel	C ₃₃ H ₄₀ IrNOPS · C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄	C ₄₁ H ₄₇ IrN ₂ P · PF ₆
Molare Masse [g/mol]	1585.16	935.99
Temperatur [K]	173	293
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	P 1	P 21 21 21
Elementarzellkonstanten [Å, °]	a = 14.1535(2) α = 70.5910(14) b = 14.4369(2) β = 69.0338(12) c = 18.1202(3) γ = 85.9040(12)	a = 9.8499(3) α = 90 b = 19.5281(3) β = 90 c = 20.3183(4) γ = 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3256.18(9)	3908.2
Z	2	4
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1.617	1.591
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.218	3.559
F(000)	1572.00	1865.280
Kristalldimensionen	0.16 x 0.19 x 0.35	0.04 x 0.24 x 0.24
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
θ-Bereich für die Datensammlung	1.275° - 32.500°	4.14° - 30.00°
Indexbereich	-21 < h < 21 -21 < k < 21 -27 < l < 27	-9 < h < 13 -27 < k < 27 -28 < l < 28
Reflexe davon unabhängig	105814 40582	57650 11296
Daten/Parameter	30122/1990	7050/470
goodness-of-fit	0.9473	1.0364
R1 [I>2s(I)]	0.0494	0.0438
wR2 [I>2s(I)]	0.0516	0.0462
Flack x	0.058(5)	0.022(11)
Größte Differenz <i>peak</i> [e ⁻ Å ⁻³]	3.10	4.75
Größte Differenz <i>hole</i> [e ⁻ Å ⁻³]	-4.15	-3.40
CCDC Nummer	203958	197021

Verbindung	BP10-PF₆ HER65	SimP1 MEG938
Summenformel	C ₃₇ H ₄₇ IrN ₂ O ₂ P · PF ₆	(C ₄₁ H ₄₇ IrN ₂ P · C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄) ₂ · CHCl ₃
Molare Masse [g/mol]	919.95	3157.70
Temperatur [K]	173	173
Kristallsystem	Tetragonal	Triklin
Raumgruppe	P 43	P 1
Elementarzellkonstanten [Å, °]	a = 10.1158(3) α = 90 b = 10.1158(3) β = 90 c = 35.1889(13) γ = 90	a = 12.7425(1) α = 87.9035(5) b = 12.9920(1) β = 74.6505(5) c = 23.0228(2) γ = 61.9161(5)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3600.9(2)	3225.3
Z	4	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1.697	1.626
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.864	2.269
F(000)	1840.00	1559.600
Kristalldimensionen	0.20 x 0.22 x 0.28	0.20 x 0.26 x 0.26
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
θ-Bereich für die Datensammlung	2.013° - 32.512°	4.60° - 30.06°
Indexbereich	-14 < h < 15 -15 < k < 15 -53 < l < 52	-17 < h < 17 -18 < k < 16 -32 < l < 32
Reflexe davon unabhängig	45710 12732	32947 32944
Daten/Parameter	7745/452	25383/1873
goodness-of-fit	1.0630	1.0578
R1 [I>2s(I)]	0.0385	0.0312
wR2 [I>2s(I)]	0.0386	0.0355
Flack x	-0.007(7)	0.017(3)
Größte Differenz <i>peak</i> [e ⁻ Å ⁻³]	1.76	1.36
Größte Differenz <i>hole</i> [e ⁻ Å ⁻³]	-2.19	-1.33
CCDC Nummer	–	224190

Literaturverzeichnis

- [1] J. W. von Goethe, *Reise in die Schweiz*, Stäfa, Montag, den 25. September 1797, An Schiller, I. Abtheilung, 34. Band.
- [2] W. T. Kelvin, *Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light*, C. L. Clay, London, **1904**.
- [3] a) I. Agranat, H. Caner, J. Caldwell, *Nat. Rev. Drug Discovery* **2002**, *1*, 753-768 und darin zitierte Literatur. b) A. M. Rouhi, *Chem. Eng. News* **2003**, *81* (18), 56-61.
- [4] a) S. C. Stinson, *Chem. Eng. News* **2001**, *79* (20), 45-57. b) A. M. Rouhi, *Chem. Eng. News* **2003**, *81* (18), 45-55.
- [5] Übersicht SMB-Technik: M. Juza, M. Mazzotti, M. Morbidelli, *Trends Biotech.* **2000**, *18*, 108-118.
- [6] Übersicht: K. M. Koeller, C.-H. Wong, *Nature* **2001**, *409*, 232-240.
- [7] a) *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Bd. I-III* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**. b) H.-U. Blaser, *Chem. Commun.* **2003**, 293-296.
- [8] a) H. B. Kagan in *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Bd. I, Kap. 2* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**, S. 9-30.
b) B. Cornelis, W. A. Herrmann in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Bd. 1, Kap. 1* (Hrsg.: B. Cornelis, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 1-15.
- [9] W. Roelen, DE 849.548, 1938.
- [10] a) H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5239-5244.
b) H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriuti, R. Noyori, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3655.
- [11] J. I. Seeman, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 83-134.
- [12] J. M. Brown in *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Bd. I, Kap. 5.1* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**, S. 121-182.
- [13] a) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711-1732. b) R. S. Coffey, Brit. Pat. 1.121.642 (Imperial Chemical Industries), 1965.
- [14] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1034-1035; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 942.
- [15] a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445-1446. siehe auch
b) W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096-2107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998-2007.
- [16] a) O. Korpium, R. A. Lewis, J. Chickos, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4842-4846. b) K. Naumann, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7012-7023.
- [17] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *Chem. Comm.* **1972**, 10-11.
- [18] a) T. P. Dang, H. B. Kagan, *Chem. Commun.* **1971**, 481. b) H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429-6433.
- [19] a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2567-2568. b) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L.

- Bachmann, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946-5952.
- c) W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106-112.
- [20] a) M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10125-10138. b) M. J. Burk, M. F. Gross, J. P. Martinez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9375-9376.
- [21] Übersicht über die Hydrierung von *N*-Acyl-dehydroaminosäuren: U. Nagel, J. Albrecht, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 3-23.
- [22] Übersicht über Phosphorliganden für die enantioselektive Hydrierung: W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029-3069.
- [23] R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108-2123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022.
- [24] K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126-2135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2024-2032.
- [25] Rh-BIPAP: a) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, T. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932-7934. Ru-BINAP: b) R. Noyori, M. Ohta, Y. Hsiao, M. Kitamura, T. Ohta, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7117-7119. c) T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3174-3176. d) H. Takaya, T. Ohta, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, S. Inoue, I. Kasahara, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1596-1597.
- [26] R. L. Halterman in *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Bd. I, Kap. 5.2* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**, S. 183-195.
- [27] a) V. P. Conticello, L. Brard, M. A. Giardello, Y. Tsuji, M. Sabat, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2761-2762. b) M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. G. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10241-10254.
- [28] a) R. D. Broene, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12569-12570. b) C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8952-8965. c) M. V. Troutman, D. H. Appella, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4916-4917.
- [29] G. S. Forman, T. Ohkuma, W. P. Hems, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9471-9475.
- [30] a) R. H. Crabtree, H. Felkin, G. E. Morris, *Chem. Commun.* **1976**, 716-717. b) R. H. Crabtree, H. Felkin, G. E. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 205-215. c) R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331-338.
- [31] P. Schnider, G. Koch, R. Prétôt, G. Wang, F. M. Bohnen, C. Krüger, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 887-892.
- [32] S. Kainz, A. Brinkmann, W. Leitner, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6421-6429.
- [33] A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3047-3050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2897-2899.

- [34] D. G. Blackmond, A. Lightfoot, A. Pfaltz, T. Rosner, P. Schnider, N. Zimmermann, *Chirality* **2000**, *12*, 442-449.
- [35] J. Blankenstein, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4577-4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4445-4447.
- [36] P. G. Cozzi, N. Zimmermann, R. Hilgraf, S. Schaffner, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 450-454.
- [37] A. Pfaltz, J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hörmann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schönleber, S. P. Smidt, B. Wüstenberg, N. Zimmermann, *Adv. Syn. Cat.* **2003**, *345*, 33-43.
- [38] W. Drury III, N. Zimmermann, M. Keenan, M. Hayashi, S. Kaiser, R. Goddard, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 72-76; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 70-74.
- [39] G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336-345.
- [40] a) H.-U. Blaser, F. Spindler in *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Bd. I, Kap. 6.2* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**, S. 247-265. b) T. Ohkuma, R. Noyori in *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Supp. I, Kap. 6.2* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **2004**, S. 43-53.
- [41] D.-R. Hou, J. Reibenspies, T. J. Colacot, K. Burgess, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5391-5400.
- [42] a) M. C. Perry, X. Cui, M. T. Powell, D.-R. Hou, J. H. Reibenspies, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 113-123. b) X. Cui, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14212-14213.
- [43] W. Tang, W. Wang, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 973-976; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 943-946.
- [44] T. Bunlaksanusorn, K. Polborn, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4071-4073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3941-3943.
- [45] C. Bolm, T. Focken, G. Raabe, *Tetrahedron Asymm.* **2003**, *14*, 1733-1746.
- [46] G. Xu, S. R. Gilbertson, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 953-955.
- [47] H. Witte, W. Seeliger, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 996-1009.
- [48] G. Koch, G. C. Lloyd-Jones, O. Loiseleur, A. Pfaltz, R. Prétôt, S. Schaffner, P. Schnider, P. von Matt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, *114*, 206-210.
- [49] a) C. A. Busacca, US Patent US6316620, 2001. b) M. Casey, Persönliche Mitteilung.
- [50] N. End, C. Stoessel, U. Berens, P. G. Cozzi, PCT/EP 02/08588 (Prioritätsdatum 09.08.2001).
- [51] L. F. Tietze, K. Lohmann, *Synlett* **2002**, 2083-2085.
- [52] R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345-350.
- [53] a) R. H. Grubbs, R. A. DeVries, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1879-1880. b) B. M. Trost, D. J. Murphy, *Organometallics* **1985**, *4*, 1143-1145. c) D. S. Clyne, Y. C. Mermet-Bouvier, N. Nomura, T. V. RajanBabu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7601-7611.
- [54] a) K. Fuji, N. Kinoshita, K. Tanaka, T. Kawabata, *Chem. Commun.* **1999**, 2289-2290. b) M. T. Reetz, G. Mehler, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4047-4049; *Angew. Chem. Int.*

- Ed.* **2000**, 39, 3889-3890. c) M. T. Reetz, G. Mehler, A. Meiswinkel, T. Sell, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7941-7943.
- [55] M. Tanaka, I. Ogata, *Chem. Commun.* **1975**, 735.
- [56] a) A. Kumar, G. Oehme, J. P. Roque, M. Schwarze, R. Selke, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2272-2274; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2197-2199. b) Ähnliche Kohlenhydrat-Phosphinite: T. V. RajanBabu, T. A. Ayers, G. A. Halliday, K. K. You, J. C. Calabrese, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6012-6028.
- [57] E. Nifantiev, M. K. Grachev, S. Y. Burmistrov, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3755-3799.
- [58] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin **1995**.
- [59] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 5, 264-268. Siehe auch: L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3570-3582.
- [60] Aktuelle Übersicht zum „trans-Effekt“: B. J. Coe, S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 203, 5-80.
- [61] L. Wu, M. J. Desmond, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 679-686.
- [62] S. C. van der Slot, J. Duran, J. Luten, P. C. J. Kramer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **2002**, 21, 3873-3883.
- [63] Übersicht über das HSAB-Konzept: R.G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 403-425.
- [64] a) C. G. Arena, F. Nicolò, D. Drommi, G. Bruno, F. Faraone, *Chem. Commun.* **1994**, 2251-2252. b) G. Chelucci, M. Marchetti, B. Sechi, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 122, 111-114
- [65] G. Franciò, C. G. Arena, M. Panzalorto, G. Bruno, F. Faraone, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 277, 119-126.
- [66] M. Gómez-Simón, S. Jansat, G. Muller, D. Panyella, M. Font-Bardía, X. Solans, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* **1997**, 3755-3764.
- [67] K. Yonehara, T. Hashizume, K. Mori, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 9374-9380. Identische Liganden in der intermolekularen Heck-Reaktion: K. Yonehara, K. Mori, T. Hashizume, K.-G. Chung, K. Ohe, S. Uemura, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 603, 40-49.
- [68] J. Blankenstein, Dissertation, Universität Basel, **2001**.
- [69] G. Jones, C. J. Richards, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5553-5555.
- [70] P. G. Andersson, D. Guijarro, D. Tanner, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7364-7375.
- [71] W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 788-798.
- [72] T. Miyazawa, T. Otomatsu, Y. Fukui, T. Yamada, S. Kuwata, *Chem. Commun.* **1988**, 419-420.
- [73] a) E. M. Fry, *J. Org. Chem.* **1949**, 14, 887-894. b) D. F. Elliott, *J. Chem. Soc.* **1950**, 62-68. c) P. M. Fischer, J. Sandosham, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5409-5412.
- [74] a) P. Wipf, C. P. Miller, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 907-910; b) Übersicht zu BURGESS-Reagenz: C. Lamberth, *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 518-522.

- [75] a) U. Schöllkopf, U. Groth, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1022-1023; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 977-978. b) U. Schöllkopf, U. Groth, K. O. Westphalen, C. Deng, *Synthesis* **1981**, 966-969. c) U. Schöllkopf, J. Nozulak, U. Groth, *Synthesis* **1982**, 868-870.
- [76] B. F. M. Kimmich, E. Somsok, C. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10115-10125.
- [77] F. Menges, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 40-44.
- [78] S. McIntyre, A. Pfaltz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [79] S. McIntyre, E. Hörmann, F. Menges, S. P. Smidt, A. Pfaltz, Manuskript in Vorbereitung.
- [80] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [81] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, New York, **1992**.
- [82] a) H. M. Pickett, H. I. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7281-7290. b) F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 760-768.
- [83] a) Übersicht zur C-C-Bindungsaktivierung: B. R. Rybchinski, D. Milstein, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 918-932; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 870-883. b) Übersicht über M-H- und M-C-Bindungsenergien: J. A. M. Simões, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629-688.
- [84] a) A. K. H. Knöbel, I. H. Escher, A. Pfaltz, *Synlett* **1997**, 1429-1431. b) R. Prétôt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 337-339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 323-325. c) I. H. Escher, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2879-2888.
- [85] H. Witte, W. Seeliger, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 996-1009.
- [86] a) A. Michaelis, R. Kaehne, *Chem. Ber.* **1898**, *31*, 1048-1055. b) A. E. Arbusov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1906**, *38*, 687. c) Übersichtsartikel: A. K. Bhattacharya, G. Thyagarajan, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 415-430.
- [87] Beispiele für NiCl₂-Katalyse: a) P. Tavs, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2428-2436. b) P. Tavs, H. Weitkamp, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5529-5534.
- [88] a) P.-Y. Renard, P. Vayron, E. Leclerc, A. Valleix, C. Mioskowski, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2491-2494; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2389-2392. b) P.-Y. Renard, P. Vayron, C. Mioskowski, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1661-1664.
- [89] Anstelle eines „reinen“ S_N2-Mechanismus ist auch eine Substitution über ein enges Ionenpaar denkbar: R. A. Sreen, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 46-53.
- [90] a) S. Demay, K. Harms, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4981-4984. b) S. Demay, F. Volant, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1272-1275; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1235-1238.
- [91] a) V. Mark, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 281-285. b) M. P. Savage, S. Trippett, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1842-1844. c) A. W. Herriott, K. Mislow, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *25*, 3013-3016. d) A. Sevin, W. Chodkiewicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 4016-4022. e) S. K. Armstrong, E. W. Collington, J. G. Knight, A. Naylor, S. Warren, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1433-1447. f) P. O'Brian, S. Warren, *J. Chem. Soc. Perkin*

- Trans. I* **1996**, 2129-2138. g) A. Nelson, S. Warren, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1997**, 2645-2657.
- [92] Übersichtsartikel: a) P. Beak, A. Basu, D. J. Gallagher, Y. S. Park, S. Thayumanavan, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 552-560. b) D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2376-2410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2282-2316. c) P. O'Brian, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1998**, 1439-1457.
- [93] H. Fritsche, F. Korte, U. Hasserodt, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1988-1993.
- [94] P. Schnider, Dissertation, Universität Basel, **1996**.
- [95] A. M. Porte, J. Reibenspies, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9180-9187.
- [96] K. Soai, T. Shibata in *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Band II, Kapitel 26.1* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**, S. 183-195.
- [97] Die dargestellten Iridiumkomplexe besaßen eine im Vergleich zu PHOX oder ThrePHOX Komplexen deutlich herabgesetzte Stabilität. Die Katalysen mussten jedoch nicht zwingend unter Inertbedingungen durchgeführt werden.
- [98] a) S. Tsujii, K. L. Rinehart, S. P. Gunasekera, Y. Kashman, S. S. Cross, M. S. Lui, S. A. Pomponi, M. C. Diaz, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5446-5453. b) I. Ohtani, R. E. Moore, M. T. C. Runnegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7941-7942.
- [99] a) H.-Y. Li, S. Drummond, I. DeLuca, G. A. Boswell, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 11153-11162. b) F. Rondou, G. Le Bihan, X. Wang, A. Lamouri, E. Touboul, G. Dive, T. Bellahsene, B. Pfeiffer, P. Renard, B. Guardiola-Lemaître, D. Manéchez, L. Pénicaud, A. Ktorza, J.-J. Godfroid, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 3793-3803. c) Imidazoline als Pseudopeptide: C. F. Raymond, G. J. Ward, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3853-3856. d) I. H. Gilbert, D. C. Rees, A. K. Crockett, R. C. F. Jones, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6315-6336.
- [100] a) C. Botteghi, A. Schionato, G. Chelucci, H. Brunner, A. Kürzinger, U. Obermann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 17-31. b) T. Morimoto, K. Tachibana, K. Achiwa, *Synlett* **1997**, 783-785. c) B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Özdemir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1359-1362. d) B. Çetinkaya, B. Alici, I. Özdemir, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 187-192. e) E. J. Corey, M. J. Grogan, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 157-160. f) A. J. Davenport, D. L. Davies, J. Fawcett, D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2001**, 1500-1503. g) J. Dupont, G. Ebeling, M. R. Delgado, C. S. Consorti, R. Burrow, D. H. Farrar, A. J. Lough, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 471-474. h) A. Bastero, A. Ruiz, C. Claver, S. Castillón, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3009-3011. i) M. Casey, M. P. Smyth, *Synlett* **2003**, 102-106.
- [101] C. A. Busacca, D. Grossbach, C. R. So, E. M. O'Brien, E. M. Spinelli, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 595-598.
- [102] a) J. Elguero, E. Gonzalez, J.-L. Imbach, R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 4075-4077. b) B. Fernández, I. Perillo, S. Lamdan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 1371-1374.

- [103] a) E. N. Jacobsen, W. Zhang, M. L. Gühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6703-6704.
b) A. Schnyder, L. Hintermann, A. Togni, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 996-998; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 931-933. c) R. N. Constantine, N. Kim, R. C. Bunt, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2279-2282.
- [104] N. A. Boland, M. Casey, S. J. Hynes, J. W. Matthews, M. P. Smyth, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3919-3922.
- [105] a) H. W. Geschwend, A. Hamdan, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2008-2009. b) A. I. Meyers, E. D. Mihelich, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3158-3159.
- [106] P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614-615; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 566-568.
- [107] S. J. Coote, G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, *Synlett* **1993**, 509-510.
- [108] N. Zimmermann, Dissertation, Universität Basel, **2001**.
- [109] A. Lightfoot, Post-Doc Report, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim **1998**.
- [110] Die experimentellen Arbeiten wurden von Frau Esther Hörmann durchgeführt.
- [111] S. P. Smidt, P. Mukherjee, A. Pfaltz, M. Neuburger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [112] a) R. Hilgraf, A. Pfaltz, *Synlett* **1999**, 1814-1816. b) R. Hilgraf, Dissertation, Universität Basel, **2000**.
- [113] R. Hilgraf, M. Schönleber, A. Pfaltz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [114] S. P. Smidt, Dissertation, Universität Basel, **2003**.
- [115] B. Herzog, Diplomarbeit, Universität Basel, **2003**.
- [116] G. Bucher, M. Halupka, C. Kolano, O. Schade, W. Sander, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 545-552.
- [117] S. P. Smidt, F. Menges, A. Pfaltz, Manuskript in Vorbereitung.
- [118] B. Wüstenberg, Dissertation, Universität Basel, **2003**.
- [119] B. Wüstenberg, F. Menges, A. Pfaltz, T. Netscher, Manuskript in Vorbereitung.
- [120] R. C. F. Richards, J. R. Nichols, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1771-1774.
- [121] a) T. Sammakia, H. A. Latham, D. R. Schaad, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 10-11.
b) C. J. Richards, T. Damalidis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, *Synlett* **1995**, 74-76.
c) Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Synlett* **1995**, 79-81. d) J. Park, S. Lee, K. H. Ahn, C.-W. Cho, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3047-3050. e) Iridium-katalysierte Hydro-silylierung von Iminen mit FOXAP Liganden: I. Takei, Y. Nishibayashi, Y. Arikawa, S. Uemura, M. Hidai, *Organometallics* **1999**, *18*, 2271-2274.
- [122] a) T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicolò, L. Trimarco, P. Antognazza, E. Cesarotti, F. Demartin, T. Pilati, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6244-6251. b) L. F. Tietze, K. Thede, F. Sannicolò, *Chem. Commun.* **1999**, 1811-1812. c) L. F. Tietze, K. Thede, R. Schimpf, F. Sannicolò, *Chem. Commun.* **2000**, 583-584. d) L. F. Tietze, K. Thede, *Synlett* **2000**, 1470-1472.
- [123] a) K. D. Shimizu, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda in *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Bd. III, Kap. 39* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer,

- Berlin, **1999**, S. 1389-1399. b) A. H. Hoveyda, K. E. Murphy, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Supp. I, Kap. 39* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **2004**, S. 171 - 187. c) K. D. Shimizu, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1885-1889. d) M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 292-320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 284-310. e) C. Gennari, U. Piarulli, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3071-3100.
- [124] K. S. Lam, S. E. Salmon, E. M. Hersh, V. J. Hruby, W. M. Kazmierski, R. J. Knapp, *Nature* **1991**, *354*, 82-84.
- [125] G. Liu, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7712-7713.
- [126] a) M. B. Francis, N. S. Finney, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8983-8984. b) M. B. Francis, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 987-991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 937-941.
- [127] O. Huttenloch, E. Laxman, H. Waldmann, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4767-4780.
- [128] A. Mansour, M. Portnoy, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2195-2198.
- [129] Übersicht zur Kreuzmetathese: H. E. Blackwell, D. J. O'Leary, A. K. Chatterjee, R. A. Washenfelder, D. A. Bussmann, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 58-71.
- [130] R. B. Andrade, O. J. Plante, L. G. Melean, P. H. Seeberger, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1811-1814.
- [131] a) M. J. Plunkett, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2885-2893. b) M. J. Plunkett, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6006-6007.
- [132] B. Chenera, J. A. Finkelstein, D. F. Veber, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11999-12000.
- [133] T. L. Boehm, H. D. H. Showalter, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6498-6499.
- [134] a) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247-2250. b) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [135] a) D. Seebach, J. D. Aebi, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3311-3314. b) D. Seebach, J. D. Aebi, M. Gander-Coquoz, R. Naef, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1194-1216.
- [136] R. Livingstone in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Band 36, Kapitel I und II* (Hrsg.: A. Weissberger, E. C. Taylor), Wiley, New York, **1981**.
- [137] a) F. Gomez, L. Quijano, J. S. Calderon, C. Rodriguez, R. Tirso, *Phytochemistry* **1985**, *24*, 1057-1059. b) W.-B. Pan, F.-R. Chang, L.-M. Wei, Y.-C. Wu, *J. Nat. Prod.* **2003**, *66*, 161-168. c) J. Takashima, A. Ohsaki, *J. Nat. Prod.* **2001**, *64*, 1493-1496.
- [138] BW683C und Analoga: a) D. J. Bauer, J. W. T. Selway, J. F. Batchelor, M. Tisdale, I. C. Caldwell, D. A. B. Young, *Nature* **1981**, *292*, 369-370. b) N. Desideri, I. Sestili, M. L. Stein, C. Conti, P. Tomao, N. Orsi, *Antiviral Chem. Chemother.* **1990**, *1*, 307-312.
- [139] Flavan als HIV-Inhibitor: N. Mahmood, C. Pizza, R. Aquino, N. De Tommasi, S. Piacente, S. Colman, A. Burke, A. J. Hay, *Antiviral Res.* **1993**, *22*, 189-199.

- [140] Thrombininhibitor: M. E. Fraley, R. W. Hungate, A. M. Naylor-Olsen, J. P. Vacca, WO9806396 (Merck & Co), 1998.
- [141] Antiarrhythmica: T. Koskelainen, L. Otsomaa, A. Karjalainen, P. Kotovuori, J. Tenhunen, S. Rasku, P. Nore, E. Tiainen, O. Törmäkangas, WO03006452 (Orion Corporation), 2003.
- [142] M. A. Birkett, D. W. Knight, P. B. Little, M. B. Mitchell, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1013-1023.
- [143] K. J. Hodgetts, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8655-8659.
- [144] a) B. M. Trost, H. C. Shen, L. Dong, J.-P. Surivet, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9276-9277. b) B. M. Trost, N. Asakawa, *Synthesis* **1999**, 1491-1494. c) B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9074-9075.
- [145] T. G. C. Bird, B. R. Brown, I. A. Stuart, A. W. R. Tyrrell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 1831-1846.
- [146] C. K. Lau, C. Dufresne, P. C. Bélanger, S. Piétre, J. Scheigetz, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3038-3043.
- [147] a) M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518-8519. b) N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5505-5508. Für aktuelle Beispiele siehe: c) Y. Chi, X. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4849-4852. d) S. Wu, W. Wang, W. Tang, M. Lin, X. Zhang, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4495-4497. e) W. Tang, D. Liu, X. Zhang, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 205-207. f) M. T. Reetz, L. J. Goossen, A. Meiswinkel, J. Paetzold, J. Feldthusen Jensen, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3099-3101.
- [148] R. Wizinger, H. v. Tobel, *Helv. Chim. Acta* **1957**, *40*, 1305-1310.
- [149] G. A. Reynolds, J. A. VanAllan, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3616-3618.
- [150] W. M. Welch, A. R. Kraska, R. Sarges, B. K. Koe, *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 1508-1515.
- [151] Beispiele für asymmetrische Synthesen von Sertralin: a) M. Lautens, T. Rovis, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8967-8976. b) S. Chandrasekhar, M. V. Reddy, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1111-1114.
- [152] D. D. Perrin, W. L. F. Arnarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, **1988**.
- [153] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.
- [154] a) D. L. Reger, T. D. Wright, C. A. Little, J. J. S. Lambda, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3810-3814. Siehe auch: b) J. L. Leaser, Jr., R. Cvetovich, F.-R. Tsay, U. Dolling, T. Vickery, D. Bachert, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3695-3698.
- [155] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments*, VCH, Weinheim **1998**.
- [156] E. Nakamura, in *Organometallics in Synthesis: A Manual*. (Hrsg.: M. Schlosser), 2. Aufl., Wiley&Sons, West Sussex, **2002**, S. 624.
- [157] Säulenchromatographie erfolgte mit dem unter R_f angegebenen Lösungsmittelgemisch.

- [158] Das Chlor/Brom-di-*o*-tolylphosphin wurde aus *o*-Tolylmagnesiumbromid und PCl_3 hergestellt. Das Verhältnis Chlor- zu Bromphosphin wurde aus dem ^{31}P -NMR abgeschätzt.
- [159] Die Kristallisation wurde durch Übersichten einer konzentrierten Dichlormethanolösung mit Pentan erreicht.
- [160] a) SIR92: A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343-350. b) SIR 97: A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Gasparano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115-119.
- [161] CRYSTALS 11.6: D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, R. I. Cooper, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford, **2001**.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum: 8. August 1974
Nationalität: Deutsch
Familienstand: Verheiratet mit Lisa Menges (geb. Schütte)
Kinder: Meret (*16. Januar 2003)

Ausbildung

08-2000 bis 02-2004 Universität Basel, Schweiz,
Doktorarbeit unter der Anleitung von Prof. Andreas Pfaltz:
*„Neue modulare P,N-Liganden für die Iridium-katalysierte
asymmetrische Hydrierung“*.

10-1995 bis 07-2000 Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Deutschland.
Chemiestudium: Vordiplom 02-1998.
Diplomarbeit, betreut von Prof. Gerhard Erker, Universität Münster:
„Synthese und Charakterisierung von neuen ansa-Metallocenen“.
Diplom 07-2000.

02-1998 bis 03-1998 Zentrale Forschung der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland.
Industriepraktikum:
„Organische Synthese mit Organometallverbindungen“

05-1994 Abitur, Immanuel-Kant-Gymnasium Dortmund, Deutschland

Weitere Tätigkeiten

04-2002 bis 04-2004 Praktikumsassistent,
Fortgeschrittene Anorganische und Metallorganische Chemie.

12-1999 bis 07-2000 Praktikumsassistent, Chemiepraktikum für Mediziner.

08-1994 bis 10-1995 Zivildienst in den Städtischen Kliniken Dortmund

Stipendien

2001 bis 2003 Fonds der Chemischen Industrie, Deutschland. „Kekulé“-Stipendium.
1998 bis 2000 Bayer AG, Deutschland. „Fritz-ter-Meer“-Stipendium.

Während meiner Ausbildung an der Westfälischen-Wilhelms Universität Münster und an der Universität Basel habe ich Vorlesungen und Seminare folgender Dozenten besucht:

J. Andersson, R. Aumann, H. Eckert, G. Erker, H. Fuchs, K. Funke, J. Grobe, E. Hahn, D. Hoppe, M. Jakubith, W. Klaffke, M. Klessinger, B. Krebs, V. Leute, E. Meyer-Galow, R. Naef, A. Pfaltz, M. Stockhausen, H. Redlich, E. J. Verspohl, E. U. Würtwein.