

# **Immobilisierung von chiralen Hydrierkatalysatoren**

## **auf Goldkolloiden**

### **Inauguraldissertation**

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

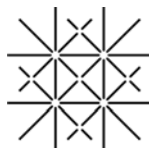
vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

**Michael Langer**

aus Gießen, Deutschland

Basel, 2006



UNI  
BASEL

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Auftrag von

Prof. Dr. Andreas Pfaltz

Prof. Dr. Marcel Mayor

Basel, den 21.11.2006

Prof. Dr. Hans-Peter Hauri  
Dekan

Meinem Vater  
und  
meiner Mutter  
(28.04.1950 – 17.01.2005)



## **Danksagung**

Meinem geschätzten Doktorvater *Prof. Dr. Andreas Pfaltz* danke ich ganz herzlich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die interessante Themenstellung. Besonders bedanken möchte ich mich dabei für das entgegengebrachte Vertrauen, seine Unterstützung und Beratung sowie die Freiheit in der Ausarbeitung dieses Themas.

*Prof. Dr. Marcel Mayor* danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

*Marina Mambelli-Johnson* danke ich für die zahlreichen administrativen Aufgaben mit den Behörden und allfällige organisatorische Tätigkeiten welche sie während dieser Doktorarbeit mir und dem Rest der Arbeitsgruppe von den Schultern genommen hat.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe *Pfaltz* danke ich für das freundliche Arbeitsklima, die anregenden Diskussionen und die Zeit sowohl innerhalb als auch ausserhalb des Labors.

Für die Messung von zahlreichen Elementaranalysen und Massenspektren danke ich der analytischen Abteilung der Universität Basel, *Werner Kirsch* (Elementaranalysen) und *Dr. Heinz Nadig* (MS-Service).

Dazugehörig danke ich *Dr. Christian Markert*, *Dr. Bruno Bulic*, *Constanze Müller* und *Dr. Sigmund Gunzenhauser* für diverse ESI-MS-Spektren.

*Axel Franzke* danke ich für die Aufnahme der zweidimensionalen 500er NMR-Spektren der Metallkomplexe.

Ebenfalls bedanke ich mich bei *Vesna Olivieri* und *Tamara Bossert* für die wiederholten TEM-Aufnahmen der Goldkolloide.

*Dr. Thomas Belser* danke ich die Einführung ins Thema und das Vermitteln der Arbeitstechniken während meiner Diplomarbeit über Goldkolloide.

Für die Messung der Röntgenstrukturen bedanke ich mich bei *Markus Neuburger*. Er wurde bei der Verfeinerung der Strukturen von *Dr. Silvia Schaffner*, *Dr. Stefan Kaiser* und *Marcus Schrems* unterstützt.

*Maurus Maier*, *Andreas Koller*, *Francis Cabrera* und *Manuel Hermida* danke ich für die kompetente technische Unterstützung bei jeglichen Defekten von Geräten aller Art.

Die Fehler in dieser Arbeit wurden auf ein Minimum reduziert von *Dr. Matthias Maywald*, *Dr. Valentin Köhler*, *Constanze Müller*, *Marcus Schrems* und *Björn Gschwend*.

Dem Schweizerischen Nationalfonds, der Universität Basel und dem *National Center for Competence in Research (NCCR)* „Nanoscale Science“ danke ich in für die finanzielle Unterstützung.

Nicolle, ik dank je voor jouw liefde en jouw constante steun die de lastige dagen van dit werk veel draaglijker maakten. Het leven is veel gemakkelijker met jou.

# Inhaltsverzeichnis

## INHALTSVERZEICHNIS ABKÜRZUNGEN

### **EINLEITUNG** **3**

INDUSTRIELLE KATALYSE	4
HETEROGENE KATALYSE	4
METHODEN ZUR HETEROGENISIERUNG VON METALLKOMPLEXEN	6
KOLLOIDE ALS TRÄGERMATERIAL FÜR IMMOBILISIERUNGEN	7
AUFGABENSTELLUNG	9

### **GOLDKOLLOIDE** **15**

EINLEITUNG	15
SYNTHESE VON ALKANTHIOLMONOLAYER-STABILISIERTEN KOLLOIDEN	17
SYNTHESE VON LADUNGSSTABILISIERTEN KOLLOIDEN	20
FUNKTIONALISIERUNG VON THIOLBESCHICHTETEN KOLLOIDEN MITTELS AUSTAUSCHREAKTIONEN	21

### **IRIDIUM-KATALYSIERTE HYDRIERUNGEN** **27**

EINLEITUNG	27
IMMOBILISIERUNG VON IRIDIUM-KOMPLEXEN	29
<b>SYNTHESE EINES HYDROXYALKYL-MODIFIZIERTEN THREOPHOX-LIGANDEN</b>	<b>29</b>
FUNKTIONALISIERUNG MIT SCHWEFELHALTIGEN LINKERN	30
KOMPLEXSYNTHESE UND KOMPLEXDERIVATISIERUNG	31
SYNTHESE DER DISULFIDKOMPLEXE	32
HOMOGENE KATALYSEN	33
IMMOBILISIERUNG UND KATALYSEN MIT IMMOBILISIERTEN KOMPLEXEN	35
KONTROLLEXPERIMENTE MIT HOMOGENEN KATALYSATOREN	39
<b>SYNTHESE EINES HYDROXYALKYL-FUNKTIONALISIERTEN PHOX-LIGANDEN</b>	<b>40</b>
SYNTHESE DER IRIDIUMKOMPLEXE	41
KRISTALLSTRUKTUREN	42
HOMOGENE HYDRIERUNGEN	42
IMMOBILISIERUNG DES IRIDIUM-PHOX-KOMPLEXES	43
HYDRIERUNGEN MIT IMMOBILISIERTEN KOMPLEXEN	46
KONTROLLEXPERIMENTE MIT HOMOGENEN KATALYSATOREN	49
IMMOBILISIERUNG VON PALLADIUM-PHOX-KOMPLEXEN	49
ALLYLISCHE ALKYLIERUNGEN MIT IMMOBILISIERTEN PALLADIUM-PHOX-KOMPLEXEN	50

### **RHODIUM-KATALYSIERTE HYDRIERUNGEN** **55**

EINLEITUNG	55
IMMOBILISIERUNG VON RHODIUM- <i>PyRPHOS</i> -KOMPLEXEN	59
HOMOGENE KATALYSEN MIT RHODIUM-PYRPHOS-KOMPLEXEN	62
<b>KATALYSEN MIT IMMOBILISIERTEN KOMPLEXEN</b>	<b>64</b>
VARIATION DER MONOLAYEREIGENSCHAFTEN	64
KATALYSEN MIT IMMOBILISIERTEN RHODIUM-PYRPHOS-KOMPLEXEN	67
REGENERATIONSVERSUCHE	71

<b>SUBSTRATEINFLÜSSE AUF IMMOBILISIERTE KOMPLEXE</b>	<b>72</b>
SUBSTRATSYNTHESEN	72
HOMOGENE KATALYSEN MIT ACETAMIDOZIMTSÄUREALKYLESTERN	73
HOMOGENE KATALYSEN MIT ITACONSÄUREDIESTERN	74
HYDRIERUNG DER ALKYLESTER MIT IMMOBILISIERTEN KOMPLEXEN	75
<b>KOLLOIDE MIT CHIRALEN MONOLAYERMOLEKÜLEN</b>	<b>80</b>
VALINOL-SPACER	80
HYDRIERUNGEN MIT IN ( <i>L</i> )-VALINOL-MONOLAYERN IMMOBILISIERTEN KOMPLEXEN	81
BINOL-SPACER	83
HYDRIERUNGEN MIT IN CHIRALEN <i>BINOL</i> -MONOLAYERN IMMOBILISIERTEN KOMPLEXEN	84
<b><u>MOLECULAR WIRES</u></b>	<b><u>89</u></b>
<b><u>ZUSAMMENFASSUNG</u></b>	<b><u>99</u></b>
<b><u>SUMMARY</u></b>	<b><u>105</u></b>
<b><u>EXPERIMENTELLER TEIL</u></b>	<b><u>113</u></b>
ALLGEMEINES	113
SYNTHESE DES THREOPHOX-LIGANDEN	117
SYNTHESE DER IR-THREOPHOX-KOMPLEXE	126
SYNTHESE DER PHOX-LIGANDEN	134
SYNTHESE DER IRIDIUM-PHOX-KOMPLEXE	140
SYNTHESE DES PYRPHOS-LIGANDEN <sup>116</sup>	143
SYNTHESE DER RHODIUM-PYRPHOS-KOMPLEXE	151
SYNTHESEN DER SCHWEFELSPACER FÜR KOLLOIDE	156
SYNTHESE DER CHIRALEN UND FUNKTIONALISIERTEN SPACER FÜR KOLLOIDE	163
SUBSTRATSYNTHESEN	180
SYNTHESE DER „MOLECULAR WIRES“	191
KOLLOIDSYNTHESEN	193
<b><u>ANHANG</u></b>	<b><u>I</u></b>
RÖNTGENKRISTALLSTRUKTUREN	I
LITERATUR	V
LEBENS LAUF	XIII



## Abkürzungen

$[\alpha]_D^{20}$	Spezifische Drehung	FAB	engl. <i>fast atom bombardement</i>
v	Streckschwingung	FDA	U.S. Food and Drug Administration
$\delta$	chemische Verschiebung (NMR), Deformationsschwingung (IR)	FID	Flammenionisationsdetektor
2D	zweidimensional	FT	Fouriertransformation
3D	dreidimensional	GC	engl. <i>gas chromatography</i> , Gaschromatographie
9-BBN	9-Borabicyclononan	h	Stunde
A	Ampère	HOBt	1-Hydroxy-benzotriazol Hydrat
Å	Ångström	HPLC	engl. <i>high performance liquid chromatography</i>
Ar	Aryl-	HR	engl. <i>high resolution</i>
BAr <sub>F</sub>	Tetrakis-[3,5-(bistrifluormethyl)phenyl]borat	HRTEM	engl. <i>High resolution transmission electron microscopy</i>
BINAP	2,2'-Binaphtyldiphenyldiphosphin	HV	Hochvakuum
BINOL	2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl	IR	Infrarot
Bn	Benzyl-	IT	Innentemperatur
br	breit (IR, NMR)	<i>J</i>	Kopplungskonstante
BSA	N,O-Bis-trimethyl-silyl-acetamid	m	Multiplett (NMR), medium (IR)
Bz	Benzoyl-	m/z	Masse/Ladung (MS)
c	Konzentration	M <sup>+</sup>	Molekülion (MS)
COD	1,5-Cyclooctadien	MeOH	Methanol
d	Duplett (NMR)	MHz	Megahertz
DAD	engl. <i>Diode array detector</i> (HPLC)	mL	Milliliter
DC	Dünnschichtchromatographie	MS	Massenspektrometrie
DCM	Dichlormethan	n	unverzweigte Alkylkette
dipamp	(1R,2R)-Bis[(2-methoxyphenyl)-phenylphosphin]ethan	n.b.	nicht bestimmt
DMAP	4-Dimethylamino-pyridin	NBA	4-Nitrobenzylalkohol (MS)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	NEt <sub>3</sub>	Triethylamin
DMM	Dimethylmalonat	nm	Nanometer
EA	Elementaranalyse	NMR	engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
EDC	<i>N</i> -(3-Dimethylaminopropyl)- <i>N'</i> -ethylcarbodiimid-hydrochlorid	PHOX	Phosphinooxazolin
EE	Essigsäure-ethylester	ppm	parts per million (10 <sup>-6</sup> )
ee	Enantiomerenüberschuss	q	Quartett (NMR)
EI	Elektroionisation	<i>rac.</i>	racemisch
ESI-MS	Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie	R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor (DC)
EtOH	Ethanol	RT	Raumtemperatur
		s	Singulett (NMR)
		SAM	engl. <i>self assembled monolayer</i>
		<i>sec</i>	sekundär

Smp	Schmelzpunkt	t <sub>R</sub>	Retentionszeit
st	strong (IR)	Upm	Umdrehungen pro Minute
STM	engl. <i>Scanning tunneling microscopy</i>	UPS	engl. <i>ultraviolet photoelectron spectroscopy</i>
t	Triplett (NMR)	UV	Ultraviolett
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid	V	Volt
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl	Vis	engl. <i>visible</i>
<i>tert</i> -	tertiär	w	weak (IR)
TFA	engl. <i>trifluoroacetic acid</i>	XPS	engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
THF	Tetrahydrofuran		
ThreoPhox	Threonin-Phosphinooxazolin		
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-ethylendiamin		
TOAB	Tetraoctylammoniumbromid		

1

Einleitung



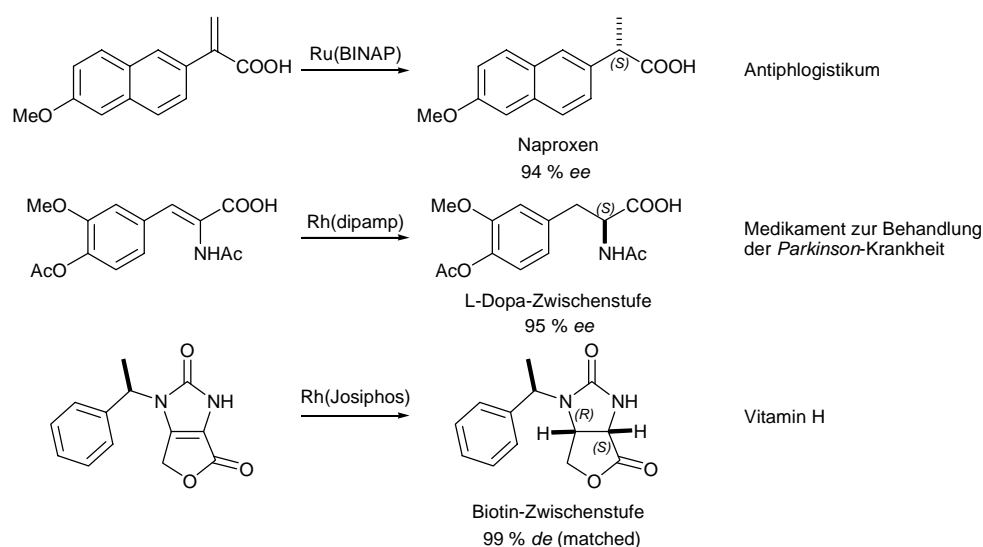
## Einleitung

Die Katalyse ist ein integraler Bestandteil der Chemie. Die Möglichkeit, Verbindungen mit geringerem Energieaufwand bei gleichzeitiger Minimierung der Nebenprodukte zu synthetisieren, macht sie sehr interessant für industrielle Prozesse. Heutzutage durchlaufen heute fast 80 % aller Produkte eine katalytische Zwischenstufe.

Von besonderer Bedeutung ist inzwischen vor allem die asymmetrische Katalyse, die sich mit der Herstellung optisch aktiver Verbindungen beschäftigt. Die Anzahl dieser Verbindungen nimmt jährlich zu. Schätzungen zufolge sind in der Pharmaindustrie mittlerweile etwa 80 % der Produkte chiral und der Prozentsatz wird weiter steigen.<sup>1</sup>

Seit dem *Contergan*<sup>®</sup>-Skandal<sup>2</sup> wurden die FDA-Richtlinien in Bezug auf die Verwendung von Racematen in Medikamenten verschärft, weshalb stereoselektive Synthesen von Wirkstoffen bevorzugt werden. Die physiologische Wirkung muss zudem seit 1992 für jedes Enantiomer einzeln bestimmt werden.<sup>3</sup>

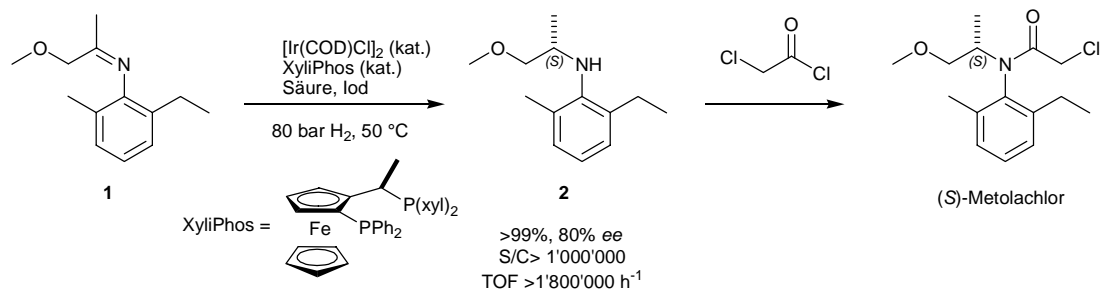
Bei der Umstellung einer bekannten Wirkstoffsynthese auf einen stereoselektiven Prozess („chiral switch“) offeriert die FDA darüber hinaus deutlich verkürzte Zulassungszeiten bei bekannten Wirkstoffen, weshalb zusätzlich ein sehr grosser Anreiz für die Entwicklung geeigneter Methoden zur enantioselektiven Darstellung von pharmakologisch relevanten Verbindungen besteht. Der Bedarf an enantioselektiven Katalysatoren wird somit in Zukunft steigen. Besonders die asymmetrischen Hydrierungen haben eine grosse Bedeutung, da eine Vielzahl von Produkte über diese hergestellt werden (Schema 1). Die hohe Produktivität der Hydrierkatalysatoren (z.B. der *Metolachlor*-Prozess) zusammen mit der grossen Substratbreite machen sie zu idealen industriellen Prozessen.<sup>4</sup>



Schema 1: Industrielle, homogen-katalytische, stereoselektive Hydrierungen bedeutender Pharmazeutika<sup>4</sup>

## Industrielle Katalyse

Ein oft zitiertes Beispiel enantioselektiver homogen-katalytischer Prozesse in der Industrie ist die Iridium-katalysierte Hydrierung des Imin-Vorläufers **1** des Herbizids *Metolachlor*<sup>®</sup>. Mit Liganden der *JosiPhos*-Familie können bemerkenswerte Aktivitäten und Selektivitäten bei der Synthese von **2** im jährlichen Multi-Tonnen Maßstab erreicht werden (Schema 2).<sup>5</sup>



**Schema 2: Industrieller Prozess für die Synthese von (S)-Metolachlor.**

Die Aktivität des *in situ* erzeugten chiralen Katalysators ist hierbei so hoch, dass eine Wiedergewinnung nicht nötig und die Selektivität ausreichend ist, um den Prozess wirtschaftlich zu machen.<sup>6</sup>

Gerade die Wirtschaftlichkeit eines chiralen Organometallkatalysators ist einer der wichtigsten Faktoren in deren Anwendung. Oftmals werden Racematspaltungen und diastereomere, chromatographische Trennungen der enantioselektiven Synthese bevorzugt, da man sich auf bekannte Prozesse stützen kann. Die Kosten dieser Trennungen sind oft geringer als die Verwendung von Edelmetallen und chiralen Liganden, welche meist patentrechtlich geschützt sind,<sup>7</sup> und das obwohl die asymmetrische Katalyse die Vorteile der Abfallreduktion und hoher Selektivität für eines der Stereoisomere bringt. Berücksichtigt werden müssen ebenso die Entwicklungskosten und besonders die Entwicklungszeit (Zuverlässigkeit, Empfindlichkeit, Stabilität) des neuen Prozesses.

Die Reinheitskriterien der Produkte, wie zum Beispiel der Restmetallgehalt (<10 ppm), und die einfache Abtrennung der Nebenprodukte durch Kristallisation oder Destillation, sind ebenfalls Faktoren, welche die Verwendung von Organometallkatalysatoren einschränken.<sup>8,9</sup>

## Heterogene Katalyse

Entgegen der aufgeführten Beispiele bevorzugt man industriell oft *continuous-flow*-Prozesse, welche die Infrastruktur effizienter ausnutzen als *batch*-Prozesse. Dabei immobilisiert man die katalytisch aktiven Moleküle oder Metalle auf einem inerten Trägermaterial und lässt die Reagenzien daran vorbeifließen. So können die teuren Metalle oder Reagenzien einfacher abgetrennt, bzw. wieder verwendet und die Produktionskosten gesenkt werden. Nach

aktuellen Schätzungen machen diese Systeme ca. 80 % der Prozesse in der technischen Katalyse aus und werden meist für die Synthese von *bulk*-Chemikalien verwendet. Prominente Beispiele sind das *Ostwald*-Verfahren zur Salpetersäureherstellung (Pt-Netze), die grosstechnische Methanol-Synthese aus Synthesegas (Cu/ZnO auf Aluminiumoxid) oder das *Haber-Bosch*-Verfahren (Fe, teilweise Ru auf Aluminiumoxid).<sup>10</sup>

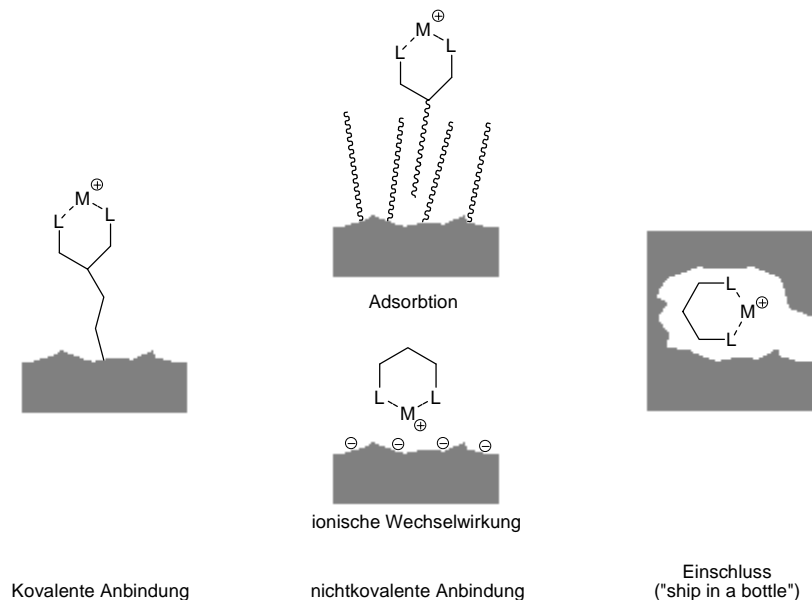
Jedoch sind die meisten heterogen-katalytischen Prozesse im Gegensatz zu den homogenen nicht enantioselektiv, da den aktiven Metallzentren auf der Oberfläche die chiralen Liganden fehlen. Es gibt mehrere Ansätze, bei denen unter Laborbedingungen enantioselektive heterogen-katalytische Reaktionen durchgeführt worden sind, jedoch ist die Komplexität und Empfindlichkeit dieser Systeme oft zu hoch um sie für technische Anwendungen interessant zu machen.<sup>11-13</sup> Eine Ausnahme bildet die enantioselektive Hydrierung von Ethylpyruvat mit Cinchonaalkaloid-modifizierten Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren.<sup>14, 15</sup>

Da von einem technischen Standpunkt aus die Verankerung von aktiven Metallzentren auf einem inerten Trägermaterial natürlich Vorteile wie die einfache Abtrennung des Katalysators, dessen Wiederverwendbarkeit und die Möglichkeit eines kontinuierlichen Prozesses bietet, ist es nicht verwunderlich dass immer wieder Anstrengungen unternommen werden, neue heterogen-katalytische Prozesse zu finden und anzuwenden.<sup>16-18</sup>

Von besonderem Interesse in der Entwicklung von Methoden zur enantioselektiven heterogenen Katalyse ist die Immobilisierung von bekannten, chiralen Metallkomplexen. Sie ermöglicht eine Zusammenführung der Vorteile der homogenen Katalyse und der heterogenen Katalyse. Das optimierte Ligandgerüst von homogenen Katalysatoren kann so mit minimalem Aufwand mit einem Trägermaterial verbunden werden.

## Methoden zur Heterogenisierung von Metallkomplexen

Die unterschiedlichen Methoden zur Immobilisierung und die möglichen Trägermaterialien sind im Folgenden aufgeführt (Abbildung 1).<sup>19, 20</sup>



**Abbildung 1: Methoden zur Immobilisierung von Metallkomplexen.**

Die gebräuchlichste Methode zur Verankerung ist eine kovalente Verknüpfung des Katalysatormoleküls über eine geeignete funktionelle Gruppe mit dem Trägermaterial. Dies kann beispielsweise durch Copolymerisation an Polymerträger oder durch *grafting* erreicht werden, d. h. der Metallkomplex reagiert mit einem vorgeformten, meist polymeren Trägermaterial. Mit dieser Methode konnten gute Ergebnisse in asymmetrischen Hydrierungen mit auf Dendrimeren<sup>21,22</sup> oder auf Polymeren<sup>23-25</sup> immobilisierten Rhodiumkomplexen erhalten werden. Die Dendrimere sind hier ein Grenzfall zwischen homogener und heterogener Katalyse und die Reaktionen können in Flussmembranreaktoren kontinuierlich durchgeführt werden. Eine erfolgreiche Realisierung dieser Methode in einem technischen Maßstab steht aber noch aus.

Die zweite Möglichkeit der Immobilisierung beruht auf nicht-kovalenten Wechselwirkungen, wie der Adsorption der Metallkomplexe durch ionische Wechselwirkungen an anionischen Trägermaterialien oder Immobilisierung durch Bildung von multiplen Wasserstoffbrücken zu einem Träger. Diese Methode ist stark abhängig von Lösungsmittelleffekten und effektiver Ionenpaarung, birgt aber den Vorteil dass oft das Ligandgerüst nicht modifiziert werden muss und bereits erhältliche Materialien verwendet werden können.<sup>18, 26-29</sup> Ein ungelöstes Problem bleibt hier das Auswaschen der Metallkomplexe aus dem Trägermaterial, das so genannte *leaching*.



Die dritte Methode ist der Einschluss des Metallkomplexes in eine Kavität. Dieses sogenannte „ship in a bottle“-Verfahren wird selten angewandt, lässt sich aber mit biologischen und anorganischen Matrixmaterialien bewerkstelligen. Die Grösse des Metallkomplexes im Vergleich zum Substrat verhindert, dass der Komplex aus dem Trägermaterial austreten kann.<sup>30</sup>

Durch eine Kombination des Adsorptionsansatzes mit der letzten Methode gelang es *Ward* und Mitarbeitern Biotin-modifizierte, achirale Rhodiumkomplexe in Avidin/Streptavidin-Proteinkavitäten zu immobilisieren und gute Enantioselektivitäten in der Rhodium-katalysierten Hydrierung zu erhalten.<sup>31-36</sup>

Als Trägermaterialien wurden bisher meist organische Polymere und anorganische Trägermaterialien wie Kieselgel oder Aluminiumoxid verwendet. Die Materialien unterscheiden sich in vielen Gesichtspunkten voneinander, z. B. Porosität, mechanische Stabilität und Funktionalisierbarkeit. Die wichtigsten Kriterien bei der Auswahl eines geeigneten Trägers zur Immobilisierung von Katalysatoren sind die Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Zentren und die zur Verfügung stehende Oberfläche. Je größer die Oberfläche eines Trägermaterials ist, desto mehr aktive Zentren können auf einer bestimmten Menge Träger verankert werden. Falls die Immobilisierung auch innerhalb von Poren stattfindet, muss berücksichtigt werden, dass der Massentransport in diese Poren oft verlangsamt ist, und so der Vorteil der Porosität rasch durch geringen Massentransport kompensiert werden kann. Die Löslichkeit ist bei anorganischen Trägern im Gegensatz zu schwellbaren Polymeren gering, was eine einfache Abtrennung des Reaktionsgemisches ermöglicht, jedoch auch die Zugänglichkeit der Katalysatoren einschränkt.

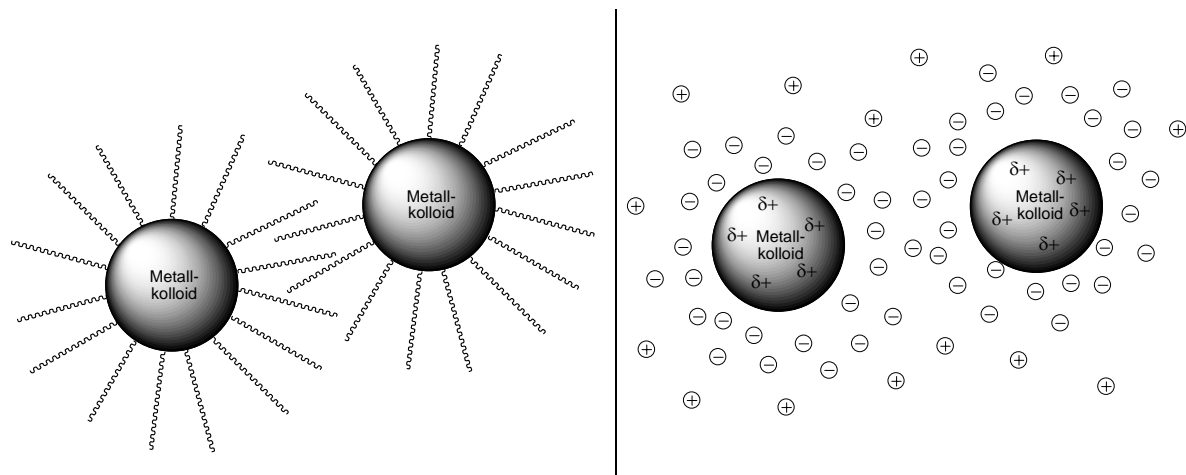
### **Kolloide als Trägermaterial für Immobilisierungen**

Kolloide sind Partikel zwischen 1 nm und 1 µm Durchmesser und eine gute Alternative zu klassischen Trägermaterialien. Die geringe Partikelgrösse bedingt eine große Oberfläche des Trägers und gleichzeitig kennen kolloidale Lösungen auch keine Phasenseparation. Sie verhalten sich also wie Lösungen von diskreten Molekülen, was eine sehr gute Zugänglichkeit der auf der Oberfläche verankerten Katalysatoren ermöglicht.

Die hohe Oberflächenreaktivität von „nackten“ Metallkolloiden macht sie für katalytische Anwendungen interessant,<sup>37</sup> und die Möglichkeit, auf der Oberfläche durch entweder elektrostatische oder kovalente Wechselwirkungen Moleküle zu verankern, macht sie zu einem potentiellen Trägermaterial mit einfach variablen Eigenschaften.

## Einleitung

Kolloidale Lösungen bilden bei Abwesenheit einer schützenden Hülle die thermodynamisch günstigeren, größeren Partikel. Dies lässt sich verhindern, indem man die Kolloide entweder durch sterische oder Coulomb-Abstossung voneinander trennt (Abbildung 2). Die zweite Möglichkeit wird besonders bei wässrigen Phasen angewendet, die Kolloidkonzentration ist aber meistens sehr niedrig, da ab einer gewissen Annäherung trotzdem eine Partikelagglomeration stattfindet.



**Abbildung 2: Sterisch stabilisierte (links) und ladungsstabilisierte (rechts) Kolloide.**

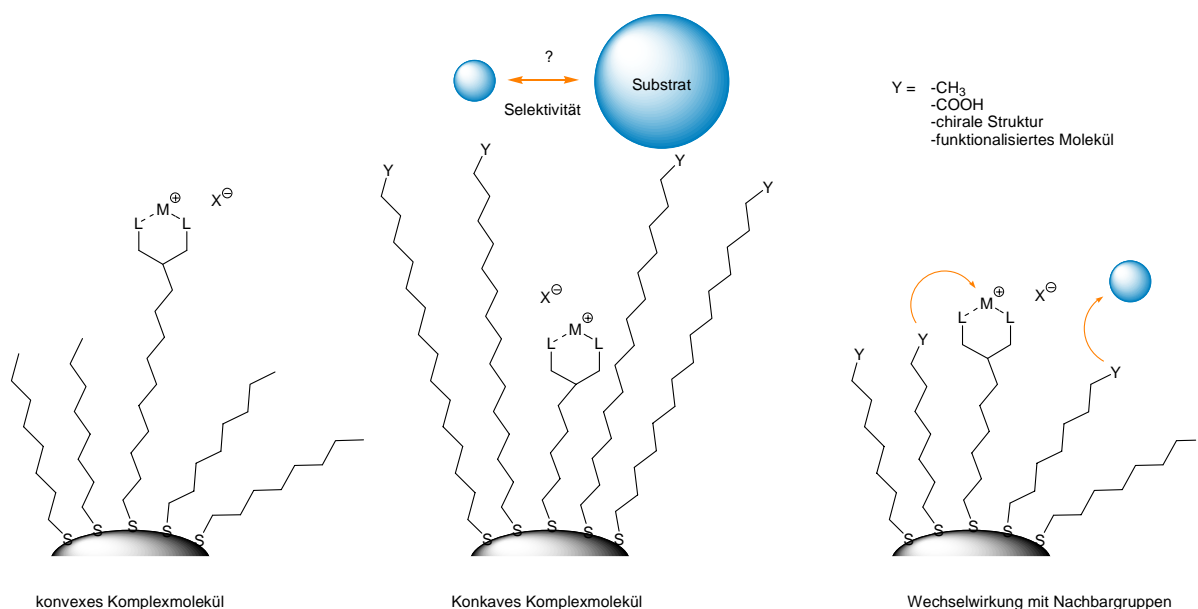
Die sterische Abstoßung impliziert dabei eine stabile Bindung der adsorbierten Moleküle auf der Kolloidoberfläche, welche dann eine schützende Hülle um die Kolloidkerne bilden.<sup>37</sup> Bei Goldkolloiden wird dies durch schwefelhaltige Moleküle ermöglicht: Die Au-S-Bindungsstärke wurde auf 167 KJ/mol geschätzt,<sup>38</sup> es kann somit von einer nahezu kovalenten Bindung gesprochen werden. Es besteht damit die Möglichkeit, die Kolloide mit einer sich selbst aufbauenden, monomolekularen Schicht Thiolen zu umgeben (die so genannten *self assembled monolayers*, SAMs). Dieser umgebende Monolayer stabilisiert das Kolloid und definiert gleichzeitig die Eigenschaften. Da jedes beliebige Thiol auf der Goldoberfläche verankert werden kann, lässt sich z.B. die Löslichkeit der Kolloide in Lösungsmitteln beeinflussen. Kein anderes Element kann mit Schwefel um die Bildung des Monolayer konkurrieren, was eine intermediäre Stabilisierung von Kolloiden durch beispielsweise Phosphane<sup>39,40</sup> oder Tetraalkylammoniumsalze<sup>41</sup> ermöglicht. Durch Zugabe von thiolhaltigen Molekülen werden diese von der Goldoberfläche verdrängt und es bildet sich ein stabiler Monolayer.<sup>42</sup>

Die vorher genannten Eigenschaften der Goldkolloide machen sie als potentielle Träger für immobilisierte Metallkomplexe interessant. Es kann bei der Immobilisierung von Katalysatoren auf den Kolloiden keine klare Zuordnung zur homogenen oder heterogenen Katalyse getroffen werden. Sie besitzen sowohl Eigenschaften von homogen-katalytischen

Systemen (Löslichkeit, Definierbarkeit des Metallzentrums), als auch von heterogenkatalytischen Systemen (Oberflächeneinflüsse, Filtrierbarkeit des Trägers). Das große Oberfläche/Volumen-Verhältnis bietet die Möglichkeit der Immobilisierung einer Vielzahl von Katalysatoren auf einer verhältnismäßig kleinen Menge Kolloiden. Ferner bieten Kolloide die Möglichkeit, die Oberflächeneigenschaften durch die Wahl der Thiole einfach zu variieren und damit die Katalysatoren in einer definierten Umgebung zu untersuchen.

### Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war die Immobilisierung verschiedener, bereits bekannter asymmetrischer Homogenkatalysatoren auf Goldkolloiden. Besonderes Augenmerk sollte dabei auf die Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften der erhaltenen Systeme durch Variation des Monolayers gelegt werden. In Abbildung 3 sind einige Möglichkeiten dargestellt:



**Abbildung 3: Unterschiedliche Möglichkeiten der Verankerung von Metallkomplexen.**

Die Verwendung von kurz-kettigen Alkanthiolen in Verbindung mit langkettigen Katalysatormolekülen entspricht dem klassischen Immobilisierungskonzept, in welchem sich der Komplex auf dem Träger über dem Monolayer wie sein homogen-katalytisches Gegenstück verhalten sollte. Zudem isoliert man die Katalysatormoleküle voneinander, wodurch z. B. Desaktivierungsprozesse unterbunden werden können.<sup>43</sup> Man gewinnt ferner die Vorteile der einfacheren Abtrennung und Rückgewinnung des Katalysators (Abbildung 3, links). Es sind bereits mehrere Katalysatorsysteme auf diese Weise auf Goldkolloiden verankert worden. Die Gruppen um *Tremel*,<sup>44</sup> *Mrksich*<sup>45</sup> und *Lee*<sup>46</sup> immobilisierten bereits Ruthenium- oder Titankatalysatoren und erst kürzlich zeigte die Gruppe *Pfaltz* dies für

## Einleitung

Rhodium-katalysierte Hydrierungen<sup>47</sup> und die Gruppe um *Kanemasa* immobilisierte Bisoxazolin-Liganden.<sup>48</sup>

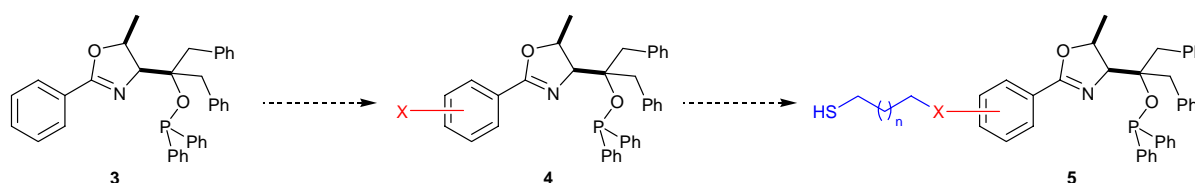
Der inverse Fall, dass sich der Metallkomplex innerhalb des Monolayer befindet, bietet die Möglichkeit die Substratselektivität der Komplexe zu beeinflussen. Grosse Substrate sollten hier weniger bevorzugt sein als kleine, und eine mögliche Variation der Kopfgruppe Y der Alkanthiolketten würde zusätzliche Wechselwirkungen mit dem Substrat ermöglichen (Abbildung 3, Mitte)

Die dritte Möglichkeit wäre eine direkte Beeinflussung des Metallkomplexes sowie des Substrats durch die funktionalisierte Oberfläche des Monolayer. Durch die Wahl der Kopfgruppe Y ist man in der Lage, direkt Einfluss auf die katalytische Reaktion zu nehmen. Dabei kann die Kopfgruppe z.B. saure oder basische, vom sterischen Anspruch unterschiedliche oder chirale Gruppen tragen. Es ist bisher nicht untersucht worden, ob man durch die eine gezielte Wahl der Umgebung die Katalyse beeinflussen kann (Abbildung 3, rechts). Dieses würde also eine deutliche Erweiterung des Immobilisierungskonzeptes ermöglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten sowohl Iridium- als auch Rhodiumkomplexe auf Kolloiden immobilisiert und auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht werden.

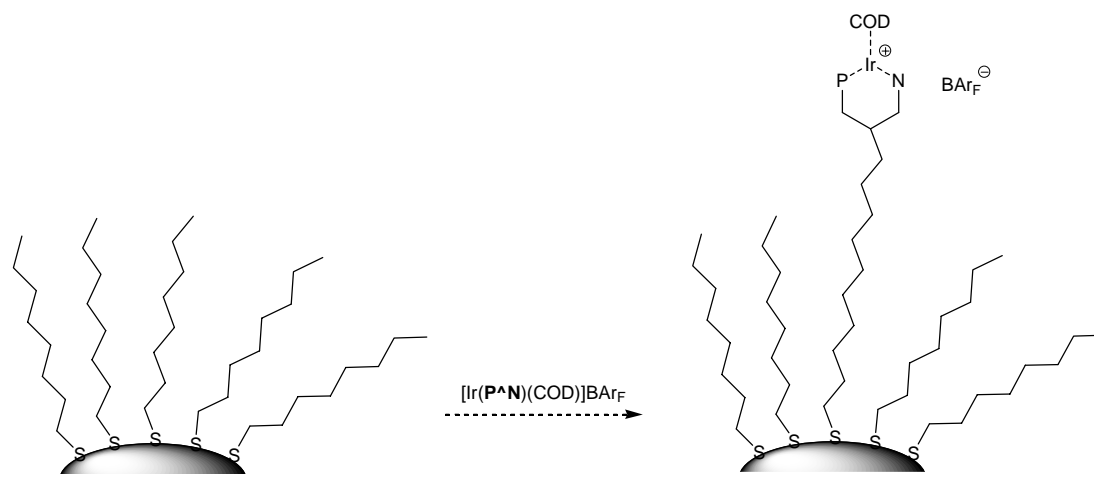
*Belser* konnte im Rahmen seiner Dissertation zeigen, dass man mit langkettigen Thiolspacern funktionalisierte Rhodium-*PyrPhos*-Komplexe auf Kolloiden mit kurzkettigen Alkanthiolen verankern kann und sie bis zu dreimal mit minimalem Aktivitäts- und Selektivitätsverlust in der Hydrierung wieder verwenden kann.<sup>47, 49</sup>

In Analogie hierzu sollten zunächst bekannte, in der Gruppe *Pfaltz* für die Iridium-katalysierte Hydrierung entwickelte Liganden so modifiziert werden, dass sie über ein langkettiges schwefelhaltiges Molekül auf Kolloiden immobilisiert werden können. Dazu sollten der *ThreoPHOX*-Ligand **3** mit einem Linker X versehen werden, an den man später einen langkettigen, schwefelhaltigen Spacer synthetisieren konnte (Schema 3).



**Schema 3: geplante Modifikation von ThreoPhox-Liganden.**

Die Iridiumkomplexe dieser Liganden sollten auf Monolayer-stabilisierten Goldkolloiden immobilisiert werden (Schema 4).

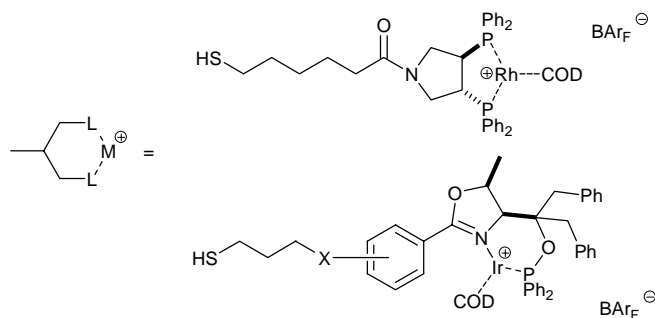
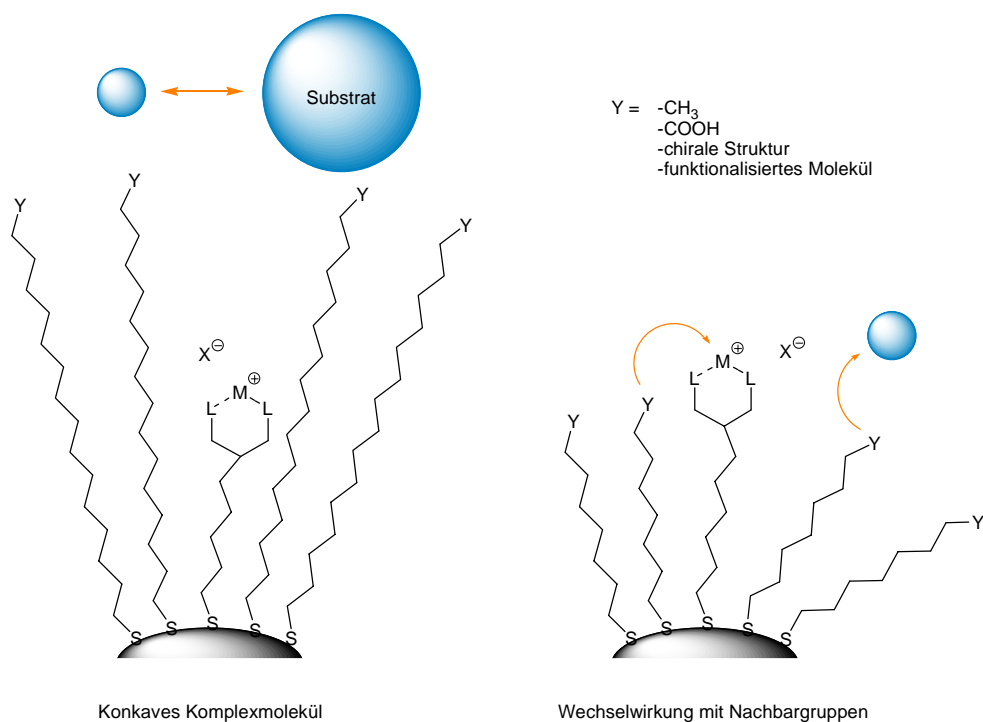


**Schema 4: Immobilisierung auf Monolayer-stabilisierten Goldkolloiden.**

Anschließend sollen mit den erhaltenen funktionalisierten Kolloiden die in Abbildung 3 dargestellten Immobilisierungsmöglichkeiten untersucht werden. Der einfachste Fall der Immobilisierung, bei der die Metallkomplexe über dem Monolayer stehen, soll dem Nachweis dienen, dass die Iridiumkomplexe auf Kolloiden verankert werden können. Im Folgenden soll die Kettenlänge der Alkanketten verlängert, die Komplexe mit kürzeren Ketten innerhalb des Monolayer immobilisiert und die Einflüsse des Monolayers auf die Katalyse untersucht werden (Abbildung 4).

Weiterhin sollte die in Abbildung 4 dargestellten Möglichkeiten für sowohl die Rhodium- und Iridiumkomplexe erweitert werden. Zunächst sollen die Komplexe *innerhalb* des Monolayer verankert werden und nach Variation der Kopfgruppen auch die Substratgröße variiert werden.

In einem letzten Schritt sollen zusätzlich chirale Spacer verwendet werden, welche die Selektivität der Metallkomplexe beeinflussen sollen (Abbildung 4).



**Abbildung 4: Immobilisierung von Metallkomplexen auf Kolloiden.**

Die funktionalisierten Kolloide sollten dann in der Iridium- bzw. Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von typischen Substraten für diese Reaktionen getestet und mit den homogen-katalytischen Reaktionen verglichen werden.

2

Goldkolloide





## Goldkolloide

### Einleitung

Metallkolloide im Allgemeinen finden aufgrund ihrer intensiven Färbung<sup>50,51</sup> heute hauptsächlich bei Lacken und Farben Anwendung (die so genannten Dispersionsfarbstoffe) (Abbildung 5). Auch in vielen alltäglichen Gegenständen wie Pflegeprodukten, Waschmitteln und Pharmazeutika sind heute kolloidale Zusätze vorhanden, um die Eigenschaften dieser Produkte gezielt zu verändern und zu verbessern.

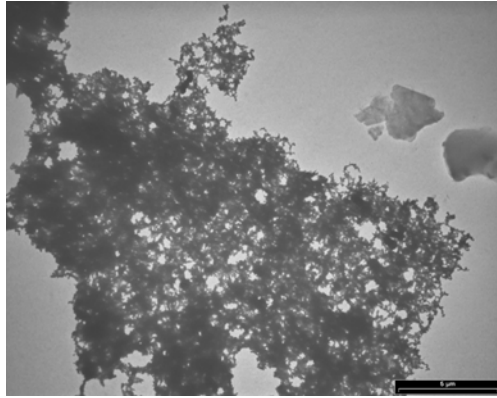
Der Begriff „Kolloid“<sup>52</sup> wurde erst 1861 durch *Graham* geprägt,<sup>53</sup> und beschreibt Partikel in der Größenordnung zwischen 1 nm und 1  $\mu\text{m}$ . Die geringe Partikelgröße hat einen Einfluss auf das Lösungsverhalten: Kolloidsuspensionen sind über Monate stabil ohne dass eine Phasenseparation stattfindet. Bei sehr verdünnten Kolloidsuspensionen kann man einen *Tyndall*-Effekt beobachten, d.h. die Streuung eines einfallenden Lichtstrahls in der Lösung.



**Abbildung 5: Lösung von 1 mg Octanthiol-beschichteter Goldkolloide in 5 mL DCM.**

Die ältesten bekannten Edelmetallkolloide sind Goldkolloide, welche Alchemisten und Chemiker seit über 400 Jahren fasziniert haben. Die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen wurden durch *Faraday* durchgeführt, der 1857 von der Herstellung und Charakterisierung von kolloidalem Gold durch die Reduktion von Goldsalzen mit Natriumcitrat berichtete.<sup>54</sup>

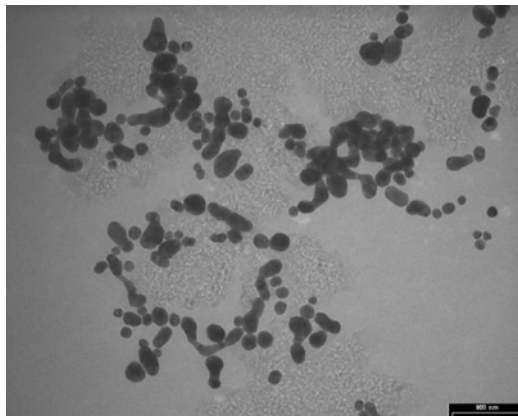
Die Stabilität der durch *Faraday* hergestellten kolloidalen Lösungen war allerdings begrenzt und oftmals agglomerierten die erhaltenen Partikel. Die stabilisierenden Wechselwirkungen wurden untersucht und man stellte fest, dass sie auf elektrostatische Wechselwirkungen von adsorbierten Citratmolekülen auf der Goldoberfläche des Kolloids zurückzuführen sind. Diese intermediäre Ladungsstabilisierung ist nur bei verdünnten Lösungen ausreichend. Wenn das Lösungsmittel (Wasser) entfernt wurde, bildeten die Kolloide einen nicht mehr zu lösenden Niederschlag (Abbildung 6).<sup>55</sup>



**Abbildung 6: Aggregierte Kolloide, der Balken entspricht 5  $\mu\text{m}$ .**

Ein weiteres Problem war die einheitliche Grössenverteilung der Partikel. Die Partikelgrösse ist abhängig vom Mengenverhältnis an Goldsalz zu Reduktionsmittel und insbesondere von der Stärke des Reduktionsmittels.<sup>56</sup>

Besonders *Turkevich* konnte hier in den fünfziger Jahren durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen Fortschritte bei der Grössenkontrolle der Kolloide machen<sup>57-59</sup> (Abbildung 7), und in den siebziger Jahren konnte *Frens* zum ersten Mal monodisperse Goldkolloide herstellen, welche in Aussehen und Grösse einheitlich waren.<sup>60</sup>



**Abbildung 7: 15 nm grosse, Citrat-stabilisierte Kolloide nach *Turkevich*,<sup>58</sup> der Balken entspricht 100 nm.**

**Man erkennt deutlich die unterschiedliche Form und Grösse.**

Diese Kolloide waren jedoch nur durch ionische Wechselwirkungen stabilisiert und konnten nur in hohen Verdünnungen hergestellt werden, da sonst Agglomeration auftrat und sich thermodynamisch günstigere, große Partikel bildeten. Erst *Brust* und Mitarbeitern gelang es, monodisperse Kolloide in einem Zweiphasensystem in der Gegenwart von Alkanthiolen in hoher Konzentration zu synthetisieren.<sup>61</sup> Ferner konnten sie zeigen, dass die Thiole einen Monolayer um den Goldkern bildeten, welche auch bei Isolierung der Kolloide stabil bleibt (Abbildung 8).<sup>61, 62</sup>

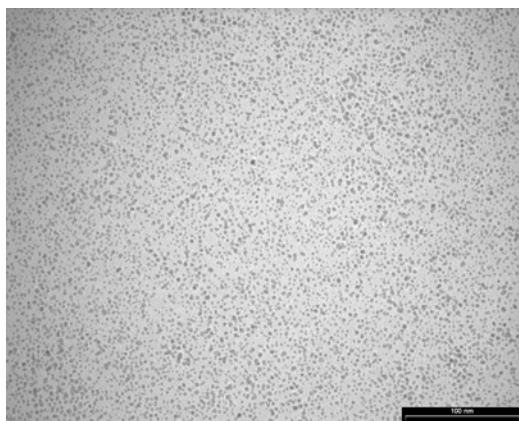


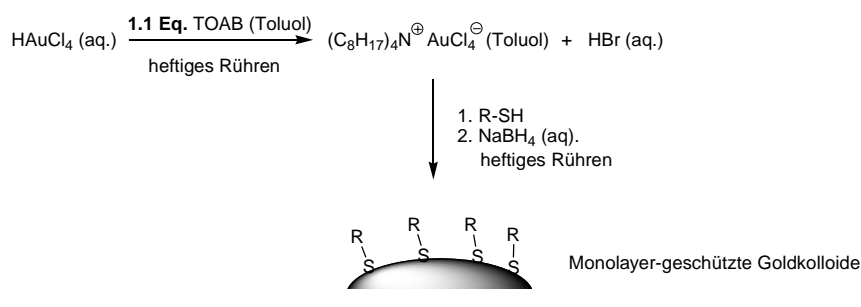
Abbildung 8: 3 nm grosse, mit Thiolen geschützte Kolloide nach Brust,<sup>61</sup> der Balken entspricht 100 nm.

Diese Monolayer-geschützten Goldkolloide waren der Ausgangspunkt für intensive Untersuchungen und reges Interesse an kolloidalem Gold und den *self-assembled monolayers* (SAM) von Thiolen auf Goldoberflächen.

### Synthese von Alkanthiolmonolayer-stabilisierten Kolloiden

In dieser Arbeit wurden für die Synthese der Goldkolloide verschiedene Protokolle verwendet. Bei der Verwendung von Kolloiden, welche mit einer Austauschreaktion funktionalisiert wurden, verwendete man die von Brust<sup>61</sup> entwickelte Methode.

Diese benutzt ein zweiphasiges System, durch welches grosse Mengen an Kolloiden mit einer einheitlichen Grössenverteilung synthetisiert werden können (Schema 5).



Schema 5: Synthese von Monolayer-geschützten Goldkolloiden nach Brust.

Tetrachlorgoldsäure wurde hierbei in Wasser gelöst und mithilfe eines Phasentransferreagenzes (Tetraoctylammoniumbromid, TOAB) in die organische Toluolphase überführt, was durch Farbänderung direkt beobachtet werden konnte. Nach Phasentrennung gab man dann das Thiol zur organischen Phase und anschliessend unter heftigem Rühren die wässrige Lösung des Reduktionsmittels. Die Lösung verfärbte sich dabei von dunkelrot nach schwarz. Nachdem die Reaktion vorüber war, wurde die organische Phase abgetrennt und aufkonzentriert. Man achtete darauf, dass man das Lösungsmittel nicht komplett entfernte. Es konnte beobachtet werden, dass oft die so erhaltenen Kolloide nicht

---

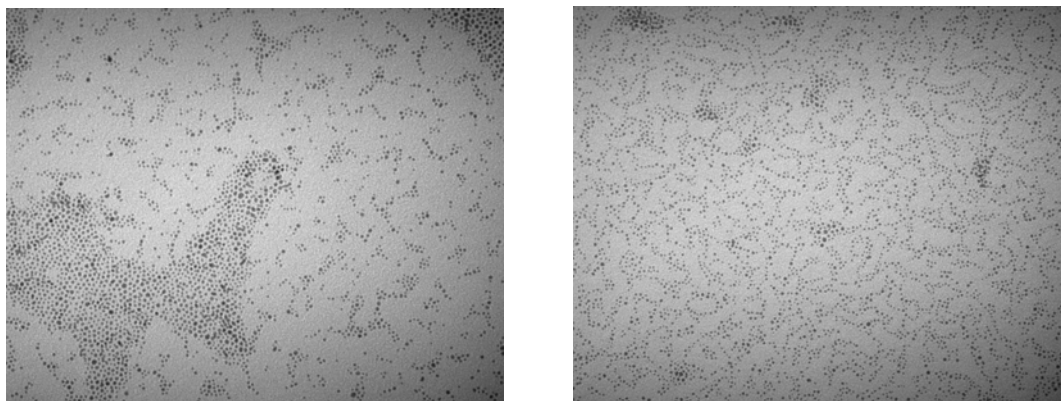
## Goldkolloide

mehr vollständig löslich waren und somit nicht mehr verwendet werden konnten. Wenn die Kolloide allerdings nach dem Aufkonzentrieren in einem geeigneten Lösungsmittel gefällt wurden, konnten sie als dunkle Pulver, welche wieder vollständig in Lösung gingen, isoliert werden.

Die Wahl des Lösungsmittels zur Fällung war abhängig von den verwendeten Thiolen. Bei der Verwendung von Alkanthiolen oder apolaren Thiolen konnten die Kolloide meist in Ethanol gefällt werden. Das Phasentransferreagenz wurde dann in Ethanolwaschzyklen auf der Glasfritte entfernt werden und ergab die aufgereinigten Kolloide. Bei polaren Thiolen fällte man die Kolloide in Hexan. Das Phasentransferreagenz musste hierbei aber vor der eigentlichen Fällung entfernt werden, da es sonst mitgefällt wurde. Dies erreichte man durch über eine Ultrafiltration der eingeengten Kolloide mit Ethanol/Dichlormethan-Mischungen. Die hierbei verwendete Rührzelle war mit einer Filtermembran ausgestattet, die durchlässig ist für Moleküle mit einem Molekulargewicht kleiner als 30.000 Masseneinheiten. Die Kolloide wurden so zurückgehalten, alle nichtimmobilisierten Substanzen wurden entfernt. Da die Membranen ursprünglich für biologische Anwendungen und somit für bevorzugt wässrige Lösungen entwickelt wurden, benutze man Ethanol/Dichlormethan-Gemische. Die Membranen konnten zwar auch mit reinem Dichlormethan benutzt werden, jedoch zersetzten sie sich dann langsam und der Filtrationswiderstand erhöhte sich merklich, so dass manchmal ein Membranwechsel durchgeführt werden musste.

Nachdem die Kolloide aufgereinigt waren, konnten sie anschliessend in Hexan gefällt werden. Es wurde beobachtet, dass die Fällung nach dem Rührzellen-Waschzyklus schneller stattfand und die erhaltenen Kolloide auch als Pulver nicht verklumpten. In wenigen Fällen war eine Fällung nicht möglich, da sich die Kolloide im kompletten Lösungsmittelspektrum lösten. Nach Reinigung in der Rührzelle konnten sie jedoch am Rotationsverdampfer mit einem kühlen Wasserbad ( $IT \leq 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zur Trockene mit einem nur geringen Verlust der kolloidalen Eigenschaften eines Teils der Partikel eingeengt werden.

Die erhaltenen Kolloide wurden mittels TEM-Messungen auf ihre Grösse untersucht (Abbildung 9, Tabelle 1).



**Abbildung 9: Hexadecanethiolbeschichtete Kolloide (links) und Mercaptohexadecansäure-beschichtete Kolloide (rechts).**

Es zeigte sich, dass für alle Kolloide unabhängig von den verwendeten Thiolen die Dimensionen in der gleichen Grössenordnung waren.

Eintrag	Thiol	Kolloide	Fällung aus	Grösse [nm]
1	Butanthiol		EtOH	$3.20 \pm 0.88$
2	Pentanthiol		EtOH	$4.14 \pm 1.08$
3	Hexanthiol		EtOH	$2.36 \pm 0.88$
4	Heptanthiol		EtOH	$2.70 \pm 0.65$
5	Octanthiol	<b>49</b>	EtOH	$2.88 \pm 0.66$
6	Dodecanthiol		EtOH	$2.65 \pm 0.53$
7	Hexadecanethiol	<b>77</b>	EtOH	$2.89 \pm 0.70$
8	16-Mercaptohexadecansäure		Hexan	$2.05 \pm 0.53$
9	11-Mercaptoundecansäure		Hexan	n.d.
10	<b>110</b>	<b>111</b>	Keine Fällung aus EtOH oder Hexan	$2.72 \pm 0.73$
11	<b>122</b>	<b>124</b>	EtOH	$2.47 \pm 0.59$
12	<b>123</b>	<b>125</b>	EtOH	$2.84 \pm 0.66$

**Tabelle 1: Synthetisierte Kolloide und Grösse.**

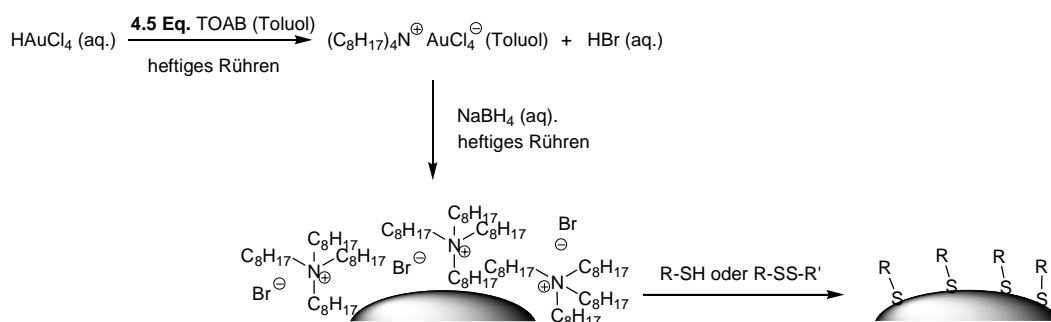
Die isolierten Kolloide konnten unter Inertatmosphäre bei 4°C über Wochen bis Monate gelagert werden und auch vollständig wieder gelöst werden. Die Alkanthiol-beschichteten Kolloide waren hierbei deutlich stabiler als die Kolloide, deren Monolayer noch eine weitere funktionelle Gruppe trug. Kolloide mit Carbonsäurefunktionalität (Eintrag 8 und 9) und fingen nach drei Wochen an, Aggregate zu bilden und konnten nicht mehr vollständig in Lösung gebracht werden. Hexadecanethiol-beschichtete Kolloide **77** waren dagegen über Monate stabil.

Die Kolloide waren auch ohne Schutzatmosphäre und bei RT lagerbar, jedoch wurde hier manchmal nach wenigen Wochen eine Aggregatbildung bei Lösungsmittelzugabe beobachtet.

In der Literatur ist bekannt, dass die Tendenz, oberflächenadsorbierte Thiolketten gegen Thiole in Lösung auszutauschen, mit der Zeit abnimmt und der Austausch deutlich langsamer stattfindet.<sup>63</sup> Dies wird der langsamen Bewegung der Thiolketten auf der Oberfläche zugeschrieben, welche die Hochenergie-defekte der Oberfläche (starke Krümmung, Kanten) ausgleichen und so einen einheitlicheren Monolayer ergeben. Aus diesem Grund wurden die Kolloide möglichst bald nach der Synthese verwendet um eine reproduzierbare Menge an funktionalisierten Thiolen auf der Oberfläche adsorbieren zu können. Auf die Funktionalisierung wird im Folgenden noch eingegangen.

### Synthese von ladungsstabilisierten Kolloiden

Bei der Verwendung von empfindlichen Thiolen wurden ladungsstabilisierte Kolloide<sup>41,64</sup> verwendet. Dies hatte den Vorteil, dass die Thiole nicht in Kontakt mit der wässrigen Reduktionsphase kamen und so zersetzt werden konnten. Besonders bei der Immobilisierung der ThreoPhox-Disulfidkomplexe **27** und **29** konnten so immobilisierte Katalysatoren erhalten werden. Die Synthese folgt dem *Brust*-Protokoll, jedoch wurde hier ein grosser Überschuss an Phasentransferreagenz verwendet, so dass die Kolloidoberfläche mit Ammoniumionen abgedeckt war und die Aggregation verhindert werden konnte.



**Schema 6: Synthese und anschliessende Monolayerbeschichtung von ladungsstabilisierten Kolloiden.**

Die Tetrachlorgoldsäure wurde in Wasser gelöst, mit der organischen TOAB-Phase versetzt und die Phasen wieder getrennt. Nun wurde eine wässrige Lösung des Reduktionsmittels zugesetzt und die ladungsstabilisierten Goldkolloide synthetisiert. Nachdem man die organische Phase abgetrennt hatte, setzte man die Thiole oder Disulfide zu. Typischerweise führte man die Immobilisierung über Nacht durch, um sicherzustellen, dass die komplette Goldoberfläche mit Thiolen bedeckt war (Schema 6). Um festzustellen, ob die Reaktionsbedingungen signifikante Änderungen in der Grösse der Kolloide ergaben, wurden

zunächst Alkyldisulfide immobilisiert. Die Zugabe von Dioctandisulfid zu ladungsstabilisierten Kolloiden ergab nach Einengen der Lösung und Fällung aus Hexan Octanthiol-beschichtete Kolloide mit einem Durchmesser von  $2.88 \pm 0.86$  nm. Das Protokoll für ladungsstabilisierte Kolloide lieferte also Kolloide in der gleichen Größenordnung wie das *Brust*-Protokoll. Nach Thiolzugabe waren sie ebenfalls durch einen Thiolmonolayer geschützt und konnten identisch behandelt werden.

Die Natur des Monolayer wurde durch die unterschiedliche Syntheseroute auch nicht beeinflusst. Mehrere Gruppen untersuchten, ob ein Monolayer, der aus Thiolen oder den entsprechenden symmetrischen Disulfiden aufgebaut wurde, unterschiedliche Eigenschaften besitzen. Die Schlussfolgerungen waren, dass Monolayer, die durch Disulfide erzeugt wurden, ununterscheidbar sind von solchen, die aus den entsprechenden Thiolen aufgebaut wurden.<sup>65</sup> Ferner stellten sie fest, dass beide Ketten des Disulfids adsorbiert werden und die resultierenden Thiole in gleichem Verhältnis auf der Goldoberfläche gefunden werden können. Im Gegensatz dazu wird ein 1:1-Gemisch der entsprechenden Thiole nicht in identischem Verhältnis auf der Goldoberfläche immobilisiert.<sup>66</sup>

Es war somit möglich, sowohl robuste als auch empfindliche Thiole mittels dieser zwei Protokolle zu immobilisieren und Kolloide zu erhalten, welche mit funktionalisierten Monolayern beschichtet waren.

## **Funktionalisierung von Thiolbeschichteten Kolloiden mittels Austauschreaktionen**

*Murray* und Mitarbeiter konnten zeigen, dass man bei 2D-Monolayern und Kolloiden die adsorbierten Thiole gegen Thiole in Lösung austauschen kann.<sup>67, 68</sup> Dies ermöglicht die gezielte Synthese von funktionalisierten Monolayern, deren Eigenschaften kontrolliert werden können.

Für Alkanthiole erfolgt dieser Austausch immer 1:1, d.h. pro eintretenden Thiol wird ein Thiol freigesetzt. Ferner konnten sie zeigen, dass der Austausch konzentrationsabhängig ist und bevorzugt stattfindet, wenn kurze Alkanketten durch längere verdrängt werden, jedoch nicht umgekehrt. Es wird angenommen, dass lange Alkanketten sich geordnet aneinander anlagern und somit durch den Energiegewinn durch Aufbau von London-Kräften der Austausch gegen kürzere Thiolketten nicht bevorzugt ist, jedoch stattfinden kann.<sup>68</sup> Dieser Austausch ist theoretisch nicht nur mit Thiolen möglich, in der Literatur gibt es auch einzelne Beispiele, bei denen kurz-kettige Thiole ( $\leq C6$ ) gegen langkettige Disulfide ausgetauscht

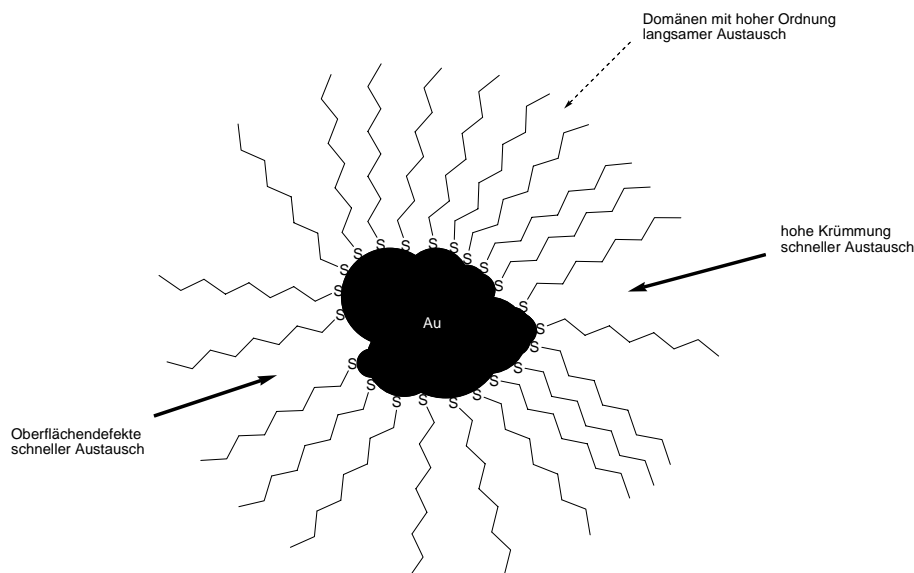
## Goldkolloide

werden.<sup>69,70</sup> Geschützte Thiole, z.B. Thioacetylgruppen nehmen nicht an Austauschreaktionen teil. Es gibt noch keinen Hinweis, wie genau dieser Austausch mechanistisch abläuft, jedoch scheint es ein assoziativer Mechanismus zu sein, der *Langmuir*-diffusionskontrolliert abläuft,<sup>71</sup> wobei das austretende Molekül vermutlich ein Thiol ist. In Untersuchungen konnten keine Disulfide detektiert werden.<sup>72</sup>

Sterische<sup>73</sup> und elektronische<sup>74</sup> Eigenschaften der Thiole spielen auch eine Rolle, diese sind aber nur für die Geschwindigkeit des Austausches von Bedeutung. In der vorliegenden Arbeit wurden Immobilisierungen immer während zwei Tagen durchgeführt, wodurch der Austausch bis fast zur Gleichgewichtsgrenze abgelaufen sein sollte.<sup>68</sup>

Die Gruppe von *Murray* stellte ebenfalls fest, dass der Austausch nicht überall gleichschnell abläuft. Zuerst findet der Austausch an Monolayerdefekten statt, d.h. Gebiete mit hoher Krümmung oder Kanten, bei denen das eintretende Thiol sehr dicht an die Goldoberfläche kommen kann. Mit der Zeit können die adsorbierten Thiole in die Domänen mit hoher Ordnung wandern, so dass weitere Thiole ausgetauscht werden können (Abbildung 10). Man erhält nach ausreichender Reaktionszeit (>24 h) also eine statistische Verteilung der ausgetauschten Thiole über das Kolloid, mit einer leichten Präferenz für die Defektstellen.<sup>68</sup>

*Belser* konnte dies für Austauschreaktionen auf 2D-Monolayer mittels STM-Untersuchungen zeigen.<sup>47</sup> Hier wurden länger-kettige, mit *PyrPhos*-Liganden funktionalisierte Thiole in einen Octanthiol-Monolayer ausgetauscht und man konnte im STM eine gleichmäßige Verteilung der *PyrPhos*-Kopfgruppen beobachten.



**Abbildung 10: Schematische Darstellung der Austauschzonen bei Kolloiden.**



Der Austausch von kurzkettingen Thiolen in einen Monolayer, der aus langkettigen Thiolen besteht, ist energetisch nicht begünstigt. Es ist jedoch bei Kolloiden mit ihren relativ hohen Anzahl an Defektstellen möglich, auch kürzerkettige Thiole gegen längerkettige auszutauschen, was im Rahmen dieser Arbeit erreicht wurde.<sup>75-77</sup> Die Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln (siehe Kapitel *Rhodium-katalysierte Hydrierungen*) beschrieben. Es wurden ausschließlich die Thiol-modifizierten Rhodiumkomplexe ausgetauscht.

Die praktische Durchführung von Immobilisierungen in dieser Arbeit wurde immer nach dem gleichen Protokoll durchgeführt und es konnten so reproduzierbare Mengen an Metallkomplex auf Kolloiden adsorbiert werden.

Typischerweise wurden feste Ligand zu Kolloid-Verhältnisse benutzt, wobei der Ligand mit dem Metall komplexiert wurde und man nach Säulenchromatographie die orange Bande direkt auf die entsprechende Menge Kolloide eluierte. Die Empfindlichkeit des thiolhaltigen Rhodium-*PyrPhos*-Komplexes machte dies notwendig. Das Gesamtvolumen der Lösung betrug dabei ca. 300–400 mL. Durch diese Methode wurden die empfindlichen thiolhaltigen Komplexe schnellstmöglich immobilisiert. Die Kolloide wurden dann unter Licht- und Luftausschluss für 40 h langsam gerührt und dann mit der Rührzelle nicht immobilisierte Komplexe und ausgetauschte Thiole mit EtOH/DCM-Mischungen entfernt (Abbildung 11).



**Abbildung 11: Filtration mit der Rührzelle: links die Rührzelle mit der Kolloidlösung, rechts das Filtrat mit nichtimmobilisierten Substanzen.**

Nachdem das Filtrat farblos war, wurde die Kolloidlösung in der Rührzelle auf ca. 40 ml reduziert, in einen Rundkolben überführt und in einem geeigneten Lösungsmittel gefällt. Da man die Polarität des Monolayer durch den Austausch mit Metallkomplexen änderte, wurden oft apolare Lösungsmittel zur Fällung verwendet. Manchmal waren die Kolloide in beiden

---

## Goldkolloide

Lösungsmitteln löslich, wobei dann das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vorsichtig entfernt wurde.

Die gefällten Kolloide konnten auf einer Fritte gesammelt und getrocknet werden. Eingeengte Kolloide konnten ebenfalls als Feststoff isoliert werden, jedoch konnten so erhaltene Kolloide manchmal nicht mehr vollständig wieder in Lösung gebracht werden. Es blieben dann geringe Rückstände in den Gefäßen zurück. Die durch Fällung isolierten dunklen Pulver verwendete man dann in asymmetrischen Hydrierungen.

Es konnten Kolloide synthetisiert werden, die mit einem definierten Monolayer beschichtet waren. Die Art des Monolayer bestimmte die Löslichkeitseigenschaften der Kolloide. Mit polaren Monolayern beschichtete Kolloide waren in polaren Lösungsmitteln löslich, wohingegen mit apolaren Monolayern beschichtete Kolloide sich nur in apolaren Lösungsmitteln lösten. Eine Gemeinsamkeit war die hohe Löslichkeit in DCM, die für die Katalysen von Vorteil war.

Der Austausch von thiolhaltigen Metallkomplexen in den Monolayer ergab immobilisierte Katalysatoren, die auf ihre Aktivität und Selektivität getestet werden konnten. Abhängig von der Monolayer wurden unterschiedliche Ergebnisse erhalten.

Die Verwendung von ladungsstabilisierten Kolloiden ergab Kolloide die eine identische Grösse aufwiesen wie solche, die nach *Brust* synthetisiert wurden und ebenfalls einen Monolayer aus funktionalisierten Thiolen trugen. Die funktionalisierten Kolloide zeigten die gleichen Löslichkeits- und Stabilitätseigenschaften wie diejenigen, welche durch Austauschreaktionen erhalten wurden.

Die Katalyseergebnisse der immobilisierten Komplexe sind in den jeweiligen Kapiteln aufgeführt.

3

# Iridium-katalysierte Hydrierungen



## Iridium-katalysierte Hydrierungen

### Einleitung

Fast zeitgleich zur Entwicklung des *Wilkinson*-Katalysators berichteten *Vaska* und *Rhodes* von Iridium-Komplexen des Typs  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})\text{PPh}_3]_2$ , welche in der katalytischen Hydrierung von Alkenen aktiv waren.<sup>78</sup> Das Forschungsinteresse lag aber in den kommenden zehn Jahren auf Rhodium-Komplexen, da die zum *Wilkinson*-Katalysator homologen Komplexe mit Iridium  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3]$  in Hydrierungen nicht aktiv waren, da ein Hydridaddukt gebildet wurde, welches im Gegensatz zu Rhodium keinen Phosphanliganden dissoziierte.<sup>79, 80</sup> Erst 1977 wurde Iridium als aktives Metall für Hydrierungen von unfunctionalisierten Alkenen wieder entdeckt durch die Experimente von *Crabtree*, welcher Komplexe des Typs  $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PCy}_3)\text{py}]\text{PF}_6$  (**6**) verwendete (Abbildung 12).<sup>81</sup>

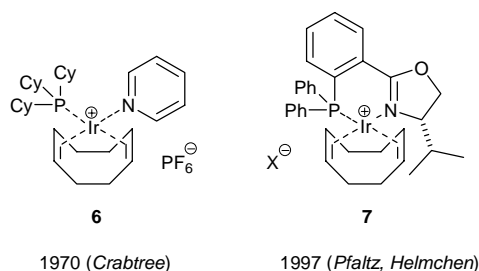


Abbildung 12: Crabtree Katalysator und Ir-*PHOX*-Komplex.

*Pfaltz* testete die Iridium-Komplexe (**7**) der Phosphinoxazolin-Liganden (*PHOX*), welche ursprünglich für Allylische Alkylierungen entwickelt wurden,<sup>82-84</sup> später mit Erfolg in Hydrierungen von Iminen<sup>85</sup> und unfunctionalisierten Alkenen (Abbildung 13).<sup>86</sup>

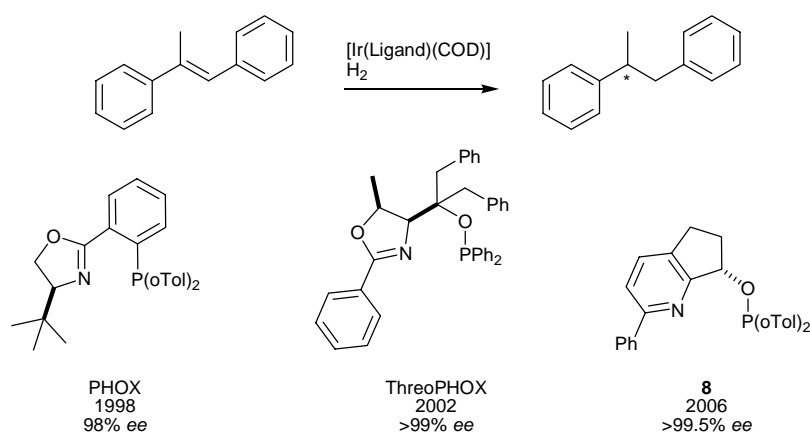


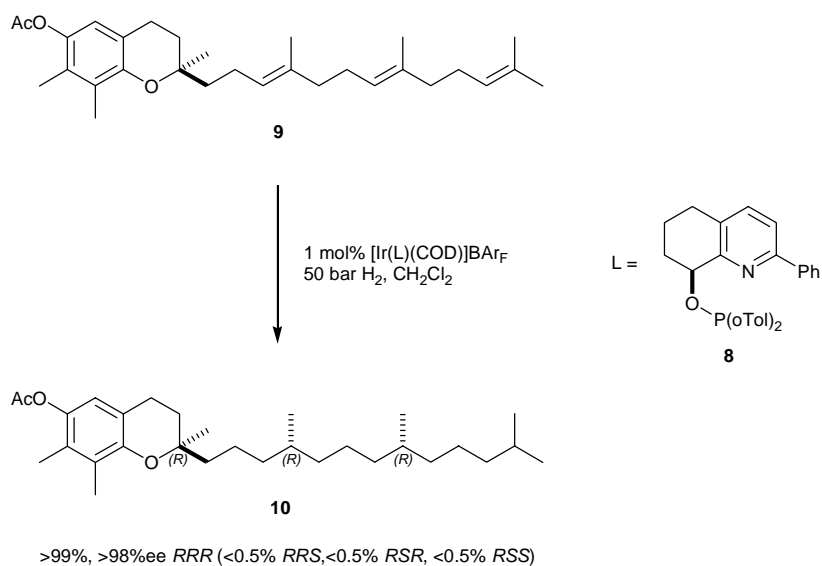
Abbildung 13: Hydrierung von Methylstilben mit P,N-Liganden.<sup>86-88</sup>

## Iridium-katalysierte Hydrierungen

Seit der Einführung der *PHOX*-Liganden wurde das Ligandgrundmotiv stetig weiterentwickelt, und es konnten exzellente Enantiomerenüberschüsse in der Hydrierung von unfunktionalisierten Alkenen erhalten werden (Abbildung 13).<sup>86-89</sup>

Der Mechanismus der Iridium-katalysierten Hydrierung ist noch nicht geklärt, *Pfaltz* und Mitarbeiter konnten aber mit Iridium-*PHOX*-Komplexen spektroskopisch Hydridintermediate nachweisen und mittels Berechnungen diese Intermediate weiter untermauern. Ein detaillierter Einblick in den Mechanismus konnte aber noch nicht erhalten werden.<sup>90</sup>

Die Bedeutung der Hydrierung von unfunktionalisierten Alkenen lässt sich durch die Reduktion von  $\gamma$ -Tocotrienylacetat (**9**) zu  $\gamma$ -Tocopherylacetat (**10**) verdeutlichen: Vitamin E spielt sowohl im Körper als auch in alltäglichen Produkten eine wichtige Rolle als Antioxidanz.



**Schema 7: Enantioselektive Hydrierung von  $\gamma$ -Tocotrienylacetat.**

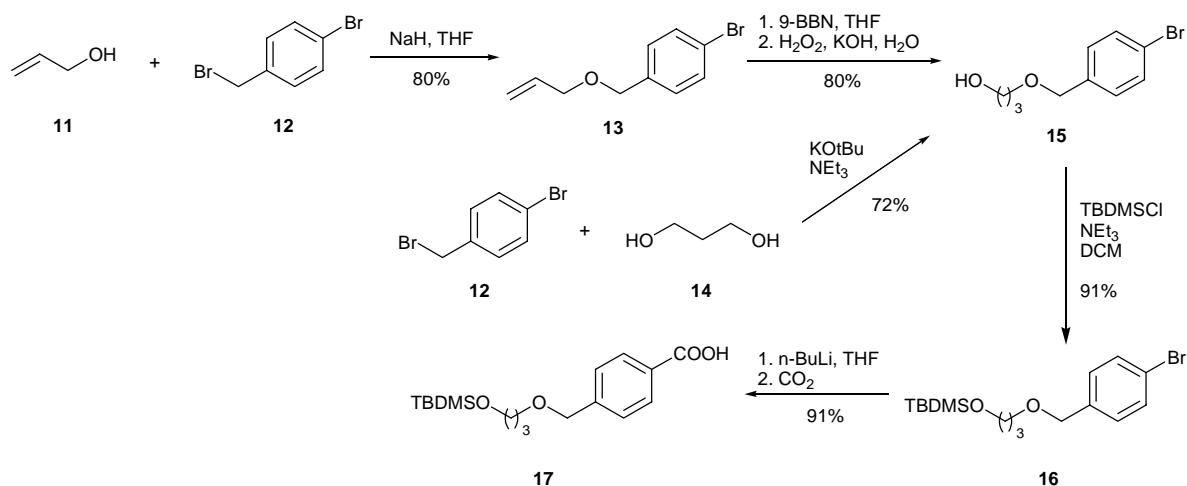
*Pfaltz* und Mitarbeiter konnten kürzlich ein bemerkenswertes Ergebnis in der asymmetrischen Hydrierung erreichen, in der fast ausschliesslich das natürliche  $\gamma$ -Tocopherylacetat (**10**) erhalten wurde. (Schema 7).<sup>91, 92</sup>

## Immobilisierung von Iridium-Komplexen

Die hohe Aktivität und Selektivität der *ThreoPHOX*-Komplexe machen sie zu idealen Kandidaten für die Immobilisierung auf Goldkolloiden. Um eine Immobilisierung zu ermöglichen wurde bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit in den Phenylring am Oxazolin eine Hydroxymethylgruppe eingeführt.<sup>93</sup> Es spielte dabei keine Rolle, ob sich der Linker in *para*- oder *meta*-Position des Oxazolins befand. Bei der anschließenden Anbindung von zusätzlich Thiol-funktionalisierten Linkern an diese Hydroxylgruppe wurden niedrige Ausbeuten beobachtet und es wurde vermutet, dass dafür die Nähe des räumlich anspruchsvollen Liganden verantwortlich sei. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Liganden wurden deshalb über eine zusätzlich eingeführte 1,3-Propandioleinheit mit dem Thiollinker verknüpft.

## Synthese eines Hydroxyalkyl-modifizierten ThreoPhox-Liganden

Zwei unterschiedliche Synthesewege wurden zur Darstellung des Grundgerüsts des Liganden mit dieser Propandioleinheit gewählt (Schema 8).

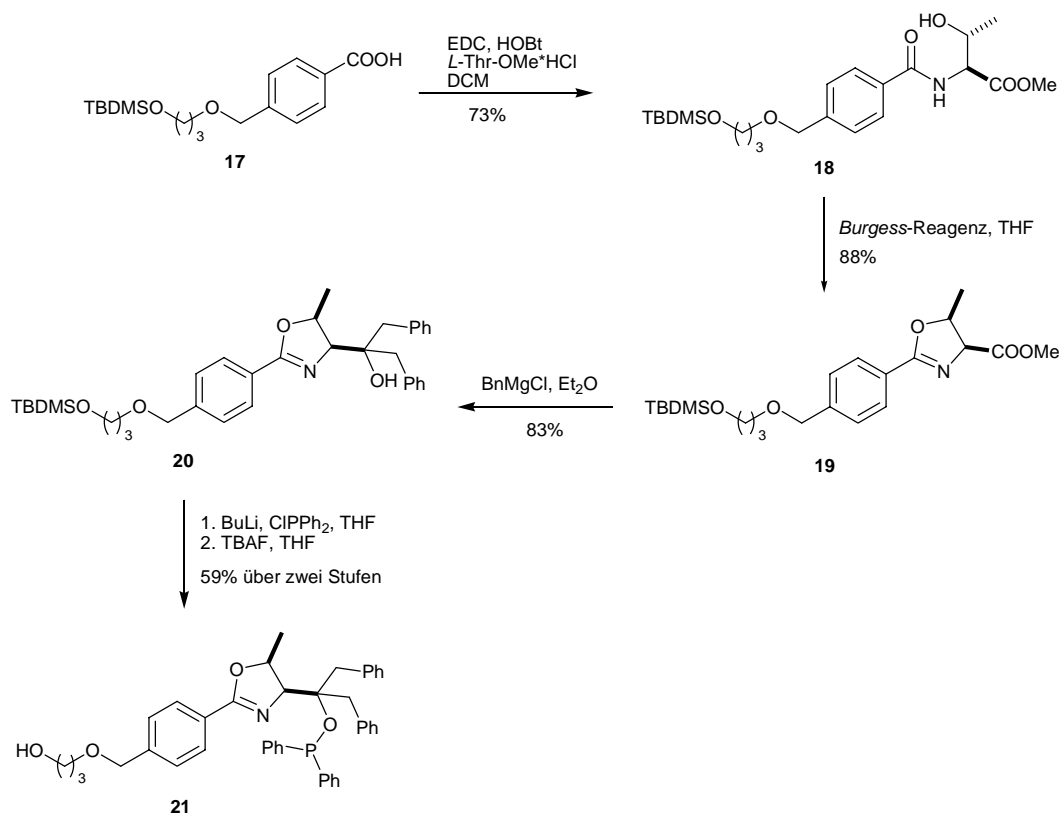


Schema 8: Synthese der Ausgangsverbindung für den Ligandaufbau.

Ausgehend von 4-Brombenzylbromid (**12**) wurde mit Natriumhydrid und Allylalkohol (**11**) der Allylether **13** hergestellt, welcher in einer Hydroborierung zum *Anti-Markovnikov*-Produkt **15** umgesetzt wurde. Alternativ wurde durch eine Williamson-Ethersynthese des benzylichen Bromids mit 1,3-Propandiol der endständige Alkohol **15** in guten Ausbeuten erhalten. Die zweite Darstellungsweise konnte ohne Probleme in grossen Ansätzen durchgeführt werden, wodurch man bevorzugt **15** nach dieser Methode synthetisierte. Der primäre Alkohol **15** wurde mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid geschützt. Mithilfe eines Halogenmetallaustausches und anschließender Umsetzung mit Kohlenstoffdioxid erhielt man

## Iridium-katalysierte Hydrierungen

die modifizierte Benzoesäure **17** in guter Ausbeute. Diese diente als Ausgangsmaterial für die bereits entwickelte Synthese zum Aufbau des *Threo*PHOX-Grundgerüsts (Schema 9).<sup>94</sup>



Schema 9: Aufbau des *Threo*PHOX-Grundgerüsts.

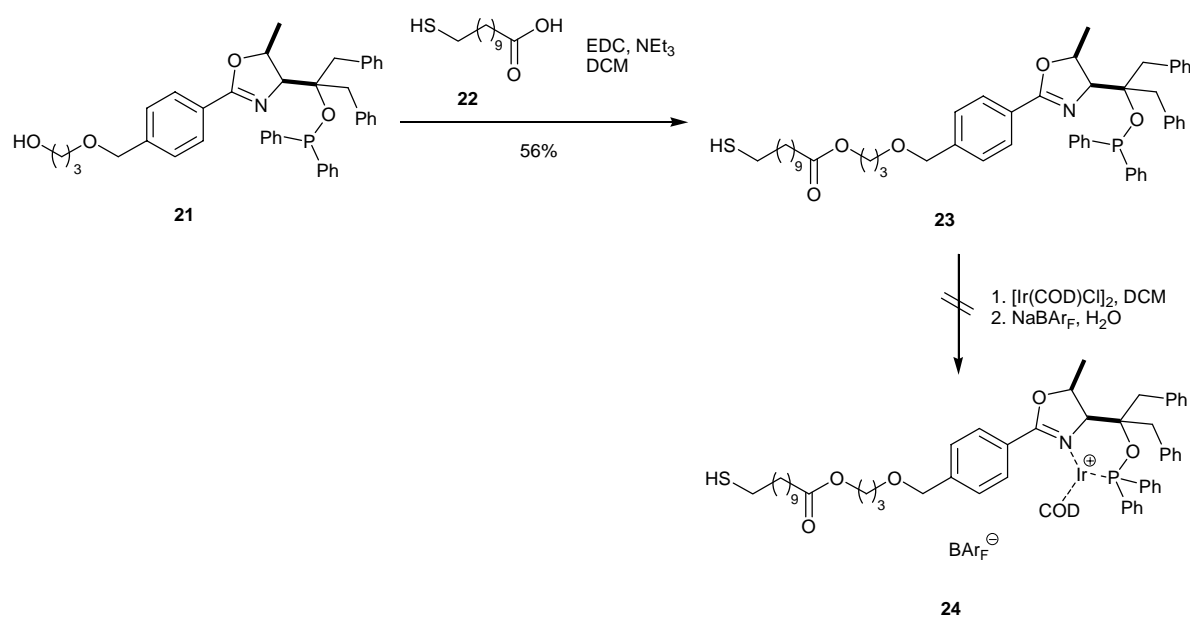
Die erhaltene Benzoesäure **17** wurde nach Aktivierung mit EDC und HOBT mit dem HCl-Salz des *L*-Threoninmethylesters zum Amid **18** umgesetzt und **18** mithilfe des *Burgess*-Reagenz<sup>95,96</sup> zum Oxazolin **19** zyklisiert. Die anschliessende reduktive Benzilylierung lieferte den tertiären Alkohol **20** in guten Ausbeuten. Die Deprotonierung mit *n*-Butyllithium und Reaktion mit *P*-Chlordiphenylphosphan lieferte den *O*-geschützten Phosphinitliganden. Dieser wurde ohne weitere Aufreinigung mit TBAF\*Trihydrat in THF entschützt. Eine Reaktionskontrolle erfolgte mittels <sup>31</sup>P-NMR bzw. Dünnschichtchromatographie. Der Ligand **21** wurde nach Schlenk-Säulenchromatographie als farbloser Feststoff erhalten, der in der Glovebox gelagert wurde.

## Funktionalisierung mit Schwefelhaltigen Linkern

Die Reaktion des Liganden mit 11-Mercaptoundecansäure **22** in Gegenwart von EDC und HOBT lieferte den entsprechenden veresterten Liganden **23**, jedoch konnten aus diesem nicht der gewünschte Iridiumkomplex **24** erhalten werden (Schema 10). Während der Komplexierung verfärbte sich das Reaktionsgemisch von orange nach grün und man erhielt nach Aufarbeitung ein amorphes grünbräunliches Gemisch, das keinerlei Signale des



Komplexes im  $^{31}\text{P}$ -NMR aufwies. Die Signale waren hochfeldverschoben und waren vermutlich durch oxidierte Phosphorspezies verursacht. Die Thiolfunktionalität verhinderte vermutlich die gewünschte Komplexierung des Liganden.

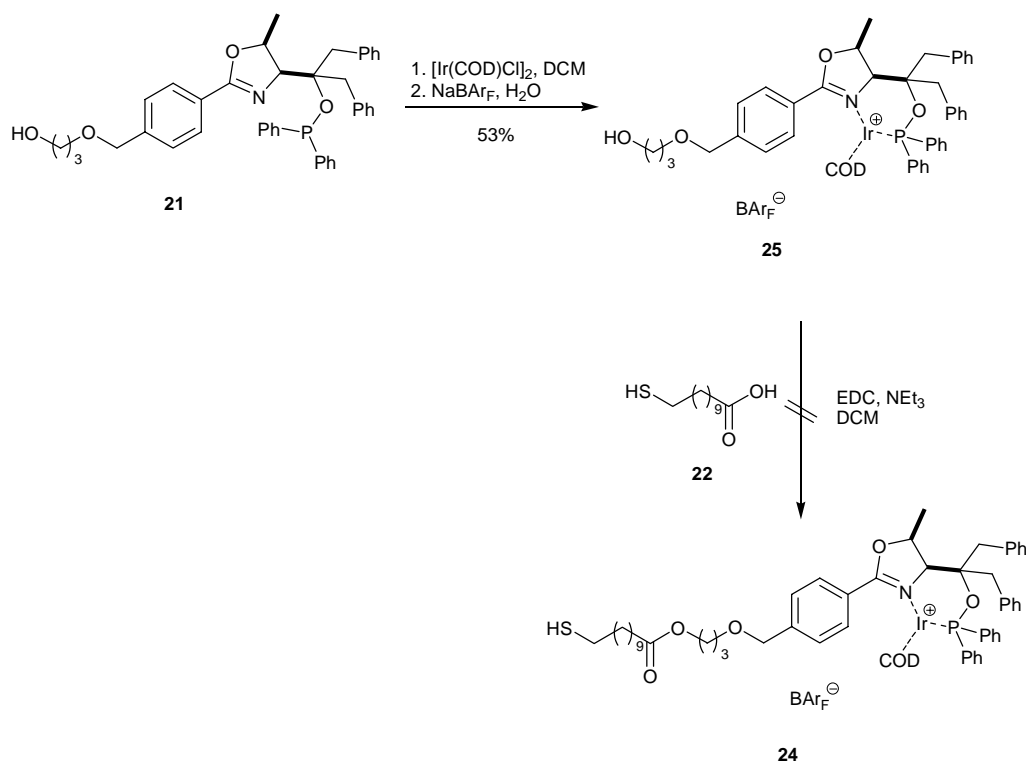


Schema 10: Ligandmodifikation mit versuchter Komplexierung.

## Komplexsynthese und Komplexderivatisierung

Der modifizierte *Threo*PHOX-Ligand **21** wurde mit  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und  $\text{NaBARF}$  zum Iridiumkomplex **25** umgesetzt (Schema 11). Die Komplexe sind luftstabil und liessen sich einfach handhaben. Bei der Kopplung einer  $\omega$ -Mercaptocarbonsäure an den Linker wurde bei der Synthese eine Hochfeldverschiebung des Signals im  $^{31}\text{P}$ -NMR festgestellt. Das ursprüngliche Signal des Metallkomplexes bei  $\delta = 93.1$  ppm war nur in geringer Intensität vorhanden und es wurden mehrere Signale bei niedrigeren ppm-Zahlen ( $\sim 25$  ppm) beobachtet. ESI-MS Spektren zeigten weder den ursprünglichen Massenpeak des Komplexes (944) noch den erwarteten Massenpeak (1144), stattdessen konnten zwei Signale bei 1105 ( $[\text{M}-39]^+$ ) und 1328 ( $[\text{M}+184]^+$ ) beobachtet werden. Es scheint, dass das Iridiummetallzentrum inkompatibel mit freien Thiolen ist und Nebenreaktionen stattfinden (Schema 11).

## Iridium-katalysierte Hydrierungen



**Schema 11: Versuchte Darstellung thiolhaltiger Metallkomplexe.**

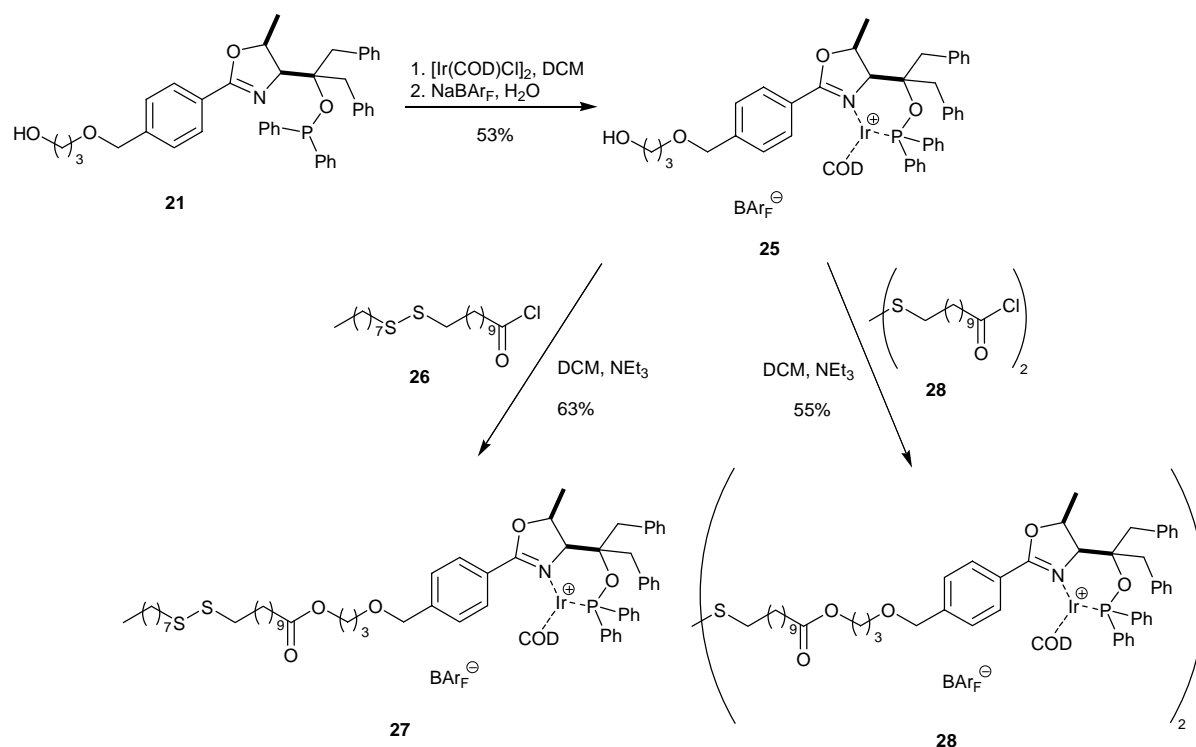
Da die Austauschreaktion auf monolayerstabilisierten Kolloiden bevorzugt mit Thiolen abläuft<sup>66</sup> und Disulfide nur gegen verhältnismäßig kurze Alkanthiolketten und auch dann nur vergleichsweise langsam austauschen,<sup>70</sup> musste für die Funktionalisierung der Kolloide mit Iridiumkomplexen ein alternativer Syntheseweg gefunden werden.

Disulfidlinker sind deutlich stabiler als Thiole und zeigen auch nicht die Reaktivität von Thiolen. Eine Einführung von symmetrischen und unsymmetrischen Disulfidseitenketten an die Komplexe wurde deshalb mit der oben erwähnten Methode versucht. Anstatt die Kolloide durch Thiolaustausch zu funktionalisieren sollten anschliessend beide Disulfidhälften auf ladungsstabilisierten Kolloiden (siehe Kapitel *Kolloide*) immobilisiert werden.

### Synthese der Disulfidkomplexe

Solange keine Reaktionen mit Thiolen durchgeführt wurden, konnte der Komplex **25** mit z. B. Alkancarbonsäuren verestert werden. Es stellte sich heraus, dass die beste Methode zur Einführung einer Seitenkette eine Veresterung mit Säurechloriden in Gegenwart einer Aminbase war. Die besten Ausbeuten erzielte man, wenn das Säurechlorid als Lösung langsam zu einer Lösung des Komplexes in Gegenwart der Aminbase zugetropft wurde.

Die asymmetrische Disulfidkette **26** konnte in moderaten Ausbeuten an den Metallkomplex **25** gekoppelt werden. Ebenso konnte das symmetrische Disulfid **28** als Brücke zwischen zwei Metallkomplexen eingeführt werden (Schema 12).



Schema 12: Komplexsynthese und Derivatisierung.

## Homogene Katalysen

In homogenen Hydrierreaktionen wurden die Komplexe auf ihre Aktivität getestet. Man beschränkte sich auf den freien Alkohol **25**, das asymmetrische Disulfid **27** und ein homologes, schwefelfreies Analogon **30**, welches durch Veresterung mit Undecansäure hergestellt wurde. Als Referenz diente der ursprünglich von *Menges* hergestellte Komplex **31** (Abbildung 14).<sup>87</sup>

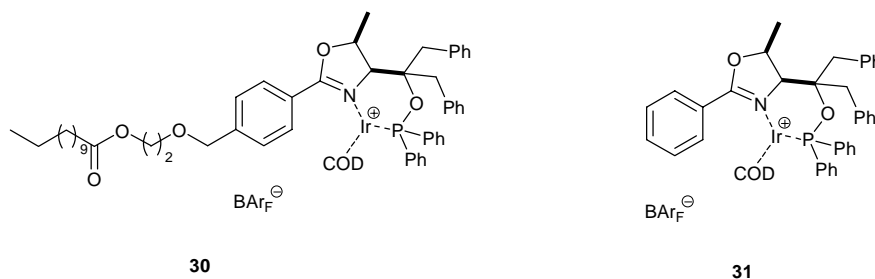
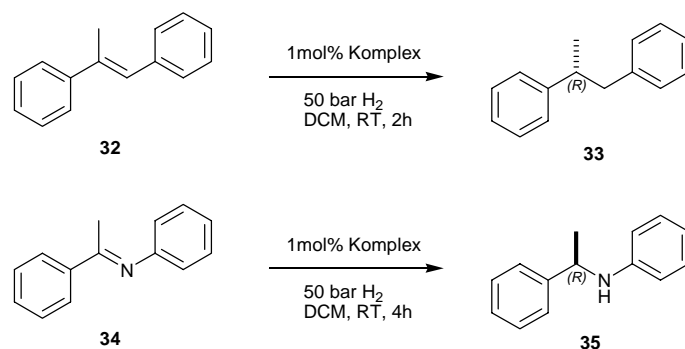


Abbildung 14: Homogener Komplex und ursprünglicher ThreoPHOX-Komplex.

Ziel war es, die Empfindlichkeit des Metallzentrums zu untersuchen und festzustellen, ob die Seitenkette einen Einfluss auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators hat. Man

## Iridium-katalysierte Hydrierungen

beschränkte sich auf die Reduktion von *trans*- $\alpha$ -Methylstilben (**32**) und des Imins **34**, welche als einfache Substrate für die *ThreoPHOX*-Komplexe bekannt sind.<sup>87, 94</sup>



Eintrag	Komplex	Substrat	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>31</b> <sup>c)</sup>	<b>32</b>	>99 %	99 % ( <i>R</i> )
2	<b>31</b> <sup>c)</sup>	<b>34</b>	>99 %	68 % ( <i>R</i> )
3	<b>25</b>	<b>32</b>	>99 %	99 % ( <i>R</i> )
4	<b>27</b>	<b>32</b>	3 %	96 % ( <i>R</i> )
5	<b>30</b>	<b>32</b>	>99 %	99 % ( <i>R</i> )
6	<b>25</b>	<b>34</b>	>99 %	65 % ( <i>R</i> )

a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung mittels chiraler HPLC. c) Aus Referenz.<sup>87</sup>

**Tabelle 2: Homogene Hydrierungen mit modifizierten *ThreoPHOX*-Komplexen.**

Die Seitenkette in *para*-Position des ursprünglichen aromatischen Ringes hatte keinen Einfluss auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators. Sowohl der Alkohol am Kettenende bei **25** (Eintrag 3 und 6) als auch der Alkylcarbon säureester **30** (Eintrag 5) hydrierten die getesteten Substrate mit den gleichen Aktivitäten und Selektivitäten wie das ursprüngliche System **31** (Eintrag 1 und 2). Der Metallkomplexe mit asymmetrischen Disulfidseitenkette zeigte eine deutlich verminderte Aktivität (Eintrag 4). Unter den Reaktionsbedingungen könnte möglicherweise die Disulfidgruppe zu freien Thiolen reduziert werden, welche anschließend das Iridiumzentrum desaktivieren.

Für die spätere Immobilisierung dieser Komplexe bedeutete dies, dass Thiol- oder Disulfidreste bei der Synthese in Hinblick auf die Katalyse sorgfältig entfernt werden müssen.

## Immobilisierung und Katalysen mit immobilisierten Komplexen

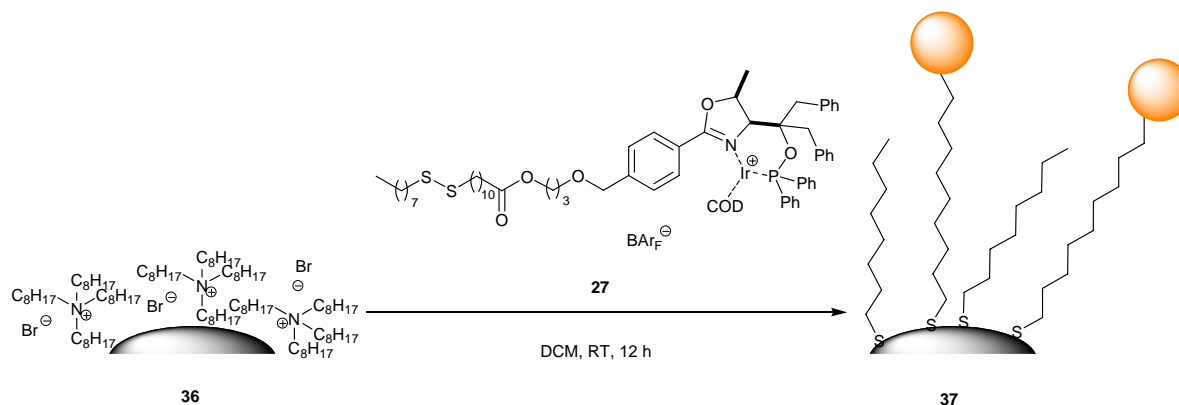
Aufgrund der gescheiterten Synthese von Iridiumkomplexen mit freien Thiolgruppen wurde die Funktionalisierung der Kolloide mittels Disulfid-tragender Verbindungen in Betracht gezogen.

Es ist bekannt, dass auch Disulfide an Austauschreaktionen teilnehmen,<sup>70,97</sup> insbesondere wenn langkettige Disulfide gegen kurzkettinge Alkanthiole ( $\leq C6$ ) ausgetauscht werden. Bei der Reaktion des Disulfidkomplexes **27** mit Pentanthiol-beschichteten Kolloiden wurde bei der Ultrafiltration eine stark orangefarbene Lösung abfiltriert und  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR der Kolloide zeigten nach der Filtration keine aromatischen Protonen und keinerlei Phosphorspezies an den Kolloiden. Obwohl die Kettenlänge des asymmetrischen Disulfids deutlich länger gewählt wurde (C8, bzw. C11), fand kein Austausch auf die Kolloide statt. Die Kettenlänge des Komplextragenden Linkers wurde hinreichend groß gewählt, so dass störende sterische Wechselwirkungen des Komplexes mit der sich auf den Kolloiden befindlichen Monolayer, die zu einer Verlangsamung der Austauschreaktion führen könnte, auszuschliessen sein dürften.

Der Disulfidkomplex **27** konnte auf ladungsstabilisierten Kolloiden **36** (siehe Kapitel *Kolloide*)<sup>41,64</sup> immobilisiert werden (Schema 13). Hierzu synthetisierte man die Kolloide unmittelbar vor der Immobilisierung und versetzte sie dann mit einer Lösung des Disulfids in Toluol oder DCM und rührte über Nacht unter Licht- und Luftausschluss. In der Literatur wurde die vierfache Menge an Disulfid im Vergleich zum *Brust*-Protokoll benutzt, was bei der Verwendung der disulfidhaltigen Metallkomplexe **27** und **29** schwierig war. Das hohe Molekulargewicht kombiniert mit der Empfindlichkeit der Metallkomplexe machte es schwierig, größere Mengen zu synthetisieren. Es konnte jedoch auch eine Beschichtung der Goldoberfläche mit deutlich weniger Disulfidzusatz erreicht werden, was sich dadurch erkennen ließ, dass man nach Fällung und Trocknung der Kolloide nach wie vor ein dunkles Pulver erhielt, das charakteristisch für beschichtete Kolloide ist. Die Kolloide wurden nach der Immobilisierung mit der Rührzelle aufgereinigt und dann in einem geeigneten Lösungsmittel gefällt. Die so erhaltenen Pulver konnten wieder in Dichlormethan gelöst werden. Um sicher zu stellen, dass die ganze Oberfläche mit Thiolen abgesättigt war und um möglicher Partikelagglomeration entgegenzuwirken, wurde anfangs noch Octanthiol oder Dioctandisulfid nach 12h zu der Reaktionslösung mit den Kolloiden zugesetzt und weitere 3 h gerührt. Da die Immobilisierung von Thiolen schneller abläuft als die von Disulfiden und da bevorzugt kürzere Alkanthiolketten auf den Kolloiden gegen längere austauschen (jedoch nur langsam v.v.),<sup>70</sup> sollte die gesamte Kolloidoberfläche mit Octanthiol und immobilisierten

## Iridium-katalysierte Hydrierungen

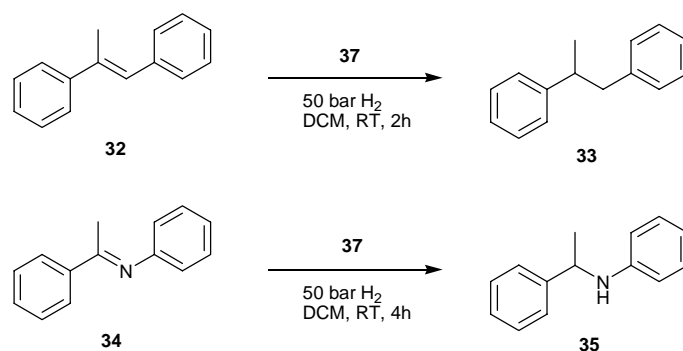
Komplexen beschichtet sein. Das Filtrat bei der Ultrafiltration war deutlich weniger farbig als die ursprüngliche Lösung, was darauf hindeutete, dass die Disulfide auf der Oberfläche der Kolloide adsorbiert waren. Die Kolloide waren gut löslich in Dichlormethan und wurden in asymmetrischen Hydrierungen von *E*-Methylstilben getestet.



**Schema 13: Immobilisierung von 27 auf ladungsstabilisierten Kolloiden.**

Die Kolloide zeigten keine Aktivität in der asymmetrischen Hydrierung von *E*-Methylstilben und nachdem die hohe Empfindlichkeit der Komplexe gegenüber Thiolen festgestellt wurde, wurden die Experimente wiederholt, ohne dass Thiole zur Immobilisierung zugesetzt wurden. Es konnten Kolloide erhalten werden, deren Oberfläche aus einem 1:1-Gemisch von Octanthiol und den entsprechenden Thiolkomplexen bestehen sollten. Die erfolgreiche Ausbildung einer Monolayer wurde aus der beobachteten Isolierbarkeit der Kolloide abgeleitet, da vorherige Versuche mit Disulfiden und unvollständiger Beschichtung nur zu agglomerierten Gold führten, welches keinerlei kolloidale Eigenschaften aufwies.

Ohne den Zusatz von Thiolen wiesen die Kolloide ebenfalls kaum katalytische Aktivität auf. Bei der Hydrierung von Methylstilben konnte kein Umsatz nachgewiesen werden (Tabelle 3, Eintrag 1), einzig bei der Iminhydrierung konnte mit diesen Kolloiden ein geringer Umsatz detektiert werden (Eintrag 2).



Eintrag	Kolloide	Menge	Substrat	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>37</b>	60 mg	<b>32</b>	0 %	n.b.
2	<b>37</b>	60 mg	<b>34</b>	2 %	n.b.

a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

**Tabelle 3: Heterogene Hydrierungen mit Kolloiden 37.**

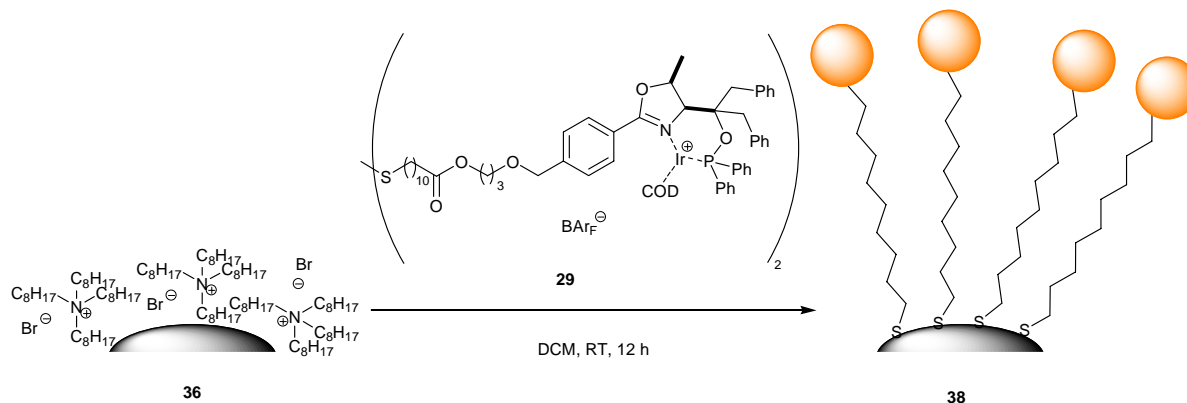
Die Beladung der Kolloide wurde in diesen Fällen nicht mittels einer Elementaranalyse bestimmt, so dass keine genaue Aussage über das Substrat zu Katalysatorverhältnis gemacht werden konnte. Die verwendete Menge Kolloide (60 mg) entsprach jedoch höchstwahrscheinlich einem Vielfachen der ursprünglich verwendeten Menge homogenen Katalysators: In Analogie zur Rhodium-katalysierten Hydrierung, bei der das Katalysator zu Spacer-Verhältnis ungefähr 1:4 beträgt und die Hälfte der Kolloidmenge (bei gleicher Grösse der Kolloide) verwendet wurde, kann abgeschätzt werden, dass annäherungsweise 4 mol% Katalysator verwendet worden sind. Die fehlende Aktivität scheint darauf hinzudeuten, dass die Katalysatoren sich entweder bei der Immobilisierung zersetzen oder dass sie durch einen Reaktionspartner inaktiviert werden.

Beim stärker koordinierenden Iminsubstrat scheint noch eine geringe Menge Katalysator in der Lage zu sein, wenige Katalysezyklen zu durchlaufen. Eine Möglichkeit wäre, dass es durch Verunreinigungen eine Konkurrenzreaktion um das Metallzentrum gibt, wobei es ein stark koordinierendes Substrat benötigt um die Verunreinigungen zu verdrängen und die Hydrierung stattfinden kann.

Obwohl beide Hälften des Disulfids auf der Oberfläche adsorbiert werden sollten,<sup>97</sup> konnte bisher nicht der Spaltungsmechanismus und die Natur der „austretenden Gruppe“ bisher nicht geklärt werden. Möglichkeiten sind Thiyl-Radikale,<sup>98</sup> Thiolate<sup>99</sup> und Disulfide.<sup>69</sup> Alle diese funktionellen Gruppen sind in der Lage, Wechselwirkungen mit einem Metallzentrum einzugehen und so die Katalyse zu beeinflussen.

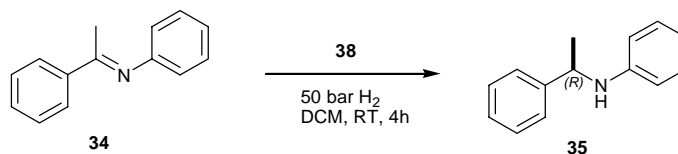
## Iridium-katalysierte Hydrierungen

In der Annahme, dass mehr reaktive Metallzentren auf der Kolloidoberfläche bei der Verwendung des symmetrischen Disulfids installiert werden, wurde die Immobilisierung mit **29** durchgeführt. Idealerweise würden entweder beide Disulfidhälften immobilisiert werden oder weiterhin **29** als Disulfid in Lösung vorliegen (Schema 14).



**Schema 14: Immobilisierung von 29 auf ladungsstabilisierten Kolloiden.**

Es wurde nur Aktivität in der Hydrierung des Iminsubstrates **34** gefunden. Jedoch konnte nur racemisches Produkt erhalten werden (Tabelle 4, Eintrag 1). Die Synthese der funktionalisierten Kolloide **38** wurde wiederholt und bestätigte das Ergebnis. Bei aufeinander folgenden Katalysen mit reisolierten Kolloiden war eine Aktivitätserhöhung zu beobachten (Eintrag 2 und 3). Die eingesetzte Kolloidmenge entsprach in Analogie zu vorheriger Abschätzung annäherungsweise 3 mol% Katalysator.



Eintrag	Kolloide	Menge	Substrat	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>38</b>	50 mg	<b>34</b>	77 %	<i>rac.</i>
2	<b>38</b>	50 mg	<b>34</b>	69 %	5 % ( <i>R</i> )
3 <sup>c)</sup>	<b>38<sup>c)</sup></b>	<50 mg	<b>34</b>	95 %	<i>rac.</i>

a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung mittels chiraler HPLC. c) Kolloide reisoliert aus Eintrag 2.

**Tabelle 4: Heterogene Hydrierungen mit Kolloiden 38.**

Auf eine Hydrierung des *E*-Methylstilbens wurde aufgrund der vorherigen Ergebnisse verzichtet.

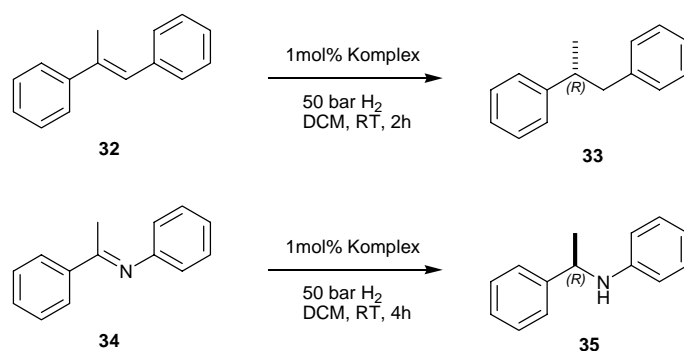
Es scheint, dass der Metallkomplex stabil bei der Synthese war, sich jedoch bei der Immobilisierung zersetzte. Die Aktivität bei fehlender Selektivität ist nur mit der Zersetzung



des Metallkomplexes zu interpretieren, so dass höchstwahrscheinlich metallisches Iridium die katalytisch aktive Spezies war.

## Kontrollexperimente mit homogenen Katalysatoren

Um diese Ergebnisse besser zu verstehen, wurde eine Reihe von Kontrollexperimenten mit den entsprechenden homogenen Katalysatoren durchgeführt. Hierbei versetzte man die Reaktionslösung mit den möglichen Verunreinigungen und testete auf katalytische Aktivität (Tabelle 5).



Eintrag	Komplex	Substrat	Zusatz	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>25</b>	<b>32</b>	1 % Octanthiol bzgl. LM	0 %	n.b.
2	<b>25</b>	<b>34</b>	1 % Octanthiol bzgl. LM	0 %	n.b.
3	<b>25</b>	<b>32</b>	1 % Octandisulfid bzgl. LM	0 %	n.b.
4	<b>25</b>	<b>34</b>	1 % Octandisulfid bzgl. LM	16 %	65 % (R)
5	<b>25</b>	<b>32</b>	50 mg unfunkt. Kolloide	56 %	98 % (R)
6	<b>25</b>	<b>34</b>	50 mg unfunkt. Kolloide	>99 %	65 % (R)
7	-	<b>32</b>	50 mg unfunkt. Kolloide	0 %	n.b.

a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

**Tabelle 5: Homogene Katalysen mit möglichen Verunreinigungen.**

Bei Thiol- oder Disulfidzusätzen war die Aktivität deutlich verringert. Insbesondere bei einem Zusatz von einem Volumenprozent Octanthiol zum Lösungsmittel konnte weder für **32** noch für **34** eine Umsetzung detektiert werden (Eintrag 1 und 2).

Bei Disulfidzusätzen wurde für **32** ebenfalls kein Umsatz festgestellt (Eintrag 3). Es scheint jedoch, dass die Iminhydrierung toleranter gegenüber Disulfidverunreinigungen ist. Obwohl die Aktivität deutlich verringert war, konnten bei einem Volumenprozent Disulfid im Lösungsmittel noch 16 % Umsatz nachgewiesen werden. Wichtiger ist jedoch, dass sich der

---

## Iridium-katalysierte Hydrierungen

Metallkomplex anscheinend nicht zersetzt sondern nur inhibiert wurde, wie sich an der unveränderten Enantioselektivität der Reaktion ablesen lässt (Eintrag 4).

Bei der Zugabe von unfunktionalisierten, mit Octanthiol beschichteten Kolloiden wurde bei der Hydrierung von *E*-Methylstilben eine Aktivitätsverringering festgestellt (Eintrag 5). Allein der Zusatz der Kolloide war ausreichend um die Reaktion nicht mehr vollständig ablaufen zu lassen. Ebenso war der Enantiomerenüberschuss nicht mehr >99 %, sondern um einen Prozentpunkt verringert. Die Iminhydrierung war hiervon nicht betroffen (Eintrag 6).

Als letztes wurde getestet, ob die unfunktionalisierten Kolloide selbst katalytisch aktiv sind. Dies war jedoch nicht der Fall (Eintrag 7).

Die Immobilisierung der *ThreoPHOX*-Komplexe auf Kolloiden erscheint in Anbetracht der erhaltenen Ergebnisse sehr schwierig, da bereits geringe Mengen Verunreinigung ausreichen, um die Katalyse komplett zu unterbinden. Die unselektive Iminhydrierung mit **38** könnte auf eine Zersetzung des Komplexes zurückgeführt werden. Da es weder möglich war über eine Austauschreaktion Katalysatoren in einen Monolayer einzuführen, noch durch die Verwendung von Disulfiden ein funktionierendes immobilisiertes System zu synthetisieren, wurden keine weiteren Immobilisierungsversuche mit *ThreoPHOX*-Komplexen durchgeführt. Immobilisierungen des Liganden mit anschließender Komplexierung auf den Kolloiden wurden aufgrund der hohen Luftsauerstoffempfindlichkeit des Liganden nicht untersucht. Die Aufreinigung durch Ultrafiltration in der Rührzelle benötigt grosse Mengen Lösungsmittel (i. A. mind. 1500 mL) und selbst mit Argon sauerstoffbefreite Lösungsmittel verhinderten nicht eine teilweise Oxidation der Liganden bei Säulenchromatographien.

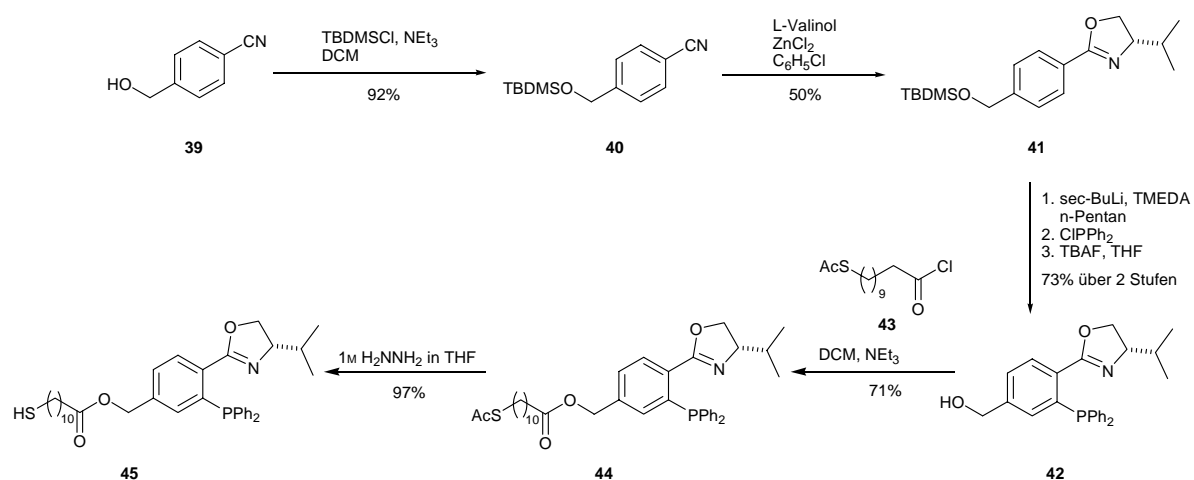
Es wurde deshalb versucht mit den robusteren *PHOX*-Liganden eine erfolgreiche Immobilisierung der Iridiumkomplexe zu erreichen. Die Triarylphosphan-Spezies ist deutlich stabiler gegenüber Luftoxidation und die entsprechenden Komplexe zeigen ebenfalls eine höhere Stabilität.

## **Synthese eines Hydroxyalkyl-funktionalisierten PHOX-Liganden**

Die Synthese des Hydroxymethyl-modifizierten *PHOX*-Liganden **42** folgte dem Protokoll *Blankensteins* (Schema 15).<sup>100</sup> In seiner Dissertation untersuchte er die Immobilisierung von Iridium-*PHOX*-Komplexen auf Kieselgel. Die modifizierte Ligandstruktur konnte direkt übernommen werden. Ausgehend von Hydroxymethyl-benzonitril (**39**) wurde der primäre Alkohol geschützt und das geschützte Nitril **40** in einer Zinkchlorid-katalysierten Reaktion

zum Oxazolin **41** umgesetzt. Die besten Ausbeuten wurden bei der Verwendung einer stöchiometrischen Menge Zinkchlorid erhalten, welches vor Reaktionsbeginn in der Apparatur unter Vakuum erhitzt wurde.

Orthometallierung mit *sec*-Butyllithium in Gegenwart von TMEDA und Reaktion mit *P*-Chlordiphenylphosphan ergab den *O*-geschützten *PHOX*-Liganden, welcher ohne gründliche Aufreinigung weiter verwendet wurde. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand in Diethylether durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Zugabe von entgastem TBAF\*Trihydrat in THF zum Rückstand ergab **42** in guten Ausbeuten.



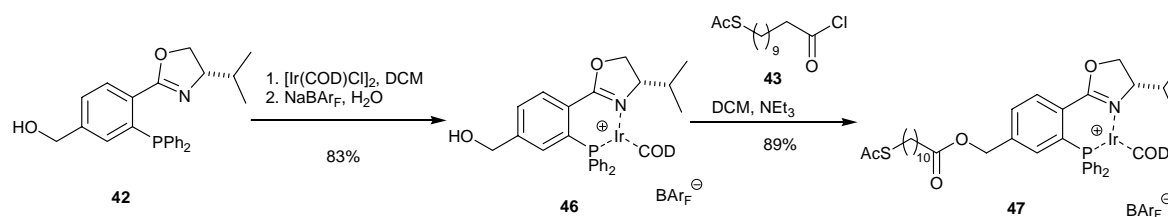
Schema 15: Synthese des modifizierten *PHOX*-Liganden.

Der modifizierte Ligand wurde anschliessend mit 11-(Thioacetyl)undecansäurechlorid (**43**) umgesetzt und ergab nach Entschützung mit Hydrazin-Lösung in THF den thiolhaltigen Liganden **45**. Aufgrund der Ergebnisse mit den *ThreoPHOX*-Liganden wurde nicht versucht, den Thiolliganden direkt zu komplexieren. Die höhere Stabilität der des Triarylphosphinliganden gegenüber Luftoxidation erlaubte die Immobilisierung des freien Liganden **45**.

## Synthese der Iridiumkomplexe

In Analogie zur Komplexsynthese der *ThreoPHOX*-Komplexe wurde der Ligand ohne Schwefelseitenkette **42** mit  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und  $\text{NaBAR}_F$  zum Iridiumkomplex **46** umgesetzt. Dieser wurde mit 11-Thioacetylsäurechlorid **43** zum Komplex **47** umgesetzt (Schema 16).

## Iridium-katalysierte Hydrierungen



Schema 16: Synthese der Iridiumkomplexe.

Die in der Synthese von **46** und **47** verhältnismäßig hohen erhaltenen Ausbeuten von 83-89 % (im Vergleich zu **27** mit 63 %) können als Hinweis auf eine höhere Komplexstabilität gewertet werden. Ebenso konnte bei der Aufreinigung der Komplexe beobachtet werden, dass weniger Restsubstanz auf der Kieselgelsäule zurückbleibt.

## Kristallstrukturen

Vom Schwefel-geschützten Liganden **42** und vom Iridiumkomplex von **42** konnten Kristallstrukturen erhalten werden (Abbildung 15). Die Hydroxymethylgruppe am aromatischen Ring des Ligandgerüsts zeigt nicht in Richtung des Metallzentrums und scheint somit keinen Einfluss auszuüben. Dies wird durch die Katalyseergebnisse, die identisch mit denen des Iridium-*PHOX*-Komplexes ohne Hydroxymethylgruppe sind, bestätigt.

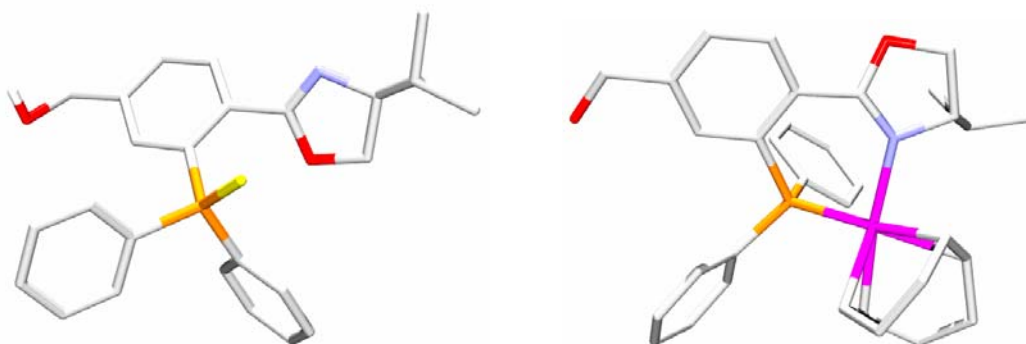
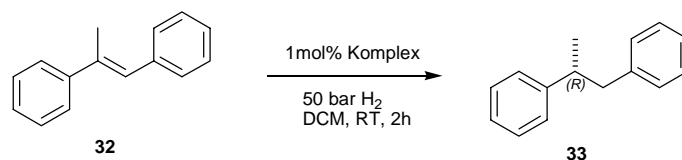


Abbildung 15: Schwefelgeschützter Ligand **42** (links) und Iridiumkomplex (rechts). Das Anion ( $\text{PF}_6^-$ ) wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

## Homogene Hydrierungen

Die Komplexe **46** und **47** wurden in der Hydrierung von *E*-Methylstilben und des entsprechenden Imins getestet (Tabelle 6). Die beobachteten Trends entsprachen denen, welche mit den *ThreoPHOX*-Komplexen erhalten wurden. Der primäre Alkohol hat keinen Einfluss auf die Katalyse (Eintrag 1), die geschützte Schwefelfunktion deaktiviert den Katalysator und mindert die Selektivität (Eintrag 2). Auf die Synthese eines schwefelfreien Carbonsäureesters wurde aufgrund der Erfahrungen mit den *ThreoPHOX*-Komplexen verzichtet.



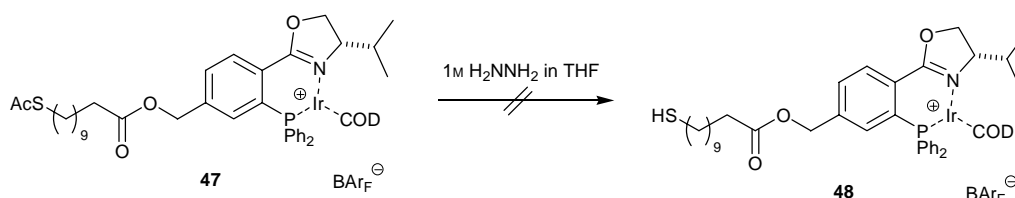
Eintrag	Komplex	Substrat	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>46</b>	<b>32</b>	>99 %	67 % (R)
2	<b>47</b>	<b>32</b>	17 %	61 % (R)

a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 6: Homogene Hydrierungen mit den Iridiumkomplexen.

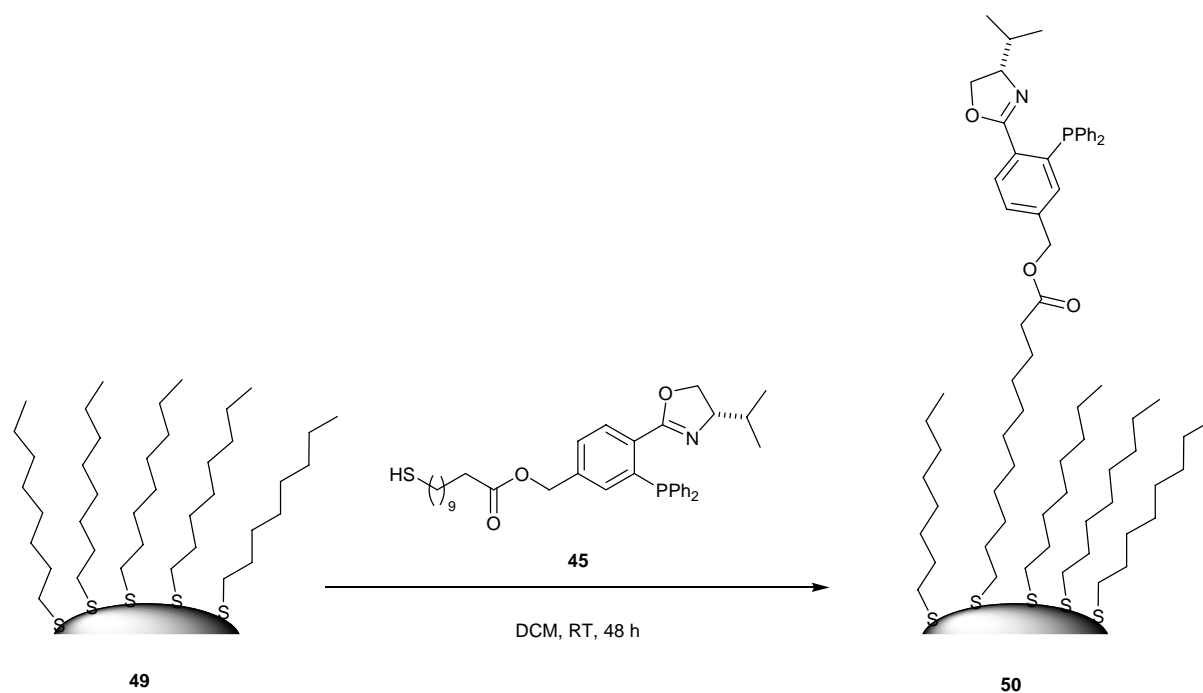
### Immobilisierung des Iridium-*PHOX*-Komplexes

Der Thioacetylkomplex **47** sollte mit Hydrazin in THF zum Thiolkomplex entschützt werden (Schema 17). <sup>31</sup>P-NMR Spektren der Reaktionsmischung zeigten bereits eine Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals, was auf eine Zersetzung des Komplexes hindeutet. Nach der Aufarbeitung konnte der erwünschte Komplex nicht isoliert werden. Ob die freiwerdende Thiolgruppe oder das Hydrazin an sich für die Zersetzung verantwortlich war, wurde nicht untersucht. Von einer weiteren Synthese Thiol-funktionalisierter Iridiumkomplexe wurde im Folgenden abgesehen.



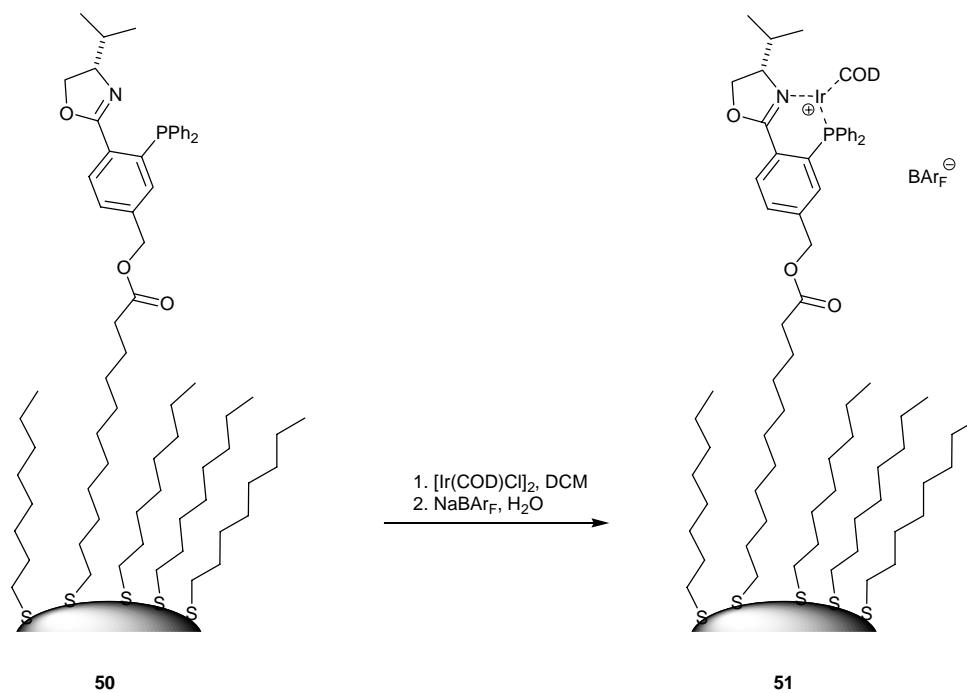
Schema 17: Versuchte Darstellung des Thiol-Iridiumkomplexes.

Es war jedoch möglich die im Vergleich zu den *ThreoPHOX*-Liganden weniger oxidationsempfindlichen *PHOX*-Liganden direkt auf den Goldkolloiden zu immobilisieren. Der *PHOX*-Ligand ist weitestgehend stabil unter den üblicherweise verwendeten Arbeitstechniken und oxidiert nur langsam in teilweise entgastem Lösungsmitteln. Nach vier Wochen Lagerung des Liganden auf der Laborbank in einem geschlossenen Gefäß unter ursprünglicher Argonatmosphäre konnten erst 25 % oxidiertes Ligand im <sup>31</sup>P-NMR nachgewiesen werden. Der Ligand wurde analog den Komplexen auf Kolloiden immobilisiert. Es wurde für die Immobilisierung und Ultrafiltration argongesättigtes Lösungsmittel verwendet (Schema 18).



**Schema 18: Ligandimmobilisierung auf Kolloiden.**

Die Kolloide wurden nach der Ultrafiltration mit  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und anschliessend  $\text{NaBAR}_F$  versetzt. Die Einwaagen bezogen sich auf die ursprünglich eingesetzte Menge Liganden. Die Kolloide konnten im Scheidetrichter extrahiert und die erhaltene organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet werden. Das abfiltrierte  $\text{MgSO}_4$  hatte zwar eine dunkle Färbung jedoch liessen sich die Kolloide gut vom Trocknungsmittel abtrennen. Die erhaltene Lösung wurde erneut über die Filtrationsmembran filtriert, so dass überschüssige Iridiumverbindungen und andere Verunreinigungen entfernt wurden (Schema 19).  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der so erhaltenen Kolloide zeigten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einen Überschuss  $\text{BAR}_F$ -Salz. Da NMR-Signale von kolloidgebundenen Molekülen stark verbreitert sind,<sup>101</sup> konnten die zwei scharfen Signale der aromatischen  $\text{BAR}_F$ -Protonen einfach identifiziert werden, alle anderen Signale waren stark verbreitert. Die Kolloide wiesen Resonanzen im aromatischen Bereich auf, was wiederum andeutete, dass Komplexe auf den Kolloiden adsorbiert waren. Das beobachtete Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR entsprach mit  $\delta = 16$  ppm dem erwarteten Wert für einen Iridium-*PHOX*-Komplex. Da sich die Resonanzen stärker verbreitern, je näher sich das entsprechenden Atom am Kolloidkern befindet,<sup>102</sup> konnte hier ein 30 Hz breites Signal bei halber Peakhöhe beobachtet werden. Man beobachtete keine Phosphorsignale für freie Liganden oder oxidierte Phosphorspezies.

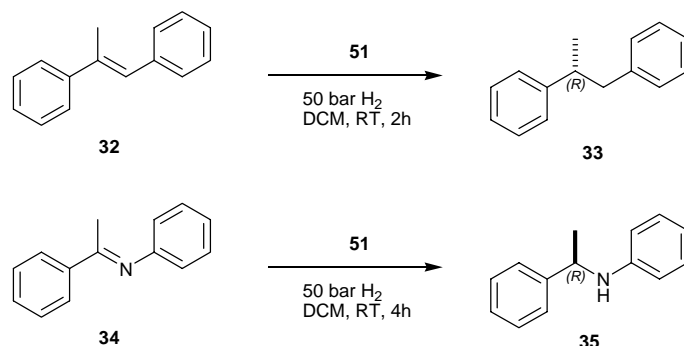


**Schema 19: Komplexierung auf den Kolloiden mit  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und  $\text{NaBARF}$ .**

Eine Elementaranalyse der Kolloide **51** ergab, dass äquimolare Mengen an Phosphor und Iridium in der Probe vorhanden waren. Das Verhältnis der Schwefelspacer zu Katalysatormolekülen wurde auf 3:2 bestimmt.

## Hydrierungen mit immobilisierten Komplexen

Die Kolloide **51** wurden anschliessend in asymmetrischen Hydrierungen getestet. Es konnte eine starke Abhängigkeit der Resultate von der verwendeten Katalysatormenge festgestellt werden (Tabelle 7).



Eintrag	Kolloide	Menge	Katalysatormenge	Substrat	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>51</b>	200 mg	23 mol%	<b>32</b>	>99 %	65 % ( <i>R</i> )
2	<b>51</b> <sup>c)</sup>	reisoliert	<23 mol%	<b>32</b>	0 %	n.b.
3	<b>51</b> <sup>d)</sup>	reisoliert	<23 mol%	<b>32</b>	2 %	n.b.
4	<b>51</b>	100 mg	12 mol%	<b>32</b>	99 %	65 % ( <i>R</i> )
5	<b>51</b> <sup>e)</sup>	reisoliert	<12 mol%	<b>32</b>	0 %	n.b.
6	<b>51</b>	65 mg	8 mol%	<b>32</b>	98 %	57 % ( <i>R</i> )
7	<b>51</b> <sup>f)</sup>	reisoliert	<8 mol%	<b>32</b>	0 %	n.b.
8	<b>51</b> <sup>g)</sup>	100 mg	12 mol%	<b>32</b>	>99 %	57 % ( <i>R</i> )
9	<b>51</b>	200 mg	23 mol%	<b>34</b>	>99 %	75 % ( <i>R</i> )

a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung mittels chiraler HPLC. c) Reisoliert aus Eintrag 1. d) Reisoliert aus Eintrag 2, Zugabe von H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>BARF. e) Reisoliert aus Eintrag 4. f) Reisoliert aus Eintrag 6. g) Waschzyklus vor Katalyse.

**Tabelle 7: Hydrierungen mit immobilisierten Katalysatoren **51**.**

Die Kolloide waren aktiv in Hydrierungen von *E*-Methylstilben. Erst bei der Verwendung von einer Kolloidmenge, die 23 Molprozent Katalysator entspricht, konnte das Ergebnis der homogenen Hydrierung reproduziert werden (Eintrag 1). Sobald die Kolloidmenge verringert wurde, konnte kein vollständiger Umsatz mehr erreicht werden und die Enantiomerenüberschüsse verringerten sich um fast 10 Prozentpunkte (Eintrag 4 und 6). Eine



Wiederverwendung der Kolloide in einer zweiten Hydrierung war nicht möglich. Die Aufarbeitung der Reaktion und die versuchte Wiedergewinnung der Kolloide wurde folgendermaßen durchgeführt: Nach der Hydrierung wurde im Wasserstoffgegenstrom 0.3 – 0.5 mL COD in den Autoklaven gegeben, der Autoklav anschliessend mit Stickstoff gespült und das Reaktionsgemisch verschlossen für 30 min gerührt. Die dunkle Kolloidlösung wurde mit Ethanol über eine Centriplus Filtermembran (MW50'000) gewaschen und das farblose Filtrat direkt für die Analytik verwendet. Die Kolloide wurden zweimal mit Ethanol über die Filtrationsmembran gewaschen, so dass Substratreste herausgewaschen wurden. Der dunkle Feststoff wurde dann am Hochvakuum getrocknet und erneut für die Katalyse verwendet wobei kein Umsatz beobachtet werden konnte (Eintrag 2). Eine Reaktivierung mit Säure über den Zusatz von 40 mg  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{BAr}_\text{F}]^{103}$  zeigte eine geringe Reaktivierung (Eintrag 3), die jedoch nur zu vernachlässigbaren Umsätzen führte.

Im Gegensatz zu den immobilisierten *ThreoPHOX*-Komplexen waren diese Komplexe in der Hydrierung von Alkenen aktiv, jedoch wird nach der Hydrierung auch eine Deaktivierung beobachtet, so dass eine Wiederverwendung nicht möglich ist. Durch Zugabe von COD sollte der Präkatalysator wieder hergestellt werden, der nach Abtrennung des Produktes und nach erneuter Behandlung mit Wasserstoff wieder in der Lage sein sollte Substrat zu hydrieren. Die Zugabe von COD dient weiterhin dazu, die Bildung von mehrkernigen nicht-hydrieraktiven Iridiumspezies zu verhindern (Eintrag 2).  $\text{BAr}_\text{F}$ -Komplexe zeigten ausserdem immer die besten Ergebnisse in Bezug auf die Katalysatoraktivität und -stabilität. Die  $\text{BAr}_\text{F}$ -Anionen sind nur schwach koordinierende Anionen, welche weniger mit dem Iridium-Hydrid-Spezies wechselwirken und so die Lebensdauer der Katalysatoren erhöhen, da die Koordination des Substrats der Koordination eines Anions bevorzugt wird.<sup>104</sup>

Die wahrscheinlichste Erklärung für die mangelnde Aktivität der reisolierten Kolloide ist die mögliche Bildung von bi- oder trinuklearen Iridiumspezies, welche nicht mehr aktiv in Hydrierungen sind.<sup>43,105</sup> Durch die hohe Beladung der Kolloide (3:2-Verhältnis zugunsten des Spacers) und die Fixierung der Katalysatoren auf der Oberfläche und der daraus resultierenden hohen räumlichen Nähe der Iridiumzentren auf der Kolloidoberfläche könnte es möglich sein, dass die Deaktivierung des aktiven Zentrums noch begünstigt wird.

Die Selektivität des Katalysators wird anscheinend durch die Immobilisierung beeinflusst. Bei Verwendung der achtfachen Mengen an immobilisierten Katalysator relativ zur homogenen Katalyse fällt der Enantiomerenüberschuss um beinahe 10 Prozentpunkte. Dieser Aktivitäts- und Selektivitätsverlust bei immobilisierten Iridium-Komplexen ist für einfachere Systeme schon beobachtet worden, die auf Bentonit immobilisiert wurden.<sup>106</sup> Auch bei allen

---

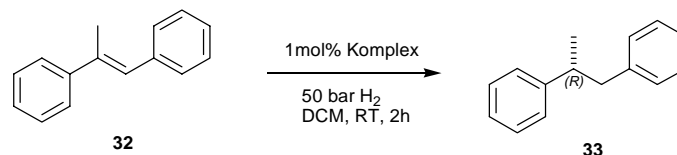
## Iridium-katalysierte Hydrierungen

Versuchen der Gruppe *Pfaltz* Iridium-*PHOX*-Systeme auf Kieselgel zu immobilisieren wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet. In diesen Versuchen wurde nur eine hohe Aktivität bei Iminhydrierungen beobachtet. Weiterhin erwies sich die Wiederverwendung der Immobilisate als schwierig. Recycling war möglich, jedoch nur mit Aktivitätsverlust.<sup>100</sup> Die Empfindlichkeit der immobilisierten Systeme wird deutlich bei Vergleich der Ergebnisse aus Eintrag 1 und 8. Allein durch zusätzliches Waschen der Kolloide vor der Katalyse konnte man feststellen, dass die Selektivität der Reaktion auch geringer ist als bei Eintrag 1.

Die asymmetrische Hydrierung des Imins **34** wurde nur mit einer hohen Menge an Katalysator durchgeführt werden (Eintrag 9). Die Ergebnisse entsprachen bezüglich der erzielten Umsätze und Enantiomerenüberschüsse der homogenen Testreaktion. Nach den Ergebnissen mit den unfunktionalisierten Alkenen wurde auf eine genaue Untersuchung des Iminsubstrates verzichtet. Die Menge an Kolloiden, die bei den Hydrierungen verbraucht wurden, war zu gross um eine Weiterführung sinnvoll erscheinen zu lassen.

## Kontrollexperimente mit homogenen Katalysatoren

Es wurden mehrere Kontrollexperimente mit Iridium-*PHOX*-Komplexen durchgeführt um die Empfindlichkeit dieser Komplexe zu bestimmen. Besonders die Empfindlichkeit gegenüber Thiolen wurde untersucht. Bei homogenen Katalysen mit **46** wurden Octanthiol-verunreinigungen ins Lösungsmittel eingebracht und der Einfluss auf die Aktivität und Selektivität untersucht.



Eintrag	Komplex	Substrat	Zusatz	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>46</b>	<b>32</b>	1 % Octanthiol bzgl. LM	0 %	n.b.
2	<b>46</b>	<b>32</b>	0.1 % Octanthiol bzgl. LM	<1 %	n.b.
3	<b>46</b>	<b>32</b>	0.1 ‰ Octanthiol bzgl. LM	>99 %	70 % (R)
4	<b>46</b>	<b>32</b>	0.01 ‰ Octanthiol bzgl. LM	>99 %	70 % (R)
5	<b>46</b>	<b>32</b>	0.001 ‰ Octanthiol bzgl. LM	>99 %	70 % (R)

a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

**Tabelle 8: Homogene Katalysen mit Additiven.**

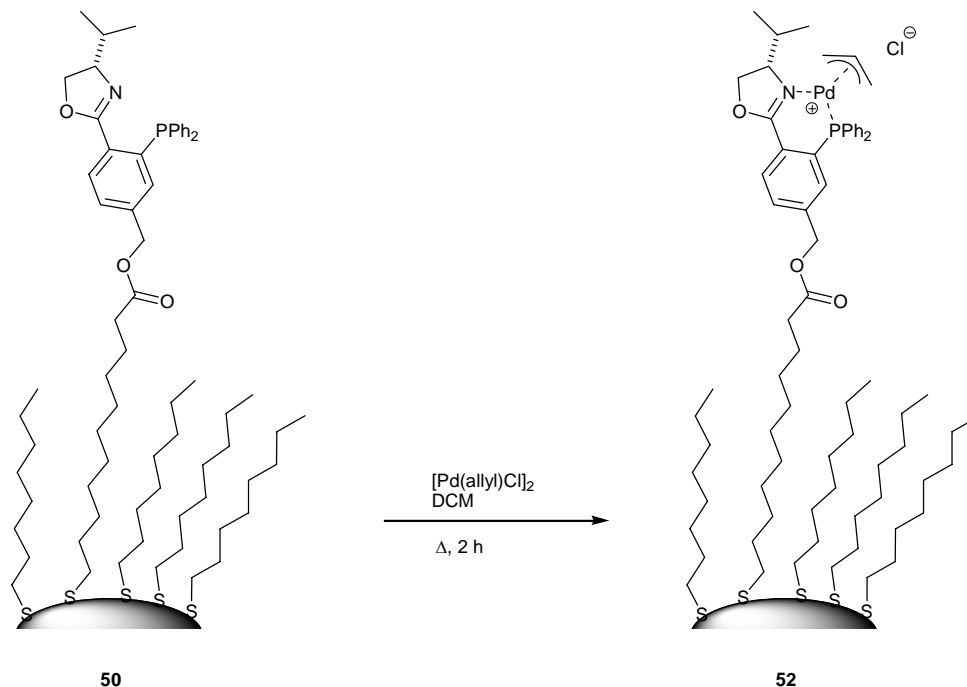
Die Katalyse war ab einer Konzentration von 0.1 Volumenprozent Octanthiol empfindlich gegenüber Thiolzusätzen. Dies entspricht immer noch einem fast dreifachen Überschuss von Thiolen bezüglich Katalysatormolekülen in der Lösung (Eintrag 3 vs. Tabelle 1, Eintrag 1). Die Selektivität der Reaktion war nicht betroffen. Interessanterweise wurde ab einem Schwellenwert sowohl bezüglich des Umsatzes als auch der Enantioselektivität die gleichen Ergebnisse wie ohne Zusatz erhalten (Eintrag 3 vs. 6). Da bei auf Kolloiden immobilisierten Komplexen das Produkt auch mit verminderter Selektivität erhalten wurde, scheint es noch weitere Einflüsse auf das Metallzentrum zu geben, welche die Selektivität beeinflussen.

## Immobilisierung von Palladium-*PHOX*-Komplexen

Mit den *PHOX*-Liganden wurden ebenfalls gute Ergebnisse in der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung erzielt.<sup>107, 108</sup> Da der freie Ligand bereits auf Kolloiden immobilisiert war, wurde eine Komplexbildung mit  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$  durchgeführt. Die thiolhaltigen Liganden **45** wurden auf analoge Weise wie zuvor beschrieben immobilisiert (Schema 20).

## Iridium-katalysierte Hydrierungen

Nach Aufreinigung wurde eine Menge des Metallprecursors zugegeben, welcher 0.70 Äquivalente der ursprünglichen Ligandeinwaage entsprach. Nachdem die dunkle Lösung über die Filtrationsmembran bis zur Farblosigkeit des Filtrats gewaschen wurde, wurden die Kolloide gefällt und konnten als dunkles Pulver isoliert werden.



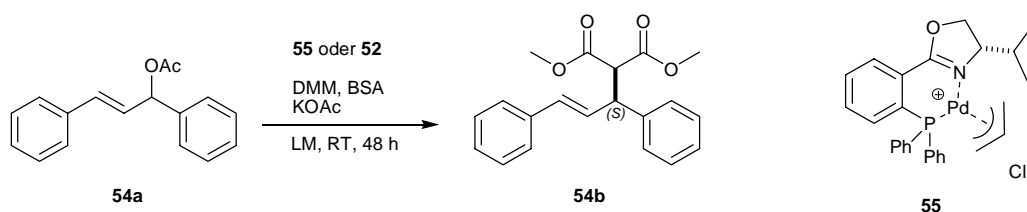
Schema 20: Komplexierung auf den Kolloiden mit  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ .

Im  $^1\text{H-NMR}$  konnten stark verbreiterte Resonanzen im aromatischen Bereich beobachtet werden und im  $^{31}\text{P-NMR}$  konnte man ein verbreitertes Komplexsignal bei  $\delta = 22.7$  ppm (40 Hz bei halber Peakhöhe) beobachtet werden. Es konnten keine Signale des freien Liganden oder dessen Oxids beobachtet werden.

## Allylische Alkylierungen mit immobilisierten Palladium-*PHOX*-Komplexen

Die allylische Alkylierung mit immobilisierten Palladium-Komplexen **52** wurde mit einem Unterschuss Nukleophil durchgeführt. Da bei Palladium-katalysierten Reaktionen oft eine Ausfällung von kolloidalem Palladium (*palladium black*) am Ende der Reaktion auftritt, die durch eine Zersetzung des aktivierten Katalysators zustande kommt, sollte durch die Zugabe eines Unterschusses Nukleophil die Koordinationssphäre des Komplexes intakt gehalten und so eine Wiederverwendung ermöglicht werden. In homogenen Kontrollexperimenten (Tabelle 9) wurde Dichlormethan als bevorzugtes Lösungsmittel verwendet, da hier im Gegensatz zu THF keine Trübung der Reaktionslösung nach Ende der Reaktionszeit beobachtet wurde. Das Produkt konnte jedes Mal mit vollem Umsatz und mit guten

Enantiomerenüberschüssen isoliert werden (Eintrag 1 und 3). Auch mit einem Unterschuss an Nukleophil lief die Reaktion vollständig in Bezug auf das Nukleophil ab (Eintrag 2 und 4). Bei den Katalysen mit immobilisiertem Komplex wurden die Bedingungen identisch gewählt.



Eintrag	Katalysator	Substrat	Zusatz	Ausbeute [%]	ee [%] <sup>a)</sup>
1	<b>55<sup>b)</sup></b>	<b>54a</b>	3.01 Eq. DMM, THF	99 %	98 % ( <i>S</i> )
2	<b>55<sup>b)</sup></b>	<b>54a</b>	0.95 Eq. DMM, THF	93 %	98 % ( <i>S</i> )
3	<b>55<sup>b)</sup></b>	<b>54a</b>	3.01 Eq. DMM, DCM	99 %	98 % ( <i>S</i> )
4	<b>55<sup>b)</sup></b>	<b>54a</b>	0.95 Eq. DMM, DCM	93 %	98 % ( <i>S</i> )
5	<b>52<sup>c)</sup></b>	<b>54a</b>	0.95 Eq. DMM, DCM	35 %	<i>rac.</i>
6	<b>52<sup>c)</sup></b>	<b>54a</b>	3.00 Eq. DMM, DCM	22 %	<i>rac.</i>

a) Bestimmung mittels chiraler HPLC. b) 2 mol% Katalysator. c) 200 mg funkt. Kolloide

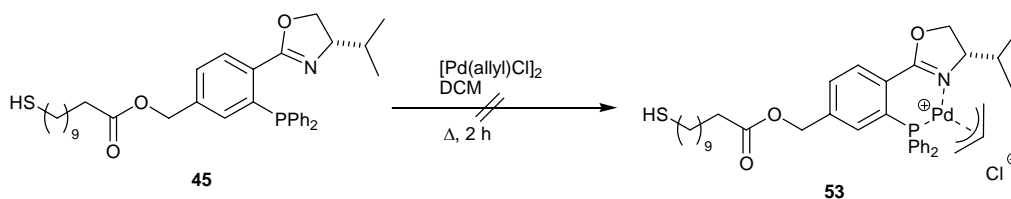
**Tabelle 9: Allylische Alkylierungen mit Pd-PHOX-Komplexen.**

Bei den Katalysen mit den immobilisierten Komplexen (**55**) konnte bei identischen Reaktionsbedingungen nur racemisches Produkt in schlechten Ausbeuten erhalten werden (Eintrag 5 und 6), auch die Erhöhung der Menge Nukleophil änderte daran nichts. Eine Elementaranalyse der Kolloide zeigte, dass das Schwefelspacer-zu-Ligand-Verhältnis ungefähr 2:1 beträgt aber die Menge Palladium der achtfachen Menge des gefundenen Phosphors entspricht. Es konnte hier nicht analog der Komplexbildung mit  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  der Überschuss Metallprecursor über eine Ultrafiltration herausgewaschen werden. Es scheint, dass hier der verbleibende Metallprecursor eventuell auch einen kolloidalen Niederschlag bildet, der anschliessend nicht mehr abgetrennt werden konnte.

Eine Wiederholung der Ligandimmobilisierung und Komplexbildung mit einem Unterschuss Metallprecursor (0.50 Äq. bzgl. Pd) ergab in der anschliessenden Katalyse keinen Umsatz.

Die Synthese der Metallkomplexe vor der Immobilisierung war ebenfalls nicht möglich.

## Iridium-katalysierte Hydrierungen



**Schema 21: Versuchte Synthese des Palladiumkomplexes 53.**

Zugabe von  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$  zu einem zweifachen Überschuss **45** (1.00 Eq. bzgl. Pd) ergab im ESI-MS exklusiv den Massenpeak bei 1451 (Schema 21). Diese Masse konnte weder dem Metallkomplex noch dem Disulfid des Metallkomplexes zugeordnet werden. Im  $^1\text{H-NMR}$  war die Methylengruppe in der  $\alpha$ -Position des Thiols nur noch als Triplet aufgespalten, das Thiol hatte demnach vermutlich zum Disulfid oder zu einer Sulfidspezies reagiert. Es konnten mehrere Signale im Bereich zwischen 4 - 6 ppm beobachtet werden. Im  $^{31}\text{P-NMR}$  konnten vier Signale bei  $\delta = 30.9, 29.0, 28.9$  und  $22.7$  ppm beobachtet werden. Das erwartete Signal bei  $22.7$  ppm war dabei nicht das intensivste Signal. Höchstwahrscheinlich reagiert der endständige Schwefel mit dem Allylfragment am Metallzentrum. Eine Verunreinigung des Liganden konnte ausgeschlossen werden und eine Oxidation durch Luftsauerstoff ebenso, da alle Operationen in der Glovebox durchgeführt wurden.

Es scheint, dass Palladium-*PHOX*-Komplexe wenig geeignet sind, um auf Kolloiden immobilisiert zu werden. Weder die Synthese der Komplexe auf den Kolloiden, noch eine Komplexsynthese vor der Immobilisierung war möglich und es wurde nicht weiter versucht, Palladium-Komplexe zu immobilisieren.

4

# Rhodium-katalysierte Hydrierungen

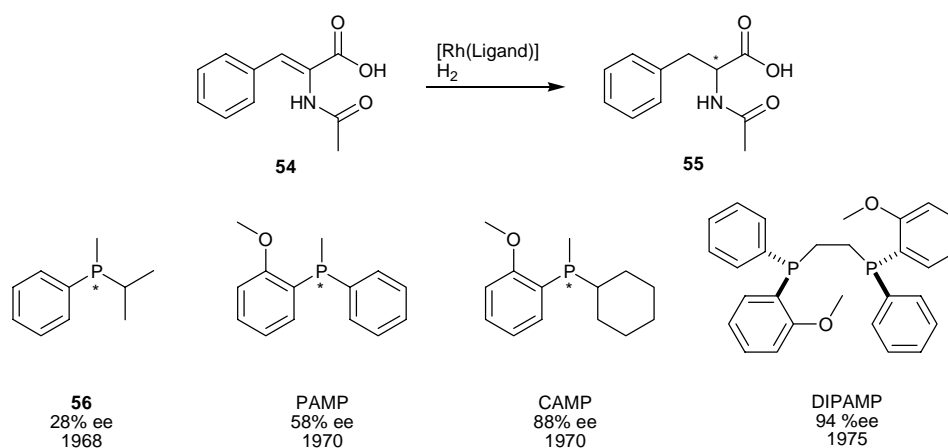




## Rhodium-katalysierte Hydrierungen

### Einleitung

*Wilkinson*<sup>109</sup> und Mitarbeiter berichteten 1966 zeitgleich mit *Coffey*<sup>110</sup> über die katalytische Hydrierung von Alkenen unter Einsatz des Metallkomplexes  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ . Die Substitution der Triphenylphosphanliganden durch chirale Phosphane **56** führte später zur ersten asymmetrischen Hydrierung, welche von den Gruppen um *Horner*<sup>111</sup> und *Knowles*<sup>112</sup> mit geringen Enantiomerenüberschüssen ( $\leq 15\%$  ee) durchgeführt wurden (Schema 22). Sie bewiesen damit, dass es mit chiralen Liganden möglich ist, eine asymmetrische Induktion in der Reaktion zu erreichen. Die erfolgreiche Anwendung dieses Konzeptes in der industriellen asymmetrischen Hydrierung von *L*-DOPA, einem Medikament zur Linderung der Parkinson-Symptome, begründete ein reges Interesse in der Entwicklung von chiralen Liganden.

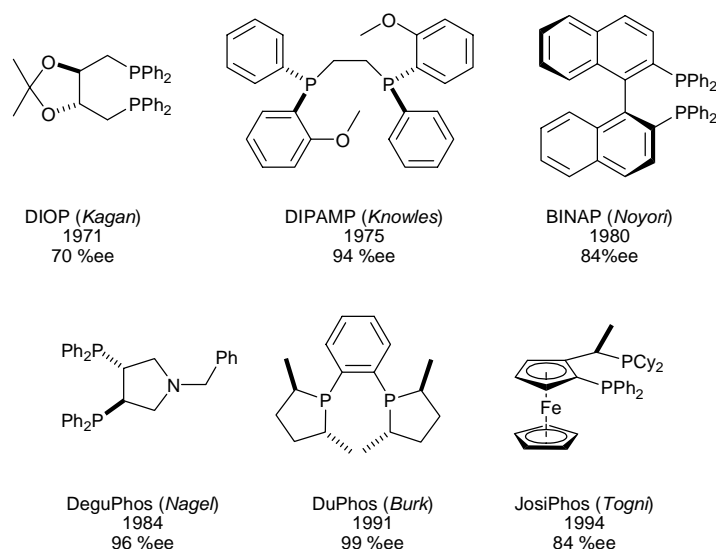


**Schema 22: Hydrierung des Modellsubstrates E1 durch *Knowles* und Mitarbeiter.**

Mit der Entwicklung des *DIOP*-Liganden durch *Kagan*<sup>113</sup> wurde der erste bidentate Phosphanligand eingeführt (Abbildung 16). Mit *DIOP* konnte in der asymmetrischen Hydrierung von **54** bis zu 70 % ee erhalten werden.

In den folgenden Jahren wurden mehrere, zum Grossteil  $\text{C}_2$ -symmetrische, bidentate Phosphanliganden für die Rhodium-katalysierte, asymmetrische Hydrierung entwickelt. Besonders hervorzuheben sind die nachfolgend dargestellten Liganden, die von den Gruppen um *Knowles*,<sup>114</sup> *Noyori*,<sup>115</sup> *Nagel*,<sup>116</sup> *Burk*<sup>117</sup> und *Togni*<sup>118</sup> hergestellt wurden und in der oben dargestellten Reaktion (Schema 22) gute bis sehr gute Ergebnisse ergaben. (Abbildung 16).

## Rhodium-katalysierte Hydrierungen



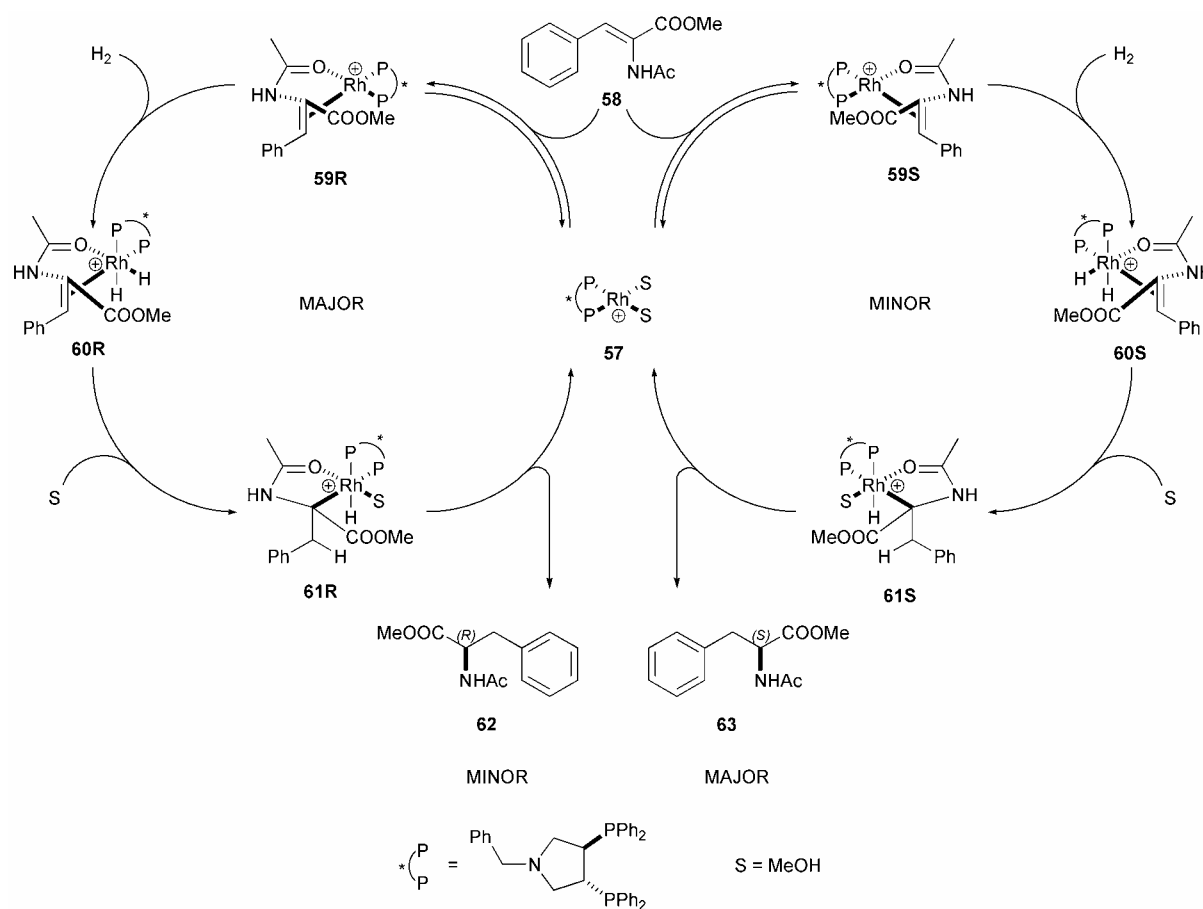
**Abbildung 16: Bedeutende bidentate Phosphanliganden und deren Selektivitäten für die Hydrierung von Acetamidozimtsäure.**

Die in Abbildung 16 dargestellten Liganden hatten einen grossen Einfluss auf das Gebiet der asymmetrischen Hydrierungen. *DIOP* war wie erwähnt der erste bidentate Ligand, welcher in der Rhodium-katalysierten Hydrierung genutzt wurde. Für die Arbeiten mit *DIPAMP* wurde *Knowles* mit dem Nobelpreis für Chemie 2001 ausgezeichnet, ebenso wie *Noyori* für die Entwicklung des Ru-*BINAP* Katalysators.<sup>114,115</sup> *DeguPhos* war einer der ersten industriell genutzten Liganden für die asymmetrische Hydrierung der *L*-DOPA-Vorstufe bei der *Degussa AG*.<sup>114</sup> Der *DuPhos*-Ligand der *DuPont Company* wurde in der technischen, enantioselektiven Hydrierung eines Vorläufers von *Candoxatril*<sup>®</sup>, einem Medikament von *Pfizer Ltd.* zur Behandlung von Herzinsuffizienz, genutzt.<sup>119</sup> Ein Ligand der *JosiPhos*-Familie (*XyliPhos*) ist zurzeit der meistgenutzte Ligand in industriellen Prozessen zur Iridium-katalysierten, enantioselektiven Hydrierung.<sup>5</sup>

Der Mechanismus der Rhodium-katalysierten Hydrierung konnte durch *Halpern* und Mitarbeiter sowie *Brown* und Mitarbeiter aufgeklärt werden.<sup>120,121</sup> Sie konnten mehrere Intermediate des katalytischen Zyklus spektroskopisch untersuchen und einzelne transiente Spezies kristallisieren (Schema 23).

Ausgehend von der Disolvatospezies **57** kann das prochirale Substrat **58** reversibel auf zwei mögliche Arten an den Metallkomplex koordinieren. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite der diastromeren Addukte **59**. Es lässt sich in Lösung zu mehr als 90 % das pro-*R*-Addukt **59R** nachweisen. Die irreversible, oxidative Addition von molekularem Wasserstoff führt zu den postulierten Dihydridspezies **60R** und **60S**, welche als einzige Spezies des Katalysezyklus noch nicht nachgewiesen werden konnten. Die Insertion der Doppelbindung in die

Rh-H-Bindung ist sehr schnell, so dass **60** nicht beobachtet wird und sich eines der Diastereomere **61** bildet. Die Gruppe von *Halpern* stellte überraschend fest, dass nicht **61R** ausgehend von **59R** bevorzugt gebildet wird, sondern das *minor*-Diastereomer **59S** schneller reagiert und sich bevorzugt **61S** in guten Selektivitäten (97.5 : 2.5 dr) bildet, welches dann nach reduktiver Eliminierung das *S*-konfigurierte Produkt **63** bildet und die Disolvatospezies **57** regeneriert. *Halpern* konnte zeigen, dass die oxidative Addition von Wasserstoff bei niedrigem Wasserstoffdruck der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, bei hohem Wasserstoffdruck wird jedoch die reduktive Eliminierung von **61** zu **57** und **62**, bzw. **63** geschwindigkeitsbestimmend.

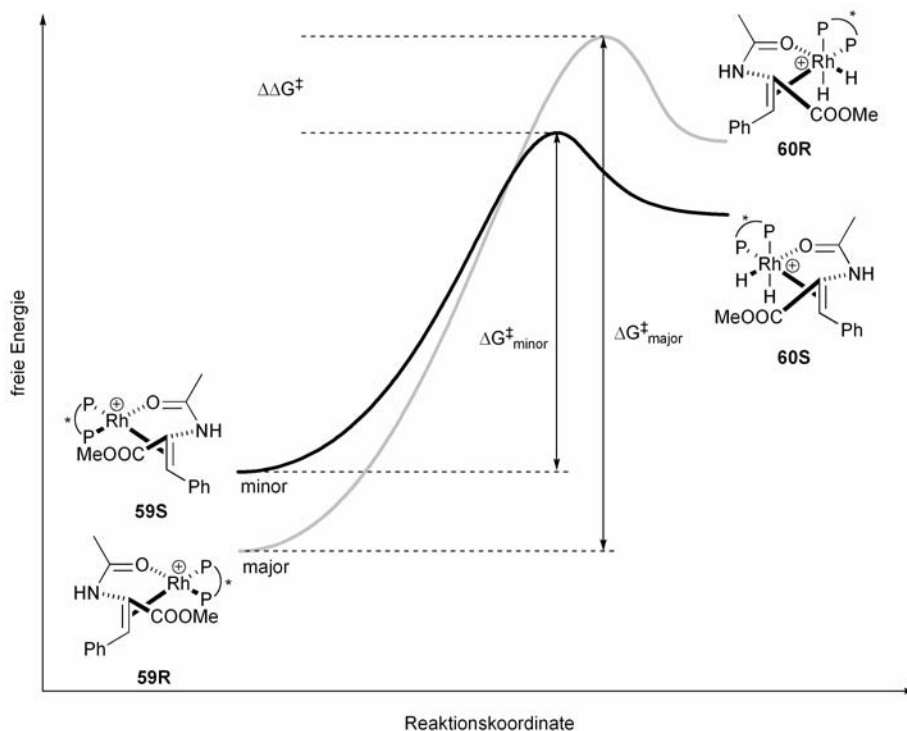


Schema 23: Mechanismus der Rhodium-katalysierten Hydrierung nach *Halpern*.<sup>120, 122</sup>

Die guten Selektivitäten sind auf die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Intermediate **59R** und **59S** mit Wasserstoff zurückzuführen. Die Unterschiede der freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  sind bei **59R** und **59S** gross, so dass die Reaktion bevorzugt über den energieärmeren Übergangszustand des *minor*-Diastereomers abläuft und damit ein Enantiomerenüberschuss erhalten wird. Bei 95 % *ee* entspricht dies einem Energieunterschied von  $\Delta\Delta G^\ddagger=9.1$  kJ/mol (Diagramm 1).

## Rhodium-katalysierte Hydrierungen

Diagramm 1 beschreibt den qualitativen Energieunterschied während der Reaktion. Das energiereichere *minor*-Diastereomer **59S** wird über einen niedrigeren Übergangszustand zu **E4S** umgesetzt. Da zwar **59R** schneller aus dem Vergleichsgewicht von **57** und **58** gebildet wird, jedoch mehr Energie für die Umsetzung aufgewendet werden muss, wird **60R** nur zu einem geringen Prozentsatz gebildet.



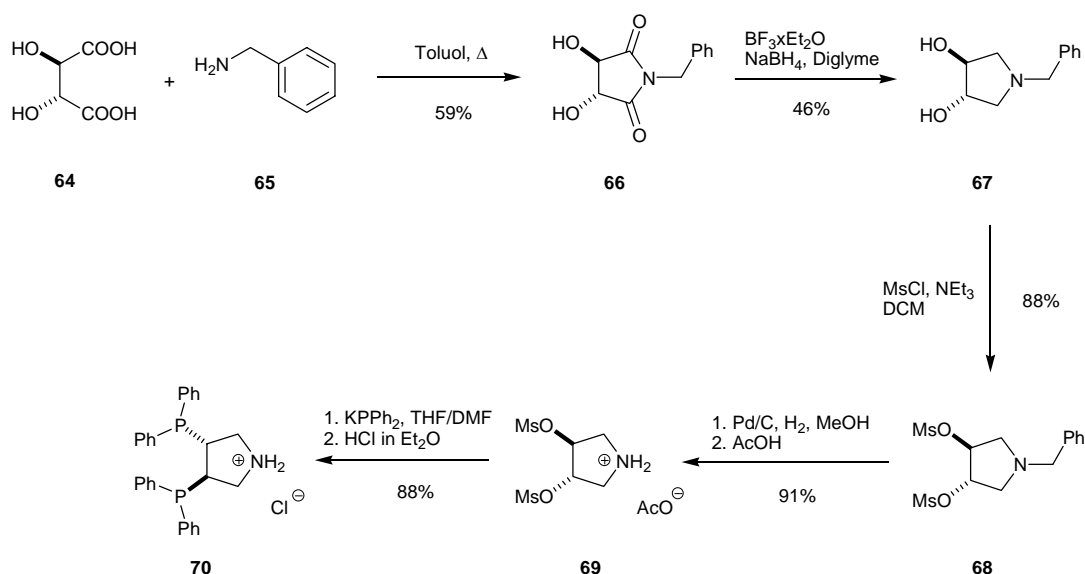
**Diagramm 1: Zusammenhang zwischen Enantioselektivität und freier Energie (Curtin-Hammett-Prinzip).**

Das ungebrochene Interesse an der weiteren Entwicklung der Rhodium-katalysierten Hydrierung von funktionalisierten Alkenen lässt sich unter anderem an der Vielzahl der weiterhin entwickelten Ligandenstrukturen ablesen.<sup>123</sup> Die aktuelle Forschung befasst sich neben der Erweiterung des Substratspektrums auch mit der Immobilisierung der Katalysatoren.

Der *PyrPhos*-Ligand bietet durch sein Pyrrolidinring die einfache Möglichkeit einen bifunktionellen Linker an den Liganden zu synthetisieren. Der *PyrPhos*-Ligand wurde bereits auf Silicaten,<sup>23</sup> Dendrimeren<sup>21</sup> und innerhalb von Proteinen<sup>124</sup> immobilisiert und auch in der Gruppe *Pfaltz* konnten mit Mercaptocarbonsäuren modifizierte Rhodium-*PyrPhos*-Komplexe auf Goldkolloiden immobilisiert werden.<sup>47</sup> Dieses letzte Konzept sollte nun durch eine systematische Untersuchung der Oberflächeneinflüsse ausgeweitet werden.

## Immobilisierung von Rhodium-*PyrPhos*-Komplexen

Der *PyrPhos*-Ligand wurde analog zu der von Nagel publizierte Synthese hergestellt.<sup>125</sup> Ausgehend von (*R,R*)-Weinsäure **64** wurde mit Benzylamin **65** das Pyrrolidinon **66** dargestellt, welches anschliessend mit Natriumborhydrid zum Pyrrolidin **67** reduziert wurde. Die Aktivierung mit Methansulfonylchlorid und reduktive Abspaltung der Schutzgruppe lieferten nach Kristallisation als Acetatsalz das Mesylat **68**, welches mit Kaliumdiphenylphosphid und anschliessender Fällung mit etherischer HCl zum HCl-Salz des *PyrPhos*-Liganden **70** reagierte (Schema 24).

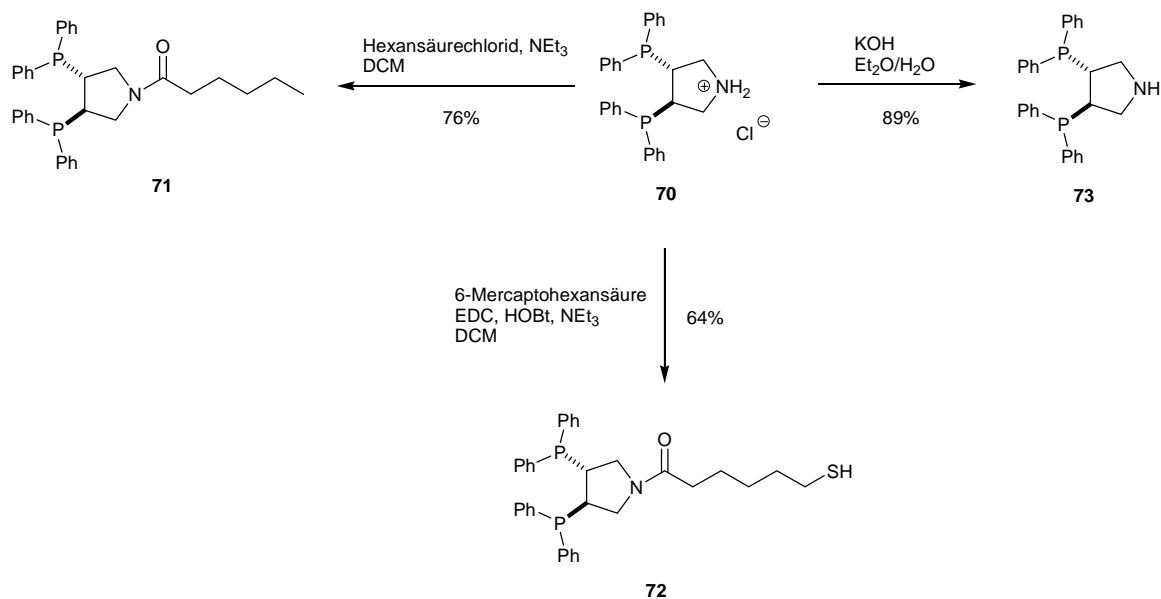


Schema 24: Synthese des HCl-Salzes des *PyrPhos*-Liganden.

Bei der anschliessenden Umsetzung von **70** zu den Amiden **71** und **72** wurden sowohl mit dem HCl-Salzes **70** als auch dem entsprechenden freien Amin **73** identische Ausbeuten erhalten. Aufgrund der besseren Handhabbarkeit wurde in der Folge ausschliesslich das HCl-Salz eingesetzt.

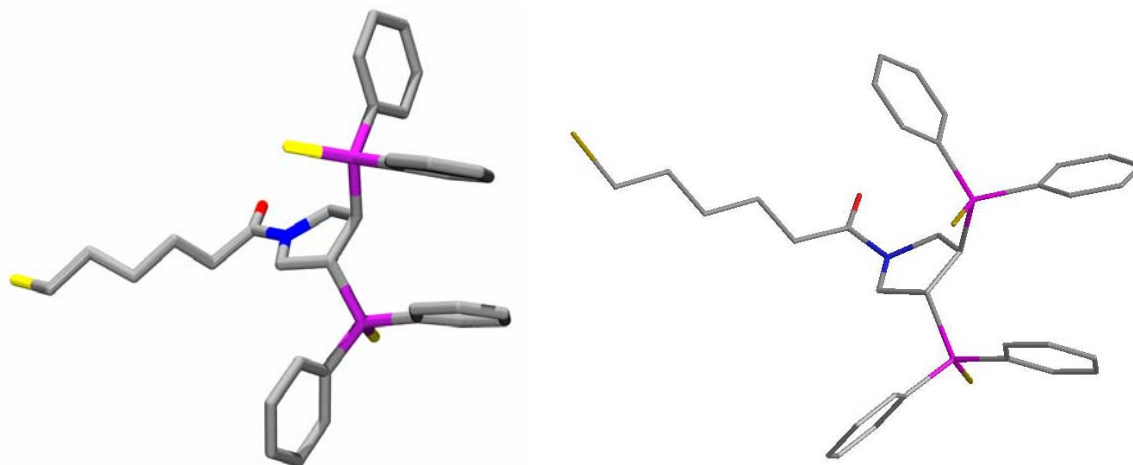
Eine Derivatisierung mit aktivierten Carbonsäuren oder Mercaptocarbonsäuren lieferte die Liganden **71**, bzw. **72**, welche später zu Rhodiumkomplexen umgesetzt werden sollten (Schema 25).

## Rhodium-katalysierte Hydrierungen



**Schema 25: Derivatisierung des *PyrPhos*-Liganden.**

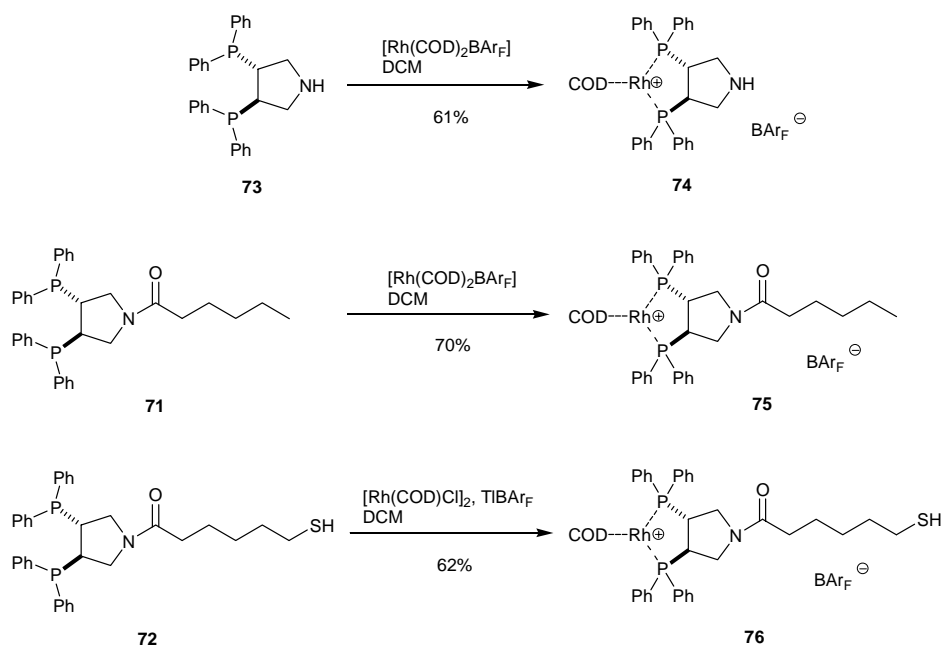
Um eine Vorstellung zu bekommen, wie tief der Ligand in den Monolayer eingebettet ist, wurde die Struktur in Chem3D energieminiert. Die Güte der Berechnungen liess sich anhand eines Vergleiches mit der Kristallstruktur des schwefelgeschützten Liganden **72** anschätzen. Der Vergleich in Abbildung 17 zeigt, dass es durchaus möglich ist, die Dimensionen der verwendeten Moleküle richtig abzuschätzen. Chem3D (Version 9.0) berechnet bei MOPAC PM3 Energieminimierung den mittleren Abstand des endständigen Thiols zu den beiden Phosphoratomen mit  $d_{\text{calc}} = 1.16 \text{ nm}$ . Die Messung aus der Kristallstruktur gibt den Abstand im Festkörper mit  $d_{\text{xray}} = 1.07 \text{ nm}$  an. Die Winkelung der Mercaptohexansäurekette zum Pyrrolidinring im Festkörper ist in den Berechnungen nur bedingt berücksichtigt. Da man in Lösung aber eine freie Rotation um die C–C-Einfachbindung zwischen dem Carbonylkohlenstoff und dem  $\alpha$ -Methylenkohlenstoff erwarten kann, sollte diese Abweichung vernachlässigbar sein (Abbildung 17).



**Abbildung 17: Röntgenkristallstruktur (links) und Chem3D-energieminimierte Struktur (rechts).**

Die Liganden **73**, **71** und **72** wurden zu den entsprechenden Rhodiumkomplexen **74**, **75** und **76** umgesetzt (Schema 26). Falls es sich um einen schwefelfreien Liganden handelte, wurde die Komplexbildung bevorzugt mit  $[\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BAR}_F]$  durchgeführt.<sup>126</sup> Im Vergleich zur Komplexbildung mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und  $\text{TIBAR}_F$ <sup>47,103,127</sup> verlief die Komplexbildung sauberer und es konnten die gleichen, bzw. höhere Ausbeuten erhalten werden. Bei schwefelhaltigen Liganden wurde ein gegensätzliches Verhalten beobachtet. Die Verwendung der elektrophilen, monomeren Rhodiumspezies durch die Reaktion des chlorverbrückten Rhodiumdimers mit  $\text{TIBAR}_F$  lieferte in diesen Fällen die deutlich höheren Ausbeuten. Die Komplexe **74** und **75** waren luftstabil und konnten über längere Zeit an der Luft gelagert werden. Der thiolhaltige Komplex **76** war ausreichend stabil für die Synthese und Isolation. Es konnte jedoch nach wenigen Tagen eine dunkle Verfärbung des orangenen Feststoffs festgestellt werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR wurden neben den ursprünglichen Komplexsignalen neue, hochfeldverschobene Signale beobachtet. Es wurde als Konsequenz für Immobilisierungen der Komplex **76** jeweils frisch hergestellt und nach Säulenchromatographie meist ohne Isolation direkt als Lösung zu den Kolloiden zugesetzt.

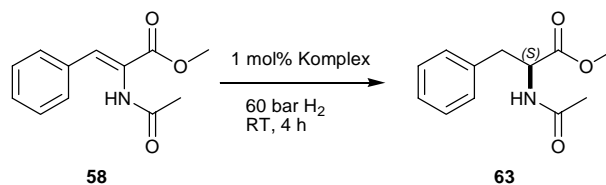
Im Vergleich zu den thiolhaltigen Iridiumkomplexen, welche nicht synthetisierbar waren, ist diese Stabilität bemerkenswert.



Schema 26: Synthese der Rhodiumkomplexe.

## Homogene Katalysen mit Rhodium-PyrPhos-Komplexen

Die erhaltenen Komplexe wurden in der Hydrierung von Acetamidozimtsäure und deren Ester auf ihre Aktivität getestet, um später besser mit den immobilisierten Komplexen vergleichen zu können (Tabelle 10).



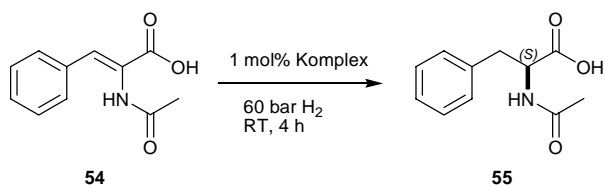
Eintrag	Komplex	Substrat	LM	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>74</b>	<b>58</b>	DCM	>99 %	69 % (S)
2	<b>76</b>	<b>58</b>	DCM	>99 %	90 % (S)
3	<b>75</b>	<b>58</b>	DCM	>99 %	90 % (S)
4	<b>75</b>	<b>58</b>	MeOH	48 %	89 % (S)
5	<b>75</b>	<b>58</b>	EtOH	>99 %	88 % (S)
6	<b>75</b>	<b>58</b>	THF	>99 %	92 % (S)
7	<b>75</b>	<b>58</b>	Aceton	>99 %	92 % (S)

a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

**Tabelle 10: Hydrierung des Acetamidozimtsäureesters.**

Die Ergebnisse der Hydrierungen waren in Übereinstimmung mit den durch *Nagel* und Mitarbeiter erhaltenen.<sup>125</sup> Die Carbonsäure-Seitenkette hatte keinen Einfluss auf die Katalysen. Bei der Hydrierung in MeOH konnte ebenfalls ein deutlich verringerter Umsatz beobachtet werden. Durch verlängerte Reaktionszeiten ließ sich jedoch auch in MeOH ein vollständiger Umsatz erzielen (Eintrag 1).<sup>125</sup> Bei Verlängerung der Reaktionszeiten konnte aber auch hier ein voller Umsatz erreicht werden. Bemerkenswerterweise hydrierte sogar der thiolhaltige Komplex **76** mit der gleichen Aktivität und Selektivität wie das schwefelfreie Analogon (Eintrag 2 und 3). Ein kurzes Lösungsmittelscreening zeigte, dass neben DCM und Alkoholen auch THF und Aceton sehr gut als Lösungsmittel für die Hydrierung mit *PyrPhos*-Komplexen geeignet sind (Eintrag 6 und 7). Da die Kolloide in diesen Lösungsmitteln aber nur schlecht löslich waren, wurde auf eine genauere Untersuchung verzichtet.





Eintrag	Komplex	Substrat	LM	Umsatz [%] <sup>a, c)</sup>	ee [%] <sup>b, c)</sup>
1	74	54	MeOH	0 %	n.b.
2	74	54 <sup>d)</sup>	MeOH	>99 %	95 % (S)
3	75	54 <sup>d)</sup>	MeOH	88 %	95 % (S)
4	75	54 <sup>d)</sup>	EtOH	>99 %	92 % (S)
5	75	54 <sup>d)</sup>	THF	>99 %	91 % (S)
6	75	54 <sup>d)</sup>	Aceton	>99 %	97 % (S)

a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung mittels chiraler HPLC. c) Bestimmung als Methylester. d) Vor der Katalyse aus Wasser umkristallisiert.

**Tabelle 11: Hydrierung der Acetamidozimtsäure.**

Neben Acetamidozimtsäuremethylester (**58**) wurde auch die Acetamidozimtsäure (**54**) hydriert. Da diese nicht in DCM löslich war, wurden nur Hydrierungen in Alkoholen sowie THF und Aceton durchgeführt. Die Umsatz- und Enantiomerenüberschussbestimmung erfolgte nach Veresterung mit TMS-Diazomethan als Methylester.<sup>128</sup> Der *PyrPhos*-Komplex **74** zeigte zunächst keinerlei Aktivität in MeOH. *Nagel* beschrieb bereits, dass die kommerziell erhältlichen Zimtsäuren oft nicht in guten Ausbeuten hydrierbar sind. Nach Umkristallisation des Substrats aus Wasser konnte auch hier der Literaturwert reproduziert werden.<sup>125</sup> Auch mit **75** konnte man die literaturbekannten Werte reproduzieren. Mit diesem Komplex wurde in allen Lösungsmitteln ausser MeOH voller Umsatz und exzellente Selektivitäten erhalten.<sup>125</sup> Voller Umsatz konnte für die Reaktion in MeOH durch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 8 h erhalten werden. Die beobachteten Selektivitäten für die Säure **54** waren durchweg höher als für den Methylester **58**. Die so erhaltenen Ergebnisse für die jeweiligen Substrate konnten nun für einen Vergleich mit den immobilisierten Systemen herangezogen werden.

## Katalysen mit immobilisierten Komplexen

### Variation der Monolayer Eigenschaften

Mit den zwei bisher getesteten Substraten sollten nun auf unterschiedlichen Kolloiden immobilisierte Komplexe getestet werden. Da es sich bei den Substraten um relativ polare Verbindungen handelt, welche in der Lage sind, multiple Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, sollte die Aktivität der Komplexe von der Polarität der Monolayermoleküle abhängig sein. Um diese Hypothese zu testen, wurden mehrere Monolayer-beschichtete Kolloide **78-81** hergestellt, die sich jeweils von aliphatischen Alkanthiolen (**78** und **81**) und von  $\omega$ -Mercaptocarbonsäuren (**79** und **80**) ableiteten (Abbildung 19). Die Carboxylgruppen an der Oberfläche des Monolayer sollten in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln unterschiedlich starke Wechselwirkungen untereinander und mit den Substratmolekülen eingehen. In polaren protischen Lösungsmitteln sollten die Kolloide ebenso wie die polaren Substrate gut solvatisiert sein.

Der immobilisierte Metallkomplex sollte unterschiedlich tief in den umgebenen Monolayer eingebettet werden. Die Abhängigkeit der Reaktivität von der Kettenlänge und der Art der Kopfgruppe des verwendeten Monolayer sollte in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht werden.

Die Molekülgrößen wurden wie zuvor erst mit Chem3D (Version 9.0) in MOPAC PM3-Berechnungen energieminiert und anschliessender Abstandsmessung bestimmt worden (Abbildung 18). Dies ergab eine Abschätzung wie tief sich die Komplexe im Monolayer befanden. Für die langen Ketten (**78** und **79**) ergab sich eine ungefähre Tiefe von acht Ångström, die Tiefe des Monolayer der kürzeren Ketten (**80** und **81**) lag bei ungefähr zwei Ångström.

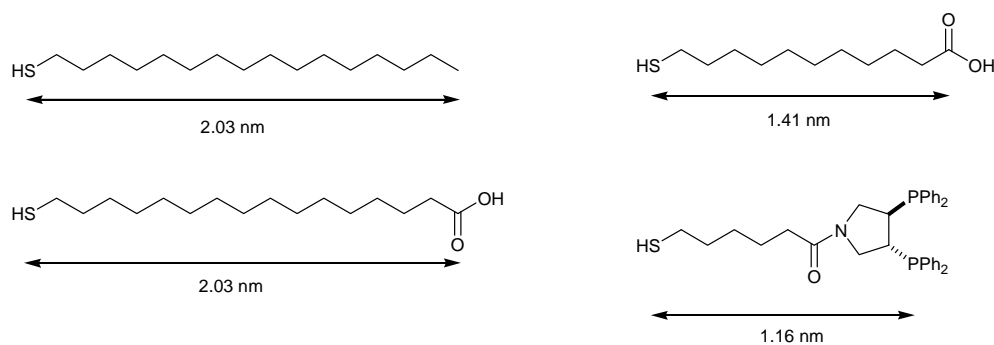
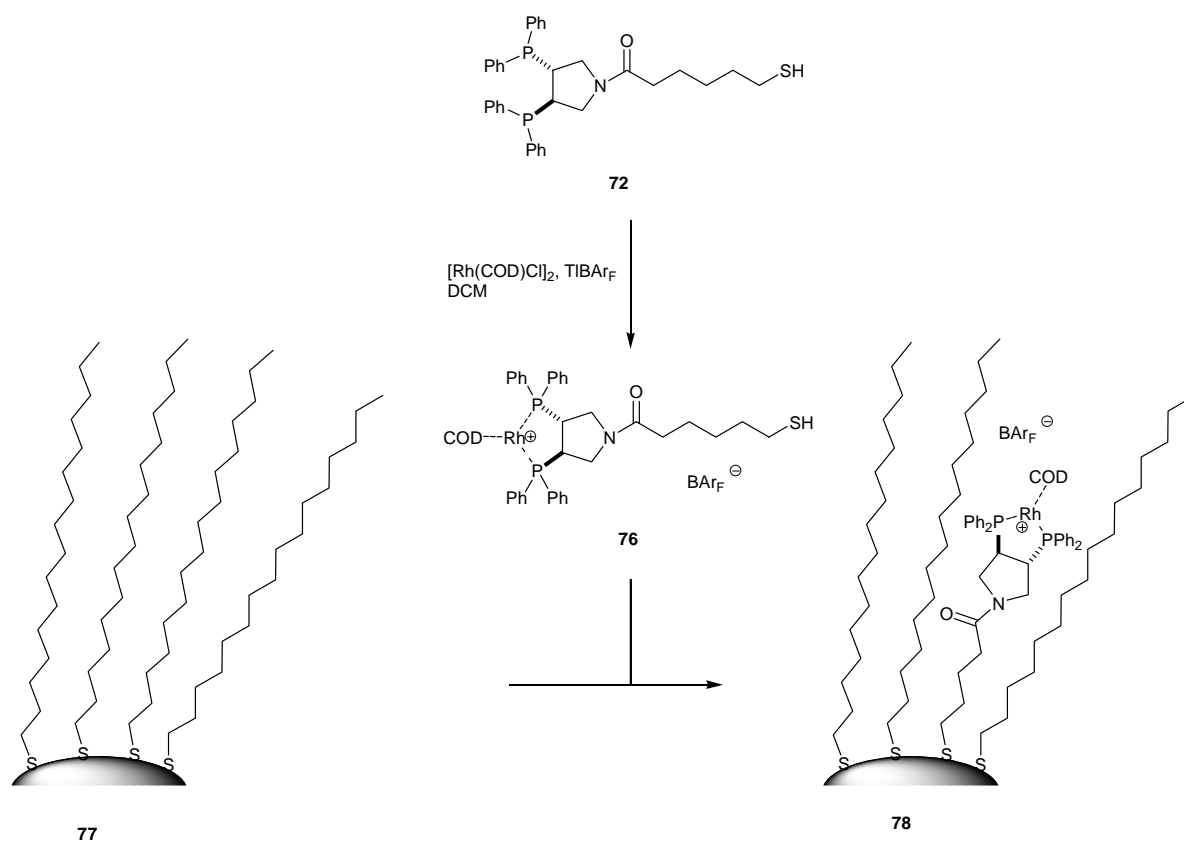


Abbildung 18: Energieminimierte Abstände der Kopfgruppen mit dem Schwefelatom.

Der thiolhaltige Komplex **76** wurde ausgehend von **72** unmittelbar vor der Immobilisierung synthetisiert und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Komplexe wurden

säulenchromatographisch gereinigt und die erhaltene Lösung ohne Isolierung der Komplexe direkt für die Immobilisierung verwendet, da die isolierten Pyrphos-Komplexe mit einer freien Thiolgruppe bereits nach wenigen Tagen eine deutliche Verfärbung aufwiesen (Schema 27). Es war nicht möglich, eine größere Menge thiolhaltiger Komplexe herzustellen und zu lagern. Die Komplexe waren zwar tagelang stabil, jedoch auch bei Lagerung unter Inertbedingungen konnten nach wenigen Wochen neue, hochfeldverschobene Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR beobachtet werden. Aus diesem Grund wurden das erwähnte Komplexierungsprotokoll gewählt und die erhaltenen Kolloide sofort eingesetzt.

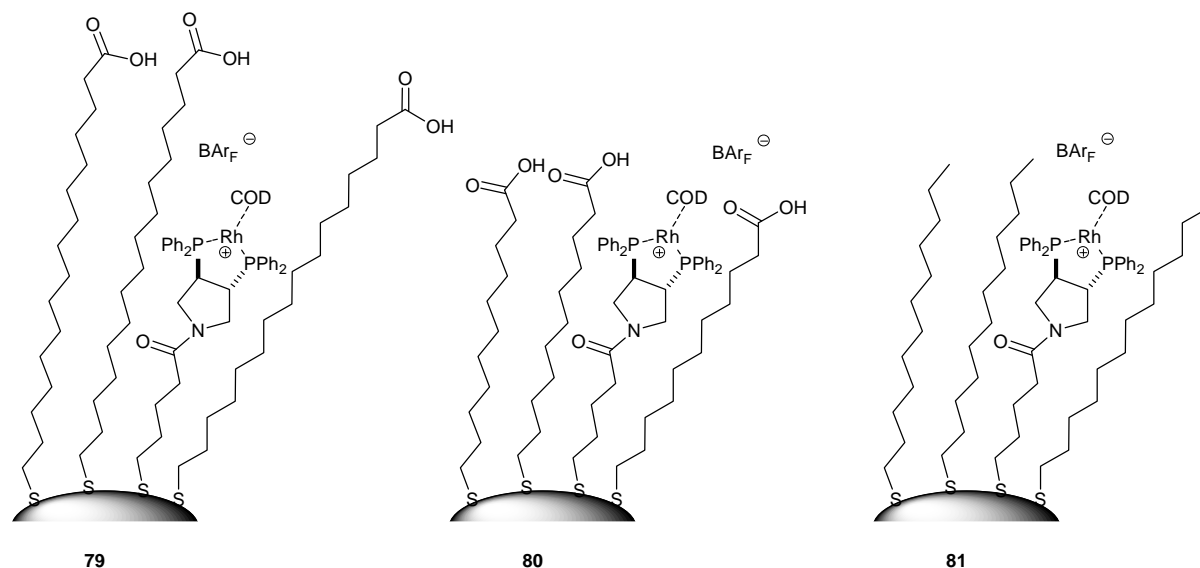


**Schema 27: Repräsentive Immobilisierung auf Hexadecanthiol-beschichteten Kolloiden.**

Die Immobilisierungen führte man mit einem festen Ligand- zu Kolloidmengenverhältnis durch. Hierzu wurde die Komplexlösung zu der Kolloidlösung gegeben und zwei Tage unter Licht- und Luftausschluss gerührt. Da der Austausch von Alkanthiolketten bevorzugt an Oberflächendefekten und Stufen stattfindet und erst dann ein langsamer Austausch in Positionen mit hoher Ordnung der Thiolketten erfolgt,<sup>68</sup> wurden diese langen Reaktionszeiten von mehreren Tagen gewählt. Typischerweise wurde 40 h gerührt und anschließend überschüssiger Komplex und gelöste Alkanthiole mithilfe einer Ultrafiltration ausgewaschen. Die erhaltenen funktionalisierten Kolloide charakterisierte man nach Immobilisierung mittels TEM und Elementaranalyse. Es zeigte sich, dass mit dieser Methode reproduzierbare

## Rhodium-katalysierte Hydrierungen

Ergebnisse erhalten werden konnten (Schema 27 und Tabelle 12). TEM-Aufnahmen der Kolloide zeigten eine reproduzierbare Grössenverteilung. Elementaranalysen der verschiedenen Kolloide zeigten ebenfalls eine hohe Reproduzierbarkeit in Bezug auf die Menge immobilisierten Metallkomplexes (Tabelle 12, Eintrag 1-3).



**Abbildung 19: In Analogie zu Schema 27 hergestellte immobilisierte Komplexsysteme.**

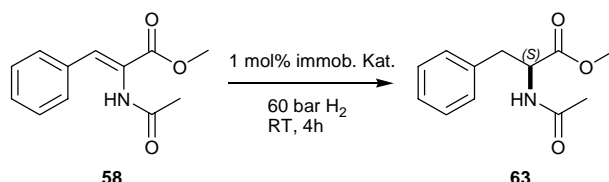
Die Kolloide **81** mit der Dodecathiol-Monolayer waren die einzige Ausnahme (Tabelle 12, Eintrag 4). Die Elementaranalyse zeigte hier einen sehr hohen Goldgehalt im Vergleich zu Schwefel oder allen anderen Elementen, was auf grössere Kolloidkerne hindeutete. *Murray*<sup>67,129</sup> und *Hutchison*<sup>42</sup> berichteten beide von der Möglichkeit, dass Austauschreaktionen zu Vergrößerungen des Goldkerns führen können, dies konnte durch TEM-Messungen jedoch nicht bestätigt werden.

Eintrag	Kolloide	Kat : Spacer	Grösse [nm]	Elementaranalyse
1	<b>78</b>	1:5	2.47 ± 0.59	C 22.45 %, H 2.69 %, N <0.3 % Au 64.3 %, S 2.42 %, Rh 1.21 %, P 0.75 %
2	<b>79</b>	1:4	2.05 ± 0.53	C 23.75 %, H 2.86 %, N <0.3 % Au 58.8 %, S 2.83 %, Rh 2.03 %, P 1.06 %
3	<b>80</b>	1:4	n.b.	C 22.75 %, H 2.52 %, N 0.44 % Au 59.9 %, S 3.19 %, Rh 2.06 %, P 1.15 %
4	<b>81</b>	1:10	2.65 ± 0.53	C 14.07 %, H 1.86 %, N <0.3 % Au 76.6 %, S 2.23 %, Rh 0.64 %, P 0.43 %

**Tabelle 12: Charakterisierung der funktionalisierten Kolloide.**

### Katalysen mit immobilisierten Rhodium-PyrPhos-Komplexen

Die erhaltenen funktionalisierten Kolloide wurden in asymmetrischen Hydrierungen von Acetamidozimtsäure (**54**) und deren Methyl ester **58** getestet. Die Kolloidmenge entsprach jeweils ungefähr einem Molprozent Katalysator und es wurden verschiedene Lösungsmittel getestet. Neben DCM als Standardlösungsmittel wurden die Katalysen mit Kolloiden **78-81** in Methanol und Ethanol getestet.



Eintrag	Katalysator	Menge	Substrat	LM	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>78</b>	30 mg	<b>58</b>	DCM	>99 %	91 % ( <i>S</i> )
2	<b>79</b>	30 mg	<b>58</b>	DCM	>99 %	91 % ( <i>S</i> )
3	<b>80</b>	30 mg	<b>58</b>	DCM	80 %	92 % ( <i>S</i> )
4	<b>81</b>	30 mg	<b>58</b>	DCM	>99 %	91 % ( <i>S</i> )
5	<b>78</b>	30 mg	<b>58</b>	MeOH	60 %	87 % ( <i>S</i> )
6	<b>79</b>	30 mg	<b>58</b>	MeOH	0 %	n.b.
7	<b>80</b>	30 mg	<b>58</b>	MeOH	18 %	90 % ( <i>S</i> )
8	<b>78</b>	30 mg	<b>58</b>	EtOH	86 %	86 % ( <i>S</i> )
9	<b>80</b>	30 mg	<b>58</b>	EtOH	16 %	84 % ( <i>S</i> )

a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

**Tabelle 13: Hydrierung von 58 mit immobilisierten Rhodium-PyrPhos-Komplexen.**

Die Hydrierungen der immobilisierten Komplexe zeigten eine starke Abhängigkeit von den Eigenschaften des Monolayer: Die langen Alkanketten (**78**) hatten in DCM kaum einen Einfluss auf die Hydrierung (Tabelle 13, Eintrag 1 vs. Tabelle 10, Eintrag 3),

Mit den Kolloiden **79** konnten die Ergebnisse der homogenen Hydrierung in DCM ebenfalls reproduziert werden (Tabelle 13, Eintrag 2).

Bei den Kolloiden mit den kürzeren Carboxylat-terminierten Alkanketten (**80**) wurde in DCM eine leicht verminderte Aktivität festgestellt (Tabelle 13, Eintrag 3), was bedeuten könnte, dass die Kopfgruppen des Monolayer auch mit dem Metallzentrum interagieren. Diese

---

## Rhodium-katalysierte Hydrierungen

Wechselwirkung scheint aber relativ schwach zu sein und die Substratbindung nicht vollständig zu inhibieren, da immer noch 80 % Umsatz erreicht wurden.

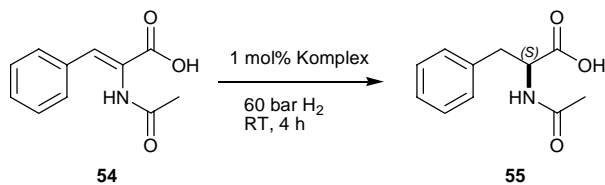
Die unterschiedliche Kettenlänge der Alkanketten (C16 oder C12) hatten bei **81** keinen Einfluss auf die Katalyse in DCM (Tabelle 13, Eintrag 1 und Eintrag 4).

In Methanol und Ethanol konnten mit **78** Aktivitätsunterschiede festgestellt werden (Einträge 5 und 8). In Methanol war der Umsatz 20 % höher als bei der homogenen Katalyse (Tabelle 10, Eintrag 4), in Ethanol war der Umsatz 20 % niedriger (Tabelle 10, Eintrag 5). Die Selektivitäten waren weitestgehend identisch. Solvatationseffekte sind hier nicht auszuschließen und eine Möglichkeit wäre eine unterschiedliche Form des Monolayer im polar-protischen Lösungsmittel. Die langen Alkanketten könnten dann entweder die Katalysatortasche vergrößern oder verkleinern.

Die Ergebnisse, die mit Kolloiden mit Hexadecancarbonsäuren-Monolayern erhalten wurden, zeigten im Vergleich die stärkste Abhängigkeit von Lösungsmiteleinflüssen. In MeOH konnte mit **79** nach 4 h nur Spuren des Produkts nachgewiesen werden (Tabelle 13, Eintrag 6). Da die Kolloide aus dem gleichen Ansatz stammten wie diejenigen, die für die Hydrierung in DCM verwendet wurden, konnte ausgeschlossen werden, dass dieses Ergebnis auf eine Zersetzung des Komplexes oder Verunreinigungen zurückzuführen ist. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Solvatationseffekte. Die polaren Substrate und polaren Kopfgruppen sollten in polar-protischen Lösungsmitteln sehr gut solvatisiert sein und eine polarere Solvathülle an der Oberfläche des Monolayer bilden. Die Substrate würden dann eine geringe Tendenz aufweisen in die relativ apolare Katalysatortasche zu diffundieren. Um in die Tasche zu gelangen, müsste eine Desolvatation stattfinden, die energetisch ungünstig ist. Falls dieser Aktivitätsverlust auf einen Einfluss des Monolayer zurückzuführen ist, wird erwartet, dass die Kolloide **80** eine höhere Aktivität als **79** aufweisen. Das Metallzentrum liegt bei **80** näher an der Oberseite des Monolayer und sollte somit wieder besser zugänglich sein. Die Ergebnisse schienen diese Hypothese zu bestätigen: Bei Alkoholen als Lösungsmitteln konnte nun wieder Aktivität beobachtet werden. Sowohl in MeOH als auch in EtOH konnten bei der Katalyse niedrige Umsätze (Tabelle 13, Eintrag 7 und 9) beobachtet werden, welche die Hypothese stützen, dass das Metallzentrum besser zugänglich ist.

Hydrierungen mit Acetamidozimtsäure (**54**) als Substrat zeigten ähnliche Trends der immobilisierten Katalysatoren bei der Katalyse in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die Ergebnisse in MeOH mit **78** als Katalysator zeigten einen geringen Einfluss der Alkanthiolketten auf die Katalyse (Tabelle 14, Eintrag 1). In MeOH konnte bei der Katalyse

mit **79** erneut nur ein geringer Umsatz nachgewiesen werden (Tabelle 14, Eintrag 2), was nach den Ergebnissen mit Substrat **58** erwartet wurde. Die Aktivität der Katalysatoren stieg, wenn der Metallkomplex dichter an der Oberfläche verankert war (Eintrag 3), was ebenfalls mit den vorherigen Beobachtungen in Einklang steht.



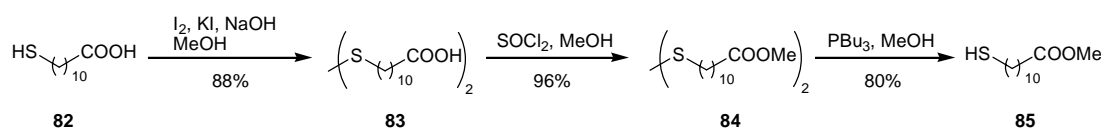
Eintrag	Komplex	Menge	Substrat	LM	Umsatz [%] <sup>a, c)</sup>	ee [%] <sup>b, c)</sup>
1	<b>78</b>	30 mg	<b>54<sup>d)</sup></b>	MeOH	89 %	94 % ( <i>S</i> )
2	<b>79</b>	30 mg	<b>54<sup>d)</sup></b>	MeOH	1 %	n.b.
3	<b>80</b>	30 mg	<b>54<sup>d)</sup></b>	MeOH	16 %	92 % ( <i>S</i> )
4	<b>78</b>	30 mg	<b>54<sup>d)</sup></b>	EtOH	79 %	87 % ( <i>S</i> )
5	<b>80</b>	30 mg	<b>54<sup>d)</sup></b>	EtOH	10 %	85 % ( <i>S</i> )

a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung mittels chiraler HPLC. c) Bestimmung als Methyl ester. d) Vor Katalyse aus Wasser umkristallisiert.

**Tabelle 14: Hydrierung mit immobilisierten Rhodium-PyrPhos-Komplexen 78-80.**

Da die freie Säure nicht in DCM löslich ist, konnten keine Hydrierungen in DCM durchgeführt werden.

Die Einflüsse der Polaritätsunterschiede zwischen den Monolayern aus Alkanthiolen und aus terminalen Carbonsäurealkylthiolen sollten durch einen Carbonsäureester-terminierten Monolayer weiter untersucht werden. Ester bilden im Vergleich zu Carbonsäuren nur schwächere Wasserstoffbrücken aus und fungieren dabei ausschliesslich als Akzeptoren. Die immobilisierten Katalysatoren sollten somit ein unterschiedliches Verhalten zeigen. Zur Untersuchung der Hypothese wurde der Mercaptocarbonsäuremethylester **85** synthetisiert (Schema 28).



**Schema 28: Synthese des Carbonsäureester-Spacers.**

## Rhodium-katalysierte Hydrierungen

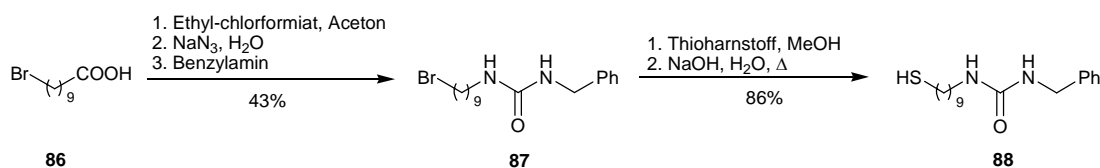
Ausgehend von 11-Mercaptoundecansäure (**82**) wurde das Thiol zum Disulfid **83** oxidiert, die Carbonsäure mit MeOH zum Methylester **84** umgesetzt und danach das Disulfid mit Tributylphosphan zum Mercaptocarbonsäureester **85** reduziert.

Die Verwendung von **85** in der Kolloidsynthese nach *Brust* führte zu Partikelagglomeration und Reduktion des Metallsalzes zu elementarem Gold. Der Methylester wurde vermutlich reduziert und verhinderte eine Reduktion zu Kolloiden.

Auch bei der Verwendung von ladungsstabilisierten Kolloiden zur Immobilisierung von **85** konnten keine monolayerbeschichteten Kolloide erhalten werden. Es konnte ebenfalls eine Ausfällung von elementarem Gold beobachtet werden und nur eine sehr geringe Menge an Kolloiden isoliert werden. Es wurde danach nicht weiter versucht, Katalysatoren auf diesen Kolloiden zu immobilisieren.

Neben den oben beschriebenen verwendeten Kolloiden wurde ebenfalls versucht, andere polare Thiolspacer zu synthetisieren. Um möglichst viele Wasserstoffbrücken auszubilden, wurde ein Harnstoffspacer synthetisiert, welcher zwei Wasserstoffbrücken-Donoren und einen -akzeptor besitzt. Der umgekehrte Fall ist in den Substraten der Rhodium-katalysierten Hydrierung zu finden und es wäre interessant, die Acetamidozimtsäureester-Substrate mit der Acetamidozimtsäure zu vergleichen.

Die Synthese begann mit 10-Bromdecansäure (**86**), welche in einer *Curtius*-artigen Reaktion zum Harnstoffderivat **87** umgesetzt wurde. Der Austausch des Bromatoms gegen eine Thioacetylgruppe und anschließende Verseifung ergab den Harnstoffspacer **88** (Schema 29).



Schema 29: Synthese des Harnstoffspacers.

Die Immobilisierung dieser Spacer auf Kolloiden konnte nach dem *Brust*-Protokoll durchgeführt werden. Nach der Reduktion trennten sich die Toluol- und die Wasserphase nur langsam, jedoch konnte nach mehreren Stunden die Phasen getrennt werden. Nachdem die organische Phase am Rotationsverdampfer aufkonzentriert wurde, konnten die Kolloide mithilfe der Rührzelle aufgereinigt werden, wobei sie in DCM gut löslich waren. Nach der Fällung aus Heptan konnte das erhaltene Pulver jedoch weder in polaren noch apolaren Lösungsmitteln unter Zuhilfenahme von Ultraschall und Wärme wieder in Lösung gebracht werden. Die Natur der Harnstoffspacer hat möglicherweise ein dichtes interkolloidales Wasserstoffbrücken-Netzwerk aufgebaut, welches nicht mehr aufgebrochen werden konnte.



## Regenerationsversuche

*Belser* konnte die mit *PyrPhos*-Komplexen funktionalisierten, verwendeten Kolloide nach der Katalyse durch Zugabe von 1,5-Cyclooctadien (COD) zur Reaktionslösung regenerieren und nach Ultrafiltration der Lösung und Fällung der Kolloide in Hexan dieselben Kolloide in drei aufeinander folgenden Katalysen wieder verwenden. Es wurde nur ein geringer Verlust an Aktivität und Selektivität beobachtet.<sup>47, 49</sup> Die immobilisierten Komplexe waren hier mit langkettigen Alkanthiolketten an das Kolloid gebunden, wohingegen der Monolayer aus kürzeren Alkanthiolen bestand.

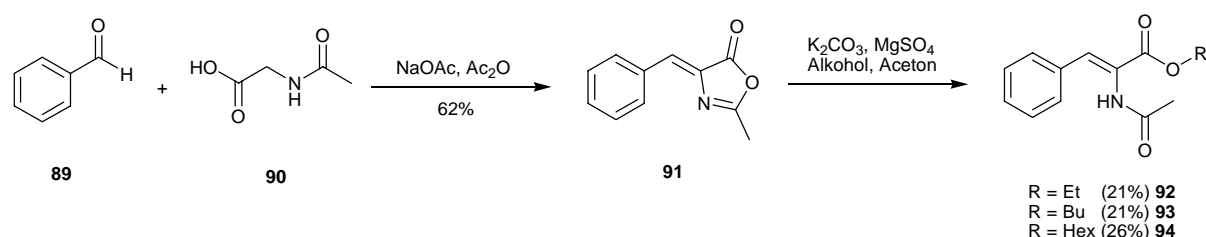
Im vorliegenden Fall wurden die Katalysen mit Kolloiden durchgeführt, bei denen sich die Komplexe *innerhalb* des Monolayer befanden. Die Zugabe von 0.2–0.5 mL COD nach einer mit Kolloiden **78** durchgeführten Hydrierung zur Reaktionslösung und unmittelbares, anschließendes Entfernen des Wasserstoffs durch Spülen mit Argon konnte den COD-Komplex anscheinend nicht regenerieren: Die Kolloide wurden nach einer halben Stunde Rühren im Autoklaven unter Argonatmosphäre abzentrifugiert und nach Waschen der Kolloide mit EtOH am HV getrocknet. Bei Wiederverwendung der Kolloide wurde kein Umsatz erhalten. Die Möglichkeit der Fällung konnte nicht angewendet werden, da **78** sowohl in Hexan als auch in MeOH löslich war. Auch die Kolloide **81**, bei denen die Komplexe näher an der Oberfläche des Monolayer lagen, konnte nicht wieder verwendet werden. Das Löslichkeitsverhalten war gleich wie für **78**, so dass auch hier die Kolloide nicht gefällt werden konnten. Es wurden mehrere Versuche durchgeführt, die Kolloide zu regenerieren, jedoch konnte bei keinem der Versuche eine Hydrieraktivität festgestellt werden.

## Substrateinflüsse auf immobilisierte Komplexe

Nachdem zuvor ein Einfluss der Monolayerbeschaffenheit auf die Aktivität der immobilisierten Komplexe festgestellt wurde, sollte untersucht werden, ob eine Variation der Grösse des Substrats ebenfalls zu unterschiedlichen relativen Hydriergeschwindigkeiten führt. Für heterogene Aziridinierungen auf Silicaten ist dieser Effekt schon beobachtet worden.<sup>130</sup>

## Substratsynthesen

Zur Untersuchen der Grössenabhängigkeit wurden mehrere Ester der Acetamidozimtsäure synthetisiert, welche sich in der Kettenlänge des aliphatischen Esters unterscheiden (Schema 30). Ziel war es, möglichst nur den sterischen Anspruch des Moleküls zu erhöhen und die elektronische Struktur nahezu unverändert zu lassen. Ausgehend von Benzaldehyd (**89**) und *N*-Acetylglycin (**90**) wurde das Oxazolone **91** synthetisiert, welches nach Solvolyse mit den entsprechenden Alkoholen die Alkylester **92-94** in moderaten Ausbeuten ergab. Wegen der preiswerten Startmaterialien konnte die Ansatzgrösse so gewählt werden, dass eine ausreichende Menge der Ester erhalten werden konnte. Die erhaltenen gelblichen Feststoffe mussten säulenchromatographisch gereinigt und anschliessend umkristallisiert werden, so dass die Substrate schliesslich in reiner Form als farblose Kristalle erhalten wurden.



Schema 30: Substratsynthese.

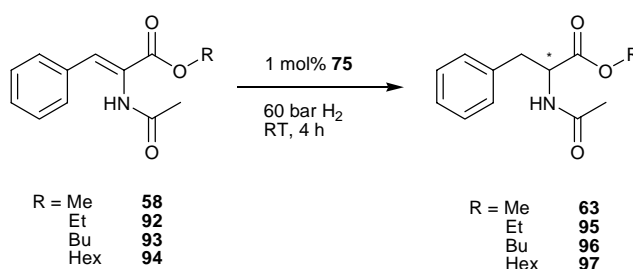
Von diesen Substraten **92-94** konnten Kristallstrukturen erhalten werden. Der Durchmesser der Alkylester steigt erwartungsgemäss mit der Kettenlänge und konnte aus der Kristallstruktur bestimmt werden. Die mit Chem3D berechneten Werte waren durchgängig grösser als die Werte im Festkörper. Den grössten relativen Einfluss hat die Verlängerung von Methyl- auf Ethylester und somit scheint auch für spätere Katalysen die Vermutung nahe zu liegen, dass der grösste Aktivitätsunterschied beim Übergang zwischen diesen beiden Substraten zu beobachten sein wird.

		$d_{\text{calc}} = 0.94 \text{ nm}$ $d_{\text{xray}} = 0.98 \text{ nm}$
		$d_{\text{calc}} = 1.19 \text{ nm}$ $d_{\text{xray}} = 0.98 \text{ nm}$
		$d_{\text{calc}} = 1.46 \text{ nm}$ $d_{\text{xray}} = 1.28 \text{ nm}$

Tabelle 15: Berechnete und gemessene Durchmesser der Substrate 92-94.

### Homogene Katalysen mit Acetamidozimtsäurealkylestern

Die Alkylester **58**, **92-94** wurden in DCM und Ethanol hydriert. Man erhielt die Hydrierprodukte in quantitativen Umsätzen mit den erwarteten Selektivitäten. Die Kettenlänge des Esters hat nur einen geringen Einfluss auf die Selektivität der homogenen Hydrierung (Tabelle 16). Die absolute Konfiguration der Alkylester wurde nicht bestimmt, jedoch lässt das identische Elutionsverhalten der Enantiomere auf der HPLC-Säule vermuten, dass die Produkte die gleiche Stereochemie aufweisen wie der Methylester **63**.



Eintrag	Substrat	Zeit [h]	LM	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>58</b>	4	DCM	>99 %	92 % (S)
2	<b>92</b>	4	DCM	>99 %	94 %
3	<b>93</b>	4	DCM	>99 %	92 %
4	<b>94</b>	4	DCM	>99 %	93 %

## Rhodium-katalysierte Hydrierungen

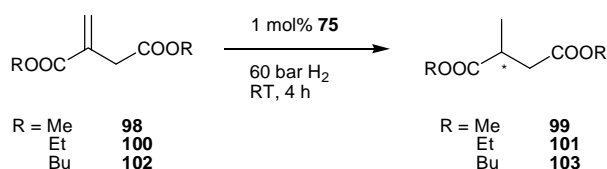
5	<b>58</b>	4	EtOH	>99 %	88 % ( <i>S</i> )
6	<b>92</b>	4	EtOH	>99 %	90 %
7	<b>93</b>	4	EtOH	>99 %	82 %
8	<b>94</b>	4	EtOH	>99 %	91 %

a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

**Tabelle 16: Hydrierung der Acetamidozimtsäurealkylester mit Komplex 75.**

## Homogene Katalysen mit Itaconsäurediestern

Die Itaconsäureester gelten bezüglich der beobachteten Selektivitäten als schwierigere Substrate für die Rhodium-*PyrPhos*-Komplexe.<sup>22</sup> Da die Einflüsse bei den bisher eingesetzten Zimtsäurederivaten eher klein waren, sollte mit diesen anspruchsvolleren Substraten die Unterschiede ausgeprägter sein. Die eingesetzten Itaconsäurealkylester waren kommerziell erhältlich und sind ohne weitere Aufreinigung eingesetzt worden.



Eintrag	Substrat	Zeit [h]	LM	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>98</b>	4	DCM	>99 %	73 % ( <i>R</i> )
2	<b>100</b>	4	DCM	>99 %	66 %
3	<b>102</b>	4	DCM	>99 %	68 %
4	<b>98</b>	4	EtOH	>99 %	30 % ( <i>R</i> )
5	<b>100</b>	4	EtOH	>99 %	10 %
6	<b>102</b>	4	EtOH	>99 %	22 %

a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

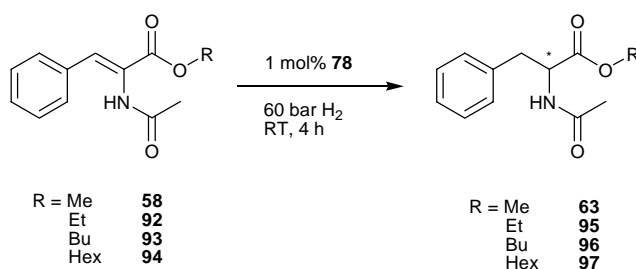
**Tabelle 17: Homogene Katalysen mit Itaconsäureestern mit Komplex 75.**

Die Alkylkettenlänge der Ester hat bei den Itaconaten einen Einfluss auf die Selektivität der Reaktion (Tabelle 17). Der Methyl ester wurde in DCM und EtOH mit den höchsten Enantiomerenüberschüssen hydriert (Einträge 1 und 4), die Enantiomerenüberschüsse des Ethyl- und Butylesters waren in DCM ähnlich (Einträge 2 und 3), in EtOH wurde der

Butylester selektiv hydriert (Einträge 5 und 6). Es konnte ebenfalls wieder der Trend beobachtet werden, dass die Selektivitäten in DCM höher als in EtOH sind.

### Hydrierung der Alkylester mit immobilisierten Komplexen

Die neuen Substrate **92-94** wurden mit den immobilisierten Komplex **78** hydriert. Die Komplexe sollten im Hexadecanthal-Monolayer am tiefsten eingebettet sein und somit ist der grösste Einfluss auf den unterschiedlichen sterischen Anspruch der Substrate zu erwarten.



Eintrag	Menge	Substrat	Zeit [h]	LM	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	30 mg	<b>58</b>	4	DCM	>99 %	91 % ( <i>S</i> )
2	30 mg	<b>92</b>	4	DCM	>99 %	94 %
3	30 mg	<b>93</b>	4	DCM	>99 %	91 %
4	30 mg	<b>94</b>	4	DCM	>99 %	92 %
5	15 mg	<b>58</b>	4	DCM	>99 %	91 % ( <i>S</i> )
6	7 mg	<b>58</b>	4	DCM	95 %	91 % ( <i>S</i> )
7	30 mg	<b>58</b>	4	EtOH	86 %	86 % ( <i>S</i> )
8	30 mg	<b>92</b>	4	EtOH	76 %	83 %
9	30 mg	<b>93</b>	4	EtOH	65 %	85 %
10	30 mg	<b>94</b>	4	EtOH	68 %	85 %

a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

**Tabelle 18: Hydrierung der Acetamidozimtsäurealkylester mit immobilisiertem Komplex 78.**

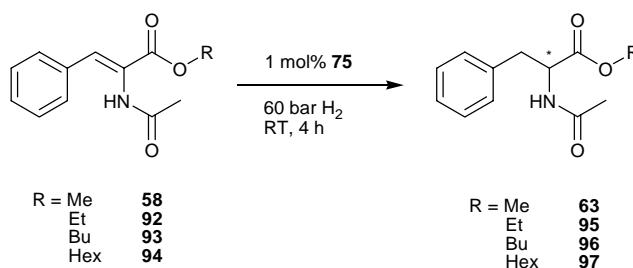
Die Hydrierungen mit dem immobilisierten Komplex **78** ergaben in DCM nach 4 h Reaktionszeit identische Ergebnisse wie die homogene Hydrierung (Tabelle 18, Eintrag 1-4). Eine Halbierung der Kolloidmenge (entspricht ~0.5 Molprozent) erbrachte für die Hydrierung des Methylesters **58** immer noch das gleiche Ergebnis (Eintrag 5). Erst wenn die Kolloidmenge auf ein Viertel reduziert wurde, konnte nach 4 h kein vollständiger Umsatz



Eintrag	Alkoxyrest	Sterischer Parameter $\nu$
1	-OCH <sub>3</sub>	0.36
2	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.48
3	-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	0.58
4	-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	0.61

Tabelle 20: Sterische Parameter der Alkylester.

Um zu überprüfen, ob die Unterschiede auf den Monolayer zurückzuführen sind oder auch homogen bei nicht vollständigen Umsätzen auftreten, wurden homogene Kontrollexperimente durchgeführt (Tabelle 21).



Eintrag	Substrat	Zeit [min]	LM	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>b)</sup>
1	<b>58</b>	5	DCM	23 %	91 % ( <i>S</i> )
2	<b>92</b>	5	DCM	18 %	91 %
3	<b>93</b>	5	DCM	20 %	92 %
4	<b>94</b>	5	DCM	15 %	92 %
5	<b>58</b>	7	EtOH	26 %	89 % ( <i>S</i> )
6	<b>92</b>	7	EtOH	37 %	89 %
7	<b>93</b>	7	EtOH	22 %	89 %
8	<b>94</b>	7	EtOH	23 %	93 %

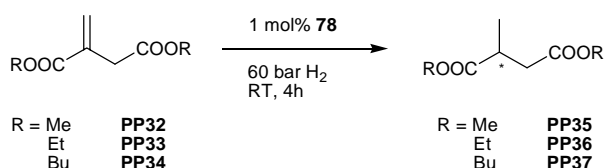
a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung mittels chiraler HPLC.

Tabelle 21: Homogene Hydrierungen zur Kontrolle der Grössenabhängigkeit der Substrate.

Nach wenigen Minuten wurde die Katalyse abgebrochen und die Umsätze und Enantiomerenüberschüsse bestimmt. Die Umsätze folgen keinem klaren Trend somit scheint die Immobilisierung der Komplexe zu einer direkten Abhängigkeit der in der Hydrierung beobachteten Aktivität von der Substratgröße zu führen.

## Rhodium-katalysierte Hydrierungen

Bei der Hydrierung der Itaconate mit dem immobilisierten Komplex **78** wurden nicht nur die Umsätze beeinflusst, sondern es wurden ebenfalls deutliche Einbrüche der Selektivität beobachtet (Tabelle 22).



Eintrag	Menge	Substrat	Zeit [h]	LM	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	30 mg	<b>98</b>	4	DCM	>99 %	67 % ( <i>R</i> )
2	30 mg	<b>100</b>	4	DCM	>99 %	52 %
3	30 mg	<b>102</b>	4	DCM	>99 %	48 %
4	30 mg	<b>98</b>	4	EtOH	59 %	13 % ( <i>R</i> )
5	30 mg	<b>100</b>	4	EtOH	50 %	<i>rac.</i>
6	30 mg	<b>102</b>	4	EtOH	30 %	<i>rac.</i>

a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung durch chirale GC.

**Tabelle 22: Hydrierung der Itaconsäure-alkylester mit immobilisierten Komplex **78**.**

In DCM war das Substrat nach 4 h vollständig umgesetzt; die Enantiomerenüberschüsse fielen mit steigender Kettenlänge zwischen 6 und 20 Prozentpunkten (Tabelle 22, Einträge 1-3 vs. Tabelle 8). In Ethanol waren mit steigender Kettenlänge eine fallende Aktivität und ein kompletter Verlust der Enantioselektivität zu beobachten. Dass die Itaconate stärker als die Acetamidozimtsäureester auf Veränderungen des Komplexes reagieren, wurde auch schon durch *Gade* gezeigt. Er konnte bei der Immobilisierung von *PyrPhos*-Komplexen auf Dendrimeren ebenfalls einen steigenden Aktivitätsverlust mit steigender Dendrimerverzweigung feststellen. Die Hydrierung von Dimethylitaconat (**98**) wurde bei *Gade* ebenfalls stärker als die Hydrierung von Acetamidozimtsäuremethylester (**58**) beeinflusst. Der Selektivitätsverlust wird dort durch die hydrogenolytische Dekoordination der COD-Liganden erklärt, der zu inhomogenen Gemischen von Komplexen mit koordiniertem Substrat und COD führt, die in der Anfangsphase der Reaktion eine unselektive Umsetzung bewirken sollen.<sup>22</sup> Für auf Hectorit immobilisierte Rhodium-*DIOP*-Komplexe konnte ebenfalls ein Aktivitäts- und Selektivitätsverlust beobachtet werden. Der Verlust korrelierte jedoch nicht mit der Kettenlänge.<sup>132</sup>



Sowohl die Substratgrösse als auch die Beschaffenheit des Monolayer beeinflussten hauptsächlich die Aktivität des Katalysators. Mit Ausnahme der Itaconate konnten für alle Substrate nur ein Aktivitätsverlust beobachtet werden, die Selektivitäten entsprachen den in den homogenen Katalysen beobachteten.

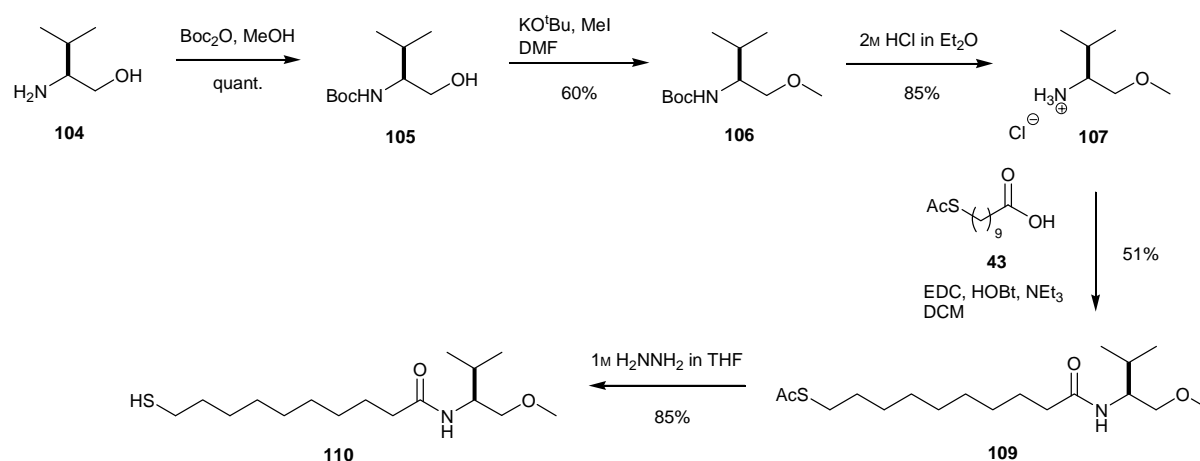
Zusammenfassend scheinen die Komplexe im Monolayer in der Lage zu sein, sterisch unterschiedliche Substrate zu differenzieren. Im Fall der Acetamidozimtsäureester macht sich dies in den unterschiedlichen Umsätzen bemerkbar, wobei die Verlängerung der Kette von Methyl ester zu Ethylester den größten Unterschied in den beobachteten Umsätzen bewirkte. Die Differenzierung ist weiterhin nicht so gross, dass es möglich wäre, sehr grosse Substrate effektiv von kleinen Substraten zu unterscheiden. Die Unterschiede in den Umsätzen sind gering, wenn man die Alkankette des Esters von zwei auf sechs Kohlenstoffatome verlängert. Die mit den Itaconatestern erhaltenen Ergebnisse weisen im Vergleich zu den mit den Acetamidozimtsäureestern erhaltenen eine stärkere Abhängigkeit von der Immobilisierung auf. Es konnte mit steigender Kettenlänge eine Abnahme der Aktivität, besonders aber der Enantioselektivität beobachtet werden, wobei der Butylester am stärksten betroffen war, so dass die Hydrierprodukte teilweise racemisch erhalten wurden. Die Substratgrösse beeinflusst somit die Hydrierung mit immobilisierten Komplexen und es konnte für sterisch anspruchsvollere Substrate beobachtet werden, dass sie weniger schnell hydriert wurden als kleinere. Dieser Aktivitätsverlust konnte mit homogenen Kontrollexperimenten der Immobilisierung im Monolayer zugeordnet werden.

## Kolloide mit chiralen Monolayermolekülen

Nach den Ergebnissen mit den achiralen Monolayermolekülen wurde getestet, ob man auch die Selektivität des Katalysators durch eine chirale Umgebung beeinflussen kann. *Belser* hat mit achiralen Rhodiumkomplexen in einem chiralen Monolayer keine chirale Induktion in der Hydrierung von **58** erhalten.<sup>49</sup> Aus diesem Grund wurde darauf verzichtet, einen achiralen *P,P*-Liganden zu synthetisieren und statt dessen versucht mit chiralen Katalysatoren und einem chiralen Monolayer ein Matched/Mismatched-System zu erhalten, welches idealerweise eine Erhöhung der Enantioselektivität bewirken könnte. *Stoddart* konnte bereits mit dem Konzept der *second coordination sphere* zeigen, dass es möglich ist, Eigenschaften von Metallkomplexen durch die Wahl der Umgebung zu beeinflussen und durch die zweite Koordinationssphäre das Koordinationsverhalten der Metallzentren zu verändern.<sup>133</sup>

## Valinol-Spacer

Ausgehend von *L*-Valinol (**104**) wurde nach Boc-Schützung des *N*-Terminus die Hydroxygruppe methyliert und nach Boc-Entschützung das Amin-HCl-Salz **107** erhalten. Die direkte Umsetzung mit 10-Mercaptodecansäure und EDC/HOBt in DCM lieferte nicht das gewünschte Produkt **110**, sondern führte wiederholt zu einer Zersetzung der Startmaterialien. Die Kopplung des Aminsalzes mit der Thioacetylcarbonsäure verlief auch nur in moderaten Ausbeuten, es konnte jedoch der *S*-geschützte chirale Spacer **109** erhalten werden. Die Entschützung mit Hydrazin ergab den chiralen Spacer **110** (Schema 31).



Schema 31: Synthese des chiralen Aminoalkoholspacers **110**.

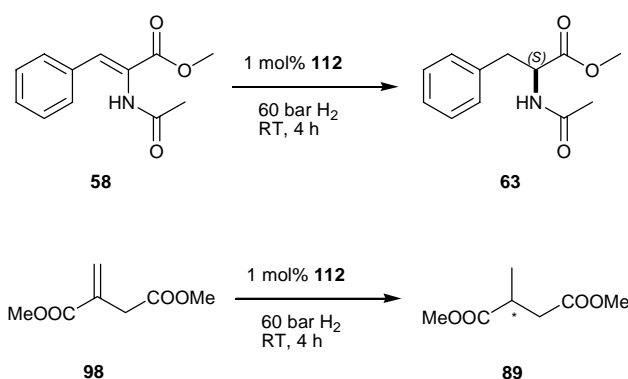
Die Spacer wurden bei der Synthese der Kolloide direkt verwendet, so dass die Kolloide mit einem chiralen Monolayer beschichtet waren. Die Synthese wurde nach dem Protokoll von *Brust* und *Schiffrin*<sup>61</sup> durchgeführt und die chiralen Kolloide nach Ultrafiltration als ein klebriger Feststoff erhalten. Die Kolloide **111** wurden mit dem Rhodium-Komplex **76**



## Rhodium-katalysierte Hydrierungen

Katalysators war für Acetamidozimtsäuremethylester (**58**) reduziert, nach 18 h Reaktionszeit fiel der Enantiomerenüberschuss auf unter 75 % ab (Eintrag 1 und 2). Die Umsetzung von Dimethylitaconat (**98**) verlief racemisch (Eintrag 3 und 4).

Ethanol als Lösungsmittel führt bei **58** zu der erwarteten Aktivitäts- und Selektivitätsverschlechterung, wohingegen die Umsetzung von **98** unselektiv, jedoch mit 80 % Umsatz verlief (Eintrag 5 und 6).



Eintrag	Menge	Substrat	Zeit [h]	LM	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	30 mg	<b>58</b>	4	DCM	7 %	84 % ( <i>S</i> )
2	30 mg	<b>58</b>	18	DCM	11 %	73 % ( <i>S</i> )
3	30 mg	<b>98</b>	4	DCM	10 %	<i>rac.</i> <sup>c)</sup>
4	30 mg	<b>98</b>	18	DCM	17 %	<i>rac.</i> <sup>c)</sup>
5	30 mg	<b>58</b>	4	EtOH	4 %	48 % ( <i>S</i> )
6	30 mg	<b>98</b>	4	EtOH	80 %	<i>rac.</i> <sup>c)</sup>

a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung durch chirale HPLC. c) Bestimmung durch chirale GC.

**Tabelle 23: Katalysen mit immobilisierten Komplexen 112.**

Die schlechten Umsätze sind vermutlich auf einen Effekt der polaren Spacer zurückzuführen. Da die Amidgruppe des Spacers sich in unmittelbarer Nähe des Metallzentrums befindet und die Hydrierung der Zimtsäuresubstrate über eine Präkoordination des Acetamids verläuft,<sup>120,122</sup> koordiniert vermutlich der Spacer in Konkurrenz zum Substrat an das Metallzentrum. Da die Freiheitsgrade des Spacers in Bezug auf den Katalysator eingeschränkt sind und somit eine höhere lokale Konzentration an Spacern vorhanden ist, wird die Katalyse inhibiert.

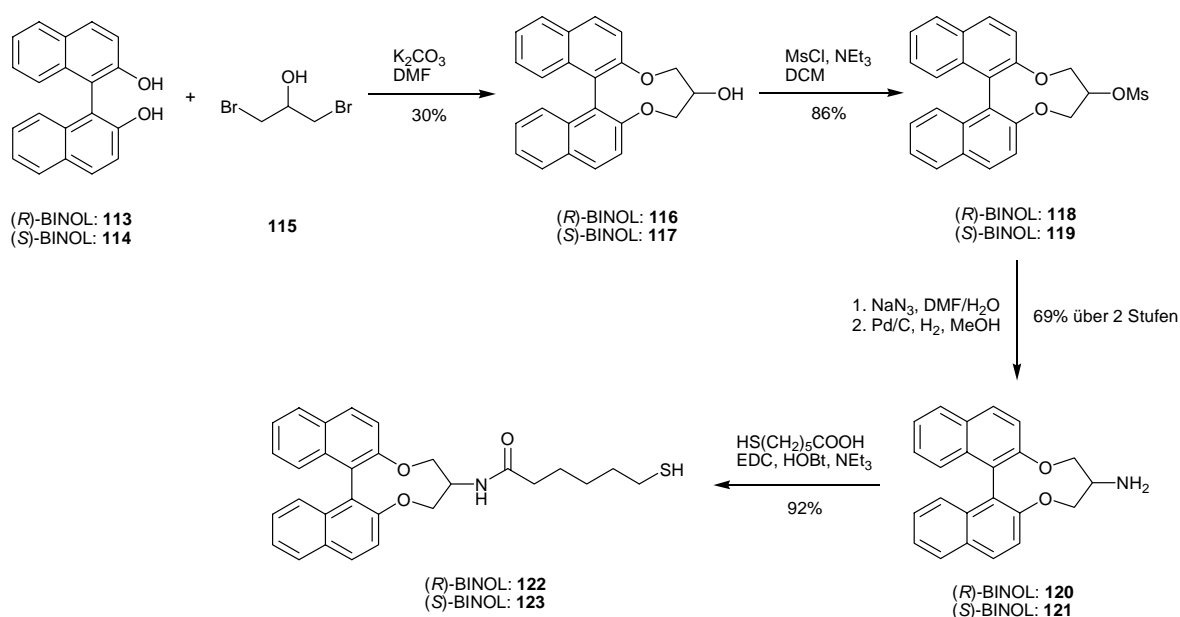
Zum Test dieser Hypothese wurde in homogenen Katalysen versucht mit einem schwefelfreien Analogon des Spacers **110** diesen Effekt zu reproduzieren. Es konnte ab einem Katalysator zu Spacer -Verhältnis von 1:400, d.h. eine 1:4-Mischung von Substrat zu Spacer-

Analogon die Katalyse unterbunden werden. Dies kann als deutlicher Hinweis darauf gewertet werden, dass die Spacer wirklich eine Konkurrenzreaktion mit den Metallzentren eingehen und so die Katalyse einschränken bzw. verhindern.

## Binol-Spacer

Nach den Ergebnissen mit den von *L*-Valinol abgeleiteten Spacern wurde ein unpolarer, chiraler Spacer synthetisiert, der nur über seine unterschiedliche Stereochemie einen Einfluss auf den Katalysator ausüben kann. *BINOL* hat ein apolares chirales Grundgerüst, bei dem beide Enantiomere in synthetisch nutzbaren Mengen zugänglich sind.

Bei der Synthese der Spacer wurde darauf geachtet, dass sich beim immobilisierten Komplex keine funktionellen Gruppen in der Nähe des Metallzentrums befinden. Die Länge der Mercaptocarbonsäure wurde so gewählt, dass sich die Chiralitätsachse der Spacer auf der Höhe der Komplexzentren befindet. Ausgehend von beiden Enantiomeren des *BINOLs* wurden die Spacer **122** und **123** synthetisiert (Schema 33). *BINOL* (**113/114**) wurde mit 1,3-Dibrompropanol (**115**) zum sekundären Alkohol (**116/117**) umgesetzt, welcher dann mit Mesylchlorid aktiviert wurde. Die Reaktion mit Natriumazid und eine anschließende Reduktion des Azids ergab die Amine (**120/121**) als farblose Feststoffe. Diese wurden mit 6-Mercaptohexansäure in Gegenwart von EDC und HOBT zu den chiralen Spacern **122** und **123** umgesetzt (Schema 33). Da die Spacer direkt bei der Kolloidsynthese zugesetzt werden sollten, konnte nicht der sekundäre Alkohol verestert werden, da der Ester bei den reduktiven Bedingungen der Kolloidsynthese reduziert worden wäre; die Amid-Verknüpfung ist hingegen gegenüber diesen Bedingungen stabil.



Schema 33: Synthese der chiralen *BINOL*-Spacer.

## Rhodium-katalysierte Hydrierungen

Es wurden Kolloide mit den (*R*)-*BINOL*-Spacern **122** und den (*S*)-*BINOL*-Spacern **123** hergestellt. Auf diese Kolloide wurden die Rhodiumkomplexe immobilisiert und die funktionalisierten Kolloide wurden nach Ultrafiltration als dunkle Feststoffe erhalten (Abbildung 20). **124** und **125** wurden mittels Elementaranalyse und TEM-Messungen charakterisiert (Tabelle 24).

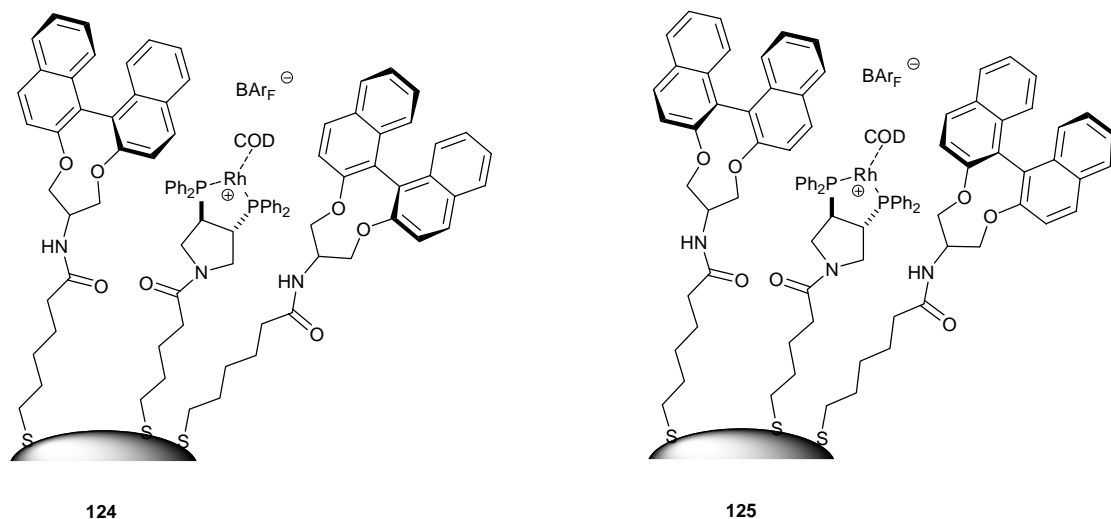


Abbildung 20: (*R*)-*BINOL*- und (*S*)-*BINOL*-beschichtete, funktionalisierte Kolloide.

Für beide Immobilisierungen wurden sehr ähnliche Ergebnisse erhalten. Das Spacer zu Katalysator-Verhältnis war bei beiden Kolloidansätzen 1:4. Die Komplexe sollten demnach in einer chiralen Umgebung verankert sein.

Eintrag	Kolloide	Kat : Spacer	Grösse [nm]	Elementaranalyse
1	<b>124</b>	1:4	2.84 ± 0.66	C 28.89 %, H 2.40 %, N 1.03 % Au 54.62 %, S 2.33 %, Rh 1.38 %, P 0.87 %
2	<b>125</b>	1:4	2.47 ± 0.59	C 25.63 %, H 2.25 %, N 0.87 % Au 59.55 %, S 2.22 %, Rh 1.29 %, P 0.82 %

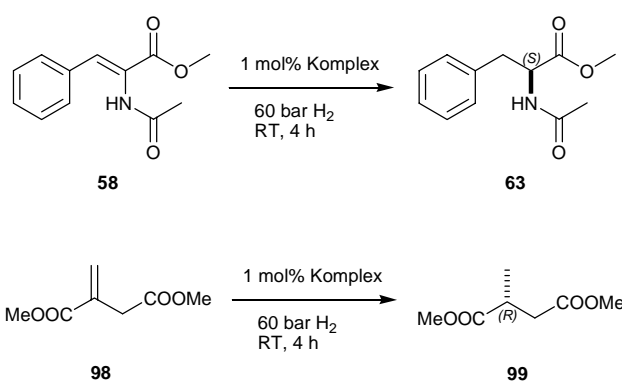
Tabelle 24: Charakterisierung der *BINOL*-Kolloide **124** und **125**.

## Hydrierungen mit in chiralen *BINOL*-Monolayern immobilisierten Komplexen

Die Kolloide **124** und **125** wurden in asymmetrischen Hydrierungen von **58** und **98** getestet. Die Reaktionen wurden in DCM und EtOH durchgeführt. Mit Substrat **58** und den Kolloiden **124** wurde in DCM ein Selektivitätsverlust von ~10 % *ee* beobachtet. Bei der Hydrierung mit den Kolloiden **125**, welche die enantiomeren Spacer trugen, wurden in etwa gleiche Ergebnisse erhalten (Tabelle 25, Eintrag 1 und 5), so dass keine eindeutige Aussage möglich

ist. Bei den Hydrierungen von **58** in EtOH konnte für **124** und **125** nur geringe Mengen an hydriertem Produkt mit verminderten Enantiomerenüberschuss nachgewiesen werden (Eintrag 2 und 6).

Die Hydrierung von Dimethylitaconat (**98**) war erneut deutlich stärker beeinflusst. In DCM wurde für beide Enantiomere ein unvollständiger Umsatz bei halbierten Enantiomerenüberschüssen nachgewiesen werden (Eintrag 3 und 7). Bei der Hydrierung in EtOH war die Aktivität nur wenig beeinflusst, allerdings wurde racemisches Produkt erhalten (Eintrag 4 und 8).



Eintrag	Katalysator	Menge	Substrat	Zeit [h]	LM	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>124</b>	30 mg	<b>58</b>	4	DCM	>99 %	82 % ( <i>S</i> )
2	<b>124</b>	30 mg	<b>58</b>	4	EtOH	7 %	47 % ( <i>S</i> )
3	<b>124</b>	30 mg	<b>98</b>	4	DCM	83 %	33 % ( <i>R</i> ) <sup>c)</sup>
4	<b>124</b>	30 mg	<b>98</b>	4	EtOH	99 %	<i>rac.</i> <sup>c)</sup>
5	<b>125</b>	30 mg	<b>58</b>	4	DCM	>99 %	79 % ( <i>S</i> )
6	<b>125</b>	30 mg	<b>58</b>	4	EtOH	18 %	51 % ( <i>S</i> )
7	<b>125</b>	30 mg	<b>98</b>	4	DCM	92 %	24 % ( <i>R</i> ) <sup>c)</sup>
8	<b>125</b>	30 mg	<b>98</b>	4	EtOH	83 %	<i>rac.</i> <sup>c)</sup>

a) Bestimmung mittels GC. b) Bestimmung durch chirale HPLC. c) Bestimmung durch chirale GC.

**Tabelle 25: Asymmetrische Hydrierung mit 124 und 125.**

Die Katalysen mit chiralen Monolayern lassen kein klares Muster der Effekte erkennen. Die Chiralität der verwendeten Spacer scheint nicht der entscheidende Faktor für die erhaltenen Selektivitäten zu sein. **124** und **125** lieferten ähnliche Ergebnisse, was darauf hindeutet, dass der Einfluss von zusätzlicher Chiralität in der zweiten Koordinationssphäre anscheinend nur begrenzt mit den Einflüssen des chiralen Ligandgerüsts konkurrieren kann.

---

## Rhodium-katalysierte Hydrierungen

Die Unterschiede in den Enantiomerenüberschüssen lassen auf eine geringe Wechselwirkung schliessen, jedoch sind die Unterschiede zwischen **124** und **125** nicht ausgeprägt genug, um eine Schlussfolgerung abzuleiten.

Die Polarität des Monolayer scheint jedoch einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität des Komplexes zu haben. Ebenso zeigen die Ergebnisse mit den Valinolspacern **112**, dass eine Interaktion des Metallzentrums mit den Ketten des Monolayer stattfindet, welche die Katalyse unterbinden können.



5

Molecular Wires



## Molecular wires

Im Rahmen des NCCR Nanoscience wurde in einer Zusammenarbeit mit der Gruppe *Schönenberger* aus dem Departement Physik versucht, *molecular wires*, d.h. konjugierte und idealerweise lineare Moleküle, auf Kolloiden zu immobilisieren und als Verbindung zwischen Goldelektroden zu nutzen. Die Ergebnisse sind im Folgenden aufgeführt.

Das Feld der „*Molecular electronics*“ ist in den letzten Jahren intensiv untersucht worden.<sup>134,135</sup> Die Triebkraft dafür sind die Limitierungen, welche der Silizium-basierten Computertechnologie gesetzt sind. Gemäss der Vorhersage von *Gordon Moore*, dass sich die Anzahl an Komponenten in einem Mikrochip alle 18–24 Monate verdoppelt,<sup>136</sup> stossen die Chiphersteller voraussichtlich in den nächsten zehn Jahren an die Grenzen der Miniaturisierung, welche durch den traditionellen *top-down* Aufbau, d.h. Miniaturisierung von logischen Schaltungen, möglich ist.

Die Möglichkeit eines *bottom-up* Aufbaus dieser Schaltkreise, die Konstruktion durch Zusammensetzen einzelner Moleküle, erklärt das rege Interesse an molekularen Schaltungen. Neben der hohen Anzahl an möglichen Schaltelementen ( $0.10 \text{ mol} = 6.02^{22}$  Moleküle = Schaltelemente) ist auch die Miniaturisierung ein Vorteil, welcher durch den molekularen Aufbau von Computern erreicht wird.

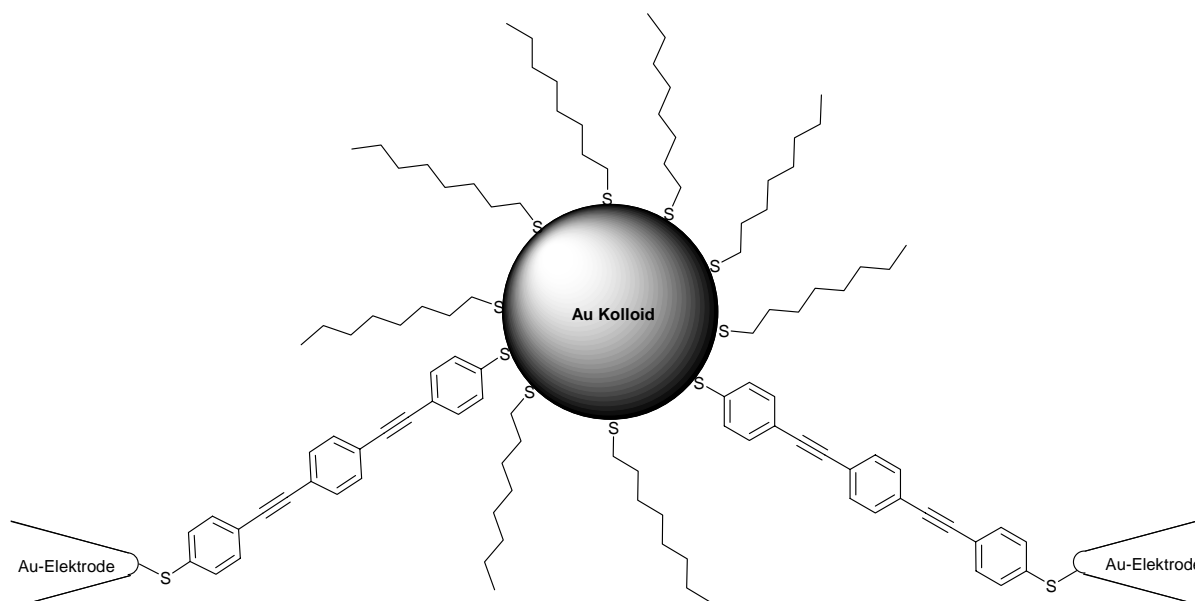
Die Hauptprobleme hierbei sind im Moment die fehlende Verlässlichkeit, die Empfindlichkeit und der definierte Aufbau dieser Systeme auf molekularer Ebene.

Die Grundlagenforschung für die sogenannten CAENs (*chemically assembled electronic nanocomputer*), insbesondere die *single molecule measurements*, wurde besonders durch die Gruppen von *Heath*,<sup>137</sup> *Stoddart*<sup>138</sup> und *Tour*<sup>139,140</sup> dominiert, welche viele Komponenten synthetisierten und erste Experimente mit molekularen Schaltungen durchführten.

---

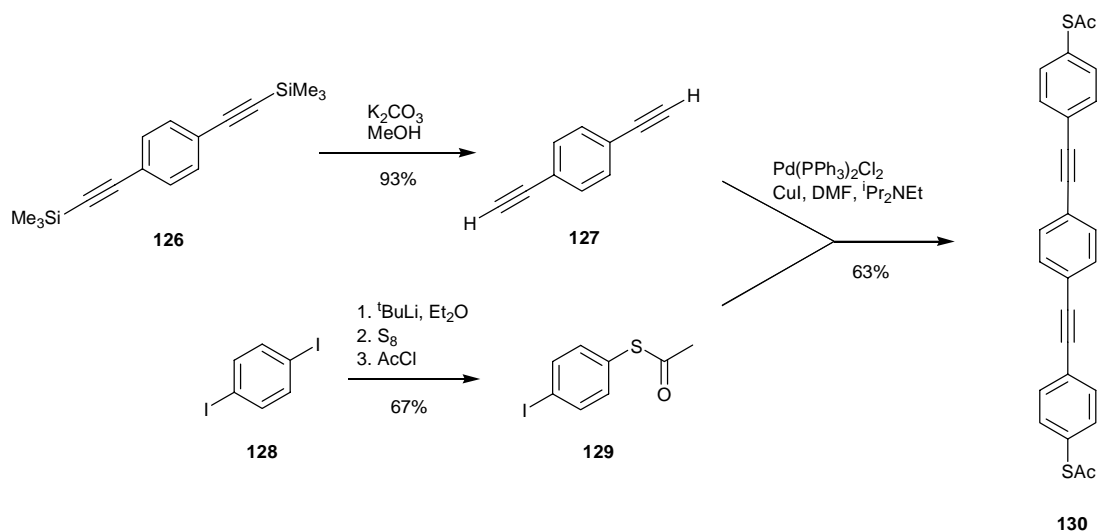
## Molecular wires

In dieser Zusammenarbeit sollten starre, konjugierte Moleküle, die der Klasse der Oligo-1,4-phenyl-ethynylenen (OPE) angehören, auf Kolloiden immobilisiert werden, und die Leitfähigkeit dieser Versuchsanordnungen gemessen werden (Abbildung 21).



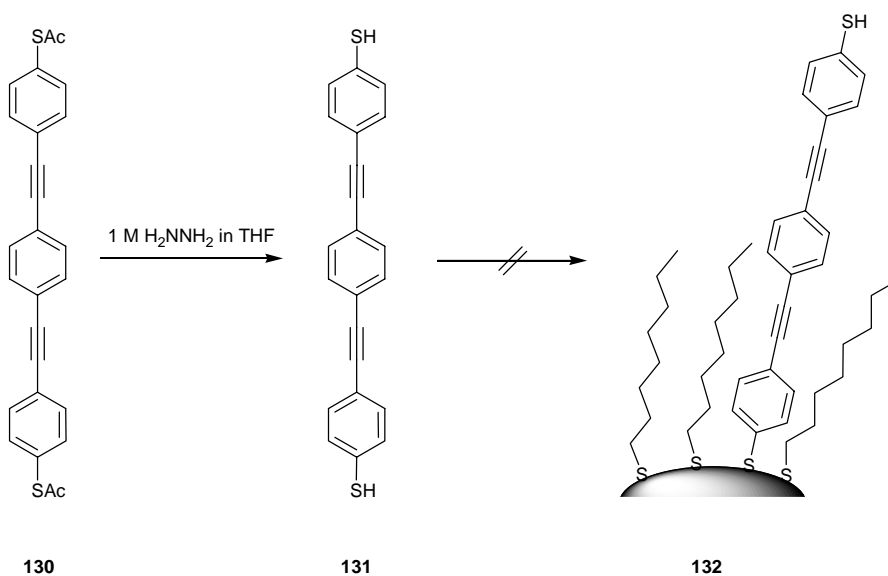
**Abbildung 21: Geplanter Versuchsaufbau zur Messung der Leitfähigkeit über ein verbrücktes Kolloid.**

Die Bausteine wurden nach literaturbekannten Methoden synthetisiert: Das kommerziell erhältliche 1,4-Bis((Trimethylsilyl)ethynyl)benzol (**126**) wurde unter basischen Bedingungen zum Diethynylbenzol (**127**) entschützt. Bereits bei Zugabe des Lösungsmittels wurde eine beginnende Entschützung beobachtet. **127** konnte nur am Rotationsverdampfer getrocknet werden, da der Feststoff am HV sublimierte. Parallel wurde 1,4-Diodbenzol (**128**) durch einen Halogen-Metall-Austausch und anschließende Reaktion mit elementarem Schwefel und Acetylchlorid zu Thioacetyliodbenzol (**129**) umgesetzt, woraus man dann mit **127** in einer *Sonogashira*-Reaktion das Zielmolekül **130** synthetisierte (Schema 34). Die Abtrennung der Metalle nach der Reaktion konnte durch eine lange Säulenchromatographie nach Aufziehen der Reaktionslösung auf Cellite erreicht werden. Die Löslichkeit des Feststoffes ist aber in allen Lösungsmitteln ausser DCM begrenzt.



Schema 34: Synthese des OPE (**130**).

Der ursprüngliche Plan, wie er in Abbildung 21 dargestellt ist, konnte nicht realisiert werden. Die Entschützung der Thioacetylgruppen mit Hydrazin in THF zu **131** resultierte in der teilweisen Bildung eines unlöslichen gelben Feststoffes, welcher vermutlich das Disulfid oder **130**-Polymere waren.<sup>134</sup> Die Verwendung des Reaktionsgemisches zur Immobilisierung ergab nach 16 h Rühren bei RT agglomerierte Kolloide, welche nicht mehr zu verwenden waren (Schema 35).



Schema 35: Entschützung und versuchte Immobilisierung.

Die Gruppe um *Schönenberger* konnte jedoch 2D-Netzwerke von Octanthiol-geschützten Kolloiden herstellen, welche auf Siliziumhalbleiterplatten immobilisiert waren. Hierzu wurde mit *Langmuir-Blodgett*-Techniken ein Kolloidfilm auf Wasser hergestellt.<sup>141</sup> Dazu wurden die Kolloide in einem geeigneten Lösungsmittel wie z.B. Chloroform oder Toluol gelöst, auf eine

## Molecular wires

Wasseroberfläche getropft und dann das Lösungsmittel langsam verdampft. Dabei bildet sich eine monomolekulare Kolloidschicht auf der Wasseroberfläche (Abbildung 22).

Diese wurde dann mit einem Polydimethylsiloxan-Stempel auf eine Siliziumhalbleiterplatte übertragen. Dies geschah mittels *Microcontact-Printing*.<sup>142</sup> Auf einem vorher hergestellten Polymerstempel mit der gewünschten Struktur trug man die 2D-Filme auf und stempelte sie auf die Platte (Abbildung 22, 23).

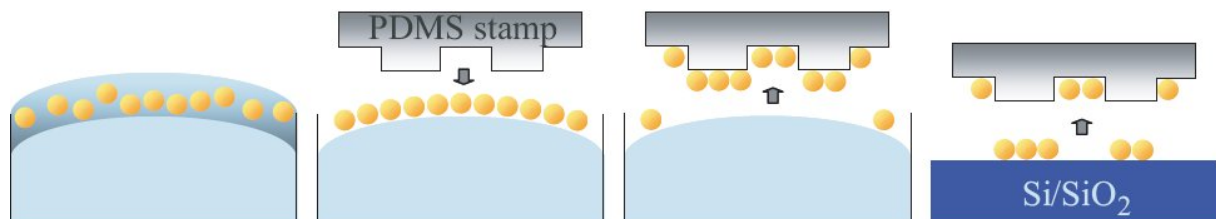


Abbildung 22: *Microcontact-printing* mit Kolloidnetzwerken auf Wafern.

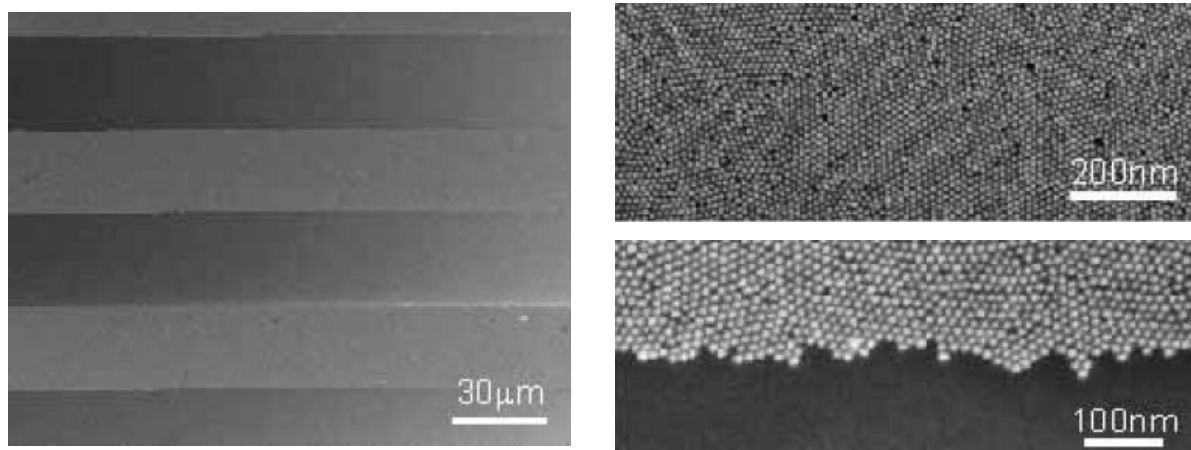
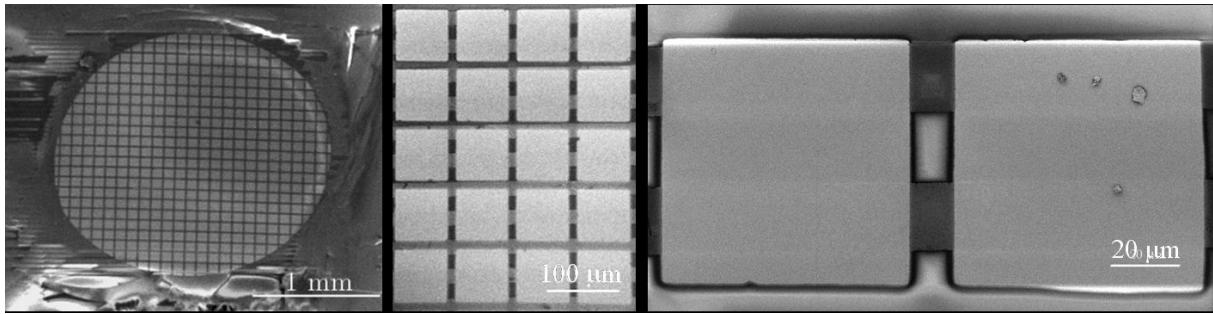
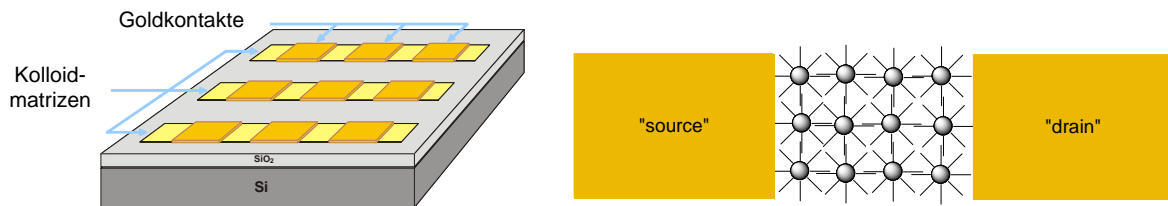


Abbildung 23: links: Die Halbleiterplatte nach dem Druck, die helleren Streifen sind die Kolloidnetzwerke, rechts: Vergrößerungen des Netzwerks und der Kante.

Damit man später ein diskretes Array adressieren kann, wurden auf die Kolloidstreifen Goldkontakte aufgedampft. Man erkennt in Abbildung 24 rechts die quadratischen Kontakte und die darunter liegenden Matrizen. In Abbildung 25 ist eine schematische Darstellung der Arrays und der Kontakte zu sehen.

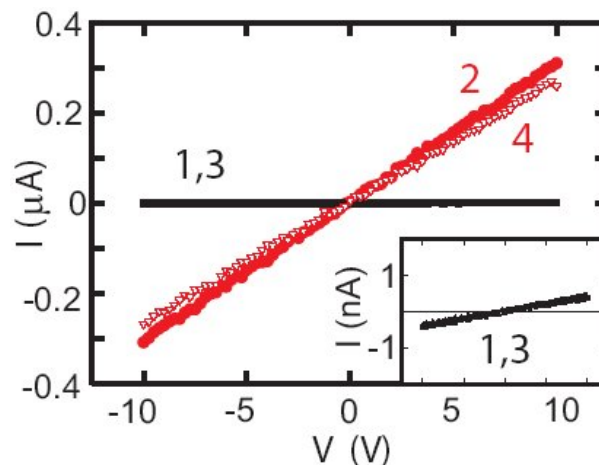


**Abbildung 24:** SEM-Bilder der hergestellten Kontakte auf dem Halbleiter, die Quadrate sind die Goldkontakte, darunter erkennt man die Kolloidarrays.



**Abbildung 25:** Schematische Darstellung der Kontakte (links) und schematische Darstellung eines einzelnen Kontakts (rechts).

In die so erhaltenen Schaltkreise sollte nun **130** eingebracht und anschließend untersucht werden, ob sich die Leitfähigkeit ändert. Die Goldelektroden wurden adressiert und die angelegte Spannung langsam von -10 V bis +10 V geändert.



**Diagramm 2:** Strom-Spannungsdiagramm des Schaltkreises ohne **130** (schwarz) und mit **130** (rot).

Man stellte fest, dass der Stromfluss durch das Kolloidnetzwerk bei octanthiolbeschichteten Kolloiden im unteren nA-Bereich lag, d.h. die Netzwerke wirken als Isolator zwischen den Kontakten (Diagramm 2, schwarze Datenreihe **1**).

Wenn jedoch die Schaltkreise für 24 h in einer 1 mM Lösung von **130** in THF eingetaucht, dann gründlich mit THF gewaschen und anschließend getrocknet wurden, änderte sich das Ansprechverhalten der Kontakte: Bei einer Vorspannung zwischen -10 V und +10 V änderte sich der Stromfluss linear zur angelegten Spannung (Diagramm 2, rote Datenreihe **2**). Man

---

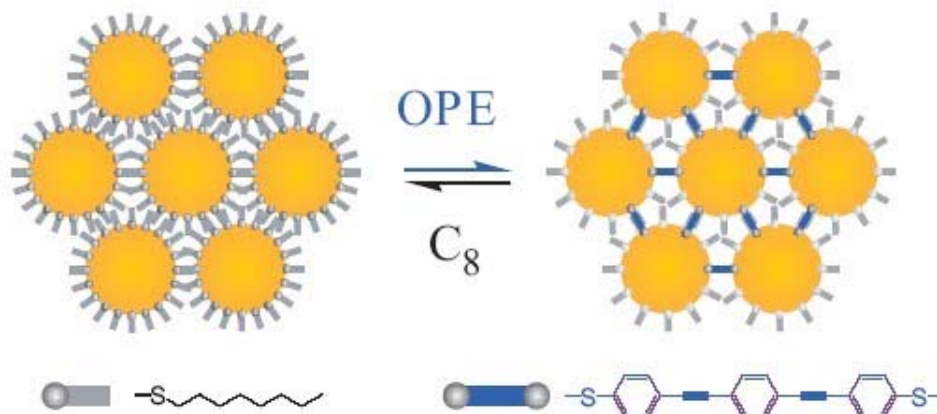
## Molecular wires

konnte nun eine Änderung im  $\mu\text{A}$ -Bereich messen, wohingegen vorher nur eine Änderung im nA-Bereich messbar war. Es scheint, als hätte **130** sich zwischen den Goldkolloiden immobilisiert und ermöglichte so die Leitfähigkeit.

Dieser Prozess war reversibel: Eine Immersion der Schaltkreise in eine 0.5 M Octanthiollösung in THF für 24 h, gefolgt von einer reinen Octanthiollösung für 24 h entfernte **130** wieder zwischen den Kolloiden. Das Ansprechverhalten nach gründlichem Waschen mit THF und Trocknung zeigte diesmal wieder eine sehr viel geringeren Leitfähigkeit wie zuvor (Diagramm 2, schwarze Datenreihe **3**). Eine Wiederholung der Prozedur mit **130** ergab wieder das Ansprechverhalten im  $\mu\text{A}$ -Bereich (Diagramm 2, hellrote Datenreihe **4**).

Kontrollexperimente, bei denen die Schaltkreise für 24 h in reinem THF gehalten wurden, zeigten nach Trocknung keine Leitfähigkeit. Blindproben von Halbleiterplatten, auf welche keine Kolloidarrays gedruckt wurden und mit Goldkontakten bedampft wurden, zeigten keine Leitfähigkeit, weder mit oder ohne **130**.

Somit scheint es legitim, OPE-verbrückte Kolloidnetzwerke für diese Änderung verantwortlich zu machen. Schematisch lässt sich diese Verbrückung wie in Schema 36 darstellen.

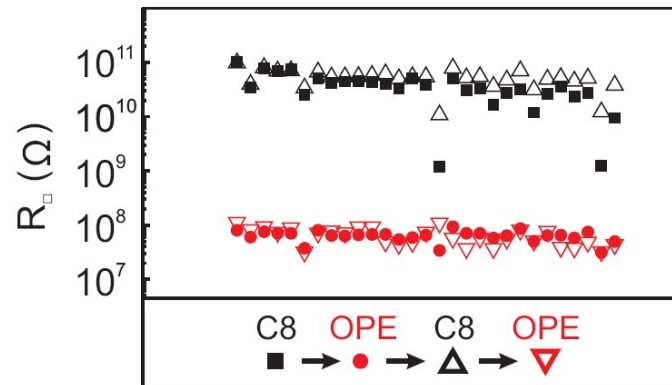


**Schema 36: schematische Darstellung der Nichtleiters mit Octanthiol (links) und der verbrückenden OPE-Moleküle zwischen den Goldkolloiden (rechts).**

Wie bereits eingangs erwähnt wurde, ist die Reproduzierbarkeit eines der Schlüsselkriterien beider Darstellung molekularer Schaltkreise. Wie in Abbildung 24 links zu erkennen ist, können in einem Arbeitsschritt Dutzende Schaltkreise auf einem Chip synthetisiert werden. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden zufällig 29 dieser Elemente ausgewählt und nach jedem Austausch der Widerstand gemessen (Diagramm 3). Es zeigte sich, dass der



Widerstand für Octanthiol drei Größenordnungen höher war als mit **130**. Insgesamt ergaben alle Messungen eine hohe Reproduzierbarkeit.



**Diagramm 3: Reproduzierbarkeit der Messungen von 29 zufällig ausgewählten Schaltkreisen jeweils nach den vorher beschriebenen Austauschprozeduren.**

Die Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist molekulare Schaltkreise relativ einfach in grosser Anzahl zu erstellen. Der Austausch von isolierenden durch leitfähige Moleküle kann durch einfaches Eintauchen des Chips in eine Lösung der entsprechenden Verbindungen erreicht werden und es konnte gezeigt werden, dass der Widerstand zwischen den Kontakten sich reproduzierbar um drei Größenordnungen ändert.

Die Untersuchungen dieser Möglichkeit, Schaltkreise zu erhalten, werden fortgeführt und sind ein weiterer Schritt in der Entwicklung von molekularen Computern.



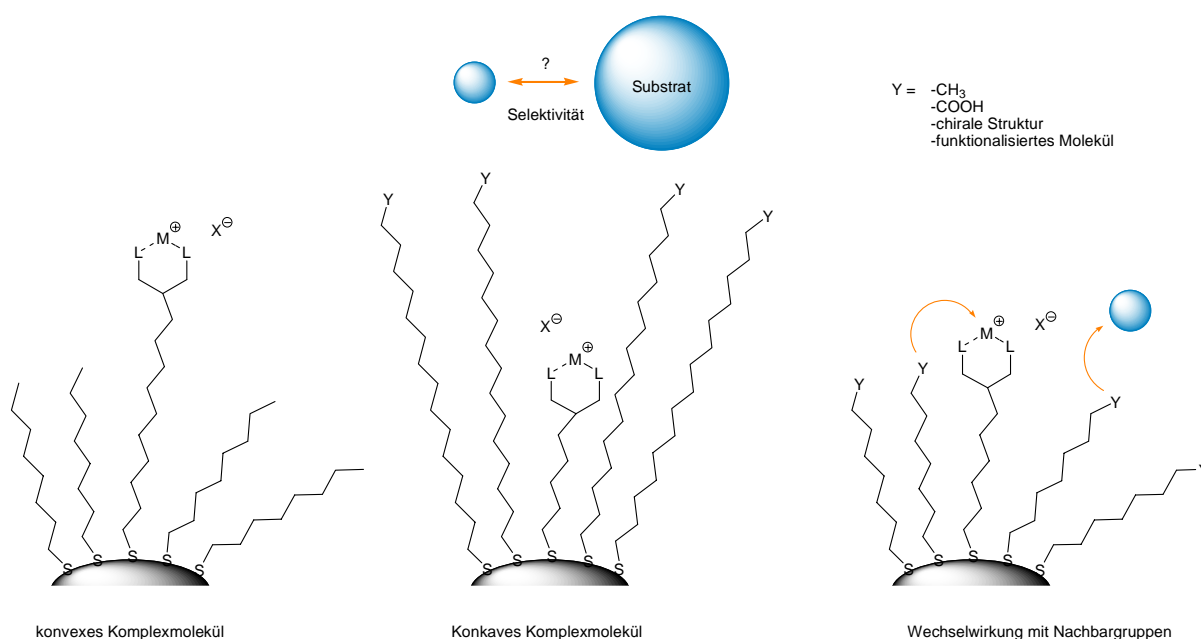
6

Zusammenfassung



## Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Immobilisierung von chiralen Metallkomplexen auf Goldkolloiden. Durch die Verankerung von bekannten, homogenen Katalysatoren auf einem Trägermaterial sollten die Metallkomplexe in eine definierte Umgebung gebracht werden, um so die Vorteile der homogenen und heterogenen Katalyse in einem System zu kombinieren. Die so erhaltenen immobilisierten Metallkomplexe sollten sich durch Filtration oder Ausfällung wieder verwenden lassen (Abbildung 26, links) und darüber hinaus eine Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften (z.B. Substratspektrum (Abbildung 26, Mitte) und Selektivität (Abbildung 26, rechts)) durch Variation der Umgebung erlauben.



**Abbildung 26: Möglichkeiten der Immobilisierung von Metallkomplexen auf Goldkolloiden.**

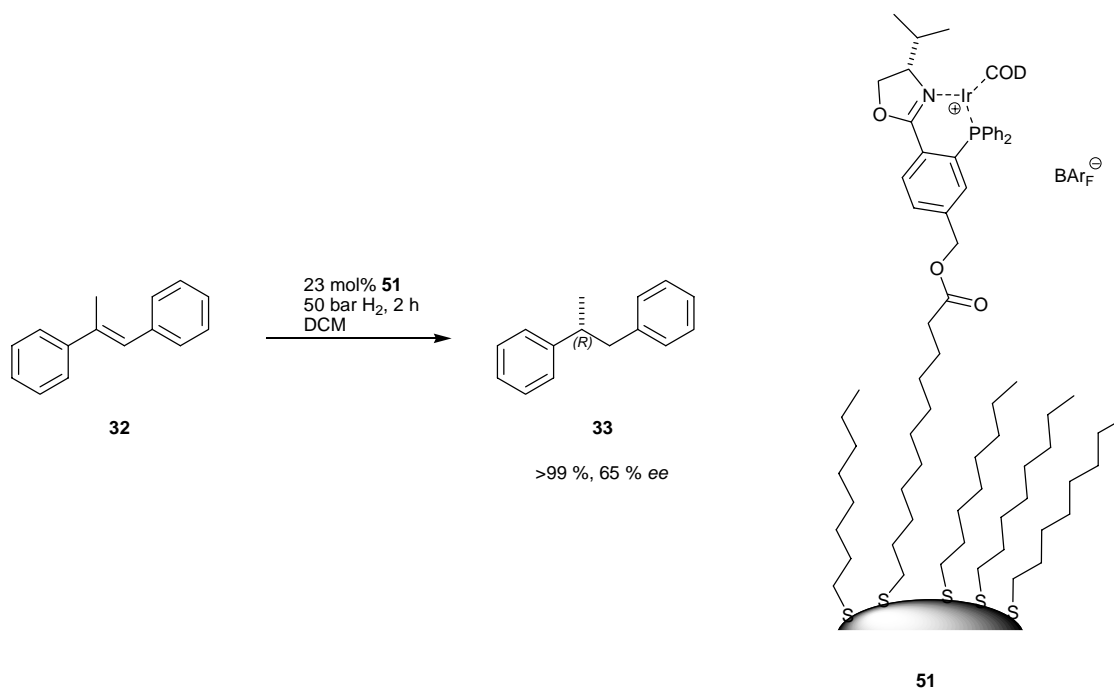
Ausgehend von den erhaltenen Ergebnissen von *Belser* bei der Immobilisierung von Rhodium-Komplexen<sup>47</sup> sollte das Konzept auf Iridiumkomplexe erweitert werden. Es konnten zunächst chirale Iridiumkatalysatoren auf Goldkolloiden immobilisiert werden. Dazu wurden die *ThreoPHOX*- und *PHOX*-Liganden mit einem thiolhaltigen Linker modifiziert, über den die Iridiumkomplexe dieser Liganden dann auf Goldkolloiden immobilisiert wurden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Iridiumkomplexe des *ThreoPHOX*-Liganden zu empfindlich gegenüber Thiolen sind, um als heterogene Katalysatoren auf dem kolloidalen Träger genutzt zu werden. In den Katalyseversuchen konnten keine mit den homogenen Kontrollexperimenten vergleichbaren Ergebnisse erhalten werden. Entsprechende Versuche zeigten nach Immobilisierung nur eine geringe Aktivität in der Iridium-katalysierten

## Zusammenfassung

Hydrierung von Iminen. Es konnte nur unvollständig umgesetztes, racemisches Produkt erhalten werden, was auf eine Zersetzung der Komplexe hindeutete.

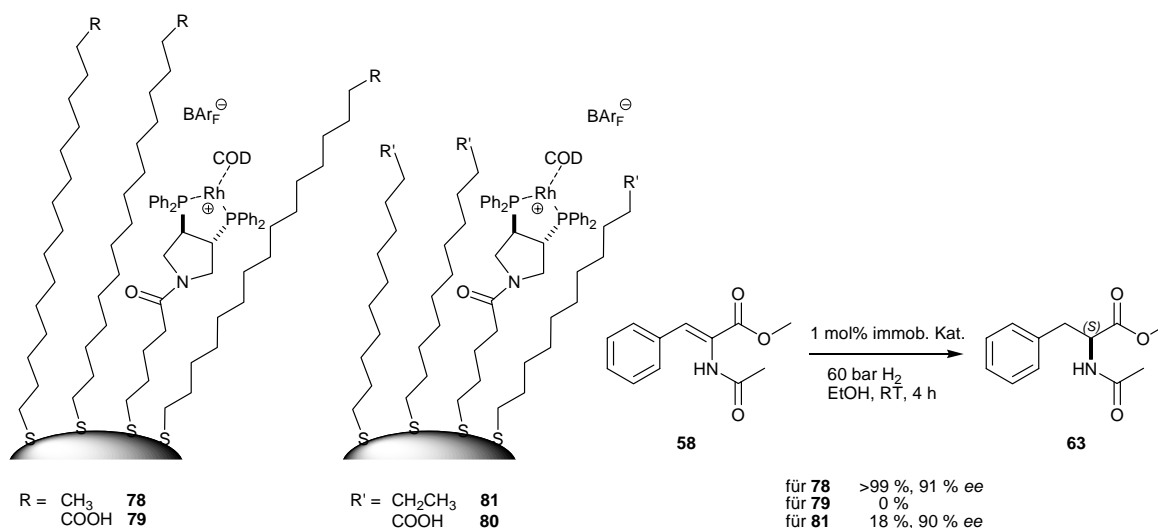
Mit stabileren, immobilisierten Iridium-*PHOX*-Komplexen konnte Aktivität in der Hydrierung von Alkenen und Iminen beobachtet werden. Man erhielt jedoch nur vergleichbare Ergebnisse zu den homogenen Katalysen, wenn eine Kolloidmenge die 23 Molprozent Iridiumkomplex entsprach, verwendet wurde (Schema 37).



Schema 37: Hydrierung mit immobilisierten *PHOX*-Komplexen.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass eine Immobilisierung der Iridium-*PHOX*-Komplexe zwar prinzipiell möglich ist, die Empfindlichkeit dieser Komplexe aber hoch gegenüber Verunreinigungen in der Reaktionslösung ist. In Anbetracht der bisherigen Versuche, Iridium-*PHOX*-Katalysatoren auf Kieselgel zu immobilisieren, welche auch ähnliche Ergebnisse wie die Goldkolloide lieferten,<sup>100</sup> scheinen die hier untersuchten Iridium-*PHOX*-Komplexe wenig geeignet für die Immobilisierung auf Trägermaterialien zu sein.

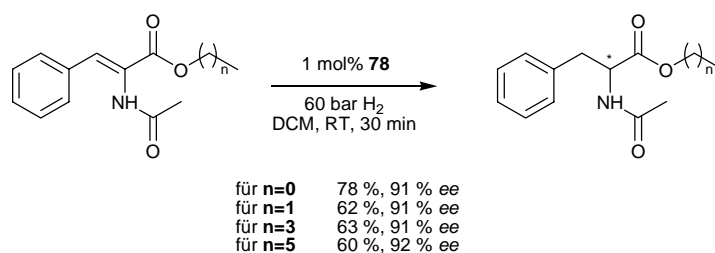
Zur Untersuchung der in Abbildung 26 gezeigten Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften wurden daher auf die bereits erfolgreich immobilisierten Rhodium-Komplexe zurückgegriffen. Diese wurden im Folgenden *innerhalb* eines Monolayer verankert und darüber hinaus die Polarität der umliegenden Spacermoleküle verändert (Schema 38).



**Schema 38: Beeinflussung der Katalyse durch unterschiedliche Monolayer Eigenschaften.**

Die Polarität des Monolayer hatte einen starken Einfluss auf die Katalyse. Besonders in polarprotischen Lösungsmitteln zeigte sich, dass die funktionalisierten Kopfgruppen die Katalyse vollständig unterbanden. Wenn die Katalysatormoleküle dichter an der Oberfläche des Monolayer lagen, konnte wieder Aktivität beobachtet werden (Schema 38).

Die Substratgröße beeinflusste ebenfalls die Katalyse: Mit Komplexen, die in einen tiefen Alkanthiolmonolayer eingebettet waren, konnte für Acetamidozimtsäureester mit unterschiedlicher Esterkettenlänge eine Verminderung der Aktivität festgestellt werden. Dabei hatte die Verlängerung von einem Methyl- zu einem Ethylrest den grössten Einfluss, eine weitere Verlängerung zeigte keine grosse Aktivitätsverminderung. (Schema 39).



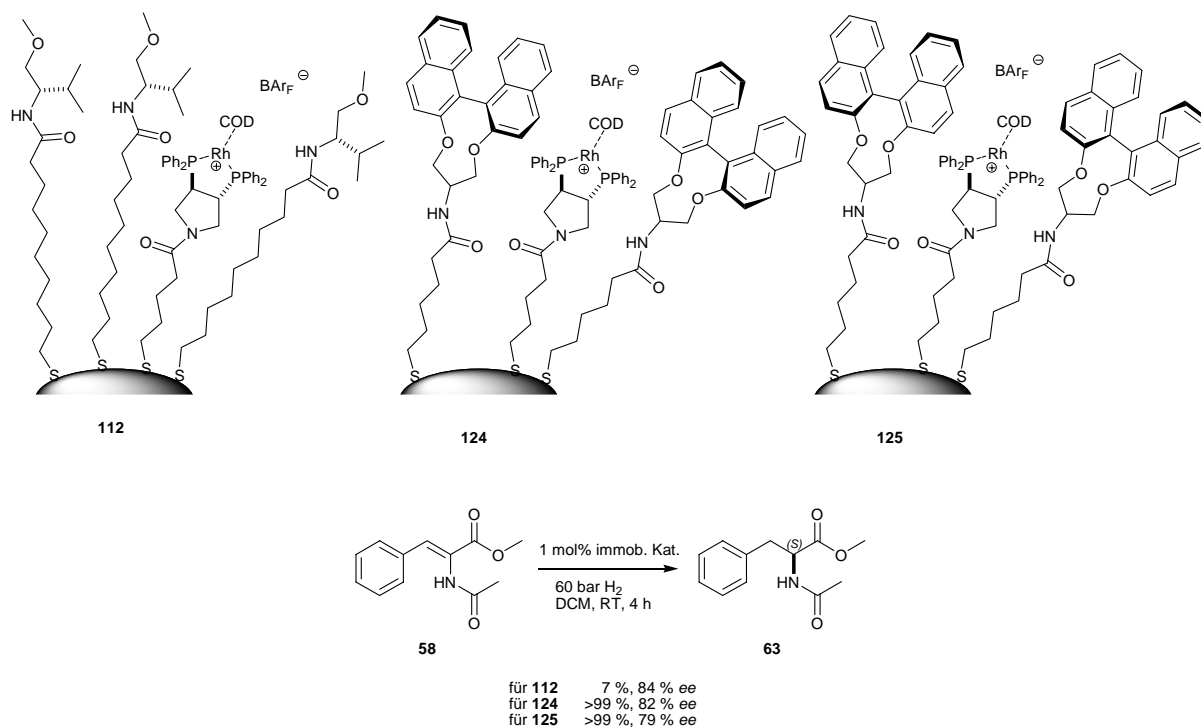
**Schema 39: Verlängerung der Esterkette und deren Einfluss auf die Katalyse.**

Die Einführung von polaren, chiralen Kopfgruppen in den Monolayer zeigte einen inhibierenden Effekt auf die Katalyse, der vermutlich durch Koordination der polaren Gruppe mit den Katalysatoren verursacht wurde.

Bei der Verwendung von chiralen, apolaren Spacern konnte ein Einfluss auf den Enantiomerenüberschuss der Reaktion beobachtet werden. Die Verwendung von *BINOL*-abgeleiteten Spacern führte ohne Aktivitätsverlust zu einer Verminderung des Enantiomerenüberschusses von ungefähr zehn Prozentpunkten. Dieser Einfluss war für beide

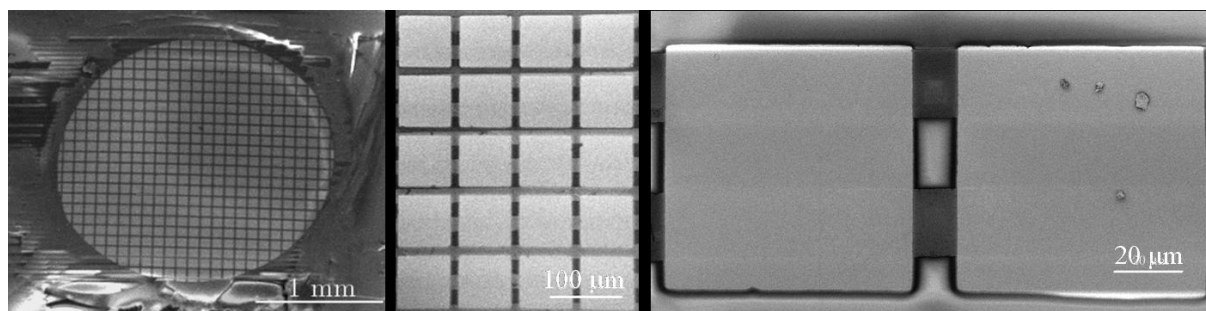
## Zusammenfassung

*BINOL*-Enantiomere zu beobachten, und somit nicht auf einen Matched/Mismatched-Effekt der chiralen Spacer mit den chiralen Liganden zurückzuführen (Schema 40).



**Schema 40: Einflüsse von chiralen Monolayern auf die Katalyse.**

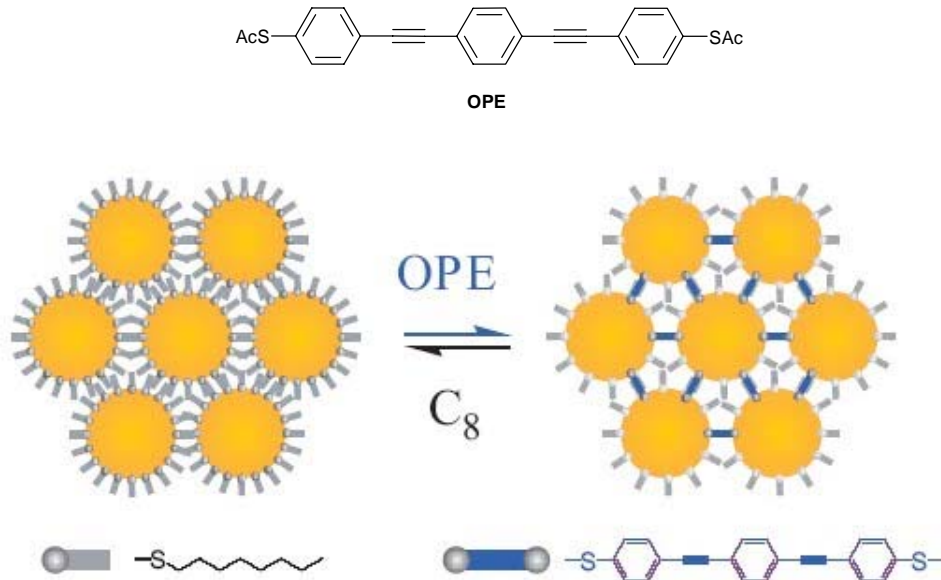
Neben der ursprünglichen Aufgabenstellung zur Anwendung von Goldkolloiden in der asymmetrischen Katalyse wurde in einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um *Schönenberger* im Departement Physik der Universität Basel die Verwendung von untereinander verbundenen Goldkolloiden als potentielle Leiterbahnen für molekulare Schaltkreise untersucht. Es konnten Kolloidarrays auf Siliziumhalbleiterplatten erhalten werden, welche nach Immobilisierung von konjugierten Arylthiolen als molekulare Schaltkreise Strom leiteten (Abbildung 27).



**Abbildung 27: SEM-Bilder der Kolloidarrays und der Goldkontakte.**



Für diese Versuche wurden konjugierte Arylalkine (**OPE**) synthetisiert und dazu in den Kolloidzwischenräumen immobilisiert. Die Kolloidleiterbahnen wiesen nach dem Austausch von Octanthiol mit **OPE** einen um drei Größenordnungen verminderten Widerstand auf (Schema 41).



**Schema 41: Schematische Darstellung der Kolloidarrays und des Austausches.**

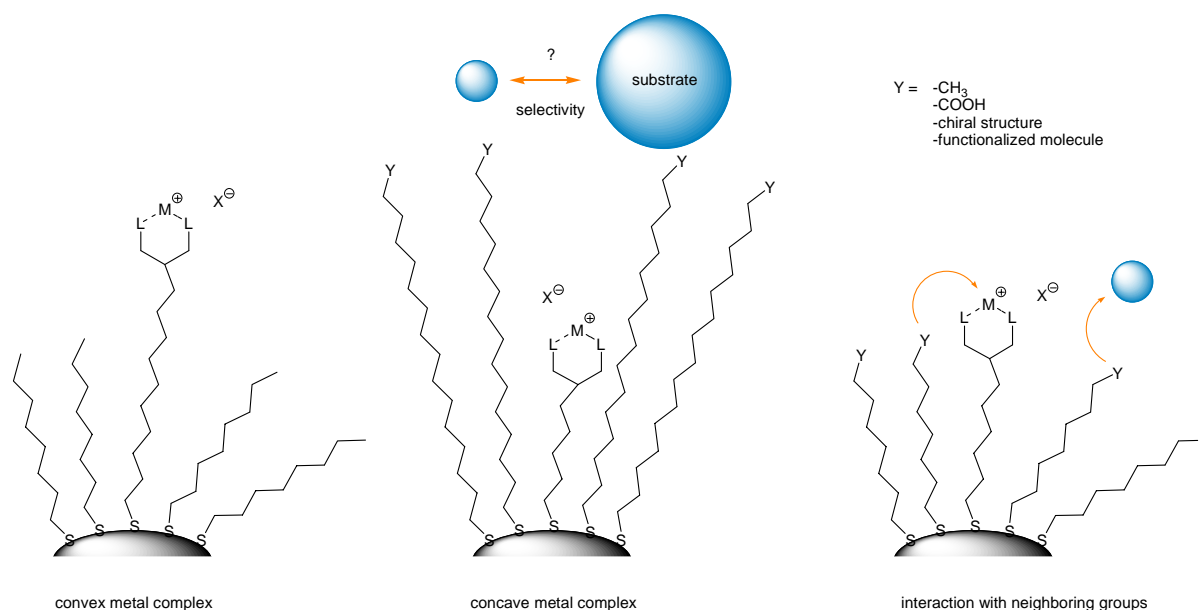
Dieser Austausch war reversibel und es konnte zwischen den Octanthiol-stabilisierten und den funktionalisierten Arrays aufgrund der Leitfähigkeitsmessung unterschieden werden. Die erfolgreiche Darstellung dieser Systeme ist ein weiterer Schritt in der Grundlagenforschung von molekularen Schaltkreisen.



## Summary

The aim of the presented thesis was the immobilisation of chiral metal complexes onto gold colloids. By anchoring known, homogeneous catalysts onto a solid support, the advantages of homogeneous and heterogeneous catalysis should be combined.

On the one hand, the immobilized catalysts can be used as “classic” immobilized catalysts (Figure 1, left), on the other hand, a direct interference with the environment in terms of substrate scope (Figure 1, center) or selectivity (Figure 1, right), is possible.



**Figure 1: Possibilities of immobilizing metal complexes on gold colloids.**

Based on the obtained results by *Belser* in the immobilisation of rhodium complexes<sup>49</sup> the aim of this work was to extend the concept to iridium complexes.

Initially, chiral iridium complexes were immobilised onto gold colloids. For that, the *ThreoPHOX* and *PHOX* ligands were modified with a thiol-containing linker, with which the iridium complexes were attached to the gold colloids.

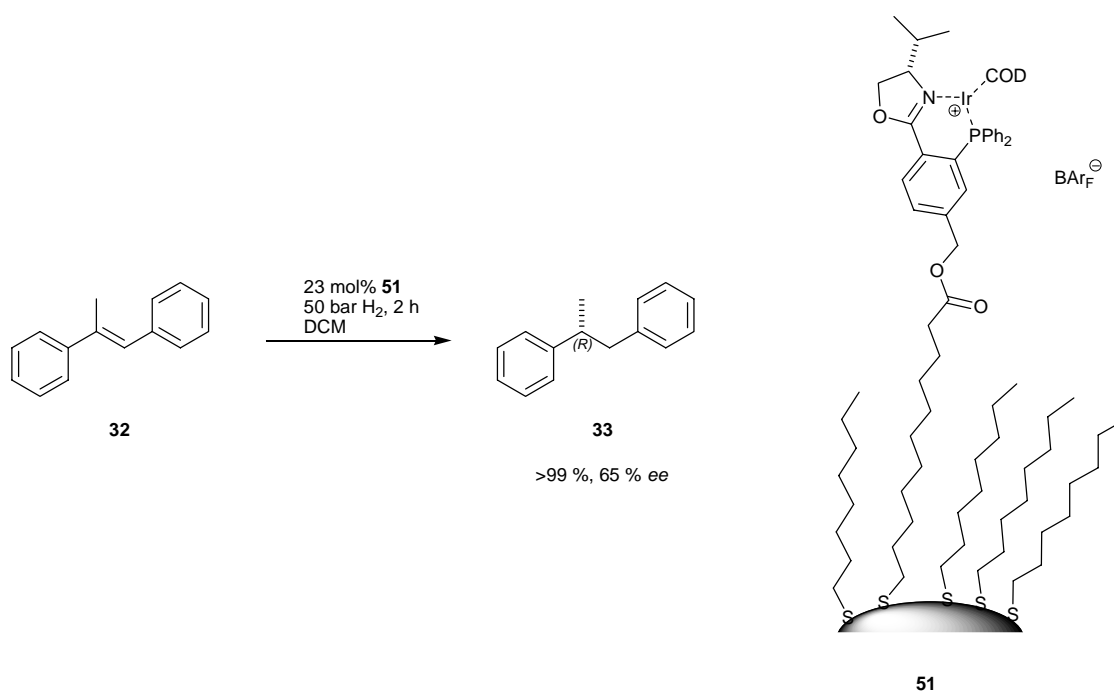
It was found, that the Iridium-*ThreoPHOX* complexes were too sensitive towards thiol impurities to be successfully used as heterogenized catalyst. When the immobilized complexes were used in catalysis, no results comparable to the homogeneous control experiment could be obtained. Only marginal activity could be observed in the iridium-catalysed hydrogenation of imines. The products were isolated in low yields as racemic mixtures which indicated decomposition of the complexes during the reaction.

After immobilisation of the more robust Iridium-*PHOX* complexes, activity in the hydrogenation of alkenes and imines could be observed. However only if an amount of colloids

---

## Summary

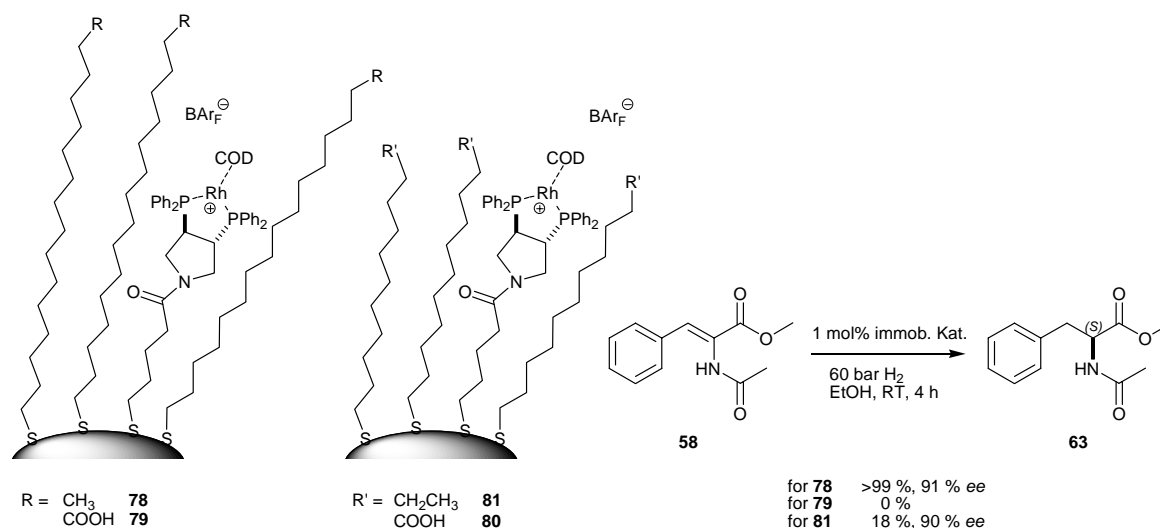
equalling 23 mol percent of catalyst was used, comparable results to the homogeneous hydrogenation were obtained (Scheme 1).



**Scheme 1: Hydrogenation with immobilized *PHOX*-complexes.**

The results show that in principle the immobilisation of iridium-*PHOX* complexes is possible; the sensitivity of the catalysts towards impurities however, remain an unsolved problem. Considering the results obtained in the immobilisation of iridium catalysts onto silica gel,<sup>100</sup> which gave similar results as the gold colloids, the iridium complexes studied in this thesis seem unsuitable for immobilisation on solid supports.

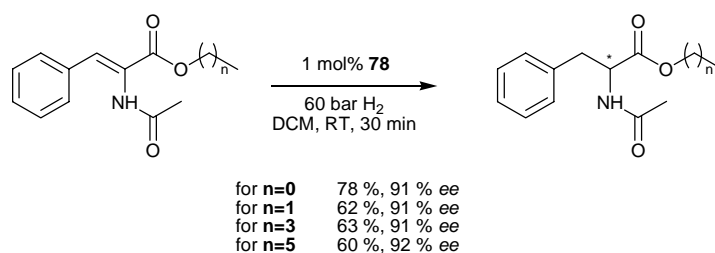
For investigating the influence of the environment on the metal complexes pictured in Figure 1, the focus of research was changed to the already successfully immobilized rhodium complexes. These complexes were anchored *within* the monolayer and furthermore the polarity of the surrounding monolayer was altered (Scheme 2).



**Scheme 2: Impact on catalysis by different monolayer properties.**

The polarity of the monolayer had a profound impact on catalysis. Especially in polar-protic solvents, the functionalized head groups prevented catalysis completely. When the catalysts were placed closer to the surface of the monolayer, the activity of the complexes was regained (Scheme 2).

The substrate size dependence was also investigated. With complexes embedded deeply in an alkanethiol monolayer, it was observed that short chain alkyl esters of acetamidocinnamic acid were hydrogenated faster than long chain alkyl esters. Especially the elongation from methyl to ethyl ester had a significant impact, further elongation led to smaller effects (Scheme 3).



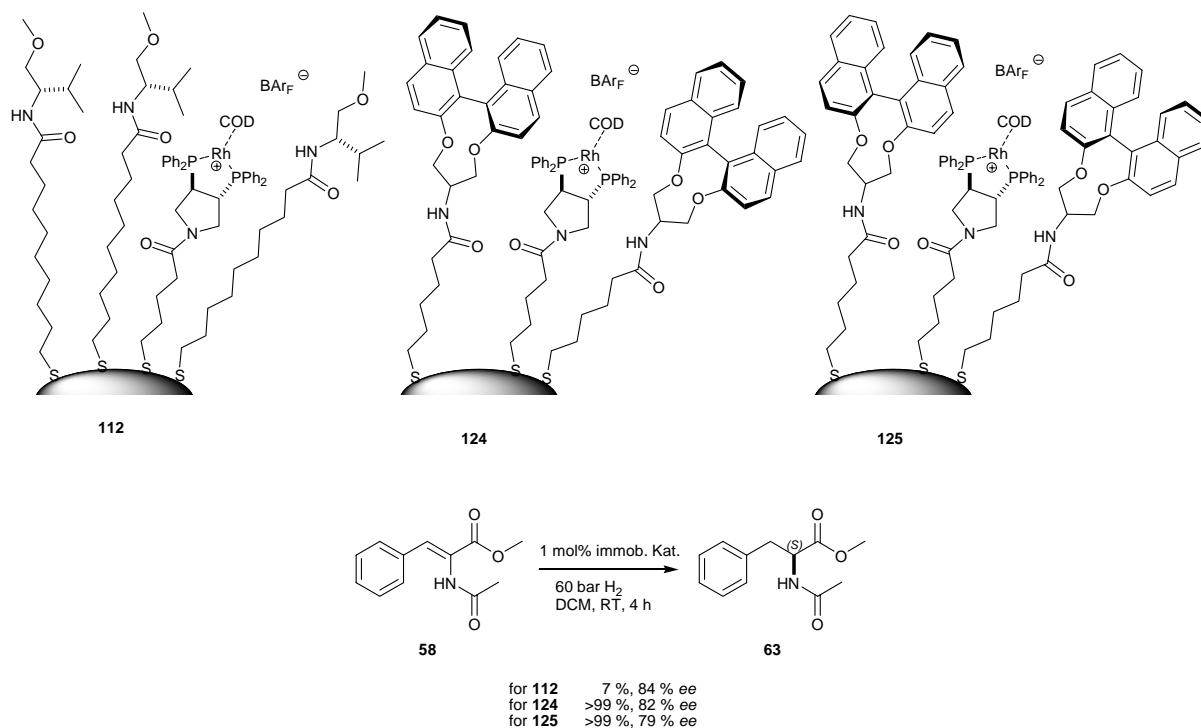
**Scheme 3: Elongation of the ester moiety and its impact on catalysis.**

The introduction of polar chiral headgroups in the monolayer showed an inhibiting effect on catalysis, which can presumably be attributed to coordination of the polar groups to the catalyst.

When applying chiral apolar spacers, an impact on the selectivity of the catalytic reaction could be observed. The use of *BINOL*-derived spacers led to a decrease in enantioselectivity by ten percent without decrease in activity. The same effect could be observed for both *BINOL* enantiomers, regardless of their configuration. The effect can therefore not be

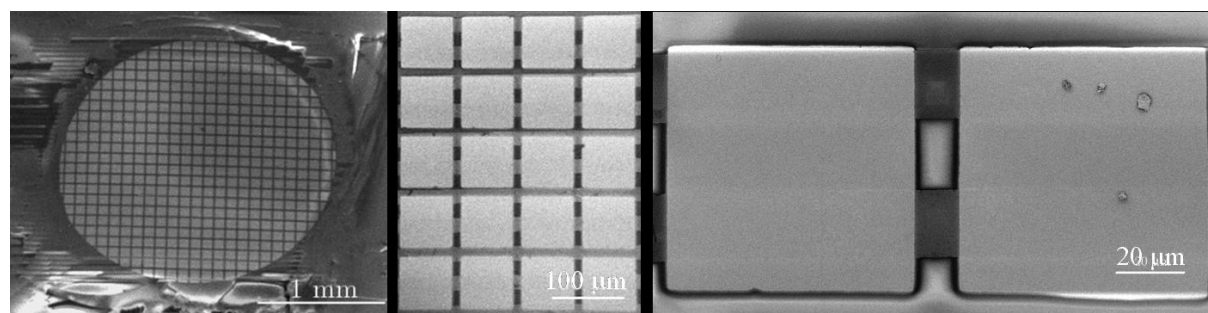
## Summary

attributed to a match/mismatch interaction between the chiral ligand and the chiral spacer (Scheme 4).



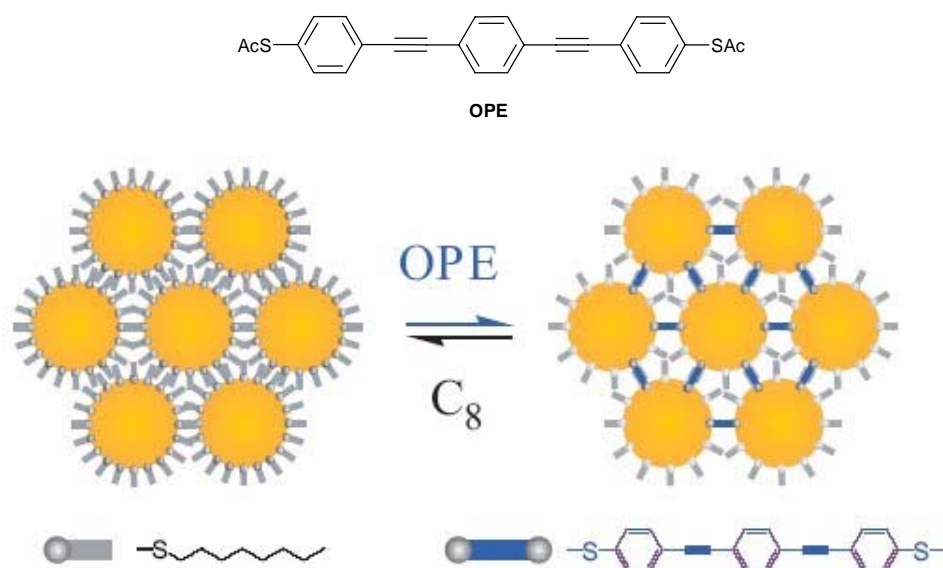
**Scheme 4: Impact of chiral monolayers on catalysis.**

In addition to the primary task of applying gold colloids as supports in asymmetric catalysis, the use of gold colloids as potential circuit paths in molecular electronics was investigated in collaboration with the group of *Schönenberger* in the Department of Physics of the University of Basel. Colloids arrays printed on silicon wafers could be obtained and after immobilisation of conjugated aryl thiols, the circuits could be addressed and a current flow could be measured when applying a bias voltage to the circuits (Figure 2).



**Figure 2: SEM images of the colloid arrays and the circuits.**

For these experiments conjugated molecules (**OPE**) were synthesized and immobilized in the intercolloidal spaces. The colloid arrays exhibited after treatment with **OPE** a diminished resistance by three orders of magnitude (Scheme 5).



**Scheme 5: Schematic representation of the colloid arrays and the exchange.**

This exchange was reversible and it could be distinguished between octanethiol stabilized arrays and the functionalized arrays by the difference in conductance.

The successful construction of these systems is a further step in the fundamental research of molecular electronics.





7

Experimenteller Teil



## Experimenteller Teil

### Allgemeines

#### Arbeitstechniken

Sämtliche Reaktionen mit hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Substanzen wurden unter Standard-Schlenkbedingungen in entsprechend präparierten Apparaturen durchgeführt. Als Schutzgas wurde Argon 46 der Firma *PanGas* verwendet.

Alle oxidationsempfindlichen Feststoffe wurden in einer Labmaster130-Glovebox von *MBraun* unter Stickstoff abgewogen und gelagert. Oxidationsempfindliche Flüssigkeiten wurden in Young- oder Schlenkgefässen unter Argon gelagert.

Lösungsmittel für Reaktionen wurden vor ihrer Benutzung absolutiert und nach Destillation unter Inertatmosphäre sauerstofffrei gelagert. Als Trocknungsmittel wurde Calciumhydrid (DCM, Triethylamin) und Natrium (Diethylether, THF, Pentan, Toluol) verwendet. Bei oxidationsempfindlichen Substanzen wurden die Lösungsmittel zusätzlich durch „freeze-pump-thaw“-Zyklen (3-4 Zyklen) entgast.

Glaswaren für Kolloidsynthesen wurden nach Verwendung zuerst mit *Königswasser* ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$ ) ausgewaschen, anschliessend mit deionisiertem Wasser gespült und erneut mit *Piranha*-Lösung ( $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:4$ ) gewaschen. Die Glaswaren wurden dann mit deionisiertem Wasser gründlich gespült und in einer Laborwaschmaschine gewaschen.

Säulenchromatographien wurden, soweit nicht anders vermerkt, mit dem Flash-Verfahren durchgeführt. Es wurde Kieselgel 60 der Firma *Merck* (Korngrösse 40-63 nm) oder Aluminiumoxid der Firma *Fluka* (Korngrösse 50-150 nm) verwendet. Die verwendeten technischen Lösungsmittel wurden vorher destilliert. Laufmittelgemische sind in Volumenanteilen angegeben.

Alle bereits in der Gruppe *Pfaltz* vollständig charakterisierten Substanzen sind nur noch bis zur Produktidentität (NMR, LR-MS) analysiert worden.

#### Chemikalien

Alle Chemikalien wurden bei den Firmen *Acros*, *Alfa Aesar*, *Aldrich*, *Bachem*, *Cambridge Isotope Labs*, *Fluka*, *Lancaster*, *TCI Europe* und *Strem Chemicals* bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Empfindliche Substanzen wurden nach Benutzung mit einer Argonatmosphäre belegt oder in Schlenkgefässen gelagert.

## **Analytik**

**Dünnschichtchromatographie** wurde auf Kieselgel- und neutralen Aluminiumoxidplatten mit Fluoreszenzindikator der Firma *Macherey-Nagel* (Polygramm SIL G/UV<sub>254</sub> 0.2 mm, Polygramm ALOX N/UV<sub>254</sub>, 0.2 mm) durchgeführt. Zur Detektion wurde neben UV-Licht (254 nm) basische Permanganatlösung und Cerammoniummolybdat-Lösung verwendet.

**Spezifische Rotationen** chiraler Verbindungen wurden auf einem Perkin Elmer Polarimeter 314 bestimmt. Die Küvettenlänge betrug 1.0 dm, Konzentrationen sind in g/100 ml angegeben.

**Schmelzpunkte** wurden auf einem *Büchi 535 Schmelzpunktmessgerät* gemessen. Die angegebenen Werte sind unkorrigiert.

**NMR-Spektren** wurden auf Geräten der Firma *Bruker* aufgenommen. Routinespektren wurden auf einem Avance400 (400 MHz) mit BBO Probenkopf, Metallkomplexe auf einem Avance500 (500 MHz) mit BBO Probenkopf aufgenommen. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Als interne Referenz diente bei <sup>1</sup>H-NMR-Spektren das Restwasserstoffsignal des Lösungsmittels (CDCl<sub>3</sub> (7.26 ppm), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5.32 ppm), CD<sub>3</sub>OD (3.35 und 4.78 ppm) und (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO (2.50 ppm)). Bei <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurde das deuterierte Lösungsmittel verwendet (CDCl<sub>3</sub> (77.0 ppm), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (53.5 ppm), CD<sub>3</sub>OD (49.3 ppm) und (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO (39.5 ppm)). Für <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wurden 85%ige Phosphorsäure (0.00 ppm) als externer Standard benutzt, <sup>19</sup>F-NMR-Spektren wurden absolut referenziert, basierend auf der <sup>1</sup>H-Referenz. Die Zuordnung der Signale erfolgte teilweise mittels zweidimensionaler Korrelationsspektren. Multiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quin (Quintett), m (Multipllett), m<sub>c</sub> (zentriertes Multipllett) und Index <sub>b</sub> (verbreitertes Signal). Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben.

**Infrarotspektren** wurden auf einem *Perkin Elmer 1600 FTIR* Spektrometer aufgenommen. Feststoffe wurden als KBr-Pressling (KBr), Flüssigkeiten und Öl als Film zwischen Natriumchloridplatten (NaCl). Die Angabe der Absorbtionen erfolgte in Wellenzahlen (cm<sup>-1</sup>). Die unterschiedliche Signalintensität wurde wie folgt bezeichnet: s (strong), m (medium), w (weak), br (broad).

**Massenspektren** wurden in der Analytikabteilung der Universität Basel von *Dr. Heinz Nadig* auf einem *VG70-250* (EI) und einem Finnigan MAT 312 (FAB) gemessen. Bei den FAB-Messungen diente NBA als Matrix. HRMS-Spektren wurden ebenfalls auf einem *VG70-250* gemessen.

**Elementaranalysen** wurden in der Analytikabteilung der Universität Basel von *Wolfgang Kirsch* im Mikroanalytischen Labor durchgeführt. Gemessen wurden sie auf einem *Leco CHN900* für C,H,N-Elementaranalysen. Alle anderen Elemente wurden extern im Elemente-Analytiklabor bei der Firma *Solvias AG* bestimmt (Au, P, Rh, Ir, S).

**GC-Messungen** für achirale Trennungen (Umsatz bei Katalysen) wurden auf einem *Carlo Erba HRGC Mega2 Series MFC8000* mit Autosampler auf einer *Restek RTx-1701*-Säule (0.25 µm, 30 m, 60 kPa Helium) durchgeführt. Chirale Trennungen (*ee* bei Katalysen) wurden auf einem *Fison Instruments MFC800* auf einer *Chiraldex G-TA Säule* (0.25 µm, 30 m, 60 kPa Wasserstoff) durchgeführt.

**GC/MS-Messungen** wurden auf einem *Hewlett Packard HP 5890 series II* mit einer *Optima I*-Säule (Dimethylsilikon, 30 m) mit angeschlossenem *HP 5971 series Mass selective detector* durchgeführt. Es wurde ein Split von 20:1 mit 1 ml/min Flussrate bei 20 kPa Helium verwendet.

**HPLC-Trennungen** wurden auf *Shimadzu*-Systemen durchgeführt: System Controller: SCL-10A<sub>VP</sub>, Säulenofen CTO-10AC<sub>VP</sub> und CTO-10AS<sub>VP</sub>. Pumpen: LC-10AD<sub>VP</sub>, LC-10AT<sub>VP</sub> und FCV-10AL<sub>VP</sub>. Degasser: DGU-14A. Autosampler: SIL-10AD<sub>VP</sub>. Detektoren: SPD-M10A<sub>VP</sub> (Diodenarray) oder SPD-M10A<sub>VP</sub> (UV/VIS-Detektor). Dabei wurden chirale Säulen der Firma *Daicel Chemical Industries* (Chiralcel OD-H, OB-H, AD, AS und OJ 4.6×250 mm) verwendet.

**TEM-Messungen** wurden durch *Tamara Bossert* und *Vesna Olivieri* im Zentrum für Mikroskopie (ZMB) des Bio/Pharmazentrums der Universität Basel auf einem *TEM FEI/Philips Morgagni 268D* mit einer *Digicam Megaview II* durchgeführt. Die Messungen erfolgten auf Perlodion-beschichteten Kupfer-Grids.

---

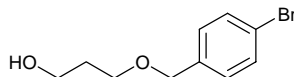
## Experimenteller Teil

**Rührzellen** der Firma *Millipore AG* wurden bei Kolloidaufreinigungen verwendet. Die Zellen sind lösungsmittelbeständig mit einem Volumen von 300 ml und 76 mm Membrandurchmesser. Es wurden Ultrafiltrationsmembranen (YM-10, YM-30) und *Centriplus* Zentrifugeneinheiten (YM-30 und YM-50) der Firma *Millipore AG* in Volketswil ZH verwendet.

**Autoklaven** der Firma *Premex reactor AG* wurden bei Hydrierungen verwendet. Es sind Edelstahlautoclaven mit 50 mL Borosilikat-Glaseinsätzen Typ ML50 verwendet worden.

## Synthese des ThreoPHOX-Liganden

### 3-(4-Brom-benzyloxy)-propan-1-ol (15)



15.0 mL 1,2-Propanediol wurden mit 20 mL THF verdünnt und auf 0 °C gekühlt. Man gab 14.9 g (133 mmol) Kalium-*tert.*-butylat in zwei Portionen zu und verdünnte mit 20 mL THF. Die Lösung wurde 30 min bei 0 °C gerührt und anschliessend wurden 20.3 g (81.2 mmol) 4-Brom-benzylbromid und 21 mL EtN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> zugegeben. Nach zwei Tagen bei RT wurde 100 mL 1 M HCl-Lösung zugefügt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 1:1,  $R_f$  = 0.30) und Trocknen am HV erhielt man 14.2 g (57.9 mmol, 71 %) der Titelverbindung als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten: C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>2</sub> (245.11)

**DC:** (Hexan/EE = 1:1,  $R_f$  = 0.30).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 7.46 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.6 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.19 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.6 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 4.46 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 3.78 (t,  $J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz, 2H, HOCH<sub>2</sub>C), 3.46 (t,  $J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.19 (s, 1H, OH), 1.86 (quin,  $J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

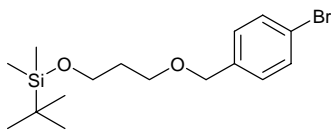
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 137.5 (C<sub>ipso</sub>), 132.0 (CH<sub>meta</sub>), 130.0 (CH<sub>ortho</sub>), 122.0 (C<sub>para</sub>), 72.9 (OCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 69.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 62.1 (HOCH<sub>2</sub>C), 32.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

**IR** (NaCl): 3385 (b), 3048 (w), 2940 (s), 2866 (s), 1485 (s), 1399 (m), 1380 (m), 1092 (ss), 820 (m).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 244 ([M<sup>+</sup>], 7), 185 (100), 169 (71), 90 (30), 77 (23).

**EA** für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>2</sub>: berechnet: C 49.00 %, H 5.35 %, O 13.05 %; gefunden: C 48.90 %, H 5.41 %, O 12.99 %.

**[3-(4-Bromo-benzyloxy)-propoxy]-tert.-butyl-dimethyl-silan (16)**



14.1 g (57.6 mmol) 3-(4-Brom-benzyloxy)-propan-1-ol (**15**) wurden mit 9.58 g (63.4 mmol) TBDMSCl in 15 mL DCM 5 min bei RT gerührt. Es wurde 10.5 mL (7.63 g, 75.4 mmol) Triethylamin mit 15 mL DCM zugefügt und 24 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 150 mL gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung verdünnt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und die wässrigen Phasen jeweils zweimal mit 100 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 15:1,  $R_f$  = 0.45) und Trocknen am HV erhielt man 18.8 g (52.3 mmol, 91 %) der Titelverbindung als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten:  $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{BrO}_2\text{Si}$  (359.37)

**DC:** (Hexan/EE = 15:1,  $R_f$  = 0.45).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 7.45 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.4 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.20 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.3 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.44 (s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 3.71 (t,  $J_{\text{HH}}$  = 5.9 Hz, 2H,  $\text{HOCH}_2\text{C}$ ), 3.50 (t,  $J_{\text{HH}}$  = 5.9 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.81 (quin,  $J_{\text{HH}}$  = 5.9 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.88 (s, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$ ), 0.04 (s, 6H  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ) ppm.

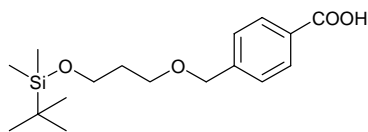
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 138.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 131.8 ( $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 129.6 ( $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ), 121.7 ( $\text{C}_{\text{para}}$ ), 72.6 ( $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 67.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 60.2 ( $\text{HOCH}_2\text{C}$ ), 33.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 26.3 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 18.7 ( $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$ ), -4.9 ( $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ) ppm.

**IR** (NaCl): 2950 (s), 2852 (s), 1470 (m), 1394 (w), 1359 (w), 1253 (m), 1089 (s), 1009 (m), 838 (s), 778 (m).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 359 ( $[\text{M}^+]$ , 9), 169 (96), 73 (100).

**EA** für  $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{BrO}_2\text{Si}$ : berechnet: C 53.47 %, H 7.57 %, O 8.90 %; gefunden: C 53.45 %, H 7.34 %.



**4-[3-(*tert*-Butyl-dimethyl-silyloxy)-propoxymethyl]-benzoesäure (17)**

Zu einer Lösung von 18.7 g (52.0 mmol) des Arylbromids **16** in 450 mL THF wurden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  39.0 mL (1.6 M in Hexan, 62.4 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung über einen Zeitraum von einer Stunde zugetropft und 1 h gerührt.  $\text{CO}_2$  wurde für 30 min durch die Lösung geleitet und 1 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und dann 14 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 100 mL DCM aufgenommen und mit 100 mL 1 M HCl-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 2:1,  $R_f = 0.5$ ) und Trocknen am HV erhielt man 15.5 g (47.8 mmol, 92 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten:  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}$  (324.49)

**DC:** (Hexan/EE = 2:1,  $R_f = 0.5$ ); **Smp:**  $57\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 12.0$  ( $s_b$ , 1H, COOH), 8.09 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.44 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.58 (s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 3.74 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 2H,  $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.61 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 1.85 (quin,  $J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.89 (s, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$ ), 0.05 (s, 6H  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ) ppm.

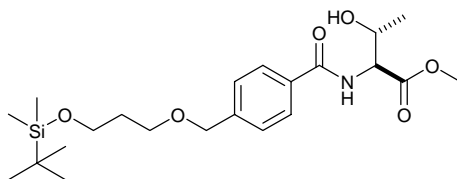
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 172.3$  (COOH), 145.4 ( $\text{C}_{\text{para}}$ ), 130.7 ( $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ), 128.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 72.7 ( $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 67.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 60.2 ( $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 26.3 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 18.7 ( $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$ ), -4.9 ( $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ) ppm.

**IR** (KBr): 2953 (m), 2859 (m), 1689 (s), 1425 (m), 1290 (m), 1100 (m), 838 (m).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 325 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 20), 267 (5), 135 (100), 73 (70).

**EA** für  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}$ : berechnet: C 62.92 %, H 8.70 %, O 19.72 %; gefunden: C 63.01 %, H 8.49 %.

**(+)-2-{4-[3-(*tert*-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-propoxymethyl]-benzoylamino}-3-hydroxy-butansäuremethylester (18)**



Zu einer Lösung von 15.4 g (47.5 mmol) der modifizierten Benzoesäure **17** wurden mit 11.0 g (57.4 mmol) EDC und 8.77 g (57.3 mmol) HOBt·H<sub>2</sub>O in 50 mL DCM wurde bei RT 13.5 mL (9.81 g, 97.0 mmol) Triethylamin und nach 10 min 8.84 g (52.1 mmol) *L*-Threoninmethylester in 40 mL DCM zugeben und 16 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 200 mL 1 M HCl-Lösung angesäuert. Die organische Phase wurde mit 150 mL Wasser gewaschen, die wässrigen Phasen zweimal mit 100 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 1:1, *R<sub>f</sub>* = 0.25) und Trocknen am HV erhielt man 15.3 g (34.8 mmol, 73 %) der Titelverbindung als farbloses Öl.

Analytische Daten: C<sub>22</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>6</sub>Si (439.62)

DC: (Hexan/EE = 1:1, *R<sub>f</sub>* = 0.25).

$[\alpha]_D^{20}$ : +12.3° (c = 1.60, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 7.81 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.39 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.97 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H, NH), 4.78 (dd, *J*<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, *J*<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 1H, NHCHCOOMe), 4.53 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 4.43 (dq, *J*<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, *J*<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 1H, HOCHCH<sub>3</sub>), 3.77 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>), 3.72 (t, *J*<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 2H, SiOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.57 (t, *J*<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 2.70 (s<sub>b</sub>, 1H, OH), 1.82 (quin, *J*<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.26 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, 3H, HOCHCH<sub>3</sub>), 0.87 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CSi), 0.03 (s, 6H (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si) ppm.

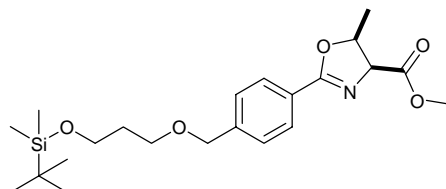
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 172.0 (COOMe), 168.1 (CONH), 143.3 (C<sub>para</sub>), 133.1 (C<sub>ipso</sub>), 127.8 (CH<sub>meta</sub>), 127.7 (CH<sub>ortho</sub>), 72.7 (OCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 68.6 (HOCHCH<sub>3</sub>), 67.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 60.2 (SiOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 58.0 (NHCHCOOMe), 53.1 (COOCH<sub>3</sub>), 33.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.3 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 21.5 (HOCHCH<sub>3</sub>), 18.7 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CSi), -4.9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si) ppm.

**IR** (NaCl): 3391 (b), 2951 (s), 2859 (s), 1745 (s), 1646 (s), 1533 (m), 1253 (m), 1098 (s), 839 (m), 776 (m).

**MS** (FAB): *m/z* (%) = 440 ([M+H]<sup>+</sup>, 55), 307 (26), 250 (58), 174 (9), 118 (57), 73 (100).

EA für C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>6</sub>Si: berechnet: C 60.11 %, H 8.48 %, N 3.19 %, O 21.84 %; gefunden: C 60.12 %, H 8.44 %, N 3.26 %.

**(+)-2-{4-[3-(*tert.*-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-propoxymethyl]-phenyl}-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-carbonsäuremethylester (19)**



15.1 g (34.3 mmol) des Amids **18** wurden mit 10.6 g (44.5 mmol) *Burgess*-Reagenz in 200 mL THF zum Rückfluss erhitzt. Nach 2.5 h wurde auf RT abgekühlt und 10 mL Methanol zugegeben. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit DCM in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde mit 200 mL Wasser gewaschen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit 100 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 2:1, *R<sub>f</sub>* = 0.28) und Trocknen am HV erhielt man 12.7 g (30.1 mmol, 88 %) der Titelverbindung als farbloses Öl.

Analytische Daten: C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>5</sub>Si (421.60)

DC: (Hexan/EE = 2:1, *R<sub>f</sub>* = 0.28).

$[\alpha]_D^{20}$ : +31.3° (c = 1.32, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 7.95 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.37 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 5.07 (dq, *J*<sub>HH</sub> = 6.31 Hz, *J*<sub>HH</sub> = 10.3 Hz, 1H, OCHCH<sub>3</sub>), 4.98 (d, *J*<sub>HH</sub> = 10.1 Hz, 1H, NCHCOOMe), 4.54 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 3.76 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>), 3.72 (t, *J*<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2H, SiOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.57 (t, *J*<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 1.82 (quin, *J*<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.38 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 3H, OCHCH<sub>3</sub>), 0.88 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CSi), 0.04 (s, 6H (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 170.8 (COOMe), 166.6 (C<sub>oxa</sub>ON), 143.3 (C<sub>para</sub>), 129.1 (CH<sub>meta</sub>), 127.6 (CH<sub>ortho</sub>), 126.6 (C<sub>ipso</sub>), 78.1 (OCHCH<sub>3</sub>), 72.8 (OCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 72.0 (NCHCOOMe), 67.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 60.2 (SiOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 52.6 (COOCH<sub>3</sub>), 33.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.3 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 18.7 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CSi), 16.7 (OCHCH<sub>3</sub>), -4.9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si) ppm.

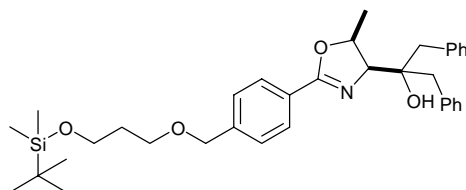
IR (NaCl): 2951 (s), 2858 (s), 1759 (s), 1646 (s), 1252 (m), 1094 (m), 838 (m) 777 (m).

## Experimenteller Teil

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 422 ( $[M+H]^+$ , 100), 362 (7), 232 (69), 173 (30), 118 (18), 73 (68).

**EA** für  $C_{22}H_{35}NO_5Si$ : berechnet: C 62.67 %, H 8.37 %, N 3.32 %, O 18.97 %; gefunden: C 62.84 %, H 8.14 %, N 3.38 %.

### **(+)-2-(2-{4-[3-(*tert.*-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-propoxymethyl]-phenyl}-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-propan-2-ol (20)**



Zu 88.0 mL einer (1 M in  $Et_2O$ , 88.0 mmol) Benzylmagnesiumchlorid-Lösung wurden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb 2.5 h 12.4 g (29.4 mmol) des Oxazolins **19** in 50 mL Diethylether zugetropft. Es wurde für 1 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt, anschliessend das Kühlbad entfernt und 16 h bei RT gerührt. Es wurde vorsichtig 100 mL gesättigte  $NH_4Cl$ -Lösung zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 6:1,  $R_f = 0.37$ ) und Trocknen am HV erhielt man 14.0 g (24.4 mmol, 83 %) der Titelverbindung als farbloses Öl.

Analytische Daten:  $C_{35}H_{47}NO_4Si$  (573.84)

**DC**: (Hexan/EE = 6:1,  $R_f = 0.37$ ).

$[\alpha]_D^{20}$ :  $+96.3^\circ$  ( $c = 2.26$ ,  $CHCl_3$ ).

**$^1H$ -NMR** (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta = 8.00$  (d,  $J_{HH} = 7.6$  Hz, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.41 (d,  $J_{HH} = 7.6$  Hz, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.30 (m, 10H,  $CH_{Ar}$ ), 4.84 (m<sub>c</sub>,  $J_{HH} = 6.3$  Hz, 1H,  $OCHCH_3$ ), 4.56 (s, 2H,  $OCH_2C_{Ar}$ ), 4.11 (d,  $J_{HH} = 9.8$  Hz, 1H,  $NCHCOH$ ), 3.74 (t,  $J_{HH} = 6.3$  Hz, 2H,  $SiOCH_2CH_2$ ), 3.59 (t,  $J_{HH} = 6.3$  Hz, 2H,  $CH_2CH_2OCH_2$ ), 3.18 (d,  $J_{HH} = 13.4$  Hz, 1H,  $HOCCHHC_{Ar}$ ), 3.10 (d,  $J_{HH} = 13.4$  Hz, 1H,  $HOCCHHC_{Ar}$ ), 2.92 (d,  $J_{HH} = 13.4$  Hz, 1H,  $HOCCHHC_{Ar}$ ), 2.70 (d,  $J_{HH} = 13.4$  Hz, 1H,  $HOCCHHC_{Ar}$ ), 2.01 (s<sub>b</sub>, 1H, OH), 1.84 (quin,  $J_{HH} = 6.3$  Hz, 2H,  $CH_2CH_2CH_2$ ), 1.73 (d,  $J_{HH} = 6.25$  Hz, 3H,  $OCHCH_3$ ), 0.90 (s, 9H,  $(CH_3)_3CSi$ ), 0.06 (s, 6H  $(CH_3)_2Si$ ) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta = 137.6$  ( $C_{para}$ ), 137.5 ( $CH_{Ar}$ ), 131.3 ( $C_{Ar}$ ), 131.1 ( $CH_{meta}$ ), 128.7 ( $CH_{Ar}$ ), 128.6 ( $CH_{Ar}$ ), 127.6 ( $CH_{ortho}$ ), 126.9 ( $C_{ipso}$ ), 76.6 ( $OCHCH_3$ ),

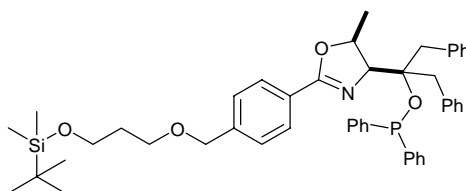
72.9 ( $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 72.2 ( $\text{NCHC}(\text{CH}_2\text{C}_{\text{Ar}})_2\text{OH}$ ), 67.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 60.3 ( $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2$ ), 48.8 ( $\text{HOC}$ ), 43.6 ( $\text{CCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 42.3 ( $\text{CCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 33.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 18.7 ( $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$ ), 17.1 ( $\text{OCHCH}_3$ ), -4.9 ( $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ) ppm.

**IR** (NaCl): 3583 (b), 3028 (w), 2932 (s), 1643 (s), 1458 (m), 1357 (m), 1252 (m), 1094 (s), 838 (s), 778 (m).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 574 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 35), 482 (4), 362 (11), 174 (29), 91 (100), 73 (60).

**EA** für  $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{NO}_5\text{Si}$ : berechnet: C 73.26 %, H 8.26 %, N 2.44 %, O 11.15 %; gefunden: C 73.47 %, H 7.99 %, N 2.52 %.

**(+)-2-(2-{4-[3-(*tert.*-Butyl-dimethyl-silyloxy)-propoxymethyl]-phenyl}-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-propan-2-(diphenyl)phosphinit**



Zu einer Lösung von 2.20 g (3.83 mmol) des tertiären Alkohols **20** in 20 mL THF wurden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  während 1 h 2.40 mL *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in Hexan, 3.84 mmol) zugetropft. Man rührte für weitere 30 min im Kältebad. Das Bad wurde entfernt, 1 h bei RT gerührt und dann mit einem Eisbad auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Es wurden 0.74 mL (884 mg, 4.00 mmol) *P*-Chlordiphenylphosphan während 1.5 h zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am HV entfernt, der Rückstand in 10 mL Pentan aufgenommen und mit 10 mL einer entgasten 1 M NaOH-Lösung versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 10 mL Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am HV entfernt. Man erhielt 2.67 g ( $\sim 70\%$ ) der Titelverbindung als gelbes Öl, das ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wurde. Aus dem  $^1\text{H-NMR}$  konnte man es als 3:1-Mischung zugunsten des Produkts identifizieren.

Analytische Daten:  $\text{C}_{47}\text{H}_{56}\text{NO}_4\text{PSi}$  (758.01)

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 7.99$  ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.45 ( $m_c$ , 5H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.22 ( $m_c$ , 17H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.72 (dq,  $J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{HH}} = 9.1\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{OCHCH}_3$ ), 4.59 (s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 4.34 (d,  $J_{\text{HH}} = 9.1\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{NCHCCOP}$ ), 3.76 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.2\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2$ ),

## Experimenteller Teil

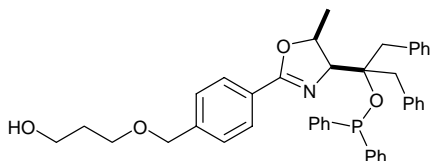
3.61 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 3.33 (d,  $J_{\text{HH}} = 13.4$  Hz, 2H,  $\text{POCCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 3.11 (d,  $J_{\text{HH}} = 13.4$  Hz, 2H,  $\text{POCCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 1.86 (quin,  $J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.74 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{OCHCH}_3$ ), 0.90 (s, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$ ), 0.07 (s, 6H  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 163.0$  (CON), 138.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 137.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 132.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 (8 Signale), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ), 126.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 85.1 (POC), 79.6 ( $\text{OCHCH}_3$ ), 73.0 ( $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 72.3 ( $\text{NCHCOP}$ ), 67.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 60.3 ( $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2$ ), 43.6 ( $\text{CCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 42.2 ( $\text{CCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 33.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 26.3 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 18.8 ( $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$ ), 17.9 ( $\text{OCHCH}_3$ ), -4.9 ( $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 84.9$  (s) ppm.

MS (ESI):  $m/z$  (%) = 758 ( $[\text{M}^+]$ , 100), 574 (32).

### (+)-2-(2-{4-[propoxymethyl]-phenyl}-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-propan-2-(diphenyl)phosphinit (21)



Das *O*-geschützte Phosphinit aus der Vorstufe wurde direkt ohne genaue Mengenbestimmung mit 1.10 Eq. der ursprünglichen Einwaage entgastem TBAF-Trihydrat in 20 mL THF über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am HV entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Die organische Phase wurde mit 15 mL einer entgasten, gesättigten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 10 mL entgastem Pentan und zweimal mit 10 mL entgastem Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am HV entfernt. Nach Säulenchromatographie unter Sauerstoffausschluss an Kieselgel (Diethylether,  $R_f = 0.4$ ) und Trocknen am HV erhielt man 1.45 g (2.25 mmol, 59 % über 2 Stufen) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten:  $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{NO}_4\text{P}$  (643.75)

DC: (Diethylether,  $R_f = 0.4$ ); Smp: 57 °C.

$[\alpha]_D^{20}$ : +89.3° ( $c = 1.21$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 8.03 (m<sub>c</sub>, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.51-7.13 (m<sub>c</sub>, 20H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.74 (quin,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H,  $\text{OCHCH}_3$ ), 4.14 (d,  $J_{\text{HH}} = 9.3$  Hz,  $\text{NCHC}$ ), 4.59 (s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 3.83 (q,  $J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 2H,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.70 (quin,  $J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 3.35 (d,  $J_{\text{HH}} = 13.2$  Hz, 1H,  $\text{POCCHHC}_{\text{Ar}}$ ), 3.19 (d,  $J_{\text{HH}} = 13.6$  Hz, 1H,  $\text{POCCHHC}_{\text{Ar}}$ ), 3.14 (d,  $J_{\text{HH}} = 13.9$  Hz, 1H,  $\text{POCCHHC}_{\text{Ar}}$ ), 2.93 (d,  $J_{\text{HH}} = 13.9$  Hz, 1H,  $\text{POCCHHC}_{\text{Ar}}$ ), 2.37 (s<sub>b</sub>, 1H,  $\text{OH}$ ), 1.91 (m<sub>c</sub>, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.74 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{OCHCH}_3$ ) ppm.

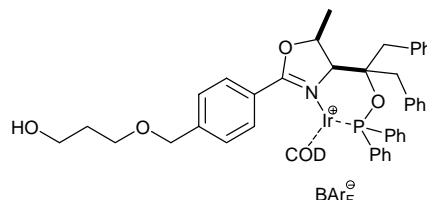
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 163.0 (CON), 144.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 18.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 144.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 16.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 142.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 34.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 138.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 137.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 137.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 137.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 132.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ), 126.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 85.2 (POC), 79.6 ( $\text{OCHCH}_3$ ), 73.2 ( $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 72.3 ( $\text{NCHCOP}$ ), 69.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 62.0 ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2$ ), 43.2 ( $\text{CCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 42.6 ( $\text{CCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 32.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 17.9 ( $\text{OCHCH}_3$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 85.0 (s) ppm.

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 643 ( $[\text{M}^+]$ , 18), 552 (100), 442 (54), 350 (14), 232 (38), 91 (43).

## Synthese der Ir-ThreoPHOX-Komplexe

### (+)-[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2-{4-[propoxymethyl]-phenyl}-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-propan-2-(diphenyl)phosphinit}iridium(I)]-BAR<sub>F</sub> (25)



300 mg (466  $\mu$ mol) des Phosphinitliganden **21** in 10 mL DCM wurden tropfenweise mit einer Lösung von 156 mg (232  $\mu$ mol) [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> in 10 mL DCM versetzt. Man rührte für 2 h bei RT gab 550 mg (621  $\mu$ mol) NaBAR<sub>F</sub> als Feststoff zu. Nach 30 min wurden 15 mL Wasser zugegeben und weitere 30 min gerührt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 15 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM) und Trocknen am HV erhielt man 450 mg (249  $\mu$ mol, 53 %) der Titelverbindung als orangen Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>81</sub>H<sub>66</sub>BF<sub>24</sub>IrNO<sub>4</sub>P (1807.36)

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +5.1° (c = 0.55, CHCl<sub>3</sub>); **Smp**: 81 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 315 K):  $\delta$  = 8.40 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.71 (s, 8H, CH<sub>ortho</sub> (BAR<sub>F</sub>)), 7.65 (m<sub>c</sub>, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.58 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.52 (m<sub>c</sub>, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.50 (s, 4H, CH<sub>para</sub> (BAR<sub>F</sub>)), 7.32 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.25 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.19 (m<sub>c</sub>, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.07 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.04 (m<sub>c</sub>, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.90 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 5.33 (quin,  $J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 1H, OCHCH<sub>3</sub>), 4.78 (d,  $J_{\text{HH}} = 9.6$  Hz, NCHC), 4.64 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 4.51 (m<sub>c</sub>, 2H, CH (COD)), 4.31 (m<sub>c</sub>, 2H, CH (COD)), 3.83 (t,  $J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz, 2H, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.75 (t,  $J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 3.40 (m<sub>c</sub>, 1H, POCCHHC<sub>Ar</sub>), 3.30 (m<sub>c</sub>, 1H, POCCHHC<sub>Ar</sub>), 3.19 (s<sub>b</sub>, 1H, OH), 3.00 (d,  $J_{\text{HH}} = 13.7$  Hz, 1H, POCCHHC<sub>Ar</sub>), 2.94 (d,  $J_{\text{HH}} = 14.3$  Hz, 1H, POCCHHC<sub>Ar</sub>), 2.28 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub> (COD)), 2.10 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub> (COD)), 1.94 (quin,  $J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.86 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub> (COD)), 1.73 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H, OCHCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (126.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 315 K):  $\delta$  = 173.1 (C<sub>oxa</sub>), 162.0 (q,  $J_{\text{BC}} = 49.9$  Hz, C<sub>Ar</sub> (BAR<sub>F</sub>), 147.5 (CH<sub>Ar</sub>), 134.9 (CH<sub>Ar</sub> (BAR<sub>F</sub>)), 134.1 (CH<sub>Ar</sub>), 133.4 (CH<sub>Ar</sub>), 133.0 (CH<sub>Ar</sub>), 132.2 (CH<sub>Ar</sub>), 131.6 (CH<sub>Ar</sub>), 131.4 (CH<sub>Ar</sub>), 131.0 (CH<sub>Ar</sub>), 129.4 (CH<sub>Ar</sub>), 129.3 (CH<sub>Ar</sub>), 129.2 (CH<sub>Ar</sub>),



129.1 (CH<sub>Ar</sub>), 128.9 (CH<sub>Ar</sub>), 128.8 (CH<sub>Ar</sub>), 128.8 (CH<sub>Ar</sub>), 128.7 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 128.0 (d,  $J_{PC} = 19.7$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 127.4 (CH<sub>Ar</sub>), 125.7 (q,  $J_{FC} = 272.5$  Hz, CF<sub>3</sub>), 122.9 (CH<sub>Ar</sub>), 117.6 (CH<sub>Ar</sub> (BAr<sub>F</sub>)), 98.2 (CH (COD)), 87.7 (CH (COD)), 80.0 (NCHC), 74.3 (OCHCH<sub>3</sub>), 72.2 (OCH<sub>2</sub>CAr), 70.2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 64.0 (CH (COD)), 61.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 43.4 (POCCH<sub>2</sub>CAr), 42.8 (POCCH<sub>2</sub>CAr), 33.0 (CH<sub>2</sub> (COD)), 32.2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 29.2 (CH<sub>2</sub> (COD)), 16.3 (CH<sub>3</sub>) ppm.

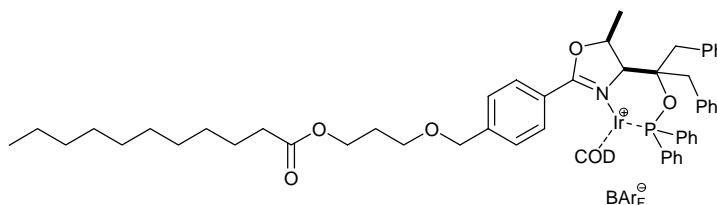
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 315 K):  $\delta = 93.6$  (s) ppm.

IR (NaCl): 3450 (m), 3024 (w), 2928 (m), 2887 (w), 1603 (s), 1355 (m), 1278 (s), 1129 (s), 1001 (m), 938 (m), 890 (w), 758 (m), 706 (m).

MS (ESI):  $m/z$  (%) = 944 ([M<sup>+</sup>-BAr<sub>F</sub>], 100), 836 (27), 742 (21).

EA für C<sub>81</sub>H<sub>66</sub>BF<sub>24</sub>IrNO<sub>4</sub>P: berechnet: C 53.83 %, H 3.68 %, N 0.78 %, O 3.54 %; gefunden: C 54.01 %, H 3.72 %, N 0.90 %

**(+)-[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2-{4-[undecansäure-propoxymethyl]-phenyl}-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-propan-2-(diphenyl)phosphinit}iridium(I)]-BAr<sub>F</sub> (30)**



5.2 mg (27.9  $\mu$ mol) Undecansäure, 7.2 mg (37.6  $\mu$ mol) EDC und eine Mikrospatelspitze DMAP wurden in 2 mL DCM 5 min bei RT gerührt. Danach wurden 30 mg (16.6  $\mu$ mol) des Iridiumkomplexes **25** zugegeben und weitere 12 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (DCM) gereinigt. Man erhielt nach Trocknen am HV 46 mg (23.3  $\mu$ mol, 71 %) der Titelverbindung als orangen Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>92</sub>H<sub>86</sub>BF<sub>24</sub>IrNO<sub>5</sub>P (1975.63)

$[\alpha]_D^{20}$ : +15.4° (c = 0.48, CHCl<sub>3</sub>); **Smp**: 55 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 315 K):  $\delta = 8.40$  (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.71 (s, 16H, CH<sub>ortho</sub> (BAr<sub>F</sub>)), 7.66 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.56 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.52 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.51 (s, 8H, CH<sub>para</sub> (BAr<sub>F</sub>)), 7.32 (m<sub>c</sub>, 12H, CH<sub>Ar</sub>), 7.25 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.19 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Ar</sub>),

---

## Experimenteller Teil

7.07 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.04 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 6.93 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 5.32 (quin,  $J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2H, OCHCH<sub>3</sub>), 4.78 (m<sub>c</sub>, 2H, NCHC), 4.62 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 4.51 (m<sub>c</sub>, 4H, CH (COD)), 4.36 (m<sub>c</sub>, 4H, CH (COD)), 4.25 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 4H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.65 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 3.40 (m, 4H, POCCHHC<sub>Ar</sub>), 3.00 (d,  $J_{\text{HH}} = 14.0$  Hz, 2H, POCCHHC<sub>Ar</sub>), 2.97 (d,  $J_{\text{HH}} = 14.8$  Hz, 2H, POCCHHC<sub>Ar</sub>), 2.94 (d,  $J_{\text{HH}} = 14.6$  Hz, 2H, POCCHHC<sub>Ar</sub>), 2.30 (t,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 4H CH<sub>2</sub>COOR), 2.28 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub> (COD)), 2.11 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub> (COD)), 2.01 (quin,  $J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.93 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub> (COD)), 1.83 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub> (COD)), 1.73 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.2$  Hz, 6H, OCHCH<sub>3</sub>), 1.64 (m<sub>c</sub>, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.37 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.28 (s, 22H, CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (126.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 315 K):  $\delta = 174.0$  (COOR), 173.4 (C<sub>oxa</sub>), 162.1 (q,  $J_{\text{BC}} = 49.9$  Hz, C<sub>Ar</sub> (BAr<sub>F</sub>)), 148.0 (CH<sub>Ar</sub>), 135.0 (CH<sub>Ar</sub> (BAr<sub>F</sub>)), 134.2 (CH<sub>Ar</sub>), 133.5 (CH<sub>Ar</sub>), 133.1 (CH<sub>Ar</sub>), 132.6 (m, CH<sub>Ar</sub>), 132.2 (CH<sub>Ar</sub>), 131.6 (CH<sub>Ar</sub>), 131.5 (CH<sub>Ar</sub>), 131.5 (CH<sub>Ar</sub>), 131.1 (CH<sub>Ar</sub>), 131.0 (CH<sub>Ar</sub>), 129.6 (CH<sub>Ar</sub>), 129.5 (CH<sub>Ar</sub>), 129.3 (CH<sub>Ar</sub>), 129.1 (CH<sub>Ar</sub>), 129.0 (CH<sub>Ar</sub>), 129.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 5.7$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 129.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 5.8$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 128.9 (CH<sub>Ar</sub>), 128.8 (CH<sub>Ar</sub>), 128.7 (CH<sub>Ar</sub>), 128.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 13.9$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 127.5 (CH<sub>Ar</sub>), 125.9 (q,  $J_{\text{FC}} = 272.5$  Hz, CF<sub>3</sub>), 123.0 (CH<sub>Ar</sub>), 117.6 (CH<sub>Ar</sub> (BAr<sub>F</sub>)), 99.8 (CH (COD)), 98.1 (CH (COD)), 88.0 (CH (COD)), 80.2 (NCHC), 74.5 (OCHCH<sub>3</sub>), 72.0 (OCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 68.0 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 66.9 (CH (COD)), 64.2 (CH<sub>2</sub> (COD)), 61.4 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 43.6 (CH<sub>2</sub> (COD)), 43.1 (POCCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 43.0 (POCCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 34.5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 32.9 (CH<sub>2</sub> (COD)), 32.0 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 28.9 (CH<sub>2</sub> (COD)), 28.6 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (CH<sub>2</sub>), 22.8 (CH<sub>2</sub>), 16.3 (CH<sub>3</sub>), 14.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

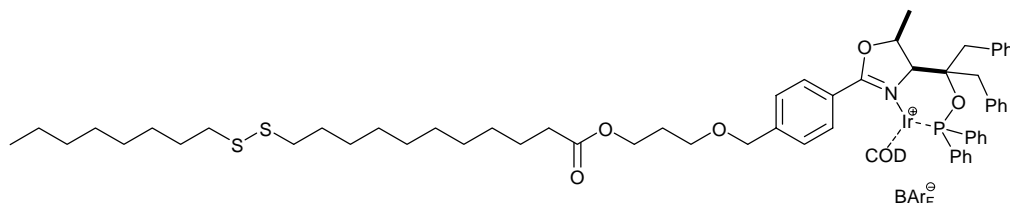
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 315 K):  $\delta = 93.6$  (s) ppm.

IR (NaCl): 3024 (w), 2929 (m), 2858 (w), 1730 (m), 1603 (s), 1435 (m), 1355 (m), 1278 (s), 1127 (s), 1001 (m), 938 (m), 888 (w), 837 (w), 758 (m).

MS (ESI):  $m/z$  (%) = 1112 ([M<sup>+</sup>-BAr<sub>F</sub>], 100).

EA für C<sub>92</sub>H<sub>86</sub>BF<sub>24</sub>IrNO<sub>5</sub>P: berechnet: C 55.93 %, H 4.39 %, N 0.71 %, O 4.05 %; gefunden: C 55.55 %, H 4.29 %, N 0.68 %

**(+)-[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2-{4-[11-Octyldisulfanyl-undecansäurepropoxymethyl]-phenyl}-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenylpropan-2-(diphenyl)phosphinit}iridium(I)]-BAr<sub>F</sub> (27)**



203 mg (560  $\mu$ mol) des asymmetrischen Disulfids **26** wurden in 2 mL Oxalylchlorid für 16 h bei RT gerührt. Das überschüssige Oxalylchlorid wurde am HV entfernt und der Rückstand in 1 mL DCM gelöst.

157 mg (86.8  $\mu$ mol) des Iridium-Komplexes **25** und 0.05 mL (36 mg, 359  $\mu$ mol) Triethylamin in 3 mL DCM wurden tropfenweise mit 0.20 mL (~112  $\mu$ mol) der Säurechloridlösung versetzt. Man rührte 16 h bei RT, anschliessend wurde das Reaktionsgemisch mit 15 mL einer gesättigten NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit 10 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM) und Trocknen am HV erhielt man 112 mg (54.8  $\mu$ mol, 63 %) der Titelverbindung als oranges erstarrtes Öl.

Analytische Daten: C<sub>100</sub>H<sub>102</sub>BF<sub>24</sub>IrNO<sub>5</sub>PS<sub>2</sub> (2151.98)

$[\alpha]_D^{20}$  : +3.5° (c = 0.53, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 315 K):  $\delta$  = 8.39 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.71 (s, 8H, CH<sub>ortho</sub> (BAr<sub>F</sub>)), 7.66 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.56 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.52 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.51 (s, 4H, CH<sub>para</sub> (BAr<sub>F</sub>)), 7.32 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.25 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.20 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.08 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.04 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.94 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 5.32 (quin,  $J_{HH}$  = 6.8 Hz, 1H, OCHCH<sub>3</sub>), 4.79 (m<sub>c</sub>, 1H, NCHC), 4.62 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 4.49 (m<sub>c</sub>, 4H, CH (COD)), 4.38 (m<sub>c</sub>, 4H, CH (COD)), 4.24 (m<sub>c</sub>, 2H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.65 (q,  $J_{HH}$  = 5.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 3.42 (m<sub>c</sub>, 2H, POCCHHC<sub>Ar</sub>), 3.17 (m<sub>c</sub>, 1H, CH<sub>2</sub> (COD)), 3.00 (d,  $J_{HH}$  = 15.0 Hz, 1H, POCCHHC<sub>Ar</sub>), 2.97 (d,  $J_{HH}$  = 15.3 Hz, 1H, POCCHHC<sub>Ar</sub>), 2.94 (d,  $J_{HH}$  = 15.1 Hz, 1H, POCCHHC<sub>Ar</sub>), 2.69 (m<sub>c</sub>, 4H, SCH<sub>2</sub>), 2.30 (dt,  $J_{HH}$  = 3.5 Hz,  $J_{HH}$  = 7.4 Hz, 2H CH<sub>2</sub>COOR), 2.11 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub> (COD)), 2.01 (quin,  $J_{HH}$  = 6.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.93

## Experimenteller Teil

(m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub> (COD)), 1.83 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub> (COD)), 1.73 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H, OCHCH<sub>3</sub>), 1.64 (m<sub>c</sub>, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.39 (m<sub>c</sub>, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.30 (s, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (m<sub>c</sub>, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (126.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 315 K):  $\delta = 174.0$  (COOR), 173.4 (C<sub>oxa</sub>), 162.1 (q,  $J_{\text{BC}} = 49.9$  Hz, C<sub>Ar</sub> (BAr<sub>F</sub>)), 148.0 (CH<sub>Ar</sub>), 135.0 (CH<sub>Ar</sub> (BAr<sub>F</sub>)), 134.2 (CH<sub>Ar</sub>), 133.6 (CH<sub>Ar</sub>), 133.1 (CH<sub>Ar</sub>), 132.7 (CH<sub>Ar</sub>), 132.3 (CH<sub>Ar</sub>), 131.7 (CH<sub>Ar</sub>), 131.6 (CH<sub>Ar</sub>), 131.5 (CH<sub>Ar</sub>), 131.1 (CH<sub>Ar</sub>), 131.0 (CH<sub>Ar</sub>), 129.5 (CH<sub>Ar</sub>), 129.4 (CH<sub>Ar</sub>), 129.3 (CH<sub>Ar</sub>), 129.2 (CH<sub>Ar</sub>), 129.1 (CH<sub>Ar</sub>), 129.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 5.8$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 129.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 5.8$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 128.9 (CH<sub>Ar</sub>), 128.8 (CH<sub>Ar</sub>), 128.7 (CH<sub>Ar</sub>), 128.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 13.4$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 127.5 (CH<sub>Ar</sub>), 125.8 (q,  $J_{\text{FC}} = 272.5$  Hz, CF<sub>3</sub>), 123.0 (CH<sub>Ar</sub>), 117.6 (t,  $J_{\text{BC}} = 3.8$  Hz, CH<sub>Ar</sub> (BAr<sub>F</sub>)), 99.8 (CH (COD)), 98.1 (CH (COD)), 88.0 (CH (COD)), 80.3 (NCHC), 74.5 (OCHCH<sub>3</sub>), 72.0 (OCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 68.1 (CH<sub>2</sub>), 68.1 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 66.9 (CH (COD)), 64.3 (CH<sub>2</sub> (COD)), 61.5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 43.6 (CH<sub>2</sub> (COD)), 43.2 (POCCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 43.1 (POCCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 39.6 (CH<sub>2</sub>), 39.6 (CH<sub>2</sub>), 39.5 (SCH<sub>2</sub>), 39.5 (SCH<sub>2</sub>), 34.5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 32.9 (CH<sub>2</sub> (COD)), 32.0 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub> (COD)), 28.7 (CH<sub>2</sub>), 28.7 (CH<sub>2</sub>), 28.7 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (CH<sub>2</sub>), 22.8 (CH<sub>2</sub>), 16.3 (CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

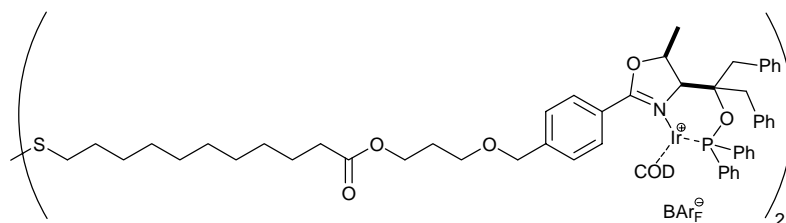
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 315 K):  $\delta = 93.6$  (s) ppm.

IR (NaCl): 3060 (w), 2929 (m), 2856 (w), 1729 (s), 1608 (s), 1355 (w), 1278 (m), 1129 (s), 889 (m), 758 (m), 706 (m).

MS (ESI):  $m/z$  (%) = 1288 ([M<sup>+</sup>-BAr<sub>F</sub>], 100), 1143 (54).

EA für C<sub>100</sub>H<sub>102</sub>BF<sub>24</sub>IrNO<sub>5</sub>PS<sub>2</sub>: berechnet: C 55.81 %, H 4.78 %, N 0.65 %, O 3.72 %; gefunden: C 55.48 %, H 4.90 %, N 0.83 %.

### (+)-[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2-{4-[11-(10-Carboxy-decyldisulfanyl)-undecansäure-propoxymethyl]-phenyl}-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-propan-2-(diphenyl)phosphinit}iridium(I)]-BAr<sub>F</sub> (29)



200 mg (460  $\mu\text{mol}$ ) 11-(10-Carboxy-decyldisulfanyl)-undecansäure **28** wurden in 3 mL Oxalylchlorid 2 h bei RT gerührt. Das überschüssige Oxalylchlorid wurde am HV entfernt und der Rückstand in 3 mL DCM gelöst.

Zu einer Lösung von 894 mg (495  $\mu\text{mol}$ ) des Iridiumkomplexes **25** und 70  $\mu\text{l}$  (51 mg, 503  $\mu\text{mol}$ ) Triethylamin in 20 mL DCM wurden tropfenweise über 2 h 1.60 mL (245  $\mu\text{mol}$ ) der Säurechloridlösung bei 30 °C zugegeben und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 mL einer gesättigten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 30 mL DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM) und Trocknen am HV erhielt man 542 mg (135  $\mu\text{mol}$ , 55 %) der Titelverbindung als orangen Feststoff.

Analytische Daten:  $\text{C}_{184}\text{H}_{170}\text{B}_2\text{F}_{48}\text{Ir}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{S}_2$  (4013.38)

$[\alpha]_D^{20}$ : +9.6° ( $c = 0.72$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); **Smp**: 68 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 315 K):  $\delta = 8.40$  ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.71 (s, 16H,  $\text{CH}_{\text{ortho}}$  ( $\text{BAr}_F$ )), 7.66 ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.59 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.56 ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.52 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.51 (s, 8H,  $\text{CH}_{\text{para}}$  ( $\text{BAr}_F$ )), 7.32 ( $m_c$ , 12H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.25 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.19 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.07 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.04 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.93 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.32 (quin,  $J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2H,  $\text{OCHCH}_3$ ), 4.78 ( $m_c$ , 2H,  $\text{NCHC}$ ), 4.62 (s, 4H,  $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 4.51 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}$  (COD)), 4.36 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}$  (COD)), 4.25 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 4H,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.65 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 3.40 (m, 4H,  $\text{POCCHHC}_{\text{Ar}}$ ), 3.00 (d,  $J_{\text{HH}} = 14.0$  Hz, 2H,  $\text{POCCHHC}_{\text{Ar}}$ ), 2.97 (d,  $J_{\text{HH}} = 14.8$  Hz, 2H,  $\text{POCCHHC}_{\text{Ar}}$ ), 2.94 (d,  $J_{\text{HH}} = 14.6$  Hz, 2H,  $\text{POCCHHC}_{\text{Ar}}$ ), 2.69 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 4H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.30 (t,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 4H  $\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 2.28 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.11 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.01 (quin,  $J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.93 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.83 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.73 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.2$  Hz, 6H,  $\text{OCHCH}_3$ ), 1.64 ( $m_c$ , 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.37 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.28 (s, 20H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 315 K):  $\delta = 174.0$  (COOR), 173.4 ( $C_{\text{oxa}}$ ), 162.1 (q,  $J_{\text{BC}} = 49.9$  Hz,  $C_{\text{Ar}}$  ( $\text{BAr}_F$ ), 148.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 135.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$  ( $\text{BAr}_F$ )), 134.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 133.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 133.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 132.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 132.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 5.7$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 5.8$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 13.9$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.8 (q,  $J_{\text{FC}} = 272.5$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 123.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 117.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$  ( $\text{BAr}_F$ )), 99.8 ( $\text{CH}$  (COD), 98.1 ( $\text{CH}$  (COD)), 88.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 5.3$  Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 80.3 ( $\text{NCHC}$ ), 74.5 ( $\text{OCHCH}_3$ ), 72.0 ( $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 68.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 66.9 ( $\text{CH}$  (COD)), 64.2 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 61.4 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 43.6 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 43.1 ( $\text{POCCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 43.0 ( $\text{POCCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 39.4 ( $\text{SCH}_2$ ), 34.4 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 32.9 ( $\text{CH}_2$  (COD)),

---

## Experimenteller Teil

29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub> (COD)), 28.6 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (CH<sub>2</sub>), 16.3 (CH<sub>3</sub>) ppm.

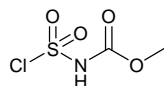
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 315 K): δ = 93.6 (s) ppm.

IR (NaCl): 3033 (w), 2930 (m), 2858 (w), 1730 (s), 1598 (s), 1501 (w), 1434 (w), 1355 (s), 1277 (s), 1127 (s), 1000 (w), 938 (w), 889 (m), 838 (m), 753 (m), 705 (m).

MS (ESI): *m/z* (%) = 1143 ([M<sup>+</sup>-BAr<sub>F</sub>], 100), 1041 (18), 940 (19).

EA für C<sub>184</sub>H<sub>170</sub>B<sub>2</sub>F<sub>48</sub>Ir<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: berechnet: C 55.06 %, H 4.27 %, N 0.70 %, O 3.99 %; gefunden: C 55.24 %, H 4.43 %, N 0.83 %.

## Burgess-Reagenz<sup>96</sup>

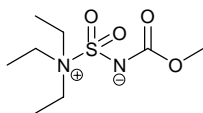


50 mL (81.5 g, 576 mmol) Chlorsulfonylisocyanat wurden in 150 mL Benzol gelöst und bei 20 °C 23.4 mL (18.5 g, 576 mmol) MeOH gelöst in 25 mL Benzol über eine Stunde zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei RT gerührt und anschliessend bei 5 °C 125 mL Hexan zugetropft. Der entstandene Niederschlag wurde nach 15 min über eine Schlenkfritte filtriert und zweimal mit 40 mL Hexan gewaschen. Man erhielt nach Trocknen am HV 95.5 g (550 mmol, 96 %) Methyl(chlorsulfonyl)carbamate als farblosen Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ClNO<sub>4</sub>S (173.58)

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 3.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 165.5 (CO), 55.4 (CH<sub>3</sub>) ppm.



Zu einer Lösung von 173 mL (125.7 g, 1.24 mol) Triethylamin in 280 mL Benzol wurden bei 10 °C 95.5 g (550 mmol) Methyl(chlorsulfonyl)carbamate in 1250 mL Benzol über 2 h zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei RT gerührt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingedunstet. Man erhielt nach Trocknen am HV 82.4 g (346 mmol, 63 %) Burgess-Reagenz als farblosen Feststoff.

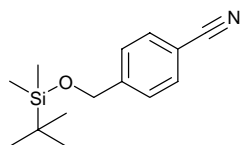
Analytische Daten: C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (238.30)

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 3.63 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.42 (q,  $J_{\text{HH}}=7.3$  Hz, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.36 (t,  $J_{\text{HH}}=7.2$  Hz, 9H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 158.6 (CO), 53.6 (OCH<sub>3</sub>), 50.9 (CH<sub>2</sub>), 9.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

## Synthese der PHOX-Liganden

### 4-(*tert.*-Butyl-dimethyl-silanyloxymethyl)-benzonitril (**40**)



5.12 g (38.5 mmol) 4-(Hydroxymethyl)-benzonitril (**39**) und 6.81 g (45.2 mmol) TBDMSCl wurden mit 7.90 mL (5.74 g, 56.8 mmol) Triethylamin in 40 mL DCM für 16 h bei RT gerührt und anschliessend das Gemisch mit 50 mL Wasser versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit 25 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Et<sub>2</sub>O = 5:1; *R<sub>f</sub>* = 0.57) und Trocknen am HV erhielt man 9.15 g (37.0 mmol, 96 %) der Titelverbindung als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten: C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NOSi (247.41)

DC: (Pentan/Et<sub>2</sub>O = 5:1; *R<sub>f</sub>* = 0.57).

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 7.59 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 2H, CH<sub>ortho</sub>), 7.41 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2H, CH<sub>meta</sub>), 4.77 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 0.93 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.10 (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 147.4 (C<sub>para</sub>), 132.5 (CH<sub>ortho</sub>), 126.7 (CH<sub>meta</sub>), 119.4 (CN), 111.0 (C<sub>ipso</sub>), 64.5 (OCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 26.3 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.7 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -4.94 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

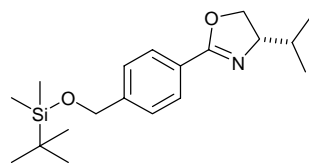
IR (NaCl): 2953 (m), 2229 (w), 1611 (w), 1256 (m), 1095 (s), 843 (s).

MS (EI): *m/z* (%) = 247 ([M<sup>+</sup>], 1), 190 (100), 169 (48), 116 (35), 88 (9).

EA für C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NOSi: berechnet: C 67.97 %, H 8.55 %, N 5.66 %, O 6.47 %; gefunden: C 68.00 %, H 8.54 %, N 5.53 %.



**(-)-2-[4-(*tert.*-Butyl-dimethyl-silanyloxymethyl)-phenyl]-4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol (41)**



2.55 g (18.7 mmol) Zinkchlorid wurden in 120 mL Chlorbenzol suspendiert und mit 1.41 g (13.7 mmol) *L*-Valinol und 3.31 g (13.4 mmol) Arylnitril **40** für drei Tage zum Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde auf RT gekühlt, die Suspension mit 100 mL halbkonzentrierter Ammoniak-Lösung versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 100 mL DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Et<sub>2</sub>O = 4:1, *R<sub>f</sub>* = 0.31) und Trocknen am HV erhielt man 2.18 g (6.54 mmol, 49 %) der Titelverbindung als farbloses Öl.

Analytische Daten: C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>Si (333.54)

**DC:** (Pentan/Et<sub>2</sub>O = 4:1, *R<sub>f</sub>* = 0.31).

$[\alpha]_D^{20}$ : -46.0 ° (c = 1.65, CHCl<sub>3</sub>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 7.91 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 2H, CH<sub>ortho</sub>), 7.35 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 2H, CH<sub>meta</sub>), 4.77 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 4.93 (m<sub>c</sub>, *J*<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H, NCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.11 (m<sub>c</sub>, 2H, OCH<sub>2</sub>CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.85 (h, *J*<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 1H, CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.02 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>), 0.93 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.92 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>), 0.10 (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

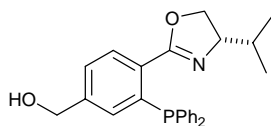
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 163.7 (C<sub>oxa</sub>), 145.2 (C<sub>para</sub>), 128.6 (CH<sub>ortho</sub>), 126.9 (C<sub>ipso</sub>), 126.1 (CH<sub>meta</sub>), 72.9 (NCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 70.4 (OCH<sub>2</sub>CH), 65.1 (OCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 33.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.3 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.8 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -4.86 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**IR** (NaCl): 2955 (m), 2859 (m), 1651 (m), 1255 (w), 1078 (s), 841 (m)

**MS** (FAB): *m/z* (%) = 334 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 276 (15), 202 (15), 73 (69).

**EA** für C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>Si: berechnet: C 68.42 %, H 9.37 %, N 4.20 %, O 9.59 %; gefunden: C 68.38 %, H 9.30 %, N 4.15 %.

**(-)- [3-Diphenylphosphanyl-4-(4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol-2-yl)-phenyl]-methanol (42)**



Zu einer Lösung von 2.18 g (6.54 mmol) des Oxazolins **41** mit 1.10 mL (853 mg, 7.34 mmol) TMEDA in 40 mL Pentan wurden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  während 40 min 5.5 mL (1.3 M in Cyclohexan, 7.10 mmol) *sec*-Butyllithium-Lösung zugetropft und 30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Das Kühlbad wurde entfernt und 30 min bei RT gerührt. Anschliessend wurde auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und 1.58 mL (1.89 g, 8.55 mmol) *P*-Chlordiphenylphosphan über 2 h zugetropft und über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am HV entfernt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und über eine Schlenkfritte, die mit 3 cm Kieselgel belegt war, filtriert. Das Lösungsmittel wurde am HV entfernt und der Rückstand mit 4.13 g (13.1 mmol) entgastem TBAF-Trihydrat in 30 mL THF über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am HV entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen. Die organische Phase wurde mit 70 mL einer gesättigten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen und die wässrige Phase zweimal mit 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 1:3,  $R_f$  = 0.30) und Trocknen am HV erhielt man 1.93 g (4.78 mmol, 73 % über zwei Stufen) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten:  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{P}$  (403.45)

**DC:** (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 1:3,  $R_f$  = 0.30); **Smp:**  $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-36.8\text{ }^{\circ}$  ( $c$  = 1.00,  $\text{CHCl}_3$ )

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 7.76 ( $m_c$ , 1H,  $\text{CH}_{\text{ortho}}\text{CC}_{\text{oxa}}$ ), 7.28 ( $m_c$ , 11H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.78 (s, 1H,  $\text{CHCPh}_2$ ), 4.45 (s, 2H,  $\text{HOCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 4.08 ( $m_c$ , 1H,  $\text{NCHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.80 ( $m_c$ , 2H,  $\text{OCH}_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.10 ( $s_b$ , 1H, OH), 1.47 ( $m_c$ , 1H,  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.81 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 6.3 Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ), 0.70 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 6.3 Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 163.8 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 2.7 Hz,  $\text{C}_{\text{oxa}}$ ), 144.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 139.1 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 26 Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 138.3 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 12 Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 138.1 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 10 Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 134.7 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 21 Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 134.2 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 20 Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 132.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.1 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 20 Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.5 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 3.1 Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 7.7 Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.8 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 7.3 Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.1 ( $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 73.1 ( $\text{NCHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 70.5 ( $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 64.7 ( $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 30.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

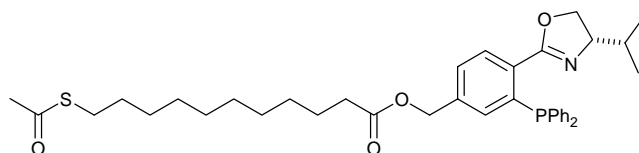
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = -11.7$  (s) ppm.

IR (NaCl): 3360 (b), 3059 (w), 2961 (s), 1649 (s), 1477 (m), 1434 (m), 1355 (m), 1246 (m), 1216 (w), 1095 (m), 1044 (m), 961 (w), 833 (w), 754 (s).

MS (FAB):  $m/z$  (%) = 404 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100), 332 (28), 312 (42).

EA für  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{P}$ : berechnet: C 74.43 %, H 6.50 %, N 3.47 %, O 7.93 %; gefunden: C 73.99 %, H 6.52 %, N 3.55 %.

**(-)-11-Acetylsulfanyl-undecansäure-3-diphenylphosphanyl-4-(4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol-2-yl)-benzylester (44)**



573 mg (2.20 mmol) 11-Acetylsulfanyl-undecansäure (**43**) wurden mit 0.47 mL (704 mg, 5.55 mmol) Oxalylchlorid in 5 mL DCM für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am HV entfernt und der Rückstand in 5 mL DCM gelöst.

Zu der Säurechloridlösung wurden 813 mg (2.01 mmol) *PHOX*-Ligand **42** in 15 mL DCM zugetropft, 0.50 mL (364 mg, 3.59 mmol) Triethylamin zugegeben und über Nacht bei RT gerührt. Die organische Phase wurde mit 20 mL einer gesättigten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit 15 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O} = 2:1$ ,  $R_f = 0.43$  in 1:1) und Trocknen am HV erhielt man 924 mg (1.43 mmol, 71 %) der Titelverbindung als farbloses Öl.

Analytische Daten:  $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{NO}_4\text{PS}$  (645.83)

DC: (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O} = 2:1$ ,  $R_f = 0.43$  in 1:1).

$[\alpha]_D^{20} : -20.2^\circ$  ( $c = 1.48$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 7.89$  (dd,  $J_{\text{HH}} = 3.5$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.32-7.25 (m, 11H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.77 (dd,  $J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.95 (s, 2H,  $\text{HOCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 4.12 ( $m_c$ , 1H,  $\text{NCHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.84 ( $m_c$ , 2H,  $\text{OCH}_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.85 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{S}$ ), 2.20 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ ), 1.54 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.46 ( $m_c$ , 1H,  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.32 ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.26 (s, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0.78 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ), 0.68 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ) ppm.

## Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 196.4 (COS), 173.7 (COO), 163.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{oxa}}$ ), 139.9 (d,  $J_{\text{PC}} = 26$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 138.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 138.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 12$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 138.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 9.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 134.7 (d,  $J_{\text{PC}} = 21$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 134.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 20$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 132.8 (d,  $J_{\text{PC}} = 1.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.7 (d,  $J_{\text{PC}} = 19$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 2.7$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 (d,  $J_{\text{PC}} = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.1 ( $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 73.5 ( $\text{NCHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 70.5 ( $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 65.5 ( $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ), 33.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.0 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 29.9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 25.2 ( $\text{CH}_2$ ), 19.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

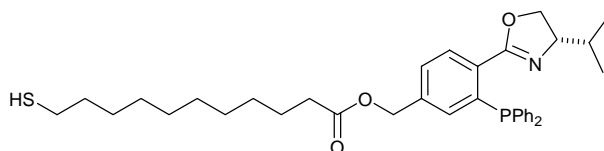
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = -11.6 (s) ppm.

IR (NaCl): 3055 (w), 2927 (s), 2855 (m), 1740 (s), 1692 (s), 1464 (m), 1435 (m), 1353 (m), 1160 (m), 1096 (m), 1041 (m), 835 (w), 746 (s), 697 (m).

MS (FAB):  $m/z$  (%) = 646 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100), 602 (25), 554 (30), 470 (9), 386 (14), 316 (19).

EA für  $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{NO}_4\text{PS}$ : berechnet: C 70.67 %, H 7.49 %, N 2.17 %, O 9.91 %; gefunden: C 70.62 %, H 7.45 %, N 2.41 %.

### (-)-11-Mercapto-undecansäure-3-diphenylphosphanyl-4-(4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol-2-yl)-benzylester (45)



199 mg (308  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Eq.) 11-Acetylsulfanyl-undecansäure-3-diphenylphosphanyl-4-(4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol-2-yl)-benzylester (**44**) wurden in 3.2 mL (3.20 mmol) 1 M Hydrazinlösung in THF 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am HV entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 2:1,  $R_f$  = 0.30) und Trocknen am HV erhielt man 180 mg (298  $\mu\text{mol}$ , 97 %) der Titelverbindung als farbloses Öl.

Analytische Daten:  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{NO}_3\text{PS}$  (603.79)

DC: (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 2:1,  $R_f$  = 0.30).

$[\alpha]_D^{20}$ : -15.1° (c = 1.00,  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 7.90 (dd,  $J_{\text{HH}} = 3.5$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.32-7.25 (m, 11H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.78 (dd,  $J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.96 (s, 2H,  $\text{HOCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 4.13 (m<sub>c</sub>, 1H,  $\text{NCHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.84 (m<sub>c</sub>, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.51 (q,  $J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.21 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ ), 1.56 (m<sub>c</sub>, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.46

(m<sub>c</sub>, 1H, CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.37 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.33 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H, SH), 1.27 (s, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.78 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>), 0.68 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta = 173.7$  (COO), 163.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz, C<sub>oxa</sub>), 139.9 (d,  $J_{\text{PC}} = 26$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 138.8 (CH<sub>Ar</sub>), 138.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 12$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 138.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 9.6$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 134.7 (d,  $J_{\text{PC}} = 21$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 134.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 21$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 132.9 (d,  $J_{\text{PC}} = 1.5$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 131.7 (d,  $J_{\text{PC}} = 19$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 130.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 2.7$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 129.1 (CH<sub>Ar</sub>), 128.9 (CH<sub>Ar</sub>), 128.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 7.3$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 128.7 (d,  $J_{\text{PC}} = 7.3$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 127.2 (CH<sub>meta</sub>), 73.5 (NCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 70.5 (OCH<sub>2</sub>CH), 65.6 (OCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 34.5 (CH<sub>2</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 33.2 (CH<sub>2</sub>), 29.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 28.8 (CH<sub>2</sub>), 25.2 (CH<sub>2</sub>), 25.0 (CH<sub>2</sub>), 19.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta = -11.6$  (s) ppm.

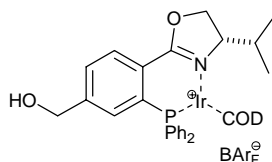
IR (NaCl): 3055 (w), 2927 (s), 2855 (m), 1739 (s), 1652 (m), 1465 (m), 1435 (m), 1352 (m), 1248 (s), 1094 (m), 1041 (m), 996 (w), 834 (w), 754 (m), 697 (m).

MS (FAB):  $m/z$  (%) = 604 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 512 (48), 386 (18), 316 (34), 183 (14).

EA für C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>NO<sub>3</sub>PS: berechnet: C 71.61 %, H 7.68 %, N 2.32 %, O 7.95 %; gefunden: C 71.60 %, H 7.73 %, N 2.48 %.

## Synthese der Iridium-PHOX-Komplexe

### (-)-[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{ [3-Diphenylphosphanyl-4-(4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol-2-yl)-phenyl]-methanol}iridium(I)]-BAR<sub>F</sub> (46)



Zu einer Lösung von 300 mg (744  $\mu$ mol) PHOX-Ligand (42) in 5 mL DCM wurden 252 mg (375  $\mu$ mol) [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> in 10 mL DCM zugetropft. Nach 2 h wurden 659 mg (744  $\mu$ mol) NaBAR<sub>F</sub> zugefügt und die Suspension für 30 min heftig gerührt. Es wurden 10 mL Wasser zugegeben und weitere 30 min heftig gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit 10 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM) und Trocknen am HV erhielt man 966 mg (616  $\mu$ mol, 83 %) der Titelverbindung als roten Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>65</sub>H<sub>50</sub>BF<sub>24</sub>IrNO<sub>2</sub>P (1567.06)

$[\alpha]_D^{20}$  : -131.6° (c = 0.73, CHCl<sub>3</sub>); **Smp**: 79 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 8.08 (dd,  $J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.71 (s, 8H, CH<sub>ortho</sub> (BAR<sub>F</sub>)), 7.59 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.51 (s, 4H, CH<sub>para</sub> (BAR<sub>F</sub>)), 7.48 (m<sub>c</sub>, 8H, CH<sub>Ar</sub>), 7.08 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 4.99 (m<sub>c</sub>, 1H, CH (COD)), 4.90 (m<sub>c</sub>, 1H, CH (COD)), 4.70 (s, 2H, HOCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 4.40 (dd,  $J_{\text{HH}} = 3.3$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 9.6$  Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.32 (m<sub>c</sub>, 1H, OCH<sub>2</sub>CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.10 (m<sub>c</sub>, 1H, NCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.30 (m<sub>c</sub>, 1H, CH<sub>2</sub> (COD)), 3.03 (m<sub>c</sub>, 1H, CH (COD)), 2.54 (m<sub>c</sub>, 1H, CH<sub>2</sub> (COD)), 2.44 (m<sub>c</sub>, 3H, CH<sub>2</sub> (COD)), 1.97 (m<sub>c</sub>, 3H, CH<sub>2</sub> (COD) und CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.80 (s<sub>b</sub>, 1H, OH), 1.66 (m<sub>c</sub>, 1H, CH<sub>2</sub> (COD)), 1.46 (m<sub>c</sub>, 1H, CH<sub>2</sub> (COD)), 0.82 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>), -0.10 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 163.9 (d,  $J_{\text{PC}} = 6.7$  Hz, C<sub>oxa</sub>), 162.0 (q,  $J_{\text{BC}} = 49.7$  Hz, C<sub>Ar</sub>, (BAR<sub>F</sub>)), 147.9 (d,  $J_{\text{PC}} = 6.3$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 134.9 (CH<sub>Ar</sub>, (BAR<sub>F</sub>)), 134.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 8.2$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 133.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 10.1$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 132.9 (CH<sub>Ar</sub>), 132.2 (CH<sub>Ar</sub>), 131.7 (CH<sub>Ar</sub>), 130.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 14.9$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 130.1 (CH<sub>Ar</sub>), 130.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 11.0$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 129.5 (CH<sub>Ar</sub>), 129.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 11.0$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 128.8 (qq,  $J_{\text{FC}} = 34.3$  Hz,  $J_{\text{BC}} = 2.9$  Hz, CCF<sub>3</sub>), 127.9 (CH<sub>Ar</sub>), 127.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 22.3$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 127.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 13.4$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 125.7 (d,

$J_{PC} = 17.3$  Hz,  $CH_{Ar}$ ), 125.7 (q,  $J_{FC} = 272.5$  Hz,  $CF_3$ ), 122.4 (d,  $J_{PC} = 57.8$  Hz,  $CH_{Ar}$ ), 117.6 (m,  $CH_{Ar}$ , ( $BAr_F$ )), 97.1 (d,  $J_{PC} = 11.0$  Hz, CH (COD)), 93.4 (d,  $J_{PC} = 13.4$  Hz, CH (COD)), 70.5 (NCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 68.4 (OCH<sub>2</sub>CH), 64.0 (CH (COD)), 63.7 (OCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 63.5 (CH (COD)), 36.2 (d,  $J_{PC} = 4.3$  Hz, CH<sub>2</sub> (COD)), 33.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub> (COD)), 28.7 (CH<sub>2</sub> (COD)), 26.6 (CH<sub>2</sub> (COD)), 18.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

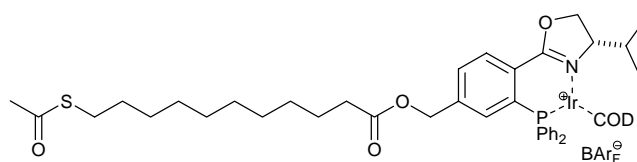
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta = 16.4$  (s) ppm.

IR (KBr): 3448 (b), 3056 (w), 2969 (m), 2032 (m), 1602 (m), 1436 (m), 1356 (s), 1278 (s), 1128 (s), 890 (m), 840 (m), 758 (m), 709 (w), 676 (m).

MS (FAB):  $m/z$  (%) = 704 ( $[M^+ - BAr_F]$ , 95), 622 (100), 592 (12), 516 (10) 437 (5).

EA für C<sub>65</sub>H<sub>50</sub>BF<sub>24</sub>IrNO<sub>2</sub>P: berechnet: C 49.82 %, H 3.22 %, N 0.89 %, O 2.04 %; gefunden: C 49.61 %, H 3.14 %, N 1.01 %.

**(-)-[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{11-Acetylsulfanyl-undecansäure-3-diphenylphosphanyl-4-(4-isopropyl-4,5-dihydro-3 $\lambda^3$ -oxazol-2-yl)-benzylester}iridium(I)]-BAr<sub>F</sub> (47)**



101 mg (388  $\mu$ mol) 11-Acetylsulfanyl-undecansäure wurden mit 0.15 mL (225 mg, 1.77 mmol) Oxalylchlorid in 2 mL DCM für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel und das überschüssige Oxalylchlorid wurden am HV entfernt und der Rückstand in 2 mL DCM gelöst. Es wurden 504 mg (322  $\mu$ mol) des Iridiumkomplexes **46** in 8 mL DCM zugetropft, 0.13 mL (95 mg, 934  $\mu$ mol) Triethylamin zugegeben und über Nacht bei RT gerührt. Die organische Phase wurde mit 15 mL einer gesättigten NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen die wässrige Phase dreimal mit 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM) und Trocknen am HV erhielt man 515 mg (285  $\mu$ mol, 89 %) der Titelverbindung als roten Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>78</sub>H<sub>72</sub>BF<sub>24</sub>IrNO<sub>4</sub>PS (1809.44)

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-138.6^\circ$  (c = 0.76, CHCl<sub>3</sub>); Smp: 57 °C.

---

## Experimenteller Teil

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 8.09 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.71 (s, 8H,  $\text{CH}_{\text{ortho}}$  ( $\text{BAr}_F$ )), 7.59 (m<sub>c</sub>, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.55 (m<sub>c</sub>, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.51 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{para}}$  ( $\text{BAr}_F$ )), 7.48 (m<sub>c</sub>, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.45 (m<sub>c</sub>, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.31 (s, 1H  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.08 (d,  $J_{\text{PH}} = 7.9$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.08 (d,  $J_{\text{PH}} = 2.2$  Hz, 2H,  $\text{HOCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 4.99 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 1H, CH (COD)), 4.90 (q,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1H, CH (COD)), 4.40 (dd,  $J_{\text{HH}} = 3.5$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 9.6$  Hz, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.32 (t,  $J_{\text{HH}} = 9.8$  Hz, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.10 (m<sub>c</sub>, 1H,  $\text{NCHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.30 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 3.05 (q,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 1H, CH (COD)), 2.85 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $\text{SCH}_2$ ), 2.54 (m<sub>c</sub>, 1H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.48 (m<sub>c</sub>, 1H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.44 (m<sub>c</sub>, 2H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.31 (s, 3H, SAc), 2.23 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 1.96 (m<sub>c</sub>, 3H,  $\text{CH}_2$  (COD) und  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.66 (m<sub>c</sub>, 1H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.54 (m<sub>c</sub>, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.47 (m<sub>c</sub>, 1H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.33 (m<sub>c</sub>, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.25 (s, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0.81 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ), -0.11 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 196.4 (COOR), 173.2 (SAc), 163.6 (d,  $J_{\text{PC}} = 6.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{oxa}}$ ), 162.0 (q,  $J_{\text{BC}} = 49.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ , ( $\text{BAr}_F$ )), 143.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 134.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , ( $\text{BAr}_F$ )), 134.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 8.2$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 133.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 10.1$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 133.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 2.4$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 132.5 (d,  $J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 132.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 2.4$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.8 (d,  $J_{\text{PC}} = 1.9$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 11.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.6 (d,  $J_{\text{PC}} = 34.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 11.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.8 (qq,  $J_{\text{FC}} = 31.8$  Hz,  $J_{\text{BC}} = 3.3$  Hz,  $\text{CCF}_3$ ), 127.9 (d,  $J_{\text{PC}} = 13.4$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.7 (q,  $J_{\text{FC}} = 272.5$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 122.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 57.6$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 117.6 (t,  $J_{\text{FC}} = 3.8$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , ( $\text{BAr}_F$ )), 97.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 11.0$  Hz, CH (COD)), 93.8 (d,  $J_{\text{PC}} = 13.0$  Hz, CH (COD)), 70.6 ( $\text{NCHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 68.5 ( $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 64.2 ( $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 64.1 (CH (COD)), 63.6 (CH (COD)), 36.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 4.8$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 34.0 ( $\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 33.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 32.3 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 28.9 ( $\text{CH}_2$ ), 28.7 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 26.6 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 24.8 ( $\text{CH}_2$ ), 18.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 12.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 16.3 (s) ppm.

**IR** (KBr): 3022 (w), 2931 (m), 1743 (s), 1690 (s), 1602 (s), 1436 (m), 1355 (m), 1277 (m), 1127 (s), 959 (w), 889 (w), 840 (m), 751 (m), 676 (m).

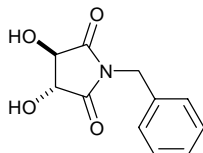
**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 946 ( $[\text{M}^+ - \text{BAr}_F]$ , 100).

**EA** für  $\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{BF}_{24}\text{IrNO}_4\text{PS}$ : berechnet: C 51.78 %, H 4.01 %, N 0.77 %, O 3.54 %; gefunden: C 51.73 %, H 4.02 %, N 0.98 %.



## Synthese des PyrPhos-Liganden<sup>116</sup>

### 1-Benzyl-3,4-dihydroxy-pyrrolidin-2,5-dion (66)



In einem getrockneten 1000 mL Dreihalskolben mit Wasserabscheider wurden 75.1 g (500 mmol) *R,R*-Weinsäure (**64**) und 55.0 mL (54.0 g, 504 mmol) Benzylamin (**65**) in 400 mL Toluol zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die entsprechende Menge Wasser abgetrennt war, wurde auf RT abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert, der Niederschlag mit eiskaltem Aceton und Diethylether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt nach Trocknen am HV 65.1 g (294 mmol, 59 %) der Titelverbindung als farblose Kristalle.

Analytische Daten: C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> (221.21)

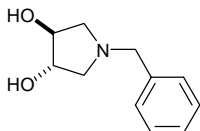
<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 295 K): δ = 7.31 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.23 (m<sub>c</sub>, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 6.27 (d, J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2H, OH), 4.53 (m<sub>c</sub>, 2H, HOCHCO), 4.36 (d, J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 295 K): δ = 175.4 (CO), 136.8 (C<sub>ipso</sub>), 129.4 (C<sub>Ar</sub>), 128.4 (C<sub>Ar</sub>), 128.3 (C<sub>Ar</sub>), 75.3 (CHOH), 42.0 (CH<sub>2</sub>) ppm.

MS (EI): *m/z* (%) = 221 ([M<sup>+</sup>], 52), 193 (11), 164 (9), 133 (5), 106 (22), 91 (100).

EA für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>: berechnet: C 59.73 %, H 5.01 %, N 6.33 %, O 28.93 %; gefunden: C 60.01 %, H 5.21 %, N 6.58 %.

### 1-Benzyl-pyrrolidin-3,4-diol (67)



15.0 g (67.8 mmol) des 1-Benzyl-3,4-dihydroxy-pyrrolidin-2,5-dion (**66**) in 180 mL Diglycoldimethylether wurden bei 0 °C mit 34.4 mL (38.5 g, 271 mmol) Bortrifluorid-etherat versetzt. Es wurde in zwei Portionen insgesamt 6.83 g (181 mmol) NaBH<sub>4</sub> zugegeben. Nach Zugabe wurde noch 10 min bei 0 °C gerührt, danach bis Ende der Gasentwicklung bei RT. Anschliessend wurde für 2 h auf 70 °C erwärmt, anschliessend auf RT abgekühlt und unter Wasserkühlung langsam 100 mL (600 mmol) 6 M HCl-Lösung zugetropft. Danach wurde

## Experimenteller Teil

erneut für 35 min auf 70 °C erwärmt, das Ölbad entfernt, 42.3 g (1.01 mol) NaF zugegeben und für 45 min bei 100 °C gerührt. Es wurde auf RT abgekühlt und 86 mL (17.2 g, 430 mmol) 20%ige NaOH-Lösung zugegeben und heftig gerührt. Anschliessend trennte man die organische Phase ab und entfernte das Lösungsmittel bei 60 °C am HV. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und 24 h mit Diethylether kontinuierlich extrahiert. Die abgetrennte organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde aus Ethylacetat umkristallisiert und man erhielt nach Trocknen am HV 6.02 g (31.2 mmol, 46 %) der Titelverbindung als farblose Kristalle.

Analytische Daten: C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (193.24)

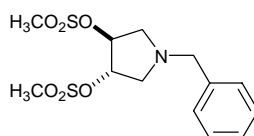
<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 7.27 (m<sub>c</sub>, 5H, CH<sub>Ar</sub>), 4.41 (s<sub>b</sub>, 2H, OH), 4.03 (m<sub>c</sub>, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 3.61 (d, J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, 1H, HOCHCH<sub>2</sub>), 3.52 (d, J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, 1H, HOCHCH<sub>2</sub>), 2.88 (dd, J<sub>HH</sub> = 5.8 Hz, J<sub>HH</sub> = 10.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH), 2.41 (dd, J<sub>HH</sub> = 4.3 Hz, J<sub>HH</sub> = 10.3 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 137.7 (C<sub>ipso</sub>), 129.7 (CH<sub>Ar</sub>), 128.7 (CH<sub>Ar</sub>), 127.8 (CH<sub>Ar</sub>), 78.8 (CHOH), 60.6 (NCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 60.6 (NCH<sub>2</sub>CH) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 193 ([M<sup>+</sup>], 37), 133 (41), 91 (100), 42 (69).

EA für C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>: berechnet: C 68.37 %, H 7.82 %, N 7.25 %, O 16.56 %; gefunden: C 68.23 %, H 7.74 %, N 7.29 %.

## Methansulfonsäure-1-benzyl-4-methansulfonyloxy-pyrrolidin-3-yl-ester (68)



Zu einer Lösung von 5.96 g (30.8 mmol) des 1-Benzyl-pyrrolidin-3,4-diol (**67**) in 30 mL DCM gelöst wurden bei 0 °C langsam 8.60 mL (6.25 g, 61.8 mmol) Triethylamin und anschliessend langsam 4.90 mL (7.20 g, 62.9 mmol) Methansulfonylchlorid zugetropft. Man rührte für 1 h bei RT und anschliessend wurde das Reaktionsgemisch mit 30 mL Wasser in einen Scheidetrichter überführt, mit 120 mL 1 M HCl-Lösung sauer gestellt und kräftig geschüttelt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit 20%iger NaOH-Lösung basisch gestellt. Das abgeschiedene Öl wurde dreimal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotations-

verdampfer entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt nach Trocknen am HV 9.47 g (27.1 mmol, 88 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (349.42)

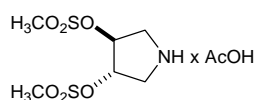
<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 7.33 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.28 (m<sub>c</sub>, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 4.03 (m<sub>c</sub>, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 3.66 (d, J<sub>HH</sub> = 13.3 Hz, 1H, SOCHCH<sub>2</sub>), 3.62 (d, J<sub>HH</sub> = 13.3 Hz, 1H, SOCHCH<sub>2</sub>), 3.11 (dd, J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, J<sub>HH</sub> = 10.6 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH), 3.08 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.76 (dd, J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz, J<sub>HH</sub> = 11.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 137.3 (C<sub>ipso</sub>), 129.1 (CH<sub>ortho</sub>), 128.9 (CH<sub>meta</sub>), 128.0 (CH<sub>para</sub>), 83.0 (SOCHCH<sub>2</sub>), 60.0 (NCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 58.3 (NCH<sub>2</sub>CH), 38.8 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI): *m/z* (%) = 349 ([M<sup>+</sup>], 4), 270 (28), 158 (33), 91 (100).

EA für C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub>S<sub>2</sub>: berechnet: C 44.69 %, H 5.48 %, N 4.01 %, O 27.47 %; gefunden: C 44.73 %, H 5.37 %, N 4.00 %.

### 3,4-Bis(methylsulfonyloxy)pyrrolidinium-acetat (69)



6.91 g (19.8 mmol) des Mesylats **68** wurden mit 1.20 mL (1.26 g, 21.0 mmol) Essigsäure und 5.70 mL (5.70 g, 317 mmol) Wasser in 87 mL Methanol gelöst. Nach Zugabe von 586 mg Palladiumhydroxid auf Aktivkohle (~20 % Pd, ~6 mol%) wurde das Gefäß evakuiert und mit einer Wasserstoffbürette verbunden. Nachdem die entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen war, wurden 100 mL Essigsäure zugegeben, das Reaktionsgemisch über Cellite filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert und man erhielt nach Trocknen am HV 5.78 g (18.1 mmol, 91 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (319.35)

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 295 K): δ = 7.40 (s<sub>b</sub>, 2H, NH<sub>2</sub>), 5.08 (m<sub>c</sub>, 2H, OCHCH<sub>2</sub>), 3.25 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.18 (dd, J<sub>HH</sub> = 5.3 Hz, J<sub>HH</sub> = 13.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH), 2.88 (dd, J<sub>HH</sub> = 3.0 Hz, J<sub>HH</sub> = 13.4 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH), 1.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 295 K): δ = 172.9 (CH<sub>3</sub>CO), 85.0 (SOCHCH<sub>2</sub>), 52.0 (NCH<sub>2</sub>CH), 38.4 (OCH<sub>3</sub>), 21.9 (CH<sub>3</sub>CO) ppm.

---

## Experimenteller Teil

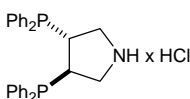
**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 260 ([MH<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>], 100), 180 (10), 164 (13), 84 (15), 68 (72).

**EA** für C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>8</sub>S<sub>2</sub>: berechnet: C 30.09 %, H 5.37 %, N 4.39 %, O 40.08 %; gefunden: C 30.16 %, H 5.22 %, N 4.39 %, O 39.87 %.

### 3,4-Bis-diphenylphosphanyl-pyrrolidinium-hydrochlorid (*Pyrphos*\*HCl) (70)

120 mL (60 mmol) 0.5 M Kaliumdiphenylphosphid-Lösung in THF und 100 mL entgastes DMF wurden auf -25 °C gekühlt und 6.00 g (18.8 mmol) des 3,4-Bis(methylsulfonyloxy)-pyrrolidinium-acetat (**69**) zugegeben. Man rührte für 5 h bei -25 °C, danach über Nacht bei RT. Anschliessend wurde das Lösungsmittel am HV entfernt, der rote Rückstand mit 40 mL Wasser entfärbt und mit 40 mL Diethylether kräftig gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und zu 50 mL entgaster 1 M HCl-Lösung gegeben. Die erste wässrige Phase wurde noch dreimal mit 20 mL Diethylether extrahiert und die organischen Phasen vereint. Es wurden für 1 h bei RT kräftig gerührt und anschliessend der farblose Feststoff abfiltriert, mit 100 mL entgastem Wasser und 100 mL Diethylether gewaschen und am HV getrocknet. Man erhielt ohne weitere Aufreinigung 7.30 g (15.3 mmol, 82 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Um das freie Amin zu erhalten, wurde 1.00 g (2.10 mmol) des HCl-Salzes mit 177 mg (3.15 mmol) KOH in 20 mL Diethylether und 17 mL Wasser 1 h bei RT gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die getrocknete organische Phase wurde über eine Schlenkfritte, welche mit 2 cm Kieselgel belegt war, abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am HV entfernt. Man erhielt nach Trocknen am HV 818 mg (1.86 mmol, 89 %) des *PyrPhos*-Liganden **73** als farblosen Feststoff.



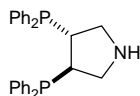
Analytische Daten: C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>ClNP<sub>2</sub> (475.93)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 295 K):  $\delta$  = 7.49 (s, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.37 (s, 6H, CH<sub>Ar</sub>), 7.27 (m, 10H, CH<sub>Ar</sub>), 3.36 (m<sub>c</sub>, 2H, PCHCH<sub>2</sub>), 2.91 (m<sub>c</sub>, 4H, CHCH<sub>2</sub>N), 1.88 (s<sub>b</sub>, 1H, NH) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 295 K):  $\delta$  = 137.8-137.5 (m, C<sub>ipso</sub>), 134.2-133.8 (m, CH<sub>meta</sub>), 129.4 (CH<sub>Ar</sub>), 129.1 (CH<sub>Ar</sub>), 128.9-128.8 (m, CH<sub>Ar</sub>), 51.5 (m<sub>c</sub>, J<sub>PC</sub> = 9.0 Hz, NCH<sub>2</sub>CH), 40.5 (m<sub>c</sub>, J<sub>PC</sub> = 18.0 Hz, PCHCH<sub>2</sub>), 40.3 (m<sub>c</sub>, J<sub>PC</sub> = 18.0 Hz, PCHCH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (162.0 MHz, d<sub>6</sub>-(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 295 K):  $\delta$  = -9.94 (s) ppm.

**MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 440 ( $[\text{MH}^+ - \text{Cl}]$ , 88), 254 (10), 185 (27), 68 (100).



Analytische Daten:  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NP}_2$  (439.47)

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 7.43 (sb, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.32 (sb, 6H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.21 (mc, 10H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.32 (mc, 2H,  $\text{PCHCH}_2$ ), 2.87 (mc, 4H,  $\text{CHCH}_2\text{N}$ ), 1.81 (sb, 1H,  $\text{NH}$ ) ppm.

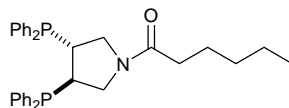
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 137.4-137.2 (m,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 134.2-133.4 (m,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 129.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9-128.8 (m,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 51.4 (mc,  $J_{\text{PC}} = 9.0$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 40.5 (mc,  $J_{\text{PC}} = 18.0$  Hz,  $\text{PCHCH}_2$ ), 40.3 (mc,  $J_{\text{PC}} = 18.0$  Hz,  $\text{PCHCH}_2$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = -13.3 (s) ppm.

**MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 440 ( $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 36), 254 (7), 185 (26), 68 (100).

**EA** für  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NP}_2$ : berechnet: C 76.52 %, H 6.19 %, N 3.19 %; gefunden: C 76.33 %, H 6.17 %, N 3.18 %.

### 1-(3,4-Bis-diphenylphosphanyl-pyrrolidin-1-yl)-hexan-1-on (71)



Zu einer Lösung von 803 mg (1.69 mmol) *PyrPhos*\*HCl (**70**) in 10 mL DCM wurden bei 0 °C nacheinander 0.60 mL (436 mg, 4.31 mmol) Triethylamin und 0.26 mL (254 mg, 1.89 mmol) Capronsäurechlorid zugetropft und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen, die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt.

Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 1:3,  $R_f$  = 0.5) und Trocknen am HV erhielt man 686 mg (1.27 mmol, 76 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten:  $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{NOP}_2$  (537.61)

**DC:** (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 1:3,  $R_f$  = 0.5); **Smp:** 164 °C.

$[\alpha]_D^{20}$ : +139.8° (c = 0.93,  $\text{CHCl}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 7.38-7.28 (m, 12H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.23-7.20 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.17-7.11 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.96 (mc, 1H,  $\text{PCHCH}_2$ ), 3.88 (mc, 1H,  $\text{PCHCH}_2$ ), 3.66 (t,

## Experimenteller Teil

$J_{\text{HH}} = 13.1$  Hz, 1H, CHCH<sub>2</sub>N), 3.32 (t,  $J_{\text{HH}} = 11.9$  Hz, 1H, CHCH<sub>2</sub>N), 2.93 (m<sub>c</sub>, 1H, CHCH<sub>2</sub>N), 2.86 (m<sub>c</sub>, 1H, CHCH<sub>2</sub>N), 2.10 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 2H, C(O)CH<sub>2</sub>), 1.58 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.26 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta = 172.4$  (CO), 136.9-135.9 (m, C<sub>ipso</sub>), 134.1-133.8 (m, CH<sub>meta</sub>), 129.8 (CH<sub>Ar</sub>), 129.7 (CH<sub>Ar</sub>), 129.6 (CH<sub>Ar</sub>), 129.5 (CH<sub>Ar</sub>), 129.2-129.0 (m, CH<sub>Ar</sub>), 49.2 (dd,  $J_{\text{PC}} = 6.0$  Hz,  $J_{\text{PC}} = 16.0$  Hz, NCH<sub>2</sub>CH), 48.3 (dd,  $J_{\text{PC}} = 6.0$  Hz,  $J_{\text{PC}} = 14.0$  Hz, NCH<sub>2</sub>CH), 39.5 (t,  $J_{\text{PC}} = 15.7$  Hz, PCHCH<sub>2</sub>), 37.6 (t,  $J_{\text{PC}} = 14.6$  Hz, PCHCH<sub>2</sub>), 35.1 (C(O)CH<sub>2</sub>), 32.0 (CH<sub>2</sub>), 24.9 (CH<sub>2</sub>), 22.9 (CH<sub>2</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>) ppm.

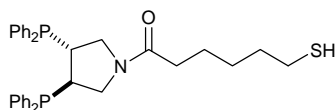
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta = -18.4$  (d,  $J_{\text{PP}} = 8$  Hz),  $-18.7$  (d,  $J_{\text{PP}} = 8$  Hz) ppm.

IR (KBr): 3069 (m), 2926 (s), 1642 (s), 1431 (s), 1329 (m), 1246 (w), 1213 (w), 1092 (w), 998 (w), 743 (m), 697 (m).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 537 ([M<sup>+</sup>], 56), 428 (23), 352 (18), 262 (62), 183 (74), 68 (100).

EA für C<sub>34</sub>H<sub>37</sub>NOP<sub>2</sub>: berechnet: C 75.96 %, H 6.94 %, N 2.61 %, O 2.98 %; gefunden: C 75.31 %, H 6.71 %, N 2.67 %.

## 1-(3,4-Bis-diphenylphosphanyl-pyrrolidin-1-yl)-6-mercapto-hexan-1-on (72)



Zu einer Lösung von 1.01 g (6.81 mmol) 6-Mercapto-hexansäure in 20 mL DCM wurden bei 0 °C nacheinander 1.70 g (8.87 mmol) EDC und 1.37 g (8.94 mmol) HOBt zugefügt und nach 5 min Rühren 3.26 g (6.85 mmol) *Pyrphos*\*HCl (**70**) in 20 mL DCM zugetropft. Nach weiteren 5 min wurden 3.00 mL (2.18 g, 21.6 mmol) Triethylamin zugegeben und 30 min. Das Eisbad wurde entfernt und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 30 mL entgastem Wasser gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit 30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Et<sub>2</sub>O = 1:3,  $R_f = 0.47$ ) und Trocknen am HV erhielt man 2.39 g (4.37 mmol, 64 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>34</sub>H<sub>37</sub>NOP<sub>2</sub>S (569.68)

DC: (Pentan/Et<sub>2</sub>O = 1:3,  $R_f = 0.47$ ); Smp: 113 °C.

$[\alpha]_D^{20}$ : +143.0° (c = 1.05, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 7.40-7.28 (m, 12H, CH<sub>Ar</sub>), 7.24-7.20 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.17-7.12 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 3.97 (m<sub>c</sub>, 1H, PCHCH<sub>2</sub>), 3.90 (m<sub>c</sub>, 1H, PCHCH<sub>2</sub>), 3.67 (t,  $J_{\text{HH}} = 12.9$  Hz, 1H, CHCH<sub>2</sub>N), 3.33 (t,  $J_{\text{HH}} = 12.0$  Hz, 1H, CHCH<sub>2</sub>N), 2.96 (m<sub>c</sub>, 1H, CHCH<sub>2</sub>N), 2.88 (m<sub>c</sub>, 1H, CHCH<sub>2</sub>N), 2.48 (q,  $J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2H, HSCH<sub>2</sub>), 2.12 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 2H, C(O)CH<sub>2</sub>), 1.60 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.37 (quin,  $J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.33 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H, SH) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 171.9 (CO), 136.8-135.8 (m, C<sub>ipso</sub>), 134.1-133.9 (m, CH<sub>meta</sub>), 129.9 (CH<sub>Ar</sub>), 129.7 (CH<sub>Ar</sub>), 129.6 (CH<sub>Ar</sub>), 129.6 (CH<sub>Ar</sub>), 129.2-129.0 (m, CH<sub>Ar</sub>), 49.2 (dd,  $J_{\text{PC}} = 6.0$  Hz,  $J_{\text{PC}} = 16.0$  Hz, NCH<sub>2</sub>CH), 48.3 (dd,  $J_{\text{PC}} = 6.0$  Hz,  $J_{\text{PC}} = 14.0$  Hz, NCH<sub>2</sub>CH), 39.5 (t,  $J_{\text{PC}} = 15.0$  Hz, PCHCH<sub>2</sub>), 37.6 (t,  $J_{\text{PC}} = 15.0$  Hz, PCHCH<sub>2</sub>), 34.9 (C(O)CH<sub>2</sub>), 34.2 (HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.5 (HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.9 (HSCH<sub>2</sub>), 24.6 (C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

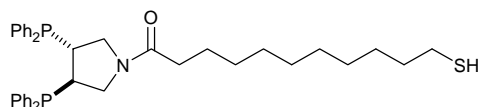
**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = -18.6 (d,  $J_{\text{PP}} = 8$  Hz), -18.8 (d,  $J_{\text{PP}} = 8$  Hz) ppm.

**IR** (KBr): 3068 (w), 2927 (s), 2870 (w), 1643 (s), 1431 (s), 1329 (m), 1211 (w), 1093 (w), 996 (w), 742 (s), 697 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 569 ([M<sup>+</sup>], 10), 460 (12), 384 (17), 262 (61), 183 (69), 68 (100).

**EA** für C<sub>34</sub>H<sub>37</sub>NOP<sub>2</sub>S: berechnet: C 71.68 %, H 6.55 %, N 2.46 %, O 2.81 %; gefunden: C 71.23 %, H 6.43 %, N 2.54 %.

## 1-(3,4-Bis-diphenylphosphanyl-pyrrolidin-1-yl)-11-mercapto-undecan-1-on



Zu einer Lösung von 795 mg (3.64 mmol) 11-Mercapto-undecansäure in 20 mL DCM wurden bei 0 °C 856 mg (4.47 mmol) EDC und 680 mg (4.44 mmol) HOBt zugefügt und nach 5 min Rühren 1.50 g (3.41 mmol) *PyrPhos* **73** in 15 mL DCM zugetropft. Nach 5 min wurden 2.90 mL (2.11 g, 20.8 mmol) Triethylamin zugegeben und 30 min gerührt. Das Eisbad wurde entfernt und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 30 mL entgastem Wasser gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit 30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Et<sub>2</sub>O = 1:2,

---

## Experimenteller Teil

$R_f = 0.30$ ) und Trocknen am HV erhielt man 920 mg (1.44 mmol, 42 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten:  $C_{39}H_{47}NOP_2S$  (639.81)

**DC:** (Pentan/ $Et_2O = 1:2$ ,  $R_f = 0.30$ ); **Smp:** 105 °C.

**$^1H$ -NMR** (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta = 7.38$ -7.30 (m, 12H,  $CH_{Ar}$ ), 7.22-7.11 (m, 8H,  $CH_{Ar}$ ), 3.96-3.89 (m, 2H,  $PCHCH_2$ ), 3.68 (t,  $J_{HH} = 13.0$  Hz, 1H,  $CHCH_2N$ ), 3.34 (t,  $J_{HH} = 11.2$  Hz, 1H,  $CHCH_2N$ ), 2.94 (m<sub>c</sub>, 1H,  $CHCH_2N$ ), 2.88 (m<sub>c</sub>, 1H,  $CHCH_2N$ ), 2.50 (q,  $J_{HH} = 7.3$  Hz, 2H,  $HSCH_2$ ), 2.11 (t,  $J_{HH} = 7.1$  Hz, 2H,  $C(O)CH_2$ ), 1.59 (m<sub>c</sub>, 4H,  $CH_2$ ), 1.36 (m<sub>c</sub>, 2H,  $CH_2$ ), 1.32 (t,  $J_{HH} = 8.0$  Hz, 1H,  $SH$ ), 1.26 (s, 10 H,  $CH_2$ ) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta = 172.9$  (CO), 136.8-135.8 (m,  $C_{ipso}$ ), 134.1-133.9 (m,  $CH_{meta}$ ), 129.8 ( $CH_{Ar}$ ), 129.7 ( $CH_{Ar}$ ), 129.6 ( $CH_{Ar}$ ), 129.5 ( $CH_{Ar}$ ), 129.2-129.0 (m,  $CH_{Ar}$ ), 49.2 (dd,  $J_{PC} = 6.5$  Hz,  $J_{PC} = 15.7$  Hz,  $NCH_2CH$ ), 48.3 (dd,  $J_{PC} = 5.3$  Hz,  $J_{PC} = 13.8$  Hz,  $NCH_2CH$ ), 39.5 (t,  $J_{PC} = 15.0$  Hz,  $PCHCH_2$ ), 37.6 (t,  $J_{PC} = 14.0$  Hz,  $PCHCH_2$ ), 35.1 ( $C(O)CH_2$ ), 34.5 ( $HSCH_2CH_2$ ), 29.8 ( $CH_2$ ), 29.8 ( $CH_2$ ), 29.8 ( $CH_2$ ), 29.8 ( $CH_2$ ), 29.8 ( $CH_2$ ), 28.8 ( $CH_2$ ), 25.3 ( $HSCH_2$ ), 25.1 ( $C(O)CH_2CH_2$ ) ppm.

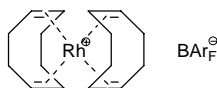
**$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (162.0 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta = -18.4$  (d,  $J_{PP} = 7.9$  Hz),  $-18.7$  (d,  $J_{PP} = 7.9$  Hz) ppm.

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 639 ( $[M^+]$ , 15), 530 (24), 454 (10), 371 (18), 262 (96), 185 (60), 68 (100).



## Synthese der Rhodium-PyrPhos-Komplexe

### [{Bis-( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)}rhodium(I)]-BAR<sub>F</sub><sup>126</sup>



Zu einer Lösung von 493 mg (1.00 mmol) [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> in 5 mL DCM wurden 0.20 mL Cyclooctadien zugetropft und eine gerührte Lösung von 1.78 g (2.00 mmol) NaBAR<sub>F</sub> in 10 mL DCM zukanüliert. Nach 30 min Rühren bei RT wurde die Suspension über MgSO<sub>4</sub> filtriert und in 100 mL Pentan gefällt. Die dunkelroten Kristalle wurden abfiltriert, mit 20 mL Pentan gewaschen und am HV getrocknet. Nach Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/Pentan und Trocknen am HV erhielt man 2.12 g (1.79 mmol, 90 %) der Titelverbindung als dunkelrote Kristalle.

Analytische Daten: C<sub>48</sub>H<sub>36</sub>BF<sub>24</sub>Rh (1182.48)

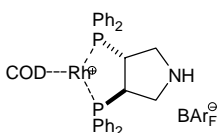
<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 7.70 (s, 8H, CH<sub>ortho</sub> (BAR<sub>F</sub>)), 7.54 (s, 4H, CH<sub>meta</sub> (BAR<sub>F</sub>)), 5.11 (s, 8H, CH, COD), 2.41 (s, 16H, CH<sub>2</sub>, COD) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 162.3 (q, J<sub>BC</sub> = 49.7 Hz, C<sub>Ar</sub>, (BAR<sub>F</sub>)), 135.1 (CH<sub>Ar</sub>, (BAR<sub>F</sub>)), 129.2 (d, J<sub>BC</sub> = 31.8 Hz, CCF<sub>3</sub>), 129.0 (CH<sub>Ar</sub>), 128.9 (CH<sub>Ar</sub>), 128.6 (CH<sub>Ar</sub>), 125.0 (q, J<sub>FC</sub> = 272.7 Hz, CF<sub>3</sub>), 117.9 (CH<sub>Ar</sub>, (BAR<sub>F</sub>)), 107.9 (CH, (COD)), 29.9 (CH<sub>2</sub>, (COD)) ppm.

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (376.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = -63.5 (s) ppm.

MS (FAB): *m/z* (%): 319 ([M<sup>+</sup>-BAR<sub>F</sub>], 100), 211 (37), 176 (40).

### (-)-[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{3,4-Bis-diphenylphosphanyl-pyrrolidin}-rhodium(I)]-BAR<sub>F</sub> (74)



Zu einer Lösung von 541 mg (458  $\mu$ mol) [Rh(COD)<sub>2</sub>]BAR<sub>F</sub> in 10 mL DCM wurden bei 0 °C langsam 200 mg (455  $\mu$ mol) *PyrPhos* 73 in 5 mL DCM zugetropft und 15 min bei 0 °C, danach 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM) und Trocknen am HV erhielt man 420 mg (277  $\mu$ mol, 61 %) der Titelverbindung als orangen Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>68</sub>H<sub>51</sub>BF<sub>24</sub>NP<sub>2</sub>Rh (1513.77)

$[\alpha]_D^{20}$ : -66.7° (c = 0.57, CHCl<sub>3</sub>); **Smp**: 101 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 7.87 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.73 (s, 8H, CH<sub>ortho</sub> (BAr<sub>F</sub>)), 7.59 (m<sub>c</sub>, 6H, CH<sub>Ar</sub>), (7.51 (m<sub>c</sub>, 4H + 6H, CH<sub>para</sub> (BAr<sub>F</sub>) und CH<sub>Ar</sub>), 7.36 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 5.15 (m<sub>c</sub>, 2H, CH (COD)), 4.46 (d, J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2H, CH (COD)), 3.06 (m<sub>c</sub>, 4H, NCH<sub>2</sub>), 2.51 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub> (COD) und PCH), 2.41 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub> (COD)), 2.07 (m<sub>c</sub>, 5H, CH<sub>2</sub> (COD) und NH) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 162.3 (q, J<sub>BC</sub> = 49.6 Hz, C<sub>Ar</sub>, (BAr<sub>F</sub>)), 136.7 (CH<sub>Ar</sub>), 135.2 (CH<sub>Ar</sub>, (BAr<sub>F</sub>)), 133.7 (CH<sub>Ar</sub>), 132.1 (m, CH<sub>Ar</sub>), 130.5 (CH<sub>Ar</sub>), 130.0 (CH<sub>Ar</sub>), 129.9 (CH<sub>Ar</sub>), 129.5 (CH<sub>Ar</sub>), 129.1 (qq, J<sub>FC</sub> = 31.5 Hz, J<sub>BC</sub> = 2.9 Hz, CCF<sub>3</sub>), 127.5 (d, J<sub>PC</sub> = 22.5 Hz, CH<sub>Ar</sub>), 127.2 (CH<sub>Ar</sub>), 126.8 (CH<sub>Ar</sub>), 125.7 (q, J<sub>FC</sub> = 272.5 Hz, CF<sub>3</sub>), 117.8 (CH<sub>Ar</sub>, (BAr<sub>F</sub>)), 104.0 (CH, (COD)), 98.0 (CH, (COD)), 45.7 (t, J<sub>PC</sub> = 25.7 Hz, NCH<sub>2</sub>), 43.1 (PCH), 32.3 (CH<sub>2</sub>, (COD)), 28.5 (CH<sub>2</sub>, (COD)) ppm.

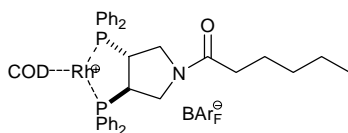
**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 21.8 (d, J<sub>RhP</sub> = 149 Hz) ppm.

**IR** (NaCl): 3369 (b), 3078 (w), 2958 (w), 2887 (w), 1610 (m), 1481 (w), 1436 (m), 1355 (s), 1278 (s), 1127 (s), 999 (w), 933 (w), 890 (m), 839 (w), 755 (s), 676 (m).

**MS** (FAB): *m/z* (%): 650 ([M<sup>+</sup>-BAr<sub>F</sub>], 100), 542 (34), 317 (12), 286 (16), 241 (16), 210 (31).

**EA** für C<sub>68</sub>H<sub>51</sub>BF<sub>24</sub>NP<sub>2</sub>Rh: berechnet: C 53.95 %, H 3.40 %, N 0.93 %; gefunden: C 54.04 %, H 3.34 %, N 0.92 %.

### (-)-[(η<sup>4</sup>-1,5-Cyclooctadien)-{ 1-(3,4-Bis-diphenylphosphanyl-pyrrolidin-1-yl)-hexan-1-on}-rhodium(I)]-BAr<sub>F</sub> (75)



Zu einer Lösung von 487 mg (412 μmol) [Rh(COD)<sub>2</sub>]BAr<sub>F</sub> in 10 mL DCM wurden bei 0 °C langsam 220 mg (409 μmol) 1-(3,4-Bis-diphenylphosphanyl-pyrrolidin-1-yl)-hexan-1-on (**71**) in 5 mL DCM zugegeben und 15 min bei 0 °C, danach 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM) und Trocknen am HV erhielt man 460 mg (285 μmol, 70 %) der Titelverbindung als orangen Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>74</sub>H<sub>61</sub>BF<sub>24</sub>NOP<sub>2</sub>Rh (1611.91)

$[\alpha]_D^{20}$ : -33.9° (c = 0.63, CHCl<sub>3</sub>); **Smp**: 97 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 7.86 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.72 (s, 8H, CH<sub>ortho</sub> (BAr<sub>F</sub>)), 7.59 (m<sub>c</sub>, 6H, CH<sub>Ar</sub>), (7.51 (m<sub>c</sub>, 4H + 6H, CH<sub>para</sub> (BAr<sub>F</sub>) und CH<sub>Ar</sub>), 7.36 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 5.19 (m<sub>c</sub>, 2H, CH (COD)), 4.48 (dd,  $J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 22.0$  Hz, 2H, CH (COD)), 3.87 (m<sub>c</sub>, 1H, NCH<sub>2</sub>), 3.59 (m<sub>c</sub>, 1H, NCH<sub>2</sub>), 3.09 (m<sub>c</sub>, 1H, PCH), 2.93 (m<sub>c</sub>, 2H, NCH<sub>2</sub> und PCH), 2.81 (m<sub>c</sub>, 1H, NCH<sub>2</sub>), 2.51 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub> (COD)), 2.41 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub> (COD)), 2.07 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub> (COD)), 1.93 (m<sub>c</sub>, 2H, COCH<sub>2</sub>), 1.44 (m<sub>c</sub>, 2H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.20 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.14 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.80 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 172.3 (CO), 162.0 (q,  $J_{\text{BC}} = 50.0$  Hz, C<sub>Ar</sub>, (BAr<sub>F</sub>)), 136.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 20.6$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 136.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 20.6$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 134.9 (CH<sub>Ar</sub>, (BAr<sub>F</sub>)), 133.9 (dd,  $J_{\text{PC}} = 1.9$  Hz,  $J_{\text{PC}} = 17.3$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 132.2 (m, CH<sub>Ar</sub>), 130.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 12.0$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 130.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 14.9$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 130.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 12.0$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 130.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 8.9$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 130.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 10.6$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 129.1 (qq,  $J_{\text{FC}} = 31.5$  Hz,  $J_{\text{BC}} = 2.9$  Hz, CCF<sub>3</sub>), 127.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 22.5$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 127.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 22.3$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 126.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 14.9$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 125.7 (d,  $J_{\text{PC}} = 17.3$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 125.7 (q,  $J_{\text{FC}} = 272.5$  Hz, CF<sub>3</sub>), 117.6 (t,  $J_{\text{FC}} = 3.6$  Hz, CH<sub>Ar</sub>, (BAr<sub>F</sub>)), 104.6 (CH, (COD)), 98.5 (CH, (COD)), 44.1 (dd,  $J_{\text{PC}} = 3.8$  Hz,  $J_{\text{PC}} = 17.8$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 43.2 (dd,  $J_{\text{PC}} = 2.4$  Hz,  $J_{\text{PC}} = 15.8$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 42.9 (dd,  $J_{\text{PC}} = 20.2$  Hz,  $J_{\text{PC}} = 30.2$  Hz, PCH), 41.4 (dd,  $J_{\text{PC}} = 20.1$  Hz,  $J_{\text{PC}} = 32.1$  Hz, PCH), 34.1 (COCH<sub>2</sub>), 32.2 (CH<sub>2</sub>, (COD)), 31.5 (COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.1 (CH<sub>2</sub>, (COD)), 28.1 (CH<sub>2</sub>, (COD)), 24.1 (CH<sub>2</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 13.9 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 30.9 (dd,  $J_{\text{PP}} = 29$  Hz,  $J_{\text{RhP}} = 151$  Hz), 29.9 (dd,  $J_{\text{PP}} = 29$  Hz,  $J_{\text{RhP}} = 149$  Hz) ppm.

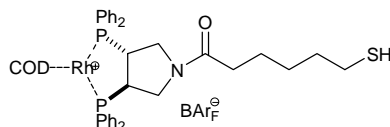
**IR** (NaCl): 3356 (b), 3079 (w), 2933 (w), 1647 (m), 1433 (m), 1355 (s), 1278 (s), 1126 (s), 890 (w), 838 (w), 751 (m), 675 (m).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%): 748 ([M<sup>+</sup>-BAr<sub>F</sub>], 100), 640 (48), 317 (24), 287 (37), 210 (66).

**EA** für C<sub>74</sub>H<sub>61</sub>BF<sub>24</sub>NOP<sub>2</sub>Rh: berechnet: C 55.14 %, H 3.81 %, N 0.87 %, O 0.99 %;

gefunden: C 55.02 %, H 3.79 %, N 1.01 %.

**(-)-[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{ 1-(3,4-Bis-diphenylphosphanyl-pyrrolidin-1-yl)-6-mercapto-hexan-1-on}-rhodium(I)]-BAR<sub>F</sub> (76)**



**Methode A:** Vorkomplexierung mithilfe von TIBAr<sub>F</sub>:

329 mg (667  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und 1.42 g (1.33 mmol) TIBAr<sub>F</sub> wurden in 10 mL DCM für 1 h bei RT gerührt und anschliessend über eine Filterkanüle in ein 50 mL Schlenkgefäss überführt und der Rückstand mit 10 mL DCM gewaschen. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und tropfenweise 758 mg (1.33 mmol) 1-(3,4-Bis-diphenylphosphanyl-pyrrolidin-1-yl)-6-mercapto-hexan-1-on (**72**) in 10 mL DCM zugegeben. Es wurde 30 min bei 0 °C und anschliessend 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM) und Trocknen am HV erhielt man 1.36 g (825  $\mu\text{mol}$ , 62 %) der Titelverbindung als dunkelorange Feststoff.

**Methode B:** Komplexierung mit  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BAR}_F$

Zu einer Lösung von 894 mg (756  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BAR}_F$  in 10 mL DCM wurden bei 0 °C tropfenweise 430 mg (754  $\mu\text{mol}$ ) 1-(3,4-Bis-diphenylphosphanyl-pyrrolidin-1-yl)-6-mercapto-hexan-1-on (**72**) in 10 mL DCM zugegeben und 15 min bei 0 °C und anschliessend 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM) erhielt man 237 mg (144  $\mu\text{mol}$ , 19 %) der Titelverbindung als dunkelorange Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>74</sub>H<sub>61</sub>BF<sub>24</sub>NOP<sub>2</sub>RhS (1643.98)

$[\alpha]_D^{20}$ : -22.3° (c = 0.38, CHCl<sub>3</sub>); **Smp**: 119 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 7.85 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.73 (s, 8H, CH<sub>ortho</sub> (BAR<sub>F</sub>)), 7.59 (m<sub>c</sub>, 6H, CH<sub>Ar</sub>), (7.50 (s, 4H, CH<sub>para</sub> (BAR<sub>F</sub>)), 7.48 (m<sub>c</sub>, 6H, CH<sub>Ar</sub>), 7.35 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 5.19 (m<sub>c</sub>, 2H, CH (COD)), 4.49 (dd,  $J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 27.7$  Hz, 2H, CH (COD)), 3.85 (m<sub>c</sub>, 1H, NCH<sub>2</sub>), 3.56 (m<sub>c</sub>, 1H, NCH<sub>2</sub>), 3.08 (m<sub>c</sub>, 1H, PCH), 2.93 (m<sub>c</sub>, 2H, NCH<sub>2</sub> und PCH), 2.80 (m<sub>c</sub>, 1H, NCH<sub>2</sub>), 2.51 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub> (COD)), 2.51 (q,  $J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2H, HSCH<sub>2</sub>), 2.41 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub> (COD)), 2.10 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub> (COD)), 1.93 (m<sub>c</sub>, 2H, COCH<sub>2</sub>), 1.53 (m<sub>c</sub>, 2H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.44 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.23 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.17 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 1H, SH) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 171.8 (CO), 162.0 (q,  $J_{\text{BC}} = 49.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ , (BArF)), 136.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 20.1$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 136.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 20.6$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 134.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , (BArF)), 133.9 (dd,  $J_{\text{PC}} = 1.9$  Hz,  $J_{\text{PC}} = 15.3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 132.2 (m,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 12.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 9.9$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 10.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 8.6$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.7 (d,  $J_{\text{PC}} = 9.6$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 (qq,  $J_{\text{FC}} = 31.3$  Hz,  $J_{\text{BC}} = 2.9$  Hz,  $\text{CCF}_3$ ), 127.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 29.3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.8 (d,  $J_{\text{PC}} = 28.3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.8 (d,  $J_{\text{PC}} = 18.2$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 18.2$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.6 (q,  $J_{\text{FC}} = 272.5$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 117.6 (t,  $J_{\text{FC}} = 3.6$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , (BArF)), 104.6 (t,  $J_{\text{PC}} = 8.4$  Hz, CH, (COD)), 98.5 (t,  $J_{\text{PC}} = 7.4$  Hz, CH, (COD)), 44.1 (dd,  $J_{\text{PC}} = 2.8$  Hz,  $J_{\text{PC}} = 18.7$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 43.2 (dd,  $J_{\text{PC}} = 3.4$  Hz,  $J_{\text{PC}} = 19.6$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 42.9 (dd,  $J_{\text{PC}} = 19.2$  Hz,  $J_{\text{PC}} = 31.1$  Hz, PCH), 41.5 (dd,  $J_{\text{PC}} = 17.3$  Hz,  $J_{\text{PC}} = 30.7$  Hz, PCH), 38.4 ( $\text{HSCH}_2$ ), 33.9 ( $\text{COCH}_2$ ), 32.2 ( $\text{CH}_2$ , (COD)), 28.8 ( $\text{COCH}_2\text{CH}_2$ ), 28.2 ( $\text{CH}_2$ , (COD)), 28.1 ( $\text{CH}_2$ , (COD)), 28.0 ( $\text{CH}_2$ ), 23.9 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 30.9 (dd,  $J_{\text{PP}} = 30$  Hz,  $J_{\text{RhP}} = 151$  Hz), 29.9 (dd,  $J_{\text{PP}} = 28$  Hz,  $J_{\text{RhP}} = 148$  Hz) ppm.

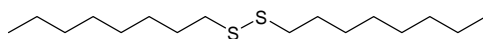
**IR** (NaCl): 3379 (b), 3064 (w), 2934 (w), 1647 (m), 1433 (m), 1355 (s), 1278 (s), 1126 (s), 999 (w), 890 (w), 839 (w), 751 (m), 675 (m).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%): 780 ( $[\text{M}^+ - \text{BArF}]$ , 24), 672 (15), 540 (19), 395 (20), 286 (50), 210 (100).

**EA** für  $\text{C}_{74}\text{H}_{61}\text{BF}_{24}\text{NOP}_2\text{RhS}$ : berechnet: C 54.06 %, H 3.74 %, N 0.85 %, O 0.97 %;  
gefunden: C 54.27 %, H 3.64 %, N 0.87 %.

## Synthesen der Schwefelspacer für Kolloide

### 1-Octyldisulfanyl-octan



Zu einer Lösung von 2.80 g (70.0 mmol) NaOH, 347 mg (2.09 mmol) Kaliumiodid in 200 mL MeOH wurden 12.0 mL (10.1 g, 69.2 mmol) Octanthiol zugetropft. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und 8.75 g (34.5 mmol) Iod hinzugefügt und das resultierende Gemisch 2 h bei RT gerührt. Die dunkle Lösung wurde mit einer gesättigten Natriumbisulfid-Lösung entfärbt und mit 1 M HCl-Lösung versetzt, bis der Niederschlag sich gelöst hatte. Das Gemisch wurde dreimal 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan,  $R_f = 0.69$ ) und Trocknen am HV erhielt man 9.24 g (31.8 mmol, 92 %) der Titelverbindung als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten: C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>S<sub>2</sub> (290.57)

DC: (Pentan,  $R_f = 0.69$ ).

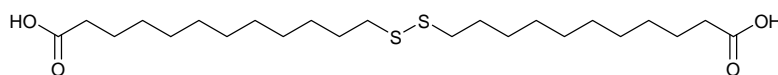
<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta = 2.67$  (t,  $J_{\text{HH}} = 7.55$  Hz, 4H, SCH<sub>2</sub>), 1.66 (m<sub>c</sub>, 4H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.37 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.27 (m<sub>c</sub>, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta = 39.6$  (SCH<sub>2</sub>), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 28.9 (CH<sub>2</sub>), 23.0 (CH<sub>2</sub>), 14.5 (CH<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI):  $m/z$  (%) = 290 ([M<sup>+</sup>], 82), 178 (41), 145 (22), 71 (87), 57 (100).

EA für C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>S<sub>2</sub>: berechnet: C 66.14 %, H 11.79 %; gefunden: C 66.13 %, H 11.73 %.

### 11-(10'-Carboxy-decyldisulfanyl)-undecansäure (83)



Zu einer Lösung von 2.00 g (9.16 mmol) 11-Mercaptoundecansäure, 732 mg (18.3 mmol) NaOH und 47 mg (0.283 mmol) Kaliumiodid in 40 mL MeOH wurde langsam 1.40 g (5.52 mmol) Iod zugefügt. Das resultierende Gemisch wurde für 2 h bei RT gerührt und die Lösung dann mit einer gesättigten Natriumbisulfid-Lösung entfärbt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 1 M HCl-Lösung angesäuert und die wässrige Phase mit dreimal 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das

Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Umkristallisation aus EE/Hexan und Trocknen am HV erhielt man 1.76 g (8.10 mmol, 88 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

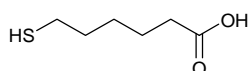
Analytische Daten: C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (434.70)

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 2.68 (t, J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 4H, SCH<sub>2</sub>), 2.35 (t, J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, COCH<sub>2</sub>), 1.64 (m<sub>c</sub>, 8H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.28 (m<sub>c</sub>, 24H, CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 180.2 (COOH), 39.8 (SCH<sub>2</sub>), 34.7 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 28.8 (CH<sub>2</sub>), 25.0 (CH<sub>2</sub>) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 434 ([M<sup>+</sup>], 95), 232 (67), 200 (30), 69 (80), 55 (100).

## 6-Mercaptohexansäure<sup>143, 144</sup>



10.1 g (51.8 mg) 6-Bromhexansäure und 5.09 g (66.9 mmol) Thioharnstoff wurden in 40 mL Wasser zum Rückfluss erhitzt. Nach 16 h wurde auf RT abgekühlt und 42 mL (103.4 mmol) 1 M NaOH-Lösung zugegeben und erneut 1 h zum Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde auf 0 °C gekühlt und das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 100 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Et<sub>2</sub>O = 2:1, R<sub>f</sub> = 0.36) und Trocknen am HV erhielt man 6.75 g (45.5 mmol, 88 %) der Titelverbindung als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S (148.22)

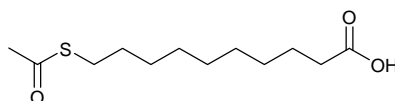
DC: (Pentan/Et<sub>2</sub>O = 2:1, R<sub>f</sub> = 0.36).

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 11.1 (s<sub>b</sub>, 1H, COOH), 2.52 (q, J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 2.36 (t, J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, COCH<sub>2</sub>), 1.64 (m<sub>c</sub>, 4H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.11 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 1.33 (t, J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1H, SH) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 180.4 (COOH), 34.3 (CH<sub>2</sub>), 33.9 (CH<sub>2</sub>), 28.1 (CH<sub>2</sub>), 24.8 (CH<sub>2</sub>), 24.5 (CH<sub>2</sub>) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 148 ([M<sup>+</sup>], 1), 130 (100), 114 (39), 97 (17), 87 (23), 55 (85).

### 10-Acetylsulfanyl-decansäure (43)<sup>144, 145</sup>



5.02 g (19.9 mmol) 10-Bromdecansäure wurden mit 3.41 g (29.8 mmol) Kaliumthioacetat in 50 mL Methanol für 6 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in DCM aufgenommen und die organische Phase mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 50 mL DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 1:1, *R<sub>f</sub>* = 0.6) und Trocknen am HV erhielt man 3.53 g (14.3 mmol, 72 %) als gelblichen Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>S (246.37)

**DC:** (Hexan/EE = 1:1, *R<sub>f</sub>* = 0.6); **Smp:** 47 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 11.4 (s<sub>b</sub>, 1H, COOH), 2.84 (t, *J<sub>HH</sub>* = 7.3 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 2.33 (t, *J<sub>HH</sub>* = 7.6 Hz, 2H, COCH<sub>2</sub>), 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.61 (quin, *J<sub>HH</sub>* = 7.5 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54 (quin, *J<sub>HH</sub>* = 7.2 Hz, 2H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.27 (m<sub>c</sub>, 10H, CH<sub>2</sub>) ppm.

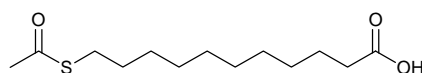
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 196.6 (COCH<sub>3</sub>), 180.6 (COOH), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 31.0 (CH<sub>3</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>2</sub>), 25.0 (CH<sub>2</sub>) ppm.

**IR** (KBr): 3033 (b), 2920 (s), 2855 (m), 1697 (s), 1467 (w), 1412 (m), 1351 (w), 1296 (m), 1235 (m), 1208 (w), 1136 (m), 957 (m), 756 (m), 629 (m).

**MS** (FAB): *m/z* (%) = 247 ([M<sup>+</sup>], 100), 229 (55), 187 (88), 43 (34).

**EA** für C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>S: berechnet: C 58.50 %, H 9.00 %, O 19.48 %; gefunden: C 58.44 %, H 8.85 %.

### 11-Acetylsulfanyl-undecansäure<sup>144, 145</sup>



5.00 g (18.9 mmol) 11-Bromundecansäure wurden mit 3.27 g (28.7 mmol) Kaliumthioacetat in 50 mL DMF 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am HV entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen. Die organische Phase wurde mit 50 mL einer 1 M HCl-Lösung gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit 50 mL DCM extrahiert. Die



vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 2:1,  $R_f$  = 0.45) und Trocknen am HV erhielt man 3.44 g (13.2 mmol, 70 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten:  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$  (260.39)

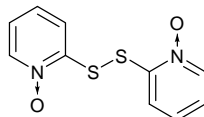
**DC:** (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 2:1,  $R_f$  = 0.45); **Smp:** 53 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 11.4 (sb, 1H, COOH), 2.85 (t,  $J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.33 (t,  $J_{\text{HH}}$  = 7.5 Hz, 2H, COCH<sub>2</sub>), 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.61 (quin,  $J_{\text{HH}}$  = 7.5 Hz, 2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.54 (quin,  $J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz, 2H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.27 (m<sub>c</sub>, 12H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 196.6 (COCH<sub>3</sub>), 180.0 (COOH), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 31.0 (CH<sub>3</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>2</sub>), 25.0 (CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 261 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 0.2), 243 (7), 201 (100), 98 (16), 43 (39).

## 2,2'-Dithiopyridin-1,1'-dioxid<sup>146</sup>



5.00 g (39.3 mmol) 2-Mercaptopyridin-1-oxid wurden in 30 mL Wasser suspendiert und mit 4.30 mL (41.3 mmol) 30%iger Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Es wurde für 1 h bei 45 °C gerührt, auf RT abgekühlt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Nach Umkristallisation aus Methanol und Trocknen am HV erhielt man 3.26 g (25.8 mmol, 66 %) der Titelverbindung als farblose Kristalle.

Analytische Daten:  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (252.31)

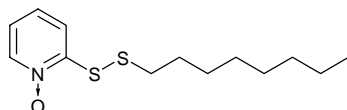
**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 8.28 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 6.3 Hz, 2H, NCH), 7.58 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.0 Hz, 2H, SCCH), 7.26 (dd,  $J_{\text{HH}}$  = 6.1 Hz,  $J_{\text{HH}}$  = 8.3 Hz, 2H, NCHCH), 7.17 (dd,  $J_{\text{HH}}$  = 6.3 Hz,  $J_{\text{HH}}$  = 8.0 Hz, 2H, SCCHCH) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 149.7 (CH<sub>para</sub>), 139.1 (C<sub>ortho</sub>), 127.0 (CH<sub>ortho</sub>), 123.0 (CH<sub>meta</sub>), 122.4 (CH<sub>meta</sub>) ppm.

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 252 ( $[\text{M}^+]$ , 0.35), 220 (46), 187 (30), 156 (28), 78 (100).

**EA** für  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ : berechnet: C 47.61 %, H 3.20 %, N 11.10 %, O 12.68 %; gefunden: C 47.55 %, H 3.15 %, N 11.20 %, O 12.52 %.

## 2-Octyldisulfanyl-pyridin-1-oxid<sup>146</sup>



2.00 g (7.93 mmol) des 2,2'-Dithiopyridin-1,1'-dioxid wurden mit 1.80 mL (1.90 g, 31.7 mmol) Essigsäure und 1.50 mL (1.30 g, 7.93 mmol) Octanthiol in 20 mL DCM für 24 h bei RT gerührt. Die organische Phase wurde mit jeweils 25 mL 1 M NaOH-Lösung, 1 M HCl-Lösung und Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden dreimal mit 30 mL DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an basischem Alox (EE,  $R_f=0.54$ ) und Trocknen am HV erhielt man 1.81 g (6.67 mmol, 84 %) der Titelverbindung als farbloses Öl.

Analytische Daten: C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>NOS<sub>2</sub> (271.44)

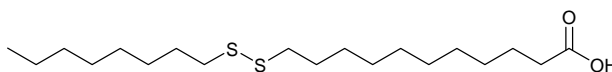
DC: (EE,  $R_f=0.54$ ).

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 8.22 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 1H, NCH), 7.88 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 1H, SCCH), 7.32 (dd,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 1H, NCHCH), 7.10 (dd,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 1H, SCCHCH), 2.73 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 1.68 (quin,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.37 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.25 (m<sub>c</sub>, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 152.9 (CH<sub>para</sub>), 139.1 (NCS), 126.4 (CH<sub>ortho</sub>), 122.1 (CH<sub>meta</sub>), 121.9 (CH<sub>meta</sub>), 38.7 (SCH<sub>2</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 28.9 (CH<sub>2</sub>), 23.0 (CH<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI):  $m/z$  (%) = 271 ([M<sup>+</sup>], 1), 159 (9), 129 (100), 111 (73), 78 (30).

## 11-Octyldisulfanyl-undecansäure (26)<sup>146</sup>



Zu einer Lösung von 1.00 g (3.68 mmol) des 2-Octyldisulfanyl-pyridin-1-oxid in 10 mL Chloroform wurden bei 0 °C 804 mg (3.68 mmol) 11-Mercaptoundecansäure und 450 mg (3.68 mmol) DMAP zugefügt und 3 d bei RT gerührt. Die organische Phase wurde mit 20 mL 1 M-HCl-Lösung und 20 mL Wasser gewaschen und die wässrigen Phasen zweimal mit 20 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach

Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 3:1,  $R_f$  = 0.65) und Trocknen am HV erhielt man 694 mg (1.91 mmol, 52 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten:  $C_{19}H_{38}O_2S_2$  (362.63)

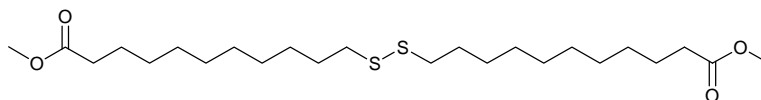
DC: (Hexan/EE = 3:1,  $R_f$  = 0.65).

$^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta$  = 11.24 (s<sub>b</sub>, 1H, COOH), 2.67 (t,  $J_{HH}$  = 7.5 Hz, 4H,  $CH_2SSCH_2$ ), 2.35 (t,  $J_{HH}$  = 7.3 Hz, 2H, COCH<sub>2</sub>), 1.65 (m<sub>c</sub>, 6H,  $SCH_2CH_2$  und COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.36 (m<sub>c</sub>, 2H,  $CH_3CH_2$ ), 1.28 (s<sub>b</sub>, 18H,  $CH_2$ ), 0.88 (t,  $J_{HH}$  = 7.0 Hz, 3H,  $CH_3$ ) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta$  = 180.3 (COOH), 39.7 (COCH<sub>2</sub>), 39.6 (SCH<sub>2</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 34.2 (CH<sub>2</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 28.9 (CH<sub>2</sub>), 28.8 (CH<sub>2</sub>), 25.0 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 23.0 (CH<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI):  $m/z$  (%) = 362 ( $[M^+]$ , 100), 232 (66), 171 (21), 71 (42), 57 (55).

### 11-(10-Methoxycarbonyl-decyldisulfanyl)-undecansäure-methylester (84)



1.51 g (3.47 mmol) 11-(10'-Carboxy-decyldisulfanyl)-undecansäure (**83**) wurden in 20 mL MeOH suspendiert und mit 0.57 mL (932 mg, 7.83 mmol) Thionylchlorid 5 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde mit 20 mL gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung vorsichtig abgebrochen und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 6:1,  $R_f$  = 0.30) und Trocknen am HV erhielt man 1.55 g (3.35 mmol, 96 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten:  $C_{24}H_{46}O_4S_2$  (462.75)

DC: (Hexan/EE = 6:1,  $R_f$  = 0.30); Smp: 50 °C.

$^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta$  = 3.66 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.67 (t,  $J_{HH}$  = 7.3 Hz, 4H, SCH<sub>2</sub>), 2.29 (t,  $J_{HH}$  = 7.6 Hz, 4H, COCH<sub>2</sub>), 1.66 (quin,  $J_{HH}$  = 7.3 Hz, 4H,  $SCH_2CH_2$ ), 1.61 (quin,  $J_{HH}$  = 7.5 Hz, 4H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.36 (m<sub>c</sub>, 4H,  $CH_2$ ), 1.27 (m, 20H,  $CH_2$ ) ppm.

---

## Experimenteller Teil

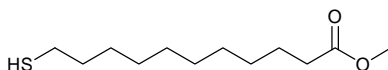
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 174.4$  ( $\text{COOCH}_3$ ), 51.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 39.6 ( $\text{SCH}_2$ ), 34.5 ( $\text{COCH}_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 28.9 ( $\text{CH}_2$ ), 25.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (KBr): 2920 (s), 2851 (s), 1740 (s), 1465 (m), 1426 (w), 1175 (m), 994 (w), 883 (w), 756 (m).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 462 ( $[\text{M}^+]$ , 95), 431 (17), 232 (100), 149 (40).

**EA** für  $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{S}_2$ : berechnet: C 62.29 %, H 10.02 %, O 13.83 %; gefunden: C 62.41 %, H 9.85 %.

### 11-Mercapto-undecansäure-methylester (85)<sup>147</sup>



1.00 g (2.16 mmol) 11-(10-Methoxycarbonyl-decyldisulfanyl)-undecansäure-methylester (**84**) wurde mit 1.10 mL (904 mg, 4.47 mmol) Tributylphosphan in 20 mL Aceton und 15 mL MeOH gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer gesättigten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 6:1,  $R_f = 0.6$ ) und Trocknen am HV erhielt man 402 mg (1.73 mmol, 80 %) der Titelverbindung als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten:  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$  (232.38)

**DC**: (Hexan/EE = 6:1,  $R_f = 0.6$ ).

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 3.66$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.52 (q,  $J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.29 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 2H,  $\text{COCH}_2$ ), 1.60 ( $m_c$ , 4H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$  und  $\text{COCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.36 ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.32 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H,  $\text{SH}$ ), 1.27 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 174.7$  ( $\text{COOCH}_3$ ), 51.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 34.7 ( $\text{SCH}_2$ ), 34.5 ( $\text{COCH}_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 28.7 ( $\text{CH}_2$ ), 25.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

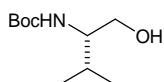
**IR** (KBr): 2929 (s), 2854 (m), 1740 (s), 1437 (m), 1361 (m), 1172 (m), 1014 (w), 878 (w), 724 (w).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 232 ( $[\text{M}^+]$ , 7), 199 (44), 167 (26), 149 (19), 98 (59), 87 (82), 74 (100), 55 (67), 41 (48).

EA für C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S: berechnet: C 62.02 %, H 10.41 %, O 13.77 %; gefunden: C 62.87 %, H 10.43 %.

## Synthese der chiralen und funktionalisierten Spacer für Kolloide

### (S)-(-)- (1-Hydroxymethyl-2-methyl-propyl)-carbaminsäure-tert.-butylester (Boc-Valinol) (105)<sup>148</sup>



Zu einer Lösung von 5.01 g (48.6 mmol.) *L*-Valinol in 35 mL Methanol wurden 11.1 g (50.8 mmol) Boc<sub>2</sub>O in 25 mL Methanol zugegeben und über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 1:1,  $R_f$  = 0.43) und Trocknen am HV erhielt man 9.83 g (48.4 mmol, 100 %) der Titelverbindung als farbloses Öl.

Analytische Daten: C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> (203.28)

DC: (Hexan/EE = 1:1,  $R_f$  = 0.43).

$[\alpha]_D^{20}$ : -20.9° (c = 2.00, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 4.74 (db,  $J_{HH}$  = 7.8 Hz, 1H, NH), 3.66 (dd,  $J_{HH}$  = 3.8 Hz,  $J_{HH}$  = 10.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>OH), 3.58 (dd,  $J_{HH}$  = 6.3 Hz,  $J_{HH}$  = 11.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>OH), 3.40 (m, 1H, NHCHCH<sub>2</sub>), 2.59 (sb, 1H, OH), 1.81 (hex,  $J_{HH}$  = 6.8 Hz, 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH), 1.43 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 0.92 (d,  $J_{HH}$  = 6.8 Hz, 3H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH), 0.90 (d,  $J_{HH}$  = 6.8 Hz, 3H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH) ppm.

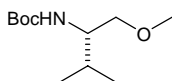
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 157.3 (CO), 79.9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO), 64.5 (HOCH<sub>2</sub>), 58.4 (NHCHCH<sub>2</sub>), 29.7 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH), 28.8 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO), 19.9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 18.9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH) ppm.

IR (NaCl): 3348 (b), 2967 (s), 1691 (s), 1518 (m), 1391 (m), 1366 (m), 1248 (m), 1173 (s), 1078 (w), 1048 (w).

MS (FAB):  $m/z$  (%) = 204 ([M+H]<sup>+</sup>, 56), 148 (100), 104 (37), 57 (34).

EA für C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>: berechnet: C 59.09 %, H 10.41 %, N 6.89 %, O 23.61 %; gefunden: C 58.87 %, H 10.20 %, N 7.06 %.

**(S)-(-)- (1-Methoxymethyl-2-methyl-propyl)-carbaminsäure-tert.-butylester (106)<sup>148</sup>**



Zu einer Lösung von 7.05 g (34.7 mmol) Boc-Valinol **105** und 2.27 mL (5.18 g, 36.5 mmol) Methyljodid in 50 mL DMF wurden bei  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  7.74 g (69.0 mmol) Kalium-*tert.*-butylat in zwei Portionen zugegeben und 2 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 mL Ethylacetat in einen Scheidetrichter überführt und mit 50 mL einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und 50 mL Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden zweimal mit 50 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 9:1,  $R_f = 0.27$ ) und Trocknen am HV erhielt man 4.48 g (20.6 mmol, 59 %) der Titelverbindung als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten:  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_3$  (217.31)

**DC:** (Hexan/EE = 9:1,  $R_f = 0.27$ ).

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-30.4^{\circ}$  ( $c = 1.16$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

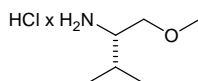
**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 4.69$  ( $d_b$ ,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 1H, NH), 3.45 ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.40 ( $m_c$ , 1H,  $\text{NHCHCH}_2$ ), 3.30 ( $s^*$ , 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.82 (hex,  $J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 1H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}$ ), 1.43 ( $s^*$ , 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 0.91 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}$ ), 0.89 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}$ ) ppm. (\*: Durch die cis/trans-Isomerie der Boc-Gruppe wird ein doppelter Signalsatz im Verhältnis 1:6 beobachtet.)

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 156.3$  (CO), 79.4 ( $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ ), 73.3 ( $\text{H}_3\text{COCH}_2$ ), 59.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.7 ( $\text{NHCHCH}_2$ ), 30.0 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}$ ), 28.8 ( $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ ), 19.9 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 18.9 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ) ppm.

**IR** (NaCl): 3347 (m), 2969 (s), 1709 (s), 1505 (s), 1366 (m), 1246 (w), 1174 (m), 1115 (m), 1022 (w).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 218 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 40), 162 (100), 118 (53), 57 (69).

**EA** für  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ : berechnet: C 60.80 %, H 10.67 %, N 6.45 %, O 22.09 %; gefunden: C 60.83 %, H 10.41 %, N 6.42 %.

**(S)-(+)-1-Methoxymethyl-2-methyl-propyl-amin-hydrochlorid (107)<sup>148</sup>**

4.20 g (19.3 mmol) der Methylesters **106** wurden in 40 mL 2 M HCl in Diethylether (80 mmol) 7 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt, der Feststoff abfiltriert und mit eiskaltem Diethylether und Pentan gewaschen. Man erhielt nach Trocknen am HV 2.53 g (16.5 mmol, 85 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>ClNO (153.65)

$[\alpha]_D^{20}$ : +5.6° (c = 1.49, CHCl<sub>3</sub>); **Smp**: 156 °C.

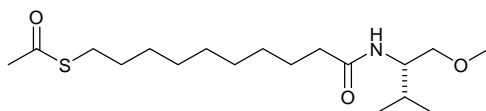
**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 8.43 (s<sub>b</sub>, 3H, NH<sub>3</sub>), 3.62 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.40 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.14 (m<sub>c</sub>, 1H, NHCHCH<sub>2</sub>), 2.17 (m<sub>c</sub>, 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH), 1.43 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 1.13 (s<sub>b</sub>, 3H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH), 1.05 (s<sub>b</sub>, 3H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 70.5 (OCH<sub>2</sub>), 59.6 (NCHCH<sub>2</sub>), 57.8 (OCH<sub>3</sub>), 28.7 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH), 19.7 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 19.2 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH) ppm.

**IR** (NaCl): 3409 (s), 2962 (s), 2026 (s), 1604 (m), 1517 (s), 1469 (m), 1396 (m), 1203 (m), 1114 (s), 957 (m), 754 (s), 663 (m).

**MS** (FAB): *m/z* (%) = 118 ([M-Cl]<sup>+</sup>, 100).

**EA** für C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>ClNO: berechnet: C 46.90 %, H 10.50 %, N 9.12 %, O 10.41 %; gefunden: C 47.08 %, H 10.28 %, N 9.10 %.

**(S)-(-)-S-Acetyl-[9-(1-methoxymethyl-2-methyl-propylcarbamoyl)-nonyl]-ester (109)**

Zu einer Lösung von 1.22 g (4.90 mmol) 10-Acetylsulfanyl-decansäure (**43**), 1.22 g (6.36 mmol) EDC und 974 mg (6.36 mmol) HOBT in 20 mL DCM wurden bei 0 °C 753 mg (4.90 mmol) 1-Methoxymethyl-2-methyl-propyl-amin-hydrochlorid (**107**) in 10 mL DCM zugetropft und 1.70 mL (1.24 g, 12.2 mmol) Triethylamin zugegeben. Die resultierende Mischung wurde 30 min bei 0 °C und anschliessend über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 30 mL einer gesättigten NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit 30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen

## Experimenteller Teil

wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 1:1,  $R_f = 0.56$ ) und Trocknen am HV erhielt man 880 mg (2.55 mmol, 52 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten:  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NO}_3\text{S}$  (345.54)

**DC:** (Hexan/EE = 1:1,  $R_f = 0.56$ ); **Smp:** 40 °C.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-29.3^\circ$  ( $c = 0.96$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 5.63$  (d,  $J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1H, NH), 3.82 (m<sub>c</sub>, 1H, NCHCH<sub>2</sub>), 3.49 (dd,  $J_{\text{HH}} = 3.8$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 9.8$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.32 (dd,  $J_{\text{HH}} = 3.8$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 9.6$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.31 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.84 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 2.18 (t,  $J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, CH<sub>2</sub>CON), 1.84 (hex,  $J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH), 1.62 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.54 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.27 (m<sub>c</sub>, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH), 0.90 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH) ppm.

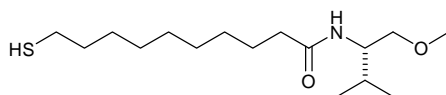
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 196.5$  (CH<sub>3</sub>C(O)S), 173.2 (C(O)N), 73.0 (OCH<sub>2</sub>), 59.4 (NCHCH<sub>2</sub>), 54.2 (OCH<sub>3</sub>), 37.4 (CH<sub>2</sub>C(O)N), 31.0 (SCH<sub>2</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>2</sub>), 26.3 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH), 19.9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 19.5 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH) ppm.

**IR** (KBr): 3304 (m), 3059 (s), 2923 (s), 2625 (w), 1691 (s), 1638 (s), 1542 (s), 1464 (m), 1384 (m), 1243 (w), 1196 (w), 1114 (s), 1049 (w), 957 (m), 717 (w).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 346 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 304 (12), 187 (10), 118 (53), 72 (33), 43 (43).

**EA** für  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NO}_3\text{S}$ : berechnet: C 62.56 %, H 10.21 %, N 4.05 %, O 13.89 %; gefunden: C 62.34 %, H 10.02 %, N 4.05 %.

### (S)-(-)-10-Mercapto-decansäure-(1-methoxymethyl-2-methyl-propyl)-amid (110)



800 mg (2.32 mmol) der (S)-(-)-S-Acetyl-[9-(1-methoxymethyl-2-methyl-propylcarbamoyl)-nonyl]-ester (**109**) wurden in 24 mL (24.0 mmol) einer 1 M Hydrazin-Lösung in THF über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 1 M HCl-Lösung sauer gestellt und die wässrige Phase dreimal mit 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.



Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 1:1,  $R_f$  = 0.42) und Trocknen am HV erhielt man 600 mg (1.98 mmol, 85 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub>S (303.50)

**DC:** (Hexan/EE = 1:1,  $R_f$  = 0.42); **Smp:** 50 °C.

$[\alpha]_D^{20}$ : -34.2° (c = 0.69, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 5.62 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.6 Hz, 1H, NH), 3.82 (m<sub>c</sub>, 1H, NCHCH<sub>2</sub>), 3.49 (dd,  $J_{\text{HH}}$  = 3.5 Hz,  $J_{\text{HH}}$  = 9.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.32 (dd,  $J_{\text{HH}}$  = 3.8 Hz,  $J_{\text{HH}}$  = 9.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.32 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.50 (q,  $J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 2.18 (t,  $J_{\text{HH}}$  = 8.0 Hz, CH<sub>2</sub>CON), 1.84 (hex,  $J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH), 1.60 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.35 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.32 (t,  $J_{\text{HH}}$  = 7.8 Hz, 1H, SH), 1.28 (m<sub>c</sub>, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.93 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 3H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH), 0.90 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 3H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 173.1 (C(O)N), 73.0 (OCH<sub>2</sub>), 59.4 (NCHCH<sub>2</sub>), 54.2 (OCH<sub>3</sub>), 37.5 (CH<sub>2</sub>C(O)N), 34.4 (SCH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 28.7 (CH<sub>2</sub>), 26.3 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH), 25.0 (CH<sub>2</sub>), 19.9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 19.5 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH) ppm.

**IR** (KBr): 3310 (m), 2919 (s), 2850 (m), 1628 (s), 1547 (m), 1462 (w), 1386 (w), 1108 (w).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 304 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 118 (20), 55 (18).

**EA** für C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub>S: berechnet: C 63.32 %, H 10.96 %, N 4.62 %, O 10.54 %; gefunden: C 63.33 %, H 10.70 %, N 4.58 %.

### 1,3-([1,1']Binaphthalenyl-2,2'-dioxy)-propan-2-ol (116/117)<sup>149</sup>

3.04 g (22.0 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 2.86 g (10.0 mmol) *BINOL* (**113** oder **114**) wurden in 50 mL DMF suspendiert und auf 80 °C erwärmt. 1.10 mL (2.35 g, 10.8 mmol) 1,3-Dibrompropan-2-ol in 10 mL DMF wurden über 2 h zugetropft und 2 Tage bei 80 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT abgekühlt, mit 1 M HCl-Lösung sauer gestellt und dreimal mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 3:1 → 1:1,  $R_f$  = 0.32 in 1:1) und Trocknen am HV erhielt man die Titelverbindung als gelben Feststoff.

---

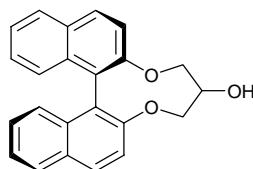
## Experimenteller Teil

### Analytische Daten:

**DC:** (Hexan/EE = 3:1 → 1:1,  $R_f$  = 0.32 in 1:1).

**R-Binol-Derivat (116):** C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (342.39)

Isoliert: 1.02 g (2.98 mmol, 30 %)



$[\alpha]_D^{20}$ : -428.6° (c = 1.02, CHCl<sub>3</sub>); **Smp:** 101 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 8.00-7.94 (m, 2H, CH<sub>Napht</sub>), 7.90-7.88 (m, 2H, CH<sub>Napht</sub>), 7.62 (d,  $J_{HH}$  = 8.8 Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.46 (d,  $J_{HH}$  = 8.8 Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.41-7.36 (m, 2H, CH<sub>Napht</sub>), 7.33-7.28 (m, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.25-7.21 (m, 2H, CH<sub>Napht</sub>), 7.20-7.14 (m, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 4.79 (ddd,  $J_{HH}$  = 1.5 Hz,  $J_{HH}$  = 2.3 Hz,  $J_{HH}$  = 13.1 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.53 (ddd,  $J_{HH}$  = 1.5 Hz,  $J_{HH}$  = 5.6 Hz,  $J_{HH}$  = 11.1 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.40 (dd,  $J_{HH}$  = 1.3 Hz,  $J_{HH}$  = 11.1 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.16 (dd,  $J_{HH}$  = 3.0 Hz,  $J_{HH}$  = 12.9 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 3.93 (s<sub>b</sub>, 1H, CHOH), 2.25 (s<sub>b</sub>, 1H, OH) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 155.8 (C<sub>Napht</sub>O), 155.5 (C<sub>Napht</sub>O), 134.0 (C<sub>Napht</sub>), 133.6 (C<sub>Napht</sub>), 131.1 (C<sub>Napht</sub>), 130.8 (C<sub>Napht</sub>), 130.5 (C<sub>Napht</sub>), 130.1 (C<sub>Napht</sub>), 128.7 (C<sub>Napht</sub>), 128.6 (C<sub>Napht</sub>), 127.0 (C<sub>Napht</sub>), 126.9 (C<sub>Napht</sub>), 126.7 (C<sub>Napht</sub>), 126.6 (C<sub>Napht</sub>), 125.0 (C<sub>Napht</sub>), 124.9 (C<sub>Napht</sub>), 123.5 (C<sub>Napht</sub>), 122.3 (C<sub>Napht</sub>), 120.1 (C<sub>Napht</sub>), 118.8 (C<sub>Napht</sub>), 76.3 (CH<sub>2</sub>), 74.6 (CH<sub>2</sub>), 72.4 (CH) ppm.

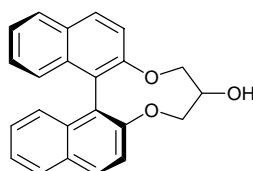
**IR** (NaCl): 3440 (b), 3057 (m), 3012 (m), 2937 (m), 1619 (m), 1590 (s), 1507 (m), 1470 (m), 1431 (m), 1359 (m), 1330 (s), 1266 (s), 1218 (s), 1120 (w), 1078 (s), 1039 (s), 961 (m), 915 (w), 818 (s), 754 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 342 ([M]<sup>+</sup>, 100), 286 (23), 269 (27), 239 (40), 226 (18).

**HRMS** (EI): berechnet für [C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>: 342.12559; gefunden: 342.12487.

**S-Binol-Derivat (117):** C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (342.39)

Isoliert: 1.34 g (3.91 mmol, 39 %)



$[\alpha]_D^{20}$ : +418.2° (c = 1.05, CHCl<sub>3</sub>); **Smp**: 102 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 7.98 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Naph}}$ ), 7.97 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Naph}}$ ), 7.91 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Naph}}$ ), 7.62 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Naph}}$ ), 7.47 (d,  $J_{\text{HH}} = 9.1$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Naph}}$ ), 7.43-7.38 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Naph}}$ ), 7.28-7.25 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Naph}}$ ), 4.73 (dd,  $J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 12.9$  Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.49-4.38 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.17-4.12 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 3.88 (m, 1H, CHOH), 2.25 (d,  $J_{\text{HH}} = 9.9$  Hz, 1H, OH) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 155.8 ( $\text{C}_{\text{Naph}}\text{O}$ ), 155.5 ( $\text{C}_{\text{Naph}}\text{O}$ ), 134.0 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 133.6 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 131.1 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 130.8 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 130.5 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 130.1 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 128.7 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 128.6 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 127.0 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 126.9 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 126.7 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 126.6 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 125.0 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 124.9 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 123.5 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 122.3 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 120.1 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 118.8 ( $\text{C}_{\text{Naph}}$ ), 76.3 ( $\text{CH}_2$ ), 74.6 ( $\text{CH}_2$ ), 72.4 ( $\text{CH}$ ) ppm.

**IR** (NaCl): 3440 (b), 3058 (m), 3012 (m), 2937 (m), 1620 (m), 1590 (s), 1507 (m), 1470 (m), 1431 (m), 1359 (w), 1330 (m), 1266 (s), 1218 (s), 1120 (w), 1078 (s), 1039 (s), 961 (m), 915 (w), 866 (w), 818 (m), 755 (s).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 342 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 286 (21), 269 (20), 239 (27), 119 (7).

**HRMS** (EI): berechnet für  $[\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3]^+$ : 342.12559; gefunden: 342.12579.

### 1,3-([1,1']Binaphthalenyl-2,2'-dioxy)-propan-2-oxy-methansulfonsäureester (118/119)<sup>150</sup>

Zu einer Lösung von 1.00 g (2.92 mmol) 1,3-([1,1']Binaphthalenyl-2,2'-dioxy)-propan-2-ol (**116** oder **117**) in 50 mL DCM wurden bei 0°C langsam 0.49 mL (356 mg, 3.52 mmol) Triethylamin zugefügt und langsam 0.28 mL (407 mg, 3.55 mmol) Methansulfonsäurechlorid zugegeben. Die Mischung wurde für 30 min bei 0 °C danach über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit jeweils 30 mL 1 M NaOH-Lösung und 1 M HCl-Lösung gewaschen und die wässrigen Phasen dreimal mit 40 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 2:1,  $R_f = 0.20$ ), Waschen des gelblichen Feststoffs mit eiskaltem Ethylacetat und Trocknen am HV erhielt man die Titelverbindung als farblosen Feststoff.

---

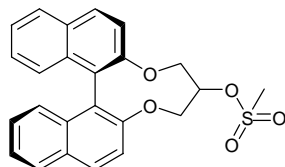
## Experimenteller Teil

### Analytische Daten:

**DC:** (Hexan/EE = 2:1,  $R_f$  = 0.20).

**R-Binol-Derivat (118):** C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>S (420.48)

Isoliert: 1.05 g (2.50 mmol, 85 %)



$[\alpha]_D^{20}$ : -290.7° (c = 0.92, CHCl<sub>3</sub>); **Smp:** >200 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 8.00 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.8 Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.98 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.8 Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.91 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.89 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.54 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 9.1 Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.46 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.8 Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.42-7.37 (m, 2H, CH<sub>Napht</sub>), 7.29-7.22 (m, 4H, CH<sub>Napht</sub>), 4.87 (ddd,  $J_{\text{HH}}$  = 3.5 Hz,  $J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz,  $J_{\text{HH}}$  = 8.8 Hz, 1H, CHOS), 4.77 (dd,  $J_{\text{HH}}$  = 3.8 Hz,  $J_{\text{HH}}$  = 12.1 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.60-4.50 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.29 (dd,  $J_{\text{HH}}$  = 8.6 Hz,  $J_{\text{HH}}$  = 12.1 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 2.92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 155.4 (C<sub>Napht</sub>O), 154.0 (C<sub>Napht</sub>O), 133.7 (C<sub>Napht</sub>), 133.5 (C<sub>Napht</sub>), 131.1 (C<sub>Napht</sub>), 131.0 (C<sub>Napht</sub>), 130.7 (C<sub>Napht</sub>), 130.3 (C<sub>Napht</sub>), 128.7 (C<sub>Napht</sub>), 128.6 (C<sub>Napht</sub>), 127.1 (C<sub>Napht</sub>), 127.0 (C<sub>Napht</sub>), 126.7 (C<sub>Napht</sub>), 126.6 (C<sub>Napht</sub>), 125.1 (C<sub>Napht</sub>), 125.1 (C<sub>Napht</sub>), 123.2 (C<sub>Napht</sub>), 123.2 (C<sub>Napht</sub>), 119.7 (C<sub>Napht</sub>), 117.8 (C<sub>Napht</sub>), 76.2 (CH<sub>2</sub>), 74.9 (CH<sub>2</sub>), 71.6 (CH), 38.7 (CH<sub>3</sub>) ppm.

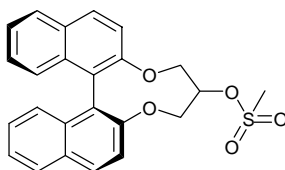
**IR** (NaCl): 3028 (m), 2939 (m), 1620 (m), 1590 (m), 1508 (m), 1470 (m), 1363 (s), 1333 (s), 1269 (m), 1219 (s), 1175 (m), 1083 (m), 1047 (w), 962 (s), 927 (s), 859 (m), 820 (s), 754 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 420 ([M]<sup>+</sup>, 100), 268 (33), 239 (27), 119 (5).

**EA** für C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>S: berechnet: C 68.56 %, H 4.79 %, O 19.02 %; gefunden: C 68.56 %, H 4.79 %.

**S-Binol-Derivat (119):** C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>S (420.48)

Isoliert: 830 mg (1.97 mmol, 64 %)



$[\alpha]_D^{20}$ : +282.6° (c = 1.05, CHCl<sub>3</sub>); **Smp**: >200 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 8.00 (d,  $J_{\text{HH}} = 10.1$  Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.98 (d,  $J_{\text{HH}} = 9.9$  Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.92-7.89 (m, 2H, CH<sub>Napht</sub>), 7.55 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.46 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.40 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Napht</sub>), 7.25 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>Napht</sub>), 4.86 (m<sub>c</sub>, 1H, CHOS), 4.77 (m<sub>c</sub>, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.60-4.51 (m<sub>c</sub>, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.29 (dd,  $J_{\text{HH}} = 9.9$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 11.9$  Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 2.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 155.4 (C<sub>Napht</sub>O), 154.0 (C<sub>Napht</sub>O), 133.7 (C<sub>Napht</sub>), 133.5 (C<sub>Napht</sub>), 131.1 (C<sub>Napht</sub>), 131.0 (C<sub>Napht</sub>), 130.7 (C<sub>Napht</sub>), 130.3 (C<sub>Napht</sub>), 128.7 (C<sub>Napht</sub>), 128.6 (C<sub>Napht</sub>), 127.1 (C<sub>Napht</sub>), 127.0 (C<sub>Napht</sub>), 126.7 (C<sub>Napht</sub>), 126.6 (C<sub>Napht</sub>), 125.1 (C<sub>Napht</sub>), 125.1 (C<sub>Napht</sub>), 123.2 (C<sub>Napht</sub>), 123.2 (C<sub>Napht</sub>), 119.8 (C<sub>Napht</sub>), 117.8 (C<sub>Napht</sub>), 76.2 (CH<sub>2</sub>), 74.9 (CH<sub>2</sub>), 71.6 (CH), 38.6 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (NaCl): 3027 (m), 2939 (m), 1620 (m), 1590 (m), 1508 (m), 1470 (m), 1362 (s), 1334 (s), 1269 (m), 1219 (s), 1175 (s), 1083 (m), 1047 (w), 961 (s), 927 (s), 858 (w), 820 (s), 754 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 420 ([M]<sup>+</sup>, 100), 268 (32), 239 (26), 119 (5).

**EA** für C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>S: berechnet: C 68.56 %, H 4.79 %, O 19.02 %; gefunden: C 68.27 %, H 4.85 %.

### 1,3-([1,1']Binaphthalenyl-2,2'-dioxy)-propan-2-amin (120/121)<sup>150</sup>

1.27 g (3.02 mmol) des Mesylats (**118** oder **119**) wurden mit 1.27 g (19.5 mmol) Natriumazid in 30 mL DMF und 2 mL Wasser über Nacht bei 90 °C gerührt. Es wurde auf RT abkühlt und überführte das Reaktionsgemisch mit 40 mL Wasser in einen Scheidetrichter. Die wässrige Phase wurde viermal mit 40 mL DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Extrahiertes DMF wurde am HV entfernt. Der Rückstand wurde in 80 mL Methanol aufgenommen und mit 10 mg Palladium auf Aktivkohle (~15-20 % Pd, ~6 mol%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde evakuiert und das Gefäß mit Wasserstoff gespült. Anschliessend wurde unter Wasserstoff bei RT gerührt bis kein Wasserstoff mehr verbraucht wurde. Das Reaktionsgemisch wurde über Cellite filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (EE/DCM = 3:1 + 10 % MeOH,  $R_f = 0.15$ ) und Trocknen am HV erhielt man die Titelverbindung als farblosen Feststoff.

---

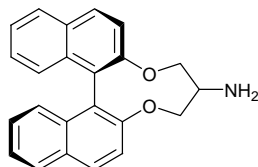
## Experimenteller Teil

### Analytische Daten:

**DC:** (EE/DCM = 3:1 + 10 % MeOH,  $R_f = 0.15$ ).

**R-Binol-Derivat (120):** C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (341.40)

Isoliert: 769 mg (2.25 mmol, 75 %)



$[\alpha]_D^{20}$ :  $-331.8^\circ$  ( $c = 1.17$ , CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta = 7.96$  (d,  $J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.95 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.88 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 2H, CH<sub>Napht</sub>), 7.54 (d,  $J_{\text{HH}} = 9.1$  Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.47 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.39-7.35 (m, 2H, CH<sub>Napht</sub>), 7.26-7.23 (m, 4H, CH<sub>Napht</sub>), 4.64 (ddd,  $J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 3.8$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 11.9$  Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.34 (ddd,  $J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 2.8$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 11.6$  Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.28 (dd,  $J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 11.6$  Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 3.93 (dd,  $J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 11.6$  Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 3.27 (m<sub>c</sub>, 1H, CHNH<sub>2</sub>), 1.25 (s<sub>b</sub>, 2H, NH<sub>2</sub>) ppm.

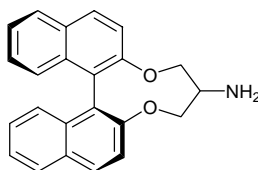
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta = 156.3$  (C<sub>Napht</sub>O), 154.6 (C<sub>Napht</sub>O), 133.8 (C<sub>Napht</sub>), 133.7 (C<sub>Napht</sub>), 130.9 (C<sub>Napht</sub>), 130.8 (C<sub>Napht</sub>), 130.2 (C<sub>Napht</sub>), 130.1 (C<sub>Napht</sub>), 128.6 (C<sub>Napht</sub>), 128.6 (C<sub>Napht</sub>), 126.8 (C<sub>Napht</sub>), 126.8 (C<sub>Napht</sub>), 126.7 (C<sub>Napht</sub>), 126.6 (C<sub>Napht</sub>), 124.8 (C<sub>Napht</sub>), 124.7 (C<sub>Napht</sub>), 123.3 (C<sub>Napht</sub>), 123.2 (C<sub>Napht</sub>), 120.1 (C<sub>Napht</sub>), 118.3 (C<sub>Napht</sub>), 79.6 (CH<sub>2</sub>), 75.4 (CH<sub>2</sub>), 52.3 (CH) ppm.

**IR** (KBr): 3377 (m), 3316 (m), 3056 (s), 2938 (s), 2878 (m), 1924 (b), 1732 (s), 1620 (s), 1589 (m), 1507 (m), 1469 (m), 1432 (w), 1364 (m), 1330 (m), 1263 (b), 1146 (w), 1081 (m), 1042 (b), 958 (w), 914 (w), 819 (m), 754 (m), 704 (w).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 341 ([M]<sup>+</sup>, 100), 311 (11), 298 (40), 286 (69), 269 (85), 239 (69), 226 (32), 197 (9).

**S-Binol-Derivat (121):** C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (341.40)

Isoliert: (eingesetzt: 800 mg), 240 mg (703  $\mu\text{mol}$ , 37 %)



$[\alpha]_D^{20}$ : +301.3° (c = 0.64, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 7.95 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.8 Hz, 2H, CH<sub>Napht</sub>), 7.88 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.3 Hz, 2H, CH<sub>Napht</sub>), 7.54 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.8 Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.47 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.8 Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.39-7.35 (m, 2H, CH<sub>Napht</sub>), 7.26-7.23 (m, 4H, CH<sub>Napht</sub>), 4.63 (ddd,  $J_{\text{HH}}$  = 0.8 Hz,  $J_{\text{HH}}$  = 3.6 Hz,  $J_{\text{HH}}$  = 11.6 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.33 (ddd,  $J_{\text{HH}}$  = 1.0 Hz,  $J_{\text{HH}}$  = 2.8 Hz,  $J_{\text{HH}}$  = 11.4 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.25 (dd,  $J_{\text{HH}}$  = 6.3 Hz,  $J_{\text{HH}}$  = 11.6 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 3.91 (dd,  $J_{\text{HH}}$  = 9.1 Hz,  $J_{\text{HH}}$  = 11.6 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 3.26 (m<sub>c</sub>, 1H, CHNH<sub>2</sub>), 1.11 (s<sub>b</sub>, 2H, NH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 156.3 (C<sub>Napht</sub>O), 154.5 (C<sub>Napht</sub>O), 133.8 (C<sub>Napht</sub>), 133.7 (C<sub>Napht</sub>), 130.9 (C<sub>Napht</sub>), 130.8 (C<sub>Napht</sub>), 130.2 (C<sub>Napht</sub>), 130.1 (C<sub>Napht</sub>), 128.6 (C<sub>Napht</sub>), 128.6 (C<sub>Napht</sub>), 126.8 (C<sub>Napht</sub>), 126.8 (C<sub>Napht</sub>), 126.7 (C<sub>Napht</sub>), 126.6 (C<sub>Napht</sub>), 124.8 (C<sub>Napht</sub>), 124.7 (C<sub>Napht</sub>), 123.4 (C<sub>Napht</sub>), 123.2 (C<sub>Napht</sub>), 120.1 (C<sub>Napht</sub>), 118.3 (C<sub>Napht</sub>), 79.6 (CH<sub>2</sub>), 75.4 (CH<sub>2</sub>), 52.3 (CH) ppm.

**IR** (KBr): 3370 (m), 3316 (m), 3056 (s), 2937 (s), 2878 (m), 1923 (b), 1732 (s), 1620 (m), 1589 (m), 1507 (m), 1469 (m), 1432 (w), 1364 (m), 1330 (m), 1263 (b), 1146 (w), 1081 (m), 1042 (b), 958 (m), 914 (m), 818 (s), 754 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 341 ([M]<sup>+</sup>, 100), 311 (12), 298 (40), 286 (70), 269 (73), 239 (49), 226 (21), 197 (10).

### **6-Mercapto-hexansäure-(1,3-([1,1']Binaphthalenyl-2,2'-dioxy)-propan)-2-amid (122/123)**

Zu einer Lösung von 160 mg (1.08 mmol) 6-Mercaptohexansäure, 222 mg (1.16 mmol) EDC und 182 mg (1.19 mmol) HOBt in 10 mL DCM wurde bei RT 298 mg (873  $\mu$ mol) des 1,3-([1,1']Binaphthalenyl-2,2'-dioxy)-propan-2-amin (**120** oder **121**) und 0.30 mL (218 mg, 2.15 mmol) Triethylamin zugegeben. Die resultierende Mischung wurde über Nacht bei RT gerührt. Die organische Phase wurde mit 30 mL einer gesättigten NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit 30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM + 5 % MeOH,  $R_f$  = 0.30) und Trocknen am HV erhielt man die Titelverbindung als farblosen Feststoff.

---

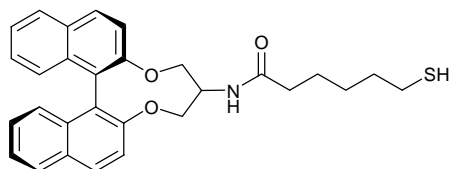
## Experimenteller Teil

### Analytische Daten:

**DC:** (DCM + 5 % MeOH,  $R_f = 0.30$ ).

R-Binol-Derivat (**122**):  $C_{29}H_{29}NO_3S$  (471.61)

Isoliert: 368 mg (780  $\mu$ mol, 96 %)



$[\alpha]_D^{20}$ :  $-166.0^\circ$  ( $c = 1.69$ ,  $CHCl_3$ ); **Smp:**  $187^\circ C$ .

**$^1H$ -NMR** (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta = 7.98$  (d,  $J_{HH} = 8.8$  Hz, 2H,  $CH_{Naph}$ ), 7.93-7.89 ( $m_c$ , 3H,  $CH_{Naph}$ ), 7.55 (d,  $J_{HH} = 8.8$  Hz, 1H,  $CH_{Naph}$ ), 7.43-7.37 (m, 2H,  $CH_{Naph}$ ), 7.41 (d,  $J_{HH} = 8.8$  Hz, 1H,  $CH_{Naph}$ ), 7.29-7.22 (m, 3H,  $CH_{Naph}$ ), 7.17 (d,  $J_{HH} = 8.3$  Hz, 1H,  $CH_{Naph}$ ), 5.70 (d,  $J_{HH} = 8.3$  Hz, 1H, NH), 4.88 (d,  $J_{HH} = 13.1$  Hz, 1H,  $OCH_2CH$ ), 4.63 (ddd,  $J_{HH} = 1.5$  Hz,  $J_{HH} = 4.8$  Hz,  $J_{HH} = 11.4$  Hz, 1H,  $OCH_2CH$ ), 4.33 (d,  $J_{HH} = 11.4$  Hz, 1H,  $OCH_2CH$ ), 4.26 (quin,  $J_{HH} = 4.2$  Hz, 1H, CHNH), 4.13 (dd,  $J_{HH} = 3.5$  Hz,  $J_{HH} = 12.9$  Hz, 1H,  $OCH_2CH$ ), 2.45 (q,  $J_{HH} = 7.4$  Hz, 2H,  $SCH_2$ ), 1.83 (t,  $J_{HH} = 7.7$  Hz, 2H,  $CH_2CO$ ), 1.47 (hex,  $J_{HH} = 7.3$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 1.37-1.24 ( $m_c$ , 4H,  $CH_2$ ), 1.30 (t,  $J_{HH} = 7.8$  Hz, 1H, SH) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta = 172.2$  (CO), 156.2 ( $C_{Naph}O$ ), 154.8 ( $C_{Naph}O$ ), 134.1 ( $C_{Naph}$ ), 133.5 ( $C_{Naph}$ ), 131.2 ( $C_{Naph}$ ), 130.8 ( $C_{Naph}$ ), 130.5 ( $C_{Naph}$ ), 129.6 ( $C_{Naph}$ ), 128.6 ( $C_{Naph}$ ), 128.6 ( $C_{Naph}$ ), 127.1 ( $C_{Naph}$ ), 127.0 ( $C_{Naph}$ ), 126.7 ( $C_{Naph}$ ), 126.6 ( $C_{Naph}$ ), 125.1 ( $C_{Naph}$ ), 125.0 ( $C_{Naph}$ ), 123.6 ( $C_{Naph}$ ), 122.5 ( $C_{Naph}$ ), 120.8 ( $C_{Naph}$ ), 117.9 ( $C_{Naph}$ ), 74.5 ( $OCH_2CH$ ), 73.4 ( $OCH_2CH$ ), 52.4 (CH), 36.6 ( $SCH_2$ ), 33.9 ( $CH_2CO$ ), 28.2 ( $CH_2$ ), 24.9 ( $CH_2$ ), 24.8 ( $CH_2$ ) ppm.

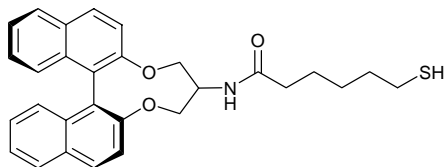
**IR** (NaCl): 3430 (w), 3303 (w), 3056 (w), 2934 (m), 1660 (s), 1590 (m), 1505 (s), 1470 (m), 1329 (w), 1269 (m), 1218 (m), 1146 (w), 1081 (s), 1046 (m), 818 (m), 752 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 471 ( $[M]^+$ , 100), 438 (21), 396 (25), 286 (23), 268 (82), 239 (21).

**HRMS** (EI): berechnet für  $[C_{29}H_{29}NO_3S]^+$ : 471.18682; gefunden: 471.18530.

S-Binol-Derivat (**123**):  $C_{29}H_{29}NO_3S$  (471.61)

Isoliert: (eingesetzt: 474 mg) 536 mg (1.13 mmol, 82 %)





$[\alpha]_D^{20}$ : +158.2° (c = 1.10, CHCl<sub>3</sub>); **Smp**: 186 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 7.98 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.8 Hz, 2H, CH<sub>Napht</sub>), 7.93-7.89 (m<sub>c</sub>, 3H, CH<sub>Napht</sub>), 7.55 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.8 Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.43-7.37 (m, 2H, CH<sub>Napht</sub>), 7.41 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.8 Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 7.29-7.22 (m, 3H, CH<sub>Napht</sub>), 7.17 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.3 Hz, 1H, CH<sub>Napht</sub>), 5.70 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.3 Hz, 1H, NH), 4.89 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 12.8 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.58 (ddd,  $J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz,  $J_{\text{HH}}$  = 4.5 Hz,  $J_{\text{HH}}$  = 11.1 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.33 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 11.3 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.26 (quin,  $J_{\text{HH}}$  = 3.9 Hz, 1H, CHNH), 4.13 (dd,  $J_{\text{HH}}$  = 3.5 Hz,  $J_{\text{HH}}$  = 13.1 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 2.45 (q,  $J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 1.83 (t,  $J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CO), 1.47 (hex,  $J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.24 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.30 (t,  $J_{\text{HH}}$  = 7.8 Hz, 1H, SH) ppm.

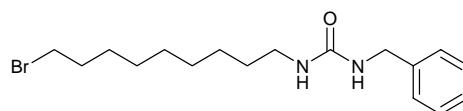
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 172.3 (CO), 156.2 (C<sub>Napht</sub>O), 154.7 (C<sub>Napht</sub>O), 134.2 (C<sub>Napht</sub>), 133.5 (C<sub>Napht</sub>), 131.2 (C<sub>Napht</sub>), 130.8 (C<sub>Napht</sub>), 130.5 (C<sub>Napht</sub>), 129.6 (C<sub>Napht</sub>), 128.6 (C<sub>Napht</sub>), 128.6 (C<sub>Napht</sub>), 127.1 (C<sub>Napht</sub>), 127.0 (C<sub>Napht</sub>), 126.7 (C<sub>Napht</sub>), 126.6 (C<sub>Napht</sub>), 125.1 (C<sub>Napht</sub>), 125.0 (C<sub>Napht</sub>), 123.6 (C<sub>Napht</sub>), 122.5 (C<sub>Napht</sub>), 120.8 (C<sub>Napht</sub>), 117.9 (C<sub>Napht</sub>), 74.5 (OCH<sub>2</sub>CH), 73.4 (OCH<sub>2</sub>CH), 52.4 (CH), 36.6 (SCH<sub>2</sub>), 33.9 (CH<sub>2</sub>CO), 28.2 (CH<sub>2</sub>), 24.9 (CH<sub>2</sub>), 24.8 (CH<sub>2</sub>) ppm.

**IR** (NaCl): 3430 (w), 3303 (w), 3057 (w), 2934 (m), 1660 (s), 1590 (m), 1505 (s), 1470 (m), 1329 (w), 1269 (s), 1218 (s), 1146 (w), 1081 (s), 1046 (m), 960 (w), 818 (m), 753 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 471 ([M]<sup>+</sup>, 99), 438 (22), 396 (26), 324 (10), 268 (100), 239 (29).

**HRMS** (EI): berechnet für [C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>S]<sup>+</sup>: 471.18682; gefunden: 471.18545.

### 1-Benzyl-3-(9-brom-nonyl)-harnstoff (**87**)<sup>151</sup>



Zu einer Lösung von 2.51 g (10.0 mmol) 10-Brom-decansäure (**86**) in 10 mL Aceton wurden bei 0 °C tropfenweise 1.70 mL (1.24 g, 12.2 mmol) Triethylamin und nach 5 min 1.10 mL (1.25 g, 11.5 mmol) Ethylchloroformiat in 10 mL Aceton zugefügt. Die Mischung wurde für 15 min gerührt, danach wurden 1.31 g (20.2 mmol, 2.02 Eq.) Natriumazid in 10 mL Wasser zugegeben. Es wurde für 20 min bei 0 °C danach für 45 min bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Toluol in einen Scheidetrichter überführt, mit 20 mL Wasser versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 20 mL Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Trocknungsmittel wurde abfiltriert und die organische Phase 1.5 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 15 mL DCM

## Experimenteller Teil

aufgenommen und bei 0 °C wurden 1.64 mL (1.61 g, 15.0 mmol) Benzylamin in 4 mL DCM zugegeben und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 mL einer gesättigten NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 1:1 → EE,  $R_f$  = 0.18 in 1:1) und Umkristallisation aus EE/Hexan erhielt man nach Trocknen am HV 1.51 g (4.25 mmol, 43 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>BrN<sub>2</sub>O (355.31)

**DC:** (Hexan/EE = 1:1 → EE,  $R_f$  = 0.18 in 1:1); **Smp:** 73 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 7.31-7.21 (m, 5H, CH<sub>Ar</sub>), 5.04 (s<sub>b</sub>, 1H, NH), 4.77 (s<sub>b</sub>, 1H, NH), 4.31 (s, 2H, CH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 3.39 (t,  $J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 3.10 (t,  $J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 1.84 (quin,  $J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.41 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.26 (s, 8H, CH<sub>2</sub>) ppm.

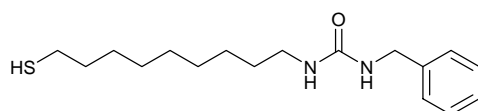
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 158.8 (CO), 139.7 (C<sub>ipso</sub>), 129.0 (CH<sub>meta</sub>), 127.8 (CH<sub>ortho</sub>), 127.6 (CH<sub>para</sub>), 44.9 (NHCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 41.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 34.5 (CH<sub>2</sub>), 33.2 (BrCH<sub>2</sub>), 30.6 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>2</sub>), 28.5 (CH<sub>2</sub>), 27.2 (CH<sub>2</sub>) ppm.

**IR**(KBr): 3335 (s), 3031 (w), 2925 (s), 2852 (m), 1620 (s), 1575 (s), 1461 (w), 1292 (w), 1241 (m), 1070 (w), 694 (m), 648 (m).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 355 ([M]<sup>+</sup>, 77), 275 (8), 222 (11), 106 (47), 91 (100).

**EA** für C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>BrN<sub>2</sub>O: berechnet: C 57.47 %, H 7.66 %, N 7.88 %, O 4.50 %; gefunden: C 57.47 %, H 7.66 %, N 7.88 %.

### 1-Benzyl-3-(9-mercapto-nonyl)-harnstoff (88)



1.45 g (4.08 mmol) 1-Benzyl-3-(9-brom-nonyl)-harnstoff (**87**) und 4.35 g (57.1 mmol) Thioharnstoff wurden in 40 mL Ethanol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Es wurde auf RT abgekühlt, 2.28 g (57.0 mmol) NaOH in 30 mL Wasser zugegeben und weitere 2 h zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT abgekühlt, mit 1 M HCl-Lösung sauer gestellt die wässrige Phase dreimal mit 40 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, Cellite zugesetzt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (EE/DCM = 5:1,

$R_f = 0.80$ ) und Trocknen am HV erhielt man 1.08 g (3.50 mmol, 86 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten:  $C_{17}H_{28}N_2OS$  (308.48)

**DC:** (EE/DCM = 5:1,  $R_f = 0.80$ ); **Smp:** 77 °C.

**$^1H$ -NMR** (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta = 7.34$ - $7.23$  (m, 5H,  $CH_{Ar}$ ), 4.59 (sb, 2H, NH), 4.35 (s, 2H,  $CH_2C_{Ar}$ ), 3.13 (t,  $J_{HH} = 7.1$  Hz, 2H,  $CH_2CH_2NH$ ), 2.51 (q,  $J_{HH} = 7.3$  Hz, 2H,  $HSCCH_2$ ), 1.59 (quin,  $J_{HH} = 7.3$  Hz, 2H,  $HSCCH_2CH_2$ ), 1.45 (mc, 2H,  $CH_2$ ), 1.36 (mc, 2H,  $CH_2$ ), 1.32 (t,  $J_{HH} = 7.8$  Hz, 1H, SH), 1.26 (s, 8H,  $CH_2$ ) ppm.

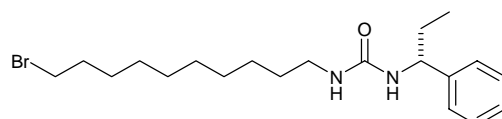
**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta = 158.6$  (CO), 139.6 ( $C_{ipso}$ ), 129.1 ( $CH_{meta}$ ), 127.9 ( $CH_{ortho}$ ), 127.8 ( $CH_{para}$ ), 45.0 ( $NHCH_2C_{Ar}$ ), 41.1 ( $CH_2CH_2NH$ ), 34.4 ( $CH_2$ ), 30.5 ( $CH_2$ ), 29.8 ( $CH_2$ ), 29.6 ( $CH_2$ ), 29.4 ( $CH_2$ ), 28.7 ( $CH_2$ ), 27.2 ( $CH_2$ ), 25.1 ( $CH_2$ ) ppm.

**IR** (KBr): 3344 (m), 3030 (w), 2925 (s), 2852 (m), 2528 (w), 2097 (w), 1620 (s), 1576 (s), 1521 (m), 1462 (m), 1244 (m), 1071 (w), 755 (m), 695 (m).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 308 ( $[M]^+$ , 34), 275 (55), 233 (9), 191 (8), 164 (10), 142 (13), 106 (100), 91 (70).

**EA** für  $C_{17}H_{28}N_2OS$ : berechnet: C 66.19 %, H 9.15 %, N 9.08 %, O 5.19 %; gefunden: C 65.30 %, H 9.05 %, N 9.42 %.

### **(R)-(+)-1-(10-Bromdecyl)-3-(1-phenylpropyl)harnstoff**



Zu einer Lösung von 5.31 g (20.0 mmol) 11-Bromundecansäure in 20 mL Aceton wurde bei 0 °C 3.30 mL (2.40 g, 23.7 mmol) Triethylamin und anschliessend tropfenweise 2.30 mL (2.62 g, 24.1 mmol) Ethylchlorformiat in 20 mL Aceton zugetropft. Die Mischung wurde 15 min bei 0 °C gerührt, dann wurde tropfenweise 2.61 g (40.1 mmol) Natriumazid in 20 mL Wasser zugegeben. Man rührte für 20 min bei 0 °C und danach 1 h bei RT. Die wässrige Phase wurde viermal mit 20 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und das Filtrat für 2 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 200 mL DCM aufgenommen und bei 0 °C 4.30 mL (4.04 g, 29.9 mmol, 1.49 Eq.) (R)-Ethylbenzylamin zugeben und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser in einen Scheidetrichter überführt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit 30 mL

## Experimenteller Teil

DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Umkristallisation aus EE/Hexan bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  erhielt man nach Trocknen am HV 4.05 g (10.2 mmol, 51 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten:  $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{BrN}_2\text{O}$  (397.39)

$[\alpha]_D^{20}$ :  $+6.9^\circ$  ( $c = 1.12$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); **Smp**:  $69\text{ }^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 7.32\text{--}7.20$  (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.00 (db,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 1H, NH), 4.56 ( $m_c$ , 1H, NH), 4.48 (dd,  $J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 13.8$  Hz, 1H,  $\text{NHCHC}_{\text{Ar}}$ ), 3.39 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{BrCH}_2$ ), 3.05 ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.83 (quin,  $J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H,  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.73 (dquin,  $J_{\text{HH}} = 3.3$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 2H,  $\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.44–1.31 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.26–1.15 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

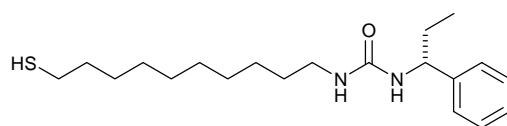
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 158.5$  (CO), 143.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 129.0 ( $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 126.8 ( $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ), 56.8 ( $\text{NHCHC}_{\text{Ar}}$ ), 40.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ), 34.5 ( $\text{BrCH}_2$ ), 33.2 ( $\text{BrCH}_2\text{CH}_2$ ), 30.8 ( $\text{CH}_2$ ), 30.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.1 ( $\text{CH}_2$ ), 28.5 ( $\text{CH}_2$ ), 27.1 ( $\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ), 11.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (KBr): 3328 (m), 3033 (w), 2924 (s), 2850 (m), 1627 (s), 1566 (s), 1557 (m), 697 (w).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 396 ( $[\text{M}]^+$ , 1), 134 (5), 106 (100).

**EA** für  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{BrN}_2\text{O}$ : berechnet: C 60.45 %, H 8.37 %, N 7.05 %, O 4.03 %; gefunden: C 59.37 %, H 8.34 %, N 7.02 %.

### (R)-(+)-1-(10-mercaptodecyl)-3-(1-phenylpropyl)harnstoff



2.02 g (5.08 mmol) (R)-1-(10-Bromdecyl)-3-(1-phenylpropyl)harnstoff und 540 mg (7.09 mmol) Thioharnstoff wurden in 60 mL Ethanol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT gekühlt, mit 310 mg (7.75 mmol) NaOH und 5 mL Wasser versetzt und 4 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit 1 M HCl-Lösung angesäuert und die wässrige Phase dreimal mit 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE/DCM = 2:2:1,  $R_f = 0.53$ ) und Trocknen am HV erhielt man 1.12 g (3.19 mmol, 63 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>OS (350.56)

**DC:** (Hexan/EE/DCM = 2:2:1,  $R_f = 0.53$ ); **Smp:** 71 °C.

$[\alpha]_D^{20}$ : +9.6° (c = 1.24, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta = 7.32$ -7.21 (m, 5H, CH<sub>Ar</sub>), 4.95 (db,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 1H, NH), 4.52 (m<sub>c</sub>, 2H, NH und NHCHC<sub>Ar</sub>), 3.05 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.50 (q,  $J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 2H, HSCH<sub>2</sub>), 1.73 (dq<sub>in</sub>,  $J_{\text{HH}} = 3.3$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2H, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.59 (q<sub>in</sub>,  $J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 2H, HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.34 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.32 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H, SH), 1.26-1.15 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta = 158.4$  (CO), 143.5 (C<sub>ipso</sub>), 129.0 (CH<sub>meta</sub>), 127.7 (CH<sub>para</sub>), 126.8 (CH<sub>ortho</sub>), 56.9 (NHCHC<sub>Ar</sub>), 40.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 34.4 (HSCH<sub>2</sub>), 30.8 (CH<sub>2</sub>), 30.5 (CH<sub>2</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 28.8 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 25.1 (HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 11.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

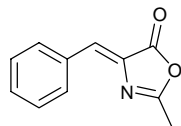
**IR** (KBr): 3316 (s), 3029 (w), 2924 (s), 2850 (s), 2528 (w), 2104 (w), 1621 (s), 1589 (s), 1459 (m), 1237 (m), 1123 (m), 1052 (w), 698 (m), 660 (m).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 350 ([M]<sup>+</sup>, 5), 321 (11), 134 (7), 106 (100).

**EA** für C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>OS: berechnet: C 68.52 %, H 9.78 %, N 7.99 %, O 4.56 %; gefunden: C 68.26 %, H 9.53 %, N 8.00 %.

## Substratsynthesen

### 4-Benzyliden-2-methyl-4H-oxazol-5-on (91)<sup>152</sup>



30.1 g (257.0 mmol) *N*-Acetylglycin (**90**), 15.8 g (192.6 mmol) Natriumacetat wurden mit 39.0 mL (40.8 g, 384.5 mmol) Benzaldehyd (**89**) in 61 mL (65.9 g, 645.9 mmol) Essigsäureanhydrid suspendiert und für 1 h auf 50 °C erwärmt. Danach wurde für 1 h auf 120 °C erhitzt und anschliessend die Lösung auf RT abgekühlt und für 2 h in den Kühlschrank gestellt. Es wurde 100 mL Wasser zugefügt, die Kristallmasse aufgebrochen und abfiltriert. Die Kristalle wurden zuerst mit Wasser gründlich gewaschen und anschliessend mit Diethylether. Man erhielt nach Trocknen am HV 33.2 g (177.3 mmol, 69 %) der Titelverbindung als gelbe Nadeln.

Analytische Daten: C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub> (187.19)

**Smp**: 159 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO, 295 K): δ = 8.06 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>ortho</sub>), 7.43 (m<sub>c</sub>, 3H, CH<sub>meta</sub> und CH<sub>para</sub>), 7.14 (s, 1H, C<sub>Ar</sub>CHC), 2.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

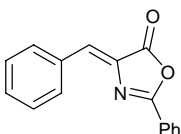
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO, 295 K): δ = 168.2 (COOR), 167.6 (CH<sub>3</sub>C), 133.9 (C<sub>Ar</sub>CH), 133.5 (C<sub>ipso</sub>), 132.8 (CH<sub>meta</sub>), 131.9 (CCO), 130.7 (CH<sub>ortho</sub>), 129.7 (CH<sub>para</sub>), 16.2 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (KBr): 3056 (w), 1774 (s), 1654 (s), 1261 (s), 1165 (m), 898 (m).

**MS** (EI): *m/z* (%) = 187 ([M<sup>+</sup>], 46), 159 (20), 117 (100), 90 (14), 43 (74).

**EA** für C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>: berechnet: C 70.58 %, H 4.85 %, N 7.48 %, O 17.09 %; gefunden: C 70.49 %, H 4.77 %, N 7.45 %, O 17.06 %.

### 4-Benzyliden-2-phenyl-4H-oxazol-5-on<sup>153</sup>



10.0 g (55.8 mmol) Hippursäure, 4.67 g (56.9 mmol) Natriumacetat und 5.10 mL (5.33 g, 50.2 mmol) Benzaldehyd wurden in 16.0 mL (17.3 g, 169.4 mmol) Essigsäureanhydrid

suspendiert und für 2 h zum Rückfluss erhitzt. Nach 2 h wurde das Ölbad entfernt und langsam 35 mL Ethanol zugegeben. Man liess auf RT abkühlen und filtrierte die Kristalle ab. Die Kristalle wurden zweimal mit 20 mL eiskaltem Ethanol und 50 mL heissem Wasser gewaschen. Man erhielt nach Trocknen am HV 6.28 g (25.0 mmol, 45 %) der Titelverbindung als gelbe Nadeln.

Analytische Daten: C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (249.26)

**Smp:** 171 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 8.19 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>ortho</sub>), 7.62 (m<sub>c</sub>, 1H, C<sub>oxa</sub>C<sub>Ar</sub>CH<sub>ortho</sub>CH<sub>meta</sub>CH<sub>para</sub>), 7.53 (m<sub>c</sub>, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.47 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.25 (s, 1H, C<sub>Ar</sub>CHC) ppm.

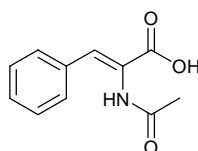
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 168.1 (COOR), 163.9 (C<sub>Ar</sub>C<sub>oxa</sub>), 133.9 (C<sub>Ar</sub>CH), 133.8 (C<sub>Ar</sub>), 133.7 (C<sub>Ar</sub>), 132.9 (C<sub>Ar</sub>), 132.2 (C<sub>Ar</sub>), 131.6 (C<sub>Ar</sub>), 129.3 (C<sub>Ar</sub>), 129.3 (C<sub>Ar</sub>), 128.8, (C<sub>Ar</sub>) 125.9 (C<sub>Ar</sub>) ppm.

**IR** (KBr): 3060 (w), 1782 (s), 1652 (s), 1163 (m), 8864 (m), 768 (m).

**MS** (EI): *m/z* (%) = 249 ([M<sup>+</sup>], 25), 105 (100), 77 (27), 51 (4).

**EA** für C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>: berechnet: C 77.10 %, H 4.45 %, N 5.62 %, O 12.84 %; gefunden: C 76.94 %, H 4.46 %, N 5.66 %.

## 2-Acetylamino-3-phenyl-acrylsäure (**54**)<sup>152</sup>



3.01 g (16.1 mmol) des 4-Benzyliden-2-methyl-4H-oxazol-5-on (**91**) wurden in 15 mL Aceton und 30 mL Wasser für 18 h zum Rückfluss erhitzt. Das Aceton wurde am Rotationsverdampfer entfernt, zwei Spatel Aktivkohle zugesetzt und für weitere 3 h zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde heiss filtriert, mit heissem Wasser gewaschen und auf RT abkühlen lassen. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit eiskaltem Wasser und mit Pentan gewaschen und getrocknet. Man erhielt nach Trocknen am HV 2.22 g (10.8 mmol, 67 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

---

## Experimenteller Teil

Analytische Daten: C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (205.21)

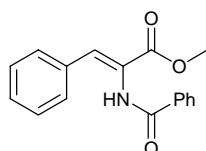
**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 295 K):  $\delta$  = 7.56 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>ortho</sub>), 7.48 (s, 1H, C<sub>Ar</sub>CHC), 7.38 (m<sub>c</sub>, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 2.10 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 295 K):  $\delta$  = 172.2 (COOH), 167.2 (NCOCH<sub>3</sub>), 134.6 (C<sub>ipso</sub>), 134.0 (NCCOOH), 129.9 (CH<sub>meta</sub>), 129.6 (CH<sub>para</sub>), 128.7 (CH<sub>ortho</sub>), 126.0 (C<sub>Ar</sub>CHC), 21.5 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 205 ([M<sup>+</sup>], 9), 163 (100), 117 (55), 91 (10).

**EA** für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>: berechnet: C 64.38 %, H 5.40 %, N 6.83 %, O 23.39 %; gefunden: C 64.02 %, H 5.46 %, N 6.68 %, O 23.23 %.

## 2-Benzoylamino-3-phenyl-acrylsäure-methylester



4.00 g (15.9 mmol) 4-Benzyliden-2-phenyl-4H-oxazol-5-on und 4.03 g (47.4 mmol) Natriumcarbonat wurden in 45 mL Methanol für 5 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit Wasser und Ethylacetat in einen Scheidetrichter überführt und mit 1 M HCl-Lösung angesäuert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 1:1,  $R_f$  = 0.52) und anschließender Umkristallisation aus Isopropanol erhielt man nach Trocknen am HV 3.23 g (11.5 mmol, 72 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (281.31)

**DC**: (Hexan/EE = 1:1,  $R_f$  = 0.52); **Smp**: 142 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 7.86 (d,  $J_{HH}$  = 7.3 Hz, 2H, COC<sub>Ar</sub>CH<sub>ortho</sub>), 7.80 (s<sub>b</sub>, 1H, NH), 7.55 (dd,  $J_{HH}$  = 7.5 Hz,  $J_{HH}$  = 7.5 Hz, COC<sub>Ar</sub>CH<sub>ortho</sub>CH<sub>meta</sub>, CH<sub>para</sub>), 7.47 (q,  $J_{HH}$  = 8.1 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.46 (q,  $J_{HH}$  = 7.7 Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.32 (q,  $J_{HH}$  = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.31 (s, 1H, C<sub>Ar</sub>CHC), 3.85 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 166.3$  ( $\text{NCOC}_{\text{Ar}}$ ), 134.2 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 133.9 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 132.6 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 132.6 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 130.1 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 129.9 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 129.0 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 124.8 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 53.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

IR (KBr): 3256 (b), 3061 (w), 2949 (w), 1720 (s), 1645 (s), 1517 (s), 1482 (s), 1300 (m), 1260 (m), 766 (m).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 281 ( $[\text{M}^+]$ , 18), 249 (15), 105 (100), 77 (29).

EA für  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ : berechnet: C 72.58 %, H 5.37 %, N 4.98 %, O 17.06 %; gefunden: C 71.96 %, H 5.55 %, N 4.82 %.

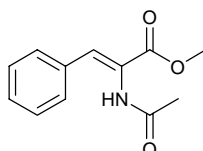
HPLC (Daicel OD-H (4.6 × 250 mm), n-Heptan/Isopropanol = 90:10, 0.5 mL/min, 20 °C, 220 nm):  $t_{\text{R}} = 43.9$  min.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Acetamidozimtsäure-alkylestern (Alkyl=Me (58), Et (92), Bu (93))

5.00 g (26.7 mmol) des 4-Benzyliden-2-methyl-4H-oxazol-5-on (91), 5.00 g (26.3 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 5.00 g (41.5 mmol)  $\text{MgSO}_4$  wurden in 70 mL des entsprechenden Alkohols über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer auf ein Drittel reduziert und der Rückstand mit Wasser in einen Scheidetrichter überführt. Der Rückstand wurde mit 1 M HCl-Lösung angesäuert und die wässrige Phase dreimal mit 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 1:1) und Umkristallisation aus Isopropanol/Hexan wurden die Alkylester nach Trocknen am HV als farblose Feststoffe erhalten.

Analytische Daten:

Methylester (58):  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3$  (219.24)



Farblose Kristalle (Hexan/EE = 1:1,  $R_f = 0.20$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 7.44$  ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ), 7.33 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$  und  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CHC}$ ), 7.25 ( $s_b$ , 1H, NH), 3.81 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.08 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ) ppm.

## Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 169.4$  (COOR), 166.2 (NCOCH<sub>3</sub>), 134.1 ( $C_{\text{ipso}}$ ), 132.8 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 130.1 ( $C_{\text{meta}}$ ), 129.9 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 129.0 ( $C_{\text{ortho}}$ ), 124.8 ( $C_{\text{Ar}}\text{CHC}$ ), 53.1 (OCH<sub>3</sub>), 23.7 (COCH<sub>3</sub>) ppm.

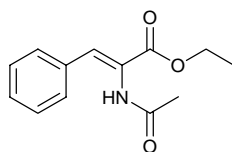
**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 219 ( $[\text{M}^+]$ , 11), 177 (100), 117 (56), 90 (9), 43 (20).

**GC** (Restek Rtx-1701 (0.25  $\mu\text{m}$ , 30 m, 60 kPa He), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 15 min):  $t_{\text{R}} = 27.6$  min.

**HPLC** (Daicel OD-H (4.6  $\times$  250 mm), n-Heptan/Isopropanol = 90:10, 0.5 mL/min, 20 °C, 220 nm):  $t_{\text{R}} = 39.7$  min.

Ethylester (**92**):  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (233.36)

Farblose Kristalle (Hexan/EE = 1:1,  $R_f = 0.25$ ); **Smp**: 95 °C.



$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 7.45$  ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ), 7.36 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$  und  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CHC}$ ), 7.08 ( $s_b$ , 1H, NH), 4.29 (q,  $J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 2.12 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.34 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 169.2$  (COOR), 165.7 (NCOCH<sub>3</sub>), 134.3 ( $C_{\text{ipso}}$ ), 132.2 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 130.0 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 129.8 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 129.0 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 128.8 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 126.9 (NCCOOR), 124.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CHC}$ ), 62.2 ( $\text{CH}_2$ ), 23.8 (COCH<sub>3</sub>), 14.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (KBr): 3251 (s), 2991 (m), 1713 (m), 1658 (s), 1520 (m), 1292 (m), 1257 (m), 762 (m).

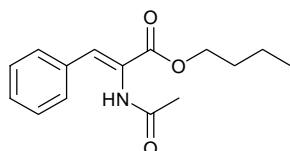
**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 233 ( $[\text{M}^+]$ , 13), 191 (100), 163 (19), 117 (52), 91 (9).

**EA** für  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ : berechnet: C 66.94 %, H 6.48 %, N 6.00 %, O 20.58 %; gefunden: C 67.07 %, H 6.47 %, N 6.18 %.

**GC** (Restek Rtx-1701 (0.25  $\mu\text{m}$ , 30 m, 60 kPa He), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 17 min):  $t_{\text{R}} = 27.4$  min.

**HPLC** (Daicel OD-H (4.6  $\times$  250 mm), n-Heptan/Isopropanol = 90:10, 0.5 mL/min, 20 °C, 220 nm):  $t_{\text{R}} = 26.3$ .

Butylester (**93**):  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3$  (261.32)



Farblose Kristalle (Hexan/EE = 1:1,  $R_f = 0.40$ ); **Smp**: 87 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 7.45 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ), 7.33 (m<sub>c</sub>, 3H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$  und  $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 7.31 (s, 1H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CHC}$ ), 7.19 (s<sub>b</sub>, 1H  $\text{NH}$ ), 4.21 (t,  $J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.09 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 1.69 (quin,  $J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.42 (hept,  $J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 0.96 (t,  $J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 169.2 (NCOCH<sub>3</sub>), 165.8 (COOCH<sub>2</sub>), 134.3 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 132.3 ( $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 130.0 ( $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 129.8 (CHCN), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ), 124.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CHC}$ ), 66.1 ( $\text{OCH}_2$ ), 31.0 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 23.8 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 19.6 (COCH<sub>3</sub>), 14.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (KBr): 3251 (s), 2992 (m), 1713 (m), 1656 (s), 1520 (m), 1292 (m), 1275 (m), 762 (m).

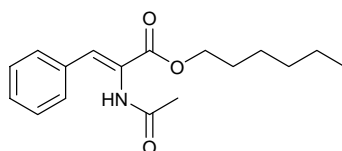
**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 261 ( $[\text{M}^+]$ , 12), 219 (100), 163 (42), 117 (45), 91 (6).

**EA** für C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>: berechnet: C 68.94 %, H 7.33 %, N 5.36 %, O 18.37 %; gefunden: C 69.15 %, H 7.37 %, N 5.43 %.

**GC** (Restek Rtx-1701 (0.25  $\mu\text{m}$ , 30 m, 60 kPa He), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 19 min):  $t_{\text{R}}$  = 31.8 min.

**HPLC** (Daicel OD-H (4.6  $\times$  250 mm), n-Heptan/Isopropanol = 90:10, 0.5 mL/min, 20 °C, 220 nm):  $t_{\text{R}}$  = 23.2 min.

## 2-Acetylamino-3-phenyl-acrylsäure-hexylester (94)



5.00 g (26.7 mmol) des 4-Benzyliden-2-methyl-4H-oxazol-5-on (**91**), 5.00 g (41.5 mmol) MgSO<sub>4</sub> und 5.50 g (39.8 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden in 50 mL Aceton suspendiert und mit 4.95 mL (4.06 g, 39.7 mmol) 1-Hexanol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Es wurde auf RT abgekühlt, mit 1 M HCl-Lösung angesäuert die wässrige Phase dreimal mit 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/EE = 1:1) und Umkristallisation aus Isopropanol/Hexan erhielt man nach Trocknen am HV 2.02 g (6.98 mmol, 26 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub> (289.37)

Farblose Kristalle (Hexan/EE = 1:1,  $R_f$  = 0.45); **Smp**: 91 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 7.45 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ), 7.35 (m<sub>c</sub>, 3H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$  und  $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 7.32 (s, 1H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CHC}$ ), 7.06 (s<sub>b</sub>, 1H  $\text{NH}$ ), 4.23 (t,  $J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz, 2H,

---

## Experimenteller Teil

OCH<sub>2</sub>), 2.12 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.71 (quin,  $J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.37 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.32 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta = 169.0$  (NCOCH<sub>3</sub>), 165.8 (COOCH<sub>2</sub>), 134.3 (C<sub>ipso</sub>), 132.1 (CH<sub>para</sub>), 130.0 (CH<sub>meta</sub>), 129.8 (CHCN), 129.0 (CH<sub>ortho</sub>), 124.8 (C<sub>Ar</sub>CHC), 66.5 (OCH<sub>2</sub>), 31.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.0 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.0 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 23.9 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 22.9 (COCH<sub>3</sub>), 14.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

IR (KBr): 3240 (m), 2952 (m), 2860 (w), 1723 (m), 1657 (m), 1516 (m), 1288 (m), 1252 (w), 759 (m).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 289 ([M<sup>+</sup>], 14), 247 (100), 163 (43), 117 (43), 91 (6).

EA für C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>: berechnet: C 70.56 %, H 8.01 %, N 4.84 %, O 16.59 %; gefunden: C 70.37 %, H 7.89 %, N 4.92 %.

GC (Restek Rtx-1701 (0.25  $\mu$ m, 30 m, 60 kPa He), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 22 min):  $t_{\text{R}} = 41.6$  min.

HPLC (Daicel OD-H (4.6  $\times$  250 mm), n-Heptan/Isopropanol = 95:5, 0.5 mL/min, 20 °C, 220 nm):  $t_{\text{R}} = 44.6$  min.

Die Itaconsäurealkylester **98**, **100** und **102** wurden bei Aldrich (Dimethylitaconat (**98**), Dibutylitaconat (**102**)), bzw. TCI Europe (Diethylitaconat (**100**)) gekauft und ohne Aufreinigung umgesetzt.

## Allgemeine Arbeitsvorschrift zur asymmetrischen homogenen

### Hydrierung mit Rhodium-PyrPhos-Komplexen:

In einen Borosilikat-Autoklaveneinsatz mit Magnetrührer wurden der Katalysator (5  $\mu$ mol, 1.0 mol%) und Substrat (0.5 mmol) eingewogen und in 1 mL Lösungsmittel gelöst. Der Einsatz wurde in den Autoklaven gestellt, der Autoklav geschlossen und bei 600 Upm 60 bar Wasserstoff aufgedrückt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Autoklav entspannt, geöffnet und das Lösungsmittel im Stickstoffstrom entfernt. Der Rückstand wurde in Ethylacetat aufgenommen und über eine Pipettensäule flash-chromatographiert (Ethylacetat). Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt die Hydrierprodukte als farblose Feststoffe oder Flüssigkeiten.

Bei der Hydrierung der Acetamidozimtsäure wurde nach der Reaktion das Gemisch auf 0 °C gekühlt und mit 0.37 mL TMSCH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lösung (2 M in Hexan) versetzt. Man liess für 1 h rühren und das Lösungsmittel wurde im Stickstoffstrom entfernt. Der Rückstand wurde in

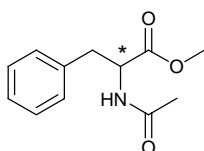
Ethylacetat aufgenommen und über eine Pipettensäule an Kieselgel flash-chromatographiert. Die Bestimmung des Umsatzes und des Enantiomerenüberschusses erfolgte als Methylesterderivat.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur asymmetrischen homogenen Hydrierung mit Rhodium-PyrPhos-Komplexen:

In einen Borosilikat-Autoklaveneinsatz mit Magnetrührer wurden die Kolloide (30 mg, ~1.0 mol%) und Substrat (0.5 mmol) eingewogen und in 1 mL Lösungsmittel gelöst. Der Einsatz wurde in den Autoklaven gestellt, der Autoklav geschlossen und bei 700 Upm 50 bar Wasserstoff aufgepresst. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Autoklav entspannt und die dunkle Lösung mit 6 mL Ethanol in einen Centriplus YM50 Zentrifugenfilter der Firma *Millipore* überführt und 45 min bei 3000 Upm zentrifugiert. Das farblose Filtrat wurde direkt für die GC- und HPLC-Analytik verwendet.

Analytische Daten:

2-Acetylamino-3-phenyl-propionsäure-methylester (**63**): C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (221.25)

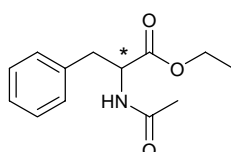


**GC** (*Restek Rtx-1701* (0.25 μm, 30 m, 60 kPa He), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 15 min):  
t<sub>R</sub> = 23.6 min.

**HPLC** (*Daicel OD-H* (4.6 × 250 mm), n-Heptan/Isopropanol = 90:10, 0.5 mL/min, 20 °C, 220 nm): t<sub>R</sub> = 21.2 min (R) und 27.4 min (S).

**GC/MS** (*Optimal Me<sub>2</sub>Si* (0.2 mm, 25 m, 20 kPa N<sub>2</sub>), 100 °C, 2 min, 7 K/min, 250 °C, 10 min): t<sub>R</sub> = 15.5 min (221 [M<sup>+</sup>]).

2-Acetylamino-3-phenyl-propionsäure-ethylester (**95**): C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> (235.28)



**GC** (*Restek Rtx-1701* (0.25 μm, 30 m, 60 kPa He), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 17 min):  
t<sub>R</sub> = 24.7 min.

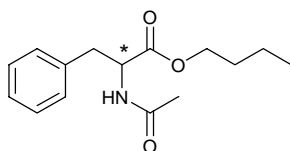
---

## Experimenteller Teil

**HPLC** (Daicel OD-H (4.6 × 250 mm), n-Heptan/Isopropanol = 90:10, 0.5 mL/min, 20 °C, 220 nm):  $t_R$  = 16.0 min (minor) und 20.1 min (major).

**GC/MS** (Optima1 Me<sub>2</sub>Si (0.2 mm, 25 m, 20 kPa N<sub>2</sub>), 100°C, 2 min, 7 K/min, 250 °C, 10 min):  $t_R$  = 16.9 min (235 [M<sup>+</sup>]).

2-Acetylamino-3-phenyl-propionsäure-butylester (**96**): C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> (263.33)

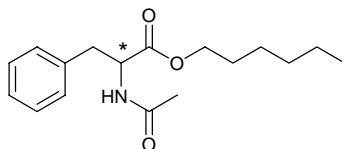


**GC** (Restek Rtx-1701 (0.25 μm, 30 m, 60 kPa He), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 19 min):  $t_R$  = 28.2 min.

**HPLC** (Daicel OD-H (4.6 × 250 mm), n-Heptan/Isopropanol = 90:10, 0.5 mL/min, 20 °C, 220 nm):  $t_R$  = 14.2 min (minor) und 16.6 min (major).

**GC/MS** (Optima1 Me<sub>2</sub>Si (0.2 mm, 25 m, 20 kPa N<sub>2</sub>), 100°C, 2 min, 7 K/min, 250 °C, 10 min):  $t_R$  = 19.9 min (263 [M<sup>+</sup>]).

2-Acetylamino-3-phenyl-propionsäure-hexylester (**97**): C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub> (291.39)

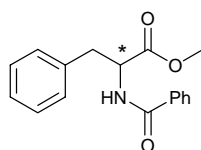


**GC** (Restek Rtx-1701 (0.25 μm, 30 m, 60 kPa He), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 22 min):  $t_R$  = 33.0 min.

**HPLC** (Daicel OD-H (4.6 × 250 mm), n-Heptan/Isopropanol = 95:5, 0.5 mL/min, 20 °C, 220 nm):  $t_R$  = 13.5 min (minor) und 14.3 min (major).

**GC/MS** (Optima1 Me<sub>2</sub>Si (0.2 mm, 25 m, 20 kPa N<sub>2</sub>), 100°C, 2 min, 7 K/min, 250 °C, 10 min):  $t_R$  = 22.6 min (291 [M<sup>+</sup>]).

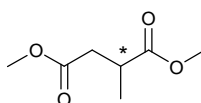
2-Benzoylamino-3-phenyl-propionsäure-methylester:  $C_{17}H_{17}NO_3$  (283.32)



**HPLC** (Daicel OD-H (4.6 × 250 mm), n-Heptan/Isopropanol = 90:10, 0.5 mL/min, 20 °C, 220 nm):  $t_R$  = 21.0 min (minor) und 29.0 min (major).

**GC/MS** (Optima1 Me<sub>2</sub>Si (0.2 mm, 25 m, 20 kPa N<sub>2</sub>), 100°C, 2 min, 7 K/min, 250 °C, 10 min):  $t_R$  = 24.4 min (283 [M<sup>+</sup>]).

2-Methyl-succinsäure-dimethylester (**99**):  $C_7H_{12}O_4$  (160.17)



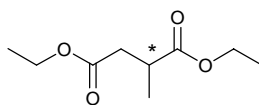
**GC** (Restek Rtx-1701 (0.25µm, 30 m, 60 kPa He), 100 °C, 2 min, 3 K/min, 150 °C, 0 min, 7 K/min, 250°C, 10min):  $t_R$  = 11.3 min; Edukt  $t_R$  = 12.7 min.

**HPLC** (Daicel OD-H (4.6 × 250 mm), n-Heptan/Isopropanol = 90:10, 0.5 mL/min, 20 °C, 220 nm):  $t_R$  = 10.6 min (major) und 15.4 min (minor).

**GC** (Chiraldex GTA, 0.25mm, 30m, 60 kPa H<sub>2</sub>), 80 °C, 20 min, 10 K/min, 160 °C, 10 min):  $t_R$  = 15.5 min (minor) und 16.6 min (major).

**GC/MS** (Optima1 Me<sub>2</sub>Si (0.2 mm, 25 m, 20 kPa N<sub>2</sub>), 80°C, 3 min, 5 K/min, 150 °C, 0 min, 10 k/min, 250 °C, 5 min):  $t_R$  = 7.3 min (160 [M<sup>+</sup>]).

2-Methyl-succinsäure-diethylester (**101**):  $C_9H_{16}O_4$  (188.22)



**GC** (Restek Rtx-1701 (0.25µm, 30 m, 60 kPa He), 100 °C, 2 min, 3 K/min, 150 °C, 0 min, 7 K/min, 250°C, 10min):  $t_R$  = 15.5 min; Edukt  $t_R$  = 17.6 min.

**HPLC** (Daicel OB-H (4.6 × 250 mm), n-Heptan/Isopropanol = 95:5, 0.5 mL/min, 20 °C, 220 nm):  $t_R$  = 10.0 min (major) und 14.2 min (minor).

**GC/MS** (Optima1 Me<sub>2</sub>Si (0.2 mm, 25 m, 20 kPa N<sub>2</sub>), 80°C, 2 min, 5 K/min, 160 °C, 0 min, 10 K/min, 270 °C, 8 min):  $t_R$  = 10.6 min (188 [M<sup>+</sup>]).

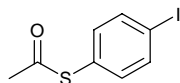
### **Allgemeine Arbeitsvorschrift zur asymmetrischen homogenen Hydrierung mit Iridium-Komplexen:**

In einen Borosilikat-Autoklaveneinsatz mit Magnetrührer wurden der Katalysator (2  $\mu\text{mol}$ , 1.0 mol%) und Substrat (0.2 mmol) eingewogen und in 1 mL Lösungsmittel gelöst. Der Einsatz wurde in den Autoklaven gestellt, der Autoklav geschlossen und bei 700 Upm 50 bar Wasserstoff aufgespresst. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Autoklav entspannt, geöffnet und das Lösungsmittel im Stickstoffstrom entfernt. Der Rückstand wurde in 2 mL Hexan aufgenommen über einen Spritzenfilter (0.2 mm, CHROMAFIL Typ 020/15, *Macherey-Nagel*) in einen Probenglas filtriert. Die so erhaltenen Lösungen wurden direkt für die GC- und HPLC-Analytik verwendet.<sup>85, 86</sup>

### **Allgemeine Arbeitsvorschrift zur asymmetrischen Hydrierung mit immobilisierten Iridium-Komplexen:**

In einen Borosilikat-Autoklaveneinsatz mit Magnetrührer wurden die Kolloide (50-200 mg) und Substrat (0.2 mmol) eingewogen und in 1 mL Lösungsmittel gelöst. Der Einsatz wurde in den Autoklaven gestellt, der Autoklav geschlossen und bei 700 Upm 50 bar Wasserstoff aufgespresst. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Autoklav entspannt und die dunkle Lösung mit 6 mL Ethanol in einen Centriplus YM50 Zentrifugenfilter der Firma *Millipore* überführt und 45 min bei 3000 Upm zentrifugiert. Das farblose Filtrat wurde direkt für die GC- und HPLC-Analytik verwendet.



**Synthese der „molecular wires“****S-(Thioacetyl)-4-iodbenzol (129)<sup>154</sup>**

Zu einer Lösung von 3.00 g (9.09 mmol) 1,4-Diiodobenzol (**128**) in 100 mL Diethylether wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  12.5 mL *tert.*-Butyllithium (1.5 M in Hexan, 18.8 mmol) innerhalb von 10 min zugegeben und 15 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Danach wurde das Kühlbad entfernt, 15 min bei RT gerührt und dann auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Es wurden 290 mg (1.13 mmol) Schwefel zugegeben und 45 min gerührt. Danach wurde auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und 0.84 mL (760 mg, 9.68 mmol) Acetylchlorid zugegeben. Nach 5 min wurde das Kühlbad entfernt und 16 h bei RT gerührt.

Die organische Phase wurde mit 100 mL einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und die wässrigen Phasen zweimal mit 60 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 25:1,  $R_f$  = 0.46) und Trocknen am HV erhielt man 1.68 g (6.04 mmol, 66 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

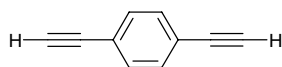
Analytische Daten:  $\text{C}_8\text{H}_7\text{IO}_2\text{S}$  (278.11)

DC: (Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 25:1,  $R_f$  = 0.46).

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 7.73 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.3 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 7.12 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 8.3 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ), 2.42 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 193.6 (CO), 138.8 ( $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 136.4 ( $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ), 128.2 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 96.4 ( $\text{C}_{\text{para}}$ ), 30.7 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

MS (EI):  $m/z$  (%): 278 ( $[\text{M}^+]$ , 18), 236 (97), 109 (28), 43 (100).

**1,4-Diethinylbenzol (127)<sup>155</sup>**

2.10 g (7.76 mmol) 1,4-Di(Trimethylsilyl-ethinyl)-benzol (**126**) wurden mit 2.14 g (15.5 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 20 mL THF und 50 mL Methanol für 20 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über 4 cm Kieselgel filtriert, mit 100 mL Hexan nachgewaschen und

---

## Experimenteller Teil

das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. (Der Feststoff sublimiert am HV.) Man erhielt 906 mg (7.18 mmol, 92 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

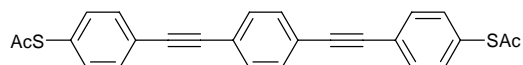
Analytische Daten: C<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (126.15)

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 7.23 (s, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 2.81 (s, 2H, CCH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 132.4 (CH<sub>Ar</sub>), 123.0 (C<sub>ipso</sub> und C<sub>para</sub>), 83.8 (CC), 79.5 (CCH) ppm.

MS (EI): *m/z* (%): 126 ([M<sup>+</sup>], 100), 100 (5), 76 (9).

### 1,4-Bis(1,1'-S,S'-Thioacetyl-4',4-phenylethynyl)-benzol (OPE, 130)<sup>156</sup>



Zu einer Lösung von 1.00 g (3.60 mmol) S-(Thioacetyl)-4-iodbenzol (**129**) und 131 mg (187  $\mu$ mol, 5.2 mol%) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in 40 mL DMF wurden 227 mg (1.80 mmol) 1,4-Diethynylbenzol (**127**) und 40 mg (210  $\mu$ mol, 5.8 mol%) CuI zugegeben und das Reaktionsgemisch mit 5 mL *N,N*-Diisopropylethylamin verdünnt. Nach 18 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel am HV entfernt, der Rückstand in DCM aufgenommen und auf Cellite aufgezogen. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/Hexan = 1:1, *R<sub>f</sub>* = 0.13) und Trocknen am HV erhielt man 485 mg (1.14 mmol, 63 %) der Titelverbindung als gelblichen Feststoff.

Analytische Daten: C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (426.55)

DC: (DCM/Hexan = 1:1, *R<sub>f</sub>* = 0.13).

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 7.55 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 4H, CH<sub>meta</sub>), 7.52 (s, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.40 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 4H, CH<sub>ortho</sub>), 2.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$  = 193.8 (CO), 134.7 (CH<sub>Ar</sub>), 132.6 (CH<sub>Ar</sub>), 132.1 (CH<sub>Ar</sub>), 128.7 (CH<sub>Ar</sub>), 124.6 (CH<sub>Ar</sub>), 123.4 (CH<sub>Ar</sub>), 91.1 (CC), 91.0 (CC), 30.7 (CH<sub>3</sub>).

MS (EI): *m/z* (%): 426 ([M<sup>+</sup>], 22), 384 (26), 342 (100), 43 (23).

## Kolloidsynthesen

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von thiolbeschichteten Kolloiden<sup>61</sup>

Zu einer Lösung von 3.00 g (~7.42 mmol,  $\geq 49\%$  Au)  $\text{HAuCl}_4$  in 240 mL Wasser wurden unter heftigem Rühren 4.57 g (8.36 mmol) TOAB in 180 mL Toluol langsam zukanüliert. Die Emulsion wurde 10 min bei RT gerührt und die wässrige Phase abgetrennt. Man gab 1.52 mmol Alkanthiol zu der organischen Phase und kühlte auf 0 °C. Zu der gekühlten Lösung wurde unter heftigem Rühren eine Lösung von 3.11 g (81.0 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 165 mL Wasser zukanüliert und die Emulsion 16 h bei RT gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (Wasserbadtemperatur  $\leq 35$  °C) auf 20 mL eingengt und die Kolloide durch Zugabe von 200 mL EtOH und Kühlen auf -60 °C für 2 d gefällt. Der dunkle Niederschlag wurde über eine P3-Fritte ohne Vakuum abfiltriert und der Feststoff mit 300 mL EtOH gewaschen. Das dunkle Pulver wurde am HV getrocknet. Man erhielt 1.55-1.87 g thiolbeschichte Goldkolloide.

Die Kolloide wurden mittels TEM-Messungen grössencharakterisiert.

Eintrag	Thiol	Kolloide	Grösse [nm]
1	Hexadecanthiol	<b>77</b>	$2.89 \pm 0.70$
2	Dodecanthiol		$2.65 \pm 0.53$
3	Octanthiol	<b>49</b>	$2.88 \pm 0.66$
4	<b>110</b>	<b>111</b>	$2.72 \pm 0.73$
5	<b>122</b>	<b>124</b>	$2.84 \pm 0.66$
6	<b>123</b>	<b>125</b>	$2.47 \pm 0.59$

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung Mercaptocarbonsäurebeschichteter Kolloide

Zu einer Lösung von 3.00 g (~7.42 mmol,  $\geq 49\%$  Au)  $\text{HAuCl}_4$  in 240 mL Wasser wurden unter heftigem Rühren 4.57 g (8.36 mmol) TOAB in 180 mL Toluol langsam zukanüliert. Die Emulsion wurde 10 min bei RT gerührt und die wässrige Phase abgetrennt. Man gab 1.52 mmol Alkanthiol zu der organischen Phase und kühlte auf 0 °C. Zu der gekühlten Lösung wurde unter heftigem Rühren eine Lösung von 3.11 g (81.0 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 165 mL Wasser zukanüliert und die Emulsion 16 h bei RT gerührt. Die wässrige Phase wurde

---

## Experimenteller Teil

abgetrennt, die organische Phase mit 1 M HCl-Lösung sauer gestellt und die organische Phase am Rotationsverdampfer (Wasserbadtemperatur  $\leq 35$  °C) auf 20 mL eingengt. Der Rückstand wurde in 150 mL einer 1:1 Mischung von DCM und EtOH aufgenommen und die dunkle Lösung über die Rührzelle (Filtermembran YM-30) mit 1000 mL einer 1:1 Mischung von DCM und EtOH gewaschen. Die Lösung wurde in der Rührzelle auf 50 mL eingengt, in einen Rundkolben überführt und mit 150 mL Hexan bei 0 °C gefällt. Der Niederschlag wurde über eine P3-Fritte ohne Vakuum abfiltriert und das dunkle Pulver am HV getrocknet. Man erhielt 1.01-1.51 g Mercaptocarbonsäurebeschichtete Goldkolloide.

Eintrag	Thiol	Grösse [nm]
1	Mercaptohexadecansäure	$2.05 \pm 0.53$
2	Mercaptoundecansäure	n.b.

## Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung ladungsstabilisierter Kolloide<sup>41</sup>

Zu einer Lösung von 591 mg (0.75 mmol,  $\geq 49$  % Au)  $\text{HAuCl}_4$  in 25 mL Wasser wurde unter heftigem Rühren einer Lösung von 1.92 g (3.50 mmol) TOAB in 70 mL Toluol zukanüliert und 20 min bei RT gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und zu der organischen Phase wurde unter heftigem Rühren eine Lösung von 303 mg (8.00 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 40 mL Wasser zukanüliert und 2 h bei RT gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt. Die so erhaltenen ladungsstabilisierten Kolloide waren in Lösung stabil und wurden in Immobilisierungen von Disulfiden und Thiolen verwendet.

## Immobilisierungen auf ladungsstabilisierten Kolloiden

### Dioctandisulfid

Zu der oben beschriebenen ladungsstabilisierten Kolloidlösung wurden 1.16 g (4.00 mmol) Dioctandisulfid in 20 mL Toluol gegeben und 12 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer auf 10 mL eingengt und der Rückstand mit 100 mL EtOH bei  $-30$  °C gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde über eine P3-Fritte ohne Vakuum abfiltriert und mit 200 mL EtOH gewaschen. Das dunkle Pulver wurde am HV getrocknet. Man erhielt 190 mg Octanthiolbeschichtete Goldkolloide. TEM-Messungen ergaben eine Grösse von  $2.88 \pm 0.86$  nm.

**(+)-[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2-{4-[11-Octyldisulfanyl-undecansäure-propoxymethyl]-phenyl}-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-propan-2-(diphenyl)phosphinit}iridium(I)]-BAr<sub>F</sub> (27)**

Zu der oben beschriebenen ladungstabilisierten Kolloidlösung wurden 345 mg (0.161 mmol) **27** in 20 mL Toluol gegeben und 12 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer auf 10 mL eingengt und der Rückstand mit 100 mL EtOH bei -30 °C gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde über eine P3-Fritte ohne Vakuum abfiltriert und mit 600 mL EtOH gewaschen. Das dunkle Pulver wurde am HV getrocknet. Man erhielt 203 mg der Goldkolloide **37**.

**(+)-[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2-{4-[11-(10-Carboxy-decyldisulfanyl)-undecansäure-propoxymethyl]-phenyl}-5-methyl-4,5-dihydro-oxazol-4-yl)-1,3-diphenyl-propan-2-(diphenyl)phosphinit}iridium(I)]-BAr<sub>F</sub> (29)**

Zur Hälfte der oben beschriebenen Kolloidlösung wurden 146 mg **29** in 7 mL DCM gegeben und 12 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer auf 10 mL eingengt und der Rückstand mit 100 mL EtOH bei -50 °C gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde über eine P3-Fritte ohne Vakuum abfiltriert und mit 500 mL EtOH gewaschen. Das dunkle Pulver wurde am HV getrocknet. Man erhielt 101 mg der Goldkolloide **38**.

**Immobilisierungen mithilfe von Austauschreaktionen****(-)-11-Mercapto-undecansäure-3-diphenylphosphanyl-4-(4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol-2-yl)-benzylester (45)**

Immobilisierung und anschließende Komplexierung mit Iridium:

Eine Lösung von 507 mg (0.840 mmol) **45** und 806 mg Octanthiolbeschichter Goldkolloide in 150 mL DCM wurde für 2 d unter Licht- und Luftabschluss langsam gerührt. Die dunkle Lösung ist in die Rührzelle (Membran YM-10) überführt und mit 1200 mL DCM gewaschen worden. Die Lösung wurde in der Rührzelle auf 20 mL eingengt, in einen Schlenkkolben überführt und mit 243 mg (0.362 mmol) [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> in 10 mL DCM für 2 h gerührt worden. Danach wurden 872 mg (0.984 mmol) NaBAr<sub>F</sub> zugegeben und weitere 10 min gerührt. Die organische Phase wurde auf 200 mL vergrößert, mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub>

---

## Experimenteller Teil

getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer auf 100 mL reduziert. Die dunkle Lösung wurde in die Rührzelle überführt und mit 800 mL DCM, 400 mL einer 1 : 1 Mischung DCM/Et<sub>2</sub>O und 400 mL einer 1 : 1-Mischung DCM/Aceton gewaschen. Die dunkle Lösung wurde in der Rührzelle auf 50 mL reduziert und in einem Rundkolben in 200 mL Hexan bei -60 °C gefällt. Der dunkle Niederschlag wurde über eine P3-Fritte ohne Vakuum abfiltriert und am HV getrocknet. Man erhielt 1.07 g Goldkolloide **51**.

**TEM:** 2.61 ± 0.83 nm.

**Elementaranalyse** für **51**: C 23.84 %, H 2.11 %, N 0.51 %, S 1.64 %, P 0.63 %, Au 51.8 %, Ir 4.92 %.

Immobilisierung und anschließende Komplexierung mit Palladium:

Eine Lösung von 547 mg (0.898 mmol) **45** und 800 mg Octanthiolbeschichteter Goldkolloide in 200 mL DCM wurde für 2 d unter Licht- und Luftabschluss langsam gerührt. Die dunkle Lösung ist in die Rührzelle (Membran YM-30) überführt und mit 800 mL DCM gewaschen worden. Die Lösung wurde in der Rührzelle auf 20 mL eingeengt, in einen Schlenkkolben überführt und mit 222 mg (0.607 mmol) [Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Cl]<sub>2</sub> in 5 mL DCM für 2 h zum Rückfluss erhitzt. Die dunkle Lösung wurde in der Rührzelle (Membran YM-30) mit 1200 mL DCM gewaschen und die dunkle Lösung in der Rührzelle auf 30 mL reduziert und in einem Rundkolben in 200 mL Hexan bei -60 °C gefällt. Der dunkle Niederschlag wurde über eine P3-Fritte ohne Vakuum abfiltriert und am HV getrocknet. Man erhielt 818 mg Goldkolloide **52**.

**TEM:** 2.48 ± 0.71 nm.

**Elementaranalyse:** C 8.28 %, H 1.04 %, N <0.3 %, S 1.25 %, P 0.43 %, Au 70.3 %, Pd 12.0 %.

## Goldkolloide 78

Zu einer Lösung von 331 mg (0.671 mmol) [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> und 1.42 g (1.33 mmol) TIBArF in 20 mL DCM wurden nach 1 h bei 0 °C langsam 757 mg (1.33 mmol) **72** in 10 mL DCM zugetropft und das Gemisch für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand flash-chromatographiert an Kieselgel (DCM). Die orange Bande wurde direkt zu 403 mg Hexadecanthiolbeschichteten Kolloiden gegeben (ca. 450 mL Gesamtvolumen) und 2 d unter Licht- und Luftabschluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer auf 200 mL reduziert und die dunkle Lösung

in der Rührzelle (Membran YM-30) bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit einer 1 : 1-Mischung von DCM/EtOH gewaschen. Die Kolloide lösten sich gut in EtOH und Hexan, sodass keine Fällung möglich war. Die dunkle Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und am HV getrocknet. Man erhielt 376 mg Goldkolloide **78**.

**TEM:**  $2.89 \pm 0.70$  nm.

**Elementaranalyse:** C 22.45 %, H 2.69 %, N <0.3 % Au 64.3 %, S 2.42 %, Rh 1.21 %, P 0.75 %.

### Goldkolloide **81**

Zu einer Lösung von 329 mg (0.667 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und 1.42 g (1.33 mmol) TIBArF in 20 mL DCM wurden nach 1 h bei 0 °C langsam 760 mg (1.33 mmol) **72** in 10 mL DCM zugetropft und das Gemisch für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand flash-chromatographiert an Kieselgel (DCM). Die orange Bande wurde direkt zu 414 mg Dodecanthiolbeschichteten Kolloiden gegeben (ca. 450 mL Gesamtvolumen) und 2 d unter Licht- und Luftausschluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer auf 200 mL reduziert und die dunkle Lösung in der Rührzelle (Membran YM-30) bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit einer 1:1-Mischung von DCM/EtOH gewaschen. Die Kolloide lösten sich gut in EtOH und Hexan, sodass keine Fällung möglich war. Die dunkle Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und am HV getrocknet. Man erhielt 378 mg Goldkolloide **81**.

**TEM:**  $2.65 \pm 0.53$  nm.

**Elementaranalyse:** C 14.07 %, H 1.86 %, N <0.3 % Au 76.6 %, S 2.23 %, Rh 0.64 %, P 0.43 %.

### Goldkolloide **79**

Zu einer Lösung von 329 mg (0.667 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und 1.42 g (1.33 mmol) TIBArF in 20 mL DCM wurden nach 1 h bei 0 °C langsam 758 mg (1.33 mmol) **72** in 10 mL DCM zugetropft und das Gemisch für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand flash-chromatographiert an Kieselgel (DCM). Die orange Bande wurde direkt zu einer Lösung von 399 mg Mercaptohexadecansäure-beschichteten Kolloiden in 100 mL EtOH gegeben (ca. 450 mL Gesamtvolumen) und 2 d unter Licht- und Luftausschluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer auf 200 mL reduziert und die dunkle Lösung in der Rührzelle

---

## Experimenteller Teil

(Membran YM-30) bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit einer 1:1-Mischung von DCM/EtOH gewaschen. Die dunkle Lösung wurde in der Rührzelle auf 100 mL reduziert und in einem Rundkolben in 200 mL Hexan bei -60 °C gefällt. Man erhielt 350 mg Goldkolloide **79**.

**TEM:**  $2.05 \pm 0.53$  nm.

**Elementaranalyse:** C 23.75 %, H 2.86 %, N <0.3 % Au 58.8 %, S 2.83 %, Rh 2.03 %, P 1.06 %.

### Goldkolloide 80

Zu einer Lösung von 498 mg (1.01 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und 2.14 g (2.00 mmol) TIBArF in 25 mL DCM wurden nach 1 h bei 0 °C langsam 1.14 g (2.00 mmol) **72** in 10 mL DCM zugetropft und das Gemisch für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand flash-chromatographiert an Kieselgel (DCM). Die orange Bande wurde direkt zu einer Lösung von 430 mg Mercaptoundecansäure-beschichteten Kolloiden in 100 mL EtOH gegeben (ca. 450 mL Gesamtvolumen) und 2 d unter Licht- und Luftausschluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer auf 200 mL reduziert und die dunkle Lösung in der Rührzelle (Membran YM-30) bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit einer 1:1-Mischung von DCM/EtOH gewaschen. Die dunkle Lösung wurde in der Rührzelle auf 50 mL reduziert und in einem Rundkolben in 200 mL Hexan bei 0 °C gefällt. Man erhielt 362 mg Goldkolloide **80**.

**Elementaranalyse:** C 22.75 %, H 2.52 %, N 0.44 % Au 59.9 %, S 3.19 %, Rh 2.06 %, P 1.15 %.

### Goldkolloide 112

Zu einer Lösung von 216 mg (0.438 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und 935 mg (0.876 mmol) TIBArF in 25 mL DCM wurden nach 1 h bei 0 °C langsam 504 mg (884 mmol) **72** in 10 mL DCM zugetropft und das Gemisch für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand flash-chromatographiert an Kieselgel (DCM). Die orange Bande wurde direkt zu einer Lösung von 300 mg mit Valinolspacer beschichteten Kolloiden **111** in 10 mL DCM gegeben (ca. 450 mL Gesamtvolumen) und 2 d unter Licht- und Luftausschluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer auf 200 mL reduziert und die dunkle Lösung in der Rührzelle (Membran YM-30) bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit einer 1:1-Mischung von DCM/EtOH gewaschen. Die dunkle



Lösung wurde in der Rührzelle auf 50 mL reduziert und in einem Rundkolben in 200 mL Hexan bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefällt. Man erhielt 314 mg Goldkolloide **112**.

**TEM:**  $2.72 \pm 0.73\text{ nm}$ .

**Elementaranalyse:** C 28.39 %, H 3.54 %, N 1.61 % Au 50.1 %, S 3.18 %, Rh 3.01 %, P 1.68 %.

### Goldkolloide 124

Zu einer Lösung von 214 mg (0.434 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und 940 mg (0.880 mmol) TIBArF in 10 mL DCM wurden nach 1 h bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam 503 mg (883 mmol) **72** in 10 mL DCM zugetropft und das Gemisch für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand flash-chromatographiert an Kieselgel (DCM). Die orange Bande wurde direkt zu 310 mg mit Binolspacer **122** beschichteten Kolloiden gegeben (ca. 450 mL Gesamtvolumen) und 2 d unter Licht- und Luftausschluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer auf 200 mL reduziert und die dunkle Lösung in der Rührzelle (Membran YM-30) bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit einer 1:1-Mischung von DCM/EtOH gewaschen. Die dunkle Lösung wurde in der Rührzelle auf 50 mL reduziert und in einem Rundkolben in 200 mL Hexan bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefällt. Man erhielt 318 mg Goldkolloide **124**.

**TEM:**  $2.84 \pm 0.66\text{ nm}$ .

**Elementaranalyse:** C 28.89 %, H 2.40 %, N 1.03 % Au 54.62 %, S 2.33 %, Rh 1.38 %, P 0.87 %.

### Goldkolloide 125

Zu einer Lösung von 219 mg (0.444 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und 941 mg (0.881 mmol) TIBArF in 10 mL DCM wurden nach 1 h bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam 503 mg (883 mmol) **72** in 10 mL DCM zugetropft und das Gemisch für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand flash-chromatographiert an Kieselgel (DCM). Die orange Bande wurde direkt zu 310 mg mit Binolspacer **123** beschichteten Kolloiden gegeben (ca. 450 mL Gesamtvolumen) und 2 d unter Licht- und Luftausschluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer auf 200 mL reduziert und die dunkle Lösung in der Rührzelle (Membran YM-30) bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit einer 1:1-Mischung von DCM/EtOH gewaschen. Die dunkle Lösung wurde in der Rührzelle auf

---

Experimenteller Teil

50 mL reduziert und in einem Rundkolben in 200 mL Hexan bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefällt. Man erhielt 306 mg Goldkolloide **125**.

**TEM:**  $2.47 \pm 0.59\text{ nm}$ .

**Elementaranalyse:** C 25.63 %, H 2.25 %, N 0.87 % Au 59.55 %, S 2.22 %, Rh 1.29 %, P 0.82 %.

## Anhang

### Röntgenkristallstrukturen

Geeignete Einkristalle wurden durch Überschichten mit dem Nichtlösungsmittel erhalten, dann mit Paraffinöl auf eine Glasfaser des Goniometerkopfes geklebt und anschliessend in ein *KappaCCD* Vierkreisdiffraktometer gebracht. Sämtliche Messungen wurden bei 173 K vorgenommen. Die Raumgruppe wurde durch die systematische Auflösung mit Hilfe des Programms *Collect Suite* (Nonius BV, 2002) bestimmt. Nach der Datenreduktion mit den Programmen *EvalCCD* (Bruker Nonius BV, 2002)<sup>157</sup> oder *Denzo*<sup>158</sup> wurde die Struktur mit dem Program *SIR97*<sup>159</sup> gelöst und mit *Crystals*<sup>160</sup> verfeinert. Dazu wurde ein Chebychev Polynomgewichtungsschema mit 3, 4 oder 5 Parametern angewandt. Die Protonenpositionen wurden angerechnet und mit Hilfe von Ride-Anweisungen verfeinert.

## Anhang

<b>Verbindung</b>	<b>42</b>	<b>46</b>
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>2</sub> PS	C <sub>33</sub> H <sub>37</sub> IrNF <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molekulare Masse [g/mol]	435.52	847.82
Kristallmorphologie	Plättchen	Plättchen
Farbe	farblos	rot
Temperatur [K]	173	173
Kritalldimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0.08 × 0.18 × 0.34	0.04 × 0.05 × 0.32
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P 1	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Elementarzellkonstanten [Å, °]	<i>a</i> = 12.8063(1) <i>b</i> = 13.3251(1) <i>c</i> = 16.0751(2) <i>α</i> = 110.8331(5) <i>β</i> = 103.1564(6) <i>γ</i> = 93.8397(5)	<i>a</i> = 10.0528(2) <i>b</i> = 13.8071(2) <i>c</i> = 24.9036(4) <i>α</i> = 90 <i>β</i> = 90 <i>γ</i> = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2463.31(4)	3456.62(10)
<i>Z</i>	1	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.223	1.629
<i>μ</i> (Mo <sub>Kα</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.219	4.017
Transmission (min; max)	0.96; 0.98	0.82; 0.85
Strahlung (λ [Å])	Mo <sub>Kα</sub> (0.71073)	Mo <sub>Kα</sub> (0.71073)
<i>F</i> (000)	962	1676
<i>θ</i> Bereich der Datensammlung [°]	1.407 – 27.838	1.635 – 30.034
Komplettheit <i>θ</i> = max [%]	99.9	99.9
gemessene Reflexe	23186	34501
unabhängige Reflexe	23186 ( <i>r</i> = 0.00)	10085 ( <i>r</i> = 0.078)
beobachtete Reflexe	18086	8355
Anzahl Parameter	1179	461
<i>R</i>	0.0336 ( <i>I</i> > 3σ ( <i>I</i> ))	0.0320 ( <i>I</i> > 3σ ( <i>I</i> ))
<i>wR</i>	0.0365 ( <i>I</i> > 3σ ( <i>I</i> ))	0.0368 ( <i>I</i> > 3σ ( <i>I</i> ))
goodness-of-fit on <i>F</i>	1.0980	1.0827
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	0.32; -0.27	2.62; -1.97
Flack	-0.04(4)	0.018(7)

Verbindung	72	92
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>37</sub> NOP <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>
Molekulare Masse [g/mol]	633.82	233.27
Kristallmorphologie	Plättchen	Plättchen
Farbe	farblos	farblos
Temperatur [K]	173	173
Kritalldimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0.04 × 0.06 × 0.36	0.08 × 0.10 × 0.37
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub>	P 2 <sub>1</sub> /c
Elementarzellkonstanten [Å, °]	<i>a</i> = 12.1564(7) <i>b</i> = 6.7645(4) <i>c</i> = 20.4562(14) <i>α</i> = 90 <i>β</i> = 105.456(4) <i>γ</i> = 90	<i>a</i> = 11.5558(2) <i>b</i> = 4.76520(10) <i>c</i> = 22.8403(3) <i>α</i> = 90 <i>β</i> = 96.4040(10) <i>γ</i> = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1621.32(18)	1249.87(4)
<i>Z</i>	2	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.298	1.240
<i>μ</i> (Mo <sub>Kα</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.356	0.088
Transmission (min; max)	0.98; 0.99	0.99; 0.99
Strahlung (λ [Å])	Mo <sub>Kα</sub> (0.71073)	Mo <sub>Kα</sub> (0.71073)
<i>F</i> (000)	668	496
<i>θ</i> Bereich der Datensammlung [°]	2.066 – 25.388	1.773 – 27.484
Komplettheit <i>θ</i> = max [%]	98.9	100
gemessene Reflexe	10298	10542
unabhängige Reflexe	5791 ( <i>r</i> = 0.195)	2865 ( <i>r</i> = 0.028)
beobachtete Reflexe	3213	1927
Anzahl Parameter	389	154
<i>R</i>	0.0580 ( <i>I</i> > 3σ ( <i>I</i> ))	0.0381 ( <i>I</i> > 3σ ( <i>I</i> ))
<i>wR</i>	0.0673 ( <i>I</i> > 3σ ( <i>I</i> ))	0.0536 ( <i>I</i> > 3σ ( <i>I</i> ))
goodness-of-fit on <i>F</i>	1.0657	0.9506
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	0.47; -0.58	0.28; -0.26
Flack	0.01(15)	–

## Anhang

Verbindung	93	94
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub>
Molekulare Masse [g/mol]	261.32	288.37
Kristallmorphologie	Plättchen	Plättchen
Farbe	farblos	farblos
Temperatur [K]	173	173
Kritalldimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0.02 × 0.19 × 0.57	0.02 × 0.17 × 0.45
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P 1 2 <sub>1</sub> /a 1	P -1
Elementarzellkonstanten [Å, °]	$a = 9.5272(3)$ $b = 9.9656(3)$ $c = 15.2661(5)$ $\alpha = 90$ $\beta = 100.4560(15)$ $\gamma = 90$	$a = 9.3935(3)$ $b = 10.2158(2)$ $c = 17.7122(5)$ $\alpha = 94.0901(17)$ $\beta = 92.3325(12)$ $\gamma = 90.1066(16)$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1425.36(8)	1693.95(8)
Z	4	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.218	1.131
$\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.085	0.077
Transmission (min; max)	0.98; 1.00	0.99; 1.00
Strahlung ( $\lambda$ [Å])	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> (0.71073)	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> (0.71073)
$F(000)$	560	620
$\theta$ Bereich der Datensammlung [°]	2.453 – 27.481	1.999 – 27.462
Komplettheit $\theta = \max$ [%]	99.9	99.8
gemessene Reflexe	10593	15205
unabhängige Reflexe	3263 (r = 0.85)	7726 (r = 0.027)
beobachtete Reflexe	2066	4353
Anzahl Parameter	199	379
R	0.0597 (I > 2 $\sigma$ (I))	0.0591 (I > 3 $\sigma$ (I))
wR	0.0835 (I > 2 $\sigma$ (I))	0.0881 (I > 3 $\sigma$ (I))
goodness-of-fit on $F$	1.0417	1.1455
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	0.36; -0.31	0.35; -0.45
Flack	–	–

**Literatur**

1. M. Breuer, K. Ditrich, T. Habicher, M. Kessler, R. Stürmer, T. Zelinski und B. Hauer, *Angew. Chem.*, 2004, **116**, 806-843.
2. K. Roth, *Chem. Unserer Zeit*, 2005, **39**, 212-217.
3. <http://www.fda.gov/cder/guidance/stereo.htm>
4. M. Studer, F. Spindler und H.-U. Blaser, *Appl. Catal. A*, 2001, **221**, 119-143.
5. B. Pugin, H. Landert, F. Spindler und H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 974-979.
6. W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni und H.-U. Blaser, *Top. Catal.*, 2002, **19**, 3-16.
7. T. J. N. Watson und J. M. Hawkins, *Angew. Chem.*, 2004, **116**, 3286-3290.
8. B. Pugin, F. Spindler und H.-U. Blaser, *J. Mol. Catal. A*, 2005, **231**, 1-20.
9. J. G. de Vries und A. H. M. de Vries, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 799-811.
10. F. Schüth, *Chem. unserer Zeit*, 2006, **40**, 90-103.
11. Q.-H. Fan, Y.-M. Li und A. S. C. Chan, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3385-3466.
12. C. E. Song und S.-g. Lee, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3495-3524.
13. K.-U. Schöning und N. End, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **242**, 241-271.
14. C. Exner, M. Studer, A. Pfaltz und H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.*, 2003, **345**, 1253-1260.
15. G. A. Attard, K. G. Griffin, D. J. Jenkins, P. Johnston und P. B. Wells, *Catal. Today*, 2006, **114**, 346-352.
16. I. Steiner, R. Aufdenblatten, A. Togni, H.-U. Blaser und B. Pugin, *Tetrah. Asymm.*, 2004, **15**, 2307-2311.
17. P. McMorn und G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 108-122.
18. C. Simons, U. Hanefeld, I. W. C. E. Arends, T. Maschmeyer und R. A. Sheldon, *J. Catal.*, 2006, **239**, 212-219.
19. C. Bianchini und P. Barbaro, *Top. Catal.*, 2002, **19**, 17-32.
20. M. Heitbaum, I. Escher und G. Frank, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 2-33.
21. Y. Ribourdouille, G. D. Engel, M. Richard-Plouet und L. H. Gade, *Chem. Commun.*, 2003, 1228-1229.
22. G. D. Engel und L. H. Gade, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 4319-4329.
23. E. Kinzel und U. Nagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1098-1099.
24. B. Pugin, *WO 9702232*, 1997.

---

## Anhang

25. M. Müller und B. Pugin, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, Elsevier, 1993.
26. R. Selke, K. Haeupke und H. W. Krause, *J. Mol. Catal. A*, 1989, **56**, 315-328.
27. R. Selke und M. Capka, *J. Mol. Catal. A*, 1990, **63**, 319-334.
28. C. Simons, U. Hanefeld, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon und T. Maschmeyer, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 5829-5835.
29. P. Barbaro, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 5666-5675.
30. M. Mazzei, W. Marconi und M. Riocci, *J. Mol. Catal. A*, 1980, **9**, 381-387.
31. J. Albrecht und U. Nagel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, **35**, 407-409.
32. G. Klein, N. Humbert, J. Gradinaru, A. Ivanova, F. Gilardoni, U. E. Rusbandi und T. R. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 7764-7767.
33. C. Letondor, N. Humbert und T. R. Ward, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 2005, **102**, 4683-4687.
34. C. Letondor, A. Pordea, N. Humbert, A. Ivanova, S. Mazurek, M. Novic und T. R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8320-8328.
35. M. Skander, C. Malan, A. Ivanova und T. R. Ward, *Chem. Commun.*, 2005, 4815-4817.
36. T. R. Ward, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 3798-3804.
37. J. Schulz, A. Roucoux und H. Patin, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3757-3778.
38. A. Ulman, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 1533-1554.
39. L. O. Brown und J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 12384-12385.
40. M. G. Warner, S. A. Reed und J. E. Hutchison, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 3316-3320.
41. A. Manna, P.-L. Chen, H. Akiyama, T.-X. Wei, W. Knoll und K. Tamada, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 20-28.
42. G. H. Woehrle, L. O. Brown und J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2172-2183.
43. B. Pugin, F. Spindler, A. Togni und H.-U. Blaser, *C. R. Chimie*, 2002, **5**, 379-385.
44. M. Bartz, J. Küther, R. Seshadri und W. Tremel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 2466-2468.
45. H. Li, Y.-Y. Luk und M. Mrksich, *Langmuir*, 1999, **15**, 4957-4959.
46. B. S. Lee, S. K. Namgoong und S. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 4501-4503.
47. T. Belser, M. Stöhr und A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 8720-8731.
48. F. Ono, S. Kanemasa und J. Tanaka, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 7623-7626.
49. T. Belser, Universität Basel, 2005.



50. S. Eustis und M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 209-217.
51. M.-C. Daniel und D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 293-346.
52. aus dem Griechischen: „κολλά“ = Leim, εἶδος = Aussehen, Form
53. T. Graham, *Phil. Trans.*, 1861, **151**, 183.
54. J. Turkevich, *Gold Bull.*, 1985, **18**, 86-91.
55. H. B. Weiser, *Colloid Chemistry*, 2nd edn., 1949.
56. D. A. Handley, *Colloidal Gold: Principles, Methods, and Applications*, Academic Press, 1989.
57. J. Turkevich, P. C. Stevenson und J. Hillier, *Discussions of the Faraday Society*, 1951, **No. 11**, 55-75.
58. J. Turkevich, P. C. Stevenson und J. Hillier, *Journal of Physical Chemistry*, 1953, **57**, 670-673.
59. J. Turkevich, G. Garton und P. C. Stevenson, *Journal of Colloid Science*, 1954, 26-35.
60. G. Frens, *Nature (London), Phys. Sci.*, 1973, **241**, 20-22.
61. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin und R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 801-802.
62. M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin und C. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1655-1656.
63. V. Chechnik, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 7780-7781.
64. J. Fink, C. J. Kiely, D. Methell und D. J. Schiffrin, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 922-926.
65. H. Biebuyck, C. D. Bain und G. M. Whitesides, *Langmuir*, 1994, **10**, 1825-1831 und Referenzen.
66. Y.-S. Shon, C. Mazzitelli und R. W. Murray, *Langmuir*, 2001, **17**, 7735-7741.
67. M. J. Hostetler, S. J. Green, J. J. Stokes und R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 4212-4213.
68. M. J. Hostetler, A. C. Templeton und R. W. Murray, *Langmuir*, 1999, **15**, 3782-3789.
69. P. Ionita, A. Caragheorgheopol, B. C. Gilbert und V. Chechnik, *Langmuir*, 2004, **20**, 11536-11544.
70. H. Biebuyck und G. M. Whitesides, *Langmuir*, 1993, **9**, 1766-1770.
71. A. Kassam, G. Bremner, B. Clark, G. Ulibarri und R. B. Lennox, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3476-3477.
72. A. C. Templeton, W. P. Wuelfing und R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 27-36.

---

## Anhang

73. R. Hong, J. M. Fernandez, H. Nakade, R. Arvizo, T. Emrick und V. M. Rotello, *Chem. Commun.*, 2006, 2347-2349.
74. R. L. Donkers, Y. Song und R. W. Murray, *Langmuir*, 2004, **20**, 4703-4707.
75. M. J. Hostetler und R. W. Murray, *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.*, 1997, **2**, 42-50 und Referenzen.
76. N. Balachander und C. N. Sukenik, *Langmuir*, 1990, **6**, 1621-1627.
77. A. C. Templeton, M. J. Hostetler, C. T. Kraft und R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 1906-1911.
78. R. E. Rhodes und L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4970-4971.
79. R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **12**, 331-337.
80. M. A. Bennett und D. L. Milner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6983-6994.
81. H. Felkin, G. E. Morris und R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.*, 1977, **141**, 205-215.
82. P. v. Matt und A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1993, **31**, 566-568.
83. J. Sprinz und G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 1769-1772.
84. G. J. Dawson, C. G. Frost, S. J. Coote und J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 3149-3150.
85. P. Schnider, G. Koch, R. Prétôt, G. Wang, F. M. Bohnen, C. Krüger und A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.*, 1997, **3**, 887-892.
86. A. Lightfoot, P. Schnider und A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 2897-2899.
87. F. Menges und A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 40-44.
88. S. Kaiser, S. P. Smidt und A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 5194-5197.
89. J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hörmann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schönleber, S. P. Smidt, B. Wüstenberg, N. Zimmermann und A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.*, 2003, **345**, 33-43.
90. C. Mazet, S. P. Smidt, M. Meuwly und A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 14176-14181.
91. S. Bell, Wüstenberg, Bettina, S. Kaiser, F. Menges, T. Netscher und A. Pfaltz, *Science*, 2006, **311**, 642-644.
92. W. Bonrath, F. Menges, T. Netscher, A. Pfaltz und B. Wüstenberg, *EP13694 2006066863*, 2006, 48 pp.
93. M. Langer, Universität Basel, 2002.
94. F. Menges, Universität Basel, 2004.
95. C. Lamberth, *J. Prakt. Chem.*, 2000, **342**, 518-522.

96. H. R. Penton, E. A. Taylor, W. M. Williams und E. M. Burgess, *Org. Synth.*, Coll. Vol. 6, 788-792.
97. P. Ionita, B. C. Gilbert, A. Caragheorgheopol und V. Chechnik, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 9048-9049.
98. P. Ionita, B. C. Gilbert und V. Chechnik, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 3720-3722.
99. Y. Song, T. Huang und R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11694-11701.
100. J. Blankenstein, Universität Basel, 2001.
101. R. H. Terril, T. A. Postlethwaite, C.-H. Chen, C.-D. Poon, A. Terzis, A. Chen, J. E. Hutchison, M. R. Clark, G. Wignall, J. D. Londono, R. Superfine, M. Falvo, C. S. J. Jr., E. T. Samulski und R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 12537-12548.
102. M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C. J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. I. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans und R. W. Murray, *Langmuir*, 1998, **14**, 17-30.
103. A. F. Volpe Jr., B. Grant und M. Brookhart, *Organometallics*, 1992, **11**, 3920-3922.
104. S. P. Smidt, N. Zimmermann, M. Studer und A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 4685-4693.
105. S. P. Smidt und A. Pfaltz, *Organometallics*, 2003, **22**, 1000-1009.
106. R. Margalef-Català, C. Claver, P. Salagre und E. Fernández, *Tetrah. Asymm.*, 2000, **11**, 1469-1476.
107. P. von Matt und A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1993, **32**, 566-568.
108. P. von Matt, G. C. Lloyd-Jones, A. B. E. Minidis, A. Pfaltz, L. Macko, M. Neuburger, M. Zehnder, H. Rueegger und P. S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta*, 1995, **78**, 265-284.
109. J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1966, 1711-1732.
110. R. S. Coffey, 1965, BP 1,121,642.
111. H. Bueche, H. Siegel und L. Horner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1968, **37**, 4023-4026.
112. W. S. Knowles und M. J. Sabacky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1968, 1445-1446.
113. Dang-Tuan-Phat und H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 6429-6433.
114. W. S. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1998-2007.
115. R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2008-2022.
116. U. Nagel, *Angew. Chem.*, 1984, **96**, 425-426.
117. J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow und M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 10125-10138.

---

## Anhang

118. C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani und A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 4062-4066.
119. F. Bienewald, S. Challenger, A. Derrick, J. A. Ramsden und M. J. Burk, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 3290-3298.
120. C. R. Landis und J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 1746-1754.
121. I. D. Gridnev und T. Imamoto, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**, 633-644.
122. A. S. C. Chan, J. J. Pluth und J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 5952-5954.
123. K. Rossen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 4611-4613.
124. C.-C. Lin, C.-W. Lin und A. S. C. Chan, *Tetrah. Asymm.*, 1999, **10**, 1887-1893.
125. U. Nagel und E. Kinzel, *Chem. Ber.*, 1986, **119**, 3326-3343.
126. B. Guzel, M. A. Omary, A. Akgerman und J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **325**, 45-50.
127. H. P. Hughes, D. C. Lindner, G. P. A. Yap und A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 1726-1727.
128. T. Kubota, M. Tsuda und J. Kobayashi, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 1613-1625.
129. R. Balasubramanian, R. Gou, A. J. Mills und R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 8126-8132.
130. A. Sakthivel, A. K. Hijazi, M. Hanzlik, A. S. T. Chiang und F. E. Kühn, *Appl. Catal. A*, 2005, **294**, 161-167.
131. M. Charton, *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 3995-4001.
132. T. Sento, N. Ichikuni, T. Uematsu und S. Shimazu, *J. Mol. Catal. A*, 1999, **137**, 263-267.
133. F. M. Raymo und J. F. Stoddart, *Chem. Ber.*, 1996, **129**, 981-990.
134. J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 791-804.
135. D. K. James und J. M. Tour, *Top. Curr. Chem.*, 2005, **257**, 33-62.
136. <http://www.intel.com/technology/silicon/mooreslaw/index.htm>
137. P. J. Kuekes, G. S. Snider, R. S. Williams und J. R. Heath, *Science*, 1998, **280**, 1716-1721 und Referenzen.
138. C. P. Collier, E. W. Wong, M. Beloradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams und J. R. Heath, *Science*, 1999, **285**, 391-394.
139. J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett und J. M. Tour, *Science*, 1999, **286**, 1550-1552.
140. Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton, D. W. Price, A. M. R. Jr., D. L. Allara, J. M. Tour und P. S. Weiss, *Science*, 2001, **292**, 2303-2307.

141. S. Huang, G. Tsutsui, H. Sakaue, S. Shingubara und T. Takahagi, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2001, **19**, 115-120.
142. V. Santhanam und R. P. Andres, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 41-44.
143. H. R. Snyder, J. M. Stewart, R. E. Allen und R. J. Dearborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1422-1428.
144. M. M. Bader, *Phosphorus, Sulfur & Silicon*, 1996, **116**, 77-92.
145. J. Ohlsson und G. Magnusson, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 9975-9984.
146. D. H. R. Barton, C. Chen und G. M. Wall, *Tetrahedron*, 1991, **47**, 6127-6138.
147. R. E. Humphrey und J. L. Potter, *Anal. Chem.*, 1965, **37**, 164-165.
148. V. Van Dorsselaer, D. Schirlin und C. Tarnus, *US9053 9507257*, 1995, 71 pp.
149. A. Taugerbeck, P. Kirsch, D. Pauluth, J. Krause, J. Suermann und M. Heckmeier, *EP4574 2002094805*, 2002, 57 pp.
150. Z. S. Y. Chusaku Ikeda, Mira Park, Hidenari Inoue, Dongho Kim und Atsuhiko Osuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 534-535.
151. J. J. Summer, K. S. Weber, L. A. Hockett und S. E. Creager, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 7449-7454.
152. R. M. Herbst und D. Shemin, *Org. Synth.*, Coll. Vol. 2, 1-4.
153. J. S. Buck und W. S. Ide, *Org. Synth.*, Coll. Vol. 2, 55-57.
154. C. Hortholary und C. Coudret, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 2167-2174.
155. G. J. Bodwell, D. O. Miller und R. J. Vermeij, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 2093-2096.
156. J. M. Tour und T. Mayer, *US45588 2002035580*, 2002, 191 pp.
157. A. J. M. Duisenberg, L. M. J. Kroon-Batenburg und A. M. M. Schreurs, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 220-229.
158. Z. Otwinowski und W. Minor, *Methods in Enzymology*, 1997, **276**, 307-326.
159. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori und R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 115-119.
160. J. R. Carruthers und D. J. Watkin, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1979, **A35**, 698-699.



## Lebenslauf

Name: Michael Langer  
Geburtsdatum: 19.07.1978  
Geburstort: Gießen, Deutschland

## Ausbildung

Januar 2003 – Dezember 2006	<b>Doktorarbeit</b> Universität Basel in der Gruppe von Prof. Dr. Andreas Pfaltz <i>„Immobilisierung von chiralen Hydrierkatalysatoren auf Goldkolloiden“</i>
Oktober 1998 – Oktober 2002	<b>Chemiestudium</b> Universität Basel Diplom: Oktober 2002 Vordiplom: Oktober 2000 Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof. Dr. Andreas Pfaltz <i>„Beiträge zur Immobilisierung von homogenen Katalysatoren auf kolloidalen Goldoberflächen“</i>
September 1997 – Juli 1998	<b>Wehrdienst</b> 4.St/FmBtl 10 in Sigmaringen
Juli 1997	<b>Abitur</b>

Assistenz Praktikumsassistent des organischen Praktikums für Studierende der Biologie und der Pharmazie (WS 2003 - WS2005)

Während meiner Ausbildung an der Universität Basel habe ich Vorlesungen und Seminare der folgenden Dozenten besucht:

W. Bonrath, S. Buchwald, H. Burkhardt, J. Engel, W. Gehring, G. Gescheid, B. Giese, H.-P. Hauri, P. Hauser, H. Huber, E.N. Jacobsen, U. Jenal, M. Jungen, Th. Kaden, W. Keller, H. Kraft, J.P. Maier, W. Meier, J.F.K. Müller, M. Neuburger-Zehnder, M. Oehme, A. Pfaltz, M. Rugg, C. Schönenberger, U. Séquin, I. Sick, H. Siegel, M. Spiess, P. Strazewski, H. Wennemers, T. Wirth, J. Wirz, W.-D. Woggon, A. Zuberbühler.

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre, dass ich die Dissertation „*Immobilisierung von chiralen Hydrierkatalysatoren auf Goldkolloiden*“ nur mit der darin angegebenen Hilfe verfasst und bei keiner anderen Universität und keiner anderen Fakultät der Universität Basel eingereicht habe.

Basel, den 07.11.06

Michael Langer