

Zwitterionische Iridiumkomplexe
als Katalysatoren für
enantioselektive Hydrierungen

Inauguraldissertation

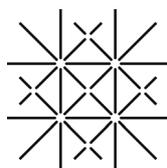
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Axel Franzke

aus Ansbach, Deutschland

Basel 2006



UNI
BASEL

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag von

Prof. Dr. Andreas Pfaltz

Prof. Dr. Wolf-Dietrich Woggon

Basel, den 19. Dezember 2006

Prof. Dr. Hans-Peter Hauri
Dekan

Meinen Schwestern Katja und Anne

*„You can not always get what you love,
but you can always love what you get.”*

Louis S. Hegedus

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Pfaltz im Zeitraum von November 2002 bis November 2006 am Departement Chemie der Universität Basel angefertigt.

Danksagung

Meinem geschätzten Doktorvater Prof. Dr. Andreas Pfaltz danke ich ganz herzlich dafür, dass er mich in seine Arbeitsgruppe aufnahm und mir jederzeit mit wissenschaftlichen Ratschlägen zur Seite stand. Er ermöglichte mir in den vergangenen vier Jahren, dieses interessante Thema in einem ausgezeichneten Arbeitsumfeld und mit vielen vertrauensvoll gewährten Freiheiten zu untersuchen.

Dank gebührt ebenfalls Herrn Prof. Dr. Wolf-Dietrich Woggon für die Durchführung des Koreferats sowie Frau Prof. Dr. Helma Wennemers für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ich bedanke mich bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die freundschaftliche und produktive Atmosphäre. Großer Dank gilt vor allem den Mitgliedern des Labors 204 für das zumeist gute Arbeitsklima. Insbesondere Dr. Bruno Bulic, Dr. William Drury III, Ivana Fleischer, Dr. Rui Fraga, Dominik Frank, Dr. Cara Humphrey, Dr. Stefan Kaiser, Dr. Steve Nanchen, Dr. Yann Ribourdouille und Lars Tröndlin werden mir als großartige Kollegen in angenehmer Erinnerung bleiben.

Ich danke Dominik Frank für die wertvolle Zusammenarbeit während seiner Masterarbeit. Zu großem Dank bin ich außerdem Felix Voss bzw. Marcel Müri, Denise Rageot und Jürgen Rotzler verpflichtet, die im Rahmen diverser Praktika einen wesentlichen Anteil zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Markus Neuburger, Dr. Silvia Schaffner und Dr. Stefan Kaiser sei für die Durchführung zahlreicher Röntgenstrukturanalysen gedankt, sowie Herrn Werner Kirsch für die Bestimmung unzähliger Elementaranalysen. Ich bedanke mich weiterhin bei Dr. Heinz Nadig, Dr. Christian Markert, Dr. Cara Humphrey, Dr. Sigmund Gunzenhauser, Antje Teichert und Constanze Müller für die Aufnahme der Massenspektren sowie deren Unterstützung bei meinen eigenen Messungen. Selbiges gilt für Dr. Klaus Kulicke, Dr. Daniel Häussinger, Dr. Clément Mazet und Dr. Frederik Menges hinsichtlich der NMR-Spektroskopie.

Mein besonderer Dank gilt Constanze Müller und Antje Teichert, die einen beträchtlichen Teil ihrer Freizeit dafür opferten, durch ihre engagierten Korrekturarbeiten die Fehler in diesem Manuskript maßgeblich zu reduzieren. Weitere hilfreiche Unterstützung bei der

Erstellung dieses Werkes erfuhr ich von Markus Neuburger, Markus Schrems, Dr. Stephen Roseblade und Dominik Frank. Schließlich sei Dr. Cara Humphrey, Dr. Stephen Roseblade und Dr. William Drury III für die Durchsicht zahlreicher englischer Texte in den letzten Jahren gedankt.

Bedanken möchte ich mich bei Dr. Christian Markert, Dr. Frederik Menges, Dr. Clément Mazet und Dr. William Drury III, die mir durch ihre Hilfe und praktischen Ratschläge die tägliche Laborarbeit deutlich erleichterten.

Mein Dank gebührt ebenfalls Remo Stohler für die fruchtbare Zusammenarbeit der letzten beiden Monate im „Büro 210“.

Bei Aurélie Toussaint und Dr. Christian Markert bedanke ich mich für die angenehme gemeinsame Zeit im Studentenlabor E.

Ich danke weiterhin Maurus Meier, Andreas Koller, Francis Cabrera und Manuel Hermida von der Werkstatt für die schnelle und professionelle Hilfe beim Auftreten technischer Probleme.

Herzlichen Dank möchte ich darüber hinaus allen Personen aussprechen, die mir in den letzten Jahren im privaten Umfeld den Rücken stärkten. Insbesondere gilt dies für meine Eltern, meine Schwestern Katja und Anne Franzke, Natascha Vojteer sowie meine ehemaligen Studenten und Regensburger Studienkollegen.

Finanzielle Unterstützung erfuhr ich durch den Fonds der Chemischen Industrie (FCI) zusammen mit dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), dem Schweizer Nationalfonds (SNF) sowie der Universität Basel, für die ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Salzeffekte in chemischen Reaktionen	1
1.2	Anionische Liganden und ihre zwitterionischen Metallkomplexe	2
1.3	Eigenschaften zwitterionischer Metallkomplexe	8
1.4	Aufgabenstellung	10
2	Synthese funktionalisierter Boratbausteine	12
2.1	Fluorierte Borate als schwach koordinierende Anionen	12
2.2	Studien zur Darstellung von Boraten mit Benzyl linker	13
2.3	Synthese von Boraten mit fluoriertem Benzyl linker	17
2.4	Zusammenfassung und Ausblick	22
3	Phosphanimidazolin-Iridiumkomplexe	24
3.1	Imidazolinliganden in metallkatalysierten Transformationen	24
3.2	Darstellung zwitterionischer Phosphanimidazolin-Iridiumkomplexe	26
3.2.1	Derivate mit unterschiedlichen sterischen Eigenschaften	26
3.2.1.1	Synthese der kationischen Präkatalysatoren	26
3.2.1.2	Asymmetrische katalytische Hydrierungen	30
3.2.2	Zwitterionische Iridiumkomplexe mit anionischer Borateinheit	33
3.2.2.1	Synthese der Präkatalysatoren	33
3.2.2.2	Enantioselektive Hydrierungen unter Standardbedingungen	36
3.2.2.3	Variation der Reaktionsbedingungen und kinetische Studien	40
3.2.3	Iridiumbetaine mit anderen anionischen Funktionalitäten	44
3.2.3.1	Sulfonatbasierte Derivate	45
3.2.3.2	Komplexe mit Aryltrifluoroborateinheiten	47
3.2.3.3	Studien bezüglich triflidbasierter Systeme	51
3.3	Elektronische Variation von Phosphanimidazolinliganden	53
3.3.1	Darstellung der kationischen Iridiumpräkatalysatoren	54
3.3.2	Enantioselektive katalytische Hydrierungen	55
3.4	Röntgenkristallographische Untersuchungen	58
3.4.1	Variation des Stickstoffsubstituenten der Phosphanimidazoline	59
3.4.2	Liganden mit unterschiedlichen Imidazolinsubstituenten	64
3.4.3	Zwitterionische Komplexe und deren kationische Referenzsysteme	65
3.5	Dekomplexierung von Iridiumpräkatalysatoren	70
3.6	Zusammenfassung und Ausblick	72

4 Phosphanoxazolin-Iridiumkomplexe	74
4.1 Darstellung erster zwitterionischer Phosphanoxazolinderivate	74
4.1.1 Synthese der Präkatalysatoren	75
4.1.2 Enantioselektive Hydrierungen unter Standardbedingungen	77
4.1.3 Variation der Reaktionsbedingungen und kinetische Studien	80
4.2 Variation der Position der anionischen Derivatisierung	84
4.2.1 Darstellung der Präkatalysatoren	85
4.2.2 Asymmetrische katalytische Hydrierungen	86
4.3 Von Serin abgeleitete kationische Iridiumkomplexe	89
4.3.1 Synthese der Präkatalysatoren	89
4.3.2 Enantioselektive katalytische Hydrierungen	91
4.3.3 Röntgenstrukturanalyse ausgewählter Derivate	94
4.3.4 Untersuchung der Katalysatordesaktivierung	97
4.4 Zusammenfassung und Ausblick	100
5 Indenidbasierte Iridiumbetaine	102
5.1 Darstellung der Präkatalysatoren	103
5.2 Asymmetrische katalytische Hydrierungen	106
5.3 Studien zur Darstellung regioisomerer Indenidkomplexe	109
5.4 Zusammenfassung und Ausblick	114
6 Dimere Phosphanoxazolin-Iridiumkomplexe	115
6.1 Synthese der dimeren Präkatalysatoren	115
6.2 Enantioselektive katalytische Hydrierungen	116
6.3 Zusammenfassung und Ausblick	119
7 Anionische monodentate Phosphorliganden	121
8 Zusammenfassung	126
Summary	129
9 Experimenteller Teil	131
9.1 Allgemeines	131
9.1.1 Arbeitstechniken und Chemikalien	131
9.1.2 Analytische Methoden	132
9.2 Boratbausteine	133
9.2.1 Borate mit Benzyl linker	133
9.2.2 Borate mit fluoriertem Benzyl linker	139
9.3 Phosphanimidazolin-Iridiumkomplexe	153
9.3.1 Von unterschiedlichen Diaminen abgeleitete Präkatalysatoren	153
9.3.2 Betaine mit Borat gegenionen	171

9.3.3	Zwitterionische Derivate mit anderen Anionen	189
9.3.4	Phosphanimidazoline mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften	200
9.4	Phosphanoxazolin-Iridiumkomplexe	214
9.4.1	Von <i>tert</i> -Leucin abgeleitete Zwitterionen	214
9.4.2	Serinbasierte Betaine	227
9.4.3	Kationische, von Serin abgeleitete Präkatalysatoren	234
9.5	Indenidbasierte Iridiumzwitterionen	249
9.5.1	Derivate mit den Donoratomen am Fünfring	249
9.5.2	Indenide mit den Donoratomen am Sechsring	258
9.6	Dimere Iridiumkomplexe	267
9.7	Anionische monodentate Phosphorliganden	273
9.8	Evaluierung diverser Präkatalysatoren	278
10	Anhang	280
10.1	Datensammlung der kinetischen Untersuchungen	280
10.1.1	Phosphanimidazolin-Iridiumkomplexe	280
10.1.2	Phosphanoxazolin-Iridiumkomplexe	281
10.2	Daten der Hammett-Korrelation	282
10.3	Kristallstrukturdaten	283
10.4	Abkürzungsverzeichnis	293
11	Literaturverzeichnis	295

1 Einleitung

1.1 Salzeffekte in chemischen Reaktionen

Salzeffekte haben auch außerhalb der anorganischen Chemie eine große Bedeutung, da die weitaus meisten organischen und metallorganischen Transformationen unter der Beteiligung ionischer Verbindungen als Reagenzien oder Intermediate verlaufen. Obwohl hierbei in den eigentlichen Reaktionsmechanismus zumeist lediglich eine Hälfte des Ionenpaares, also entweder das Kation oder das Anion, involviert ist, kann dennoch häufig ein beachtlicher Einfluss des auf den ersten Blick inerten, anderen Ions beobachtet werden. Dieser kommt in einer Änderung der Geschwindigkeit oder auch der Selektivität der betrachteten Umsetzung zum Ausdruck und wird durch die spezifischen Eigenschaften des jeweiligen Gegenions innerhalb des Gesamtgeschehens hervorgerufen.^[1]

Im Rahmen der durch Metallkationen katalysierten Transformationen, die hinsichtlich der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen von besonderem Interesse sind, wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl entsprechender Anioneneffekte festgestellt.^[2] Häufig konnten deren exakte Ursachen nicht zufriedenstellend aufgeklärt werden. In manchen Fällen war es jedoch möglich, diese auf molekularer Ebene zu verstehen.^[3]

So nimmt die Effizienz diverser positiv geladener Komplexe in der enantioselektiven Diels-Alder-Reaktion mit abnehmender Koordinationsfähigkeit des Gegenions zu. Dies ist auf eine Steigerung der Lewis-Acidität des jeweiligen Metallzentrums und einen damit einhergehenden Reaktivitätsgewinn zurückzuführen.^[4]

In ähnlicher Weise können die Eigenschaften einer Vielzahl von Katalysatoren für die Ziegler-Natta-Polymerisation erklärt werden. Aufgrund der ökonomischen Bedeutung dieses Prozesses sind die mit diesen Verbindungen zusammenhängende Bildung von Ionenpaaren und deren spezifische Charakteristika wohl am eingehendsten untersucht worden.^[5] Die dabei gewonnenen Erkenntnisse führten dann zu der Entwicklung einer Vielzahl neuer, nur noch sehr schwach Lewis-basischer bzw. koordinierender Anionen^[6] sowie der Anwendung zwitterionischer Metallocenkatalysatoren (Kapitel 1.2).

Die Integration des Anions in das Ligandengerüst, um somit die positive Ladung des koordinierten Metallzentrums zu kompensieren, stellt generell eine elegante Möglichkeit dar, Wechselwirkungen zwischen den gegensätzlichen Ladungen zu minimieren oder sogar ganz zu

unterbinden.¹ Die hieraus resultierenden Betaine sind nach außen hin formal ungeladen und unterscheiden sich teilweise deutlich von den entsprechenden kationischen Komplexen. Diese Klasse an Koordinationsverbindungen erfuhr deshalb in den vergangenen Jahren zunehmendes Interesse und wird im Folgenden kurz dargestellt. Dabei werden diejenigen Derivate besonders hervorgehoben, die in metallkatalysierten Umsetzungen erfolgreich eingesetzt wurden.

1.2 Anionische Liganden und ihre zwitterionischen Metallkomplexe

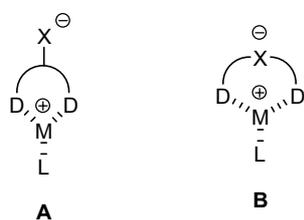


Abbildung 1

Die derzeit bekannten anionischen Liganden, und damit auch deren zugehörige Metallkomplexe, lassen sich grob in zwei Klassen unterteilen (Abbildung 1). Einerseits können sie formal durch die Einführung einer negativ geladenen funktionellen Gruppe in der Peripherie einer ehemals neutralen Verbindung erhalten werden (**A**). Andererseits kann die anionische Einheit jedoch auch innerhalb des Ligandengerüsts lokalisiert sein (**B**).

Durch Sulfonylierung bekannter Diphospane wurde in der Vergangenheit eine Vielzahl mehrfach anionischer Derivate erhalten und mit großem Erfolg für metallorganische Reaktionen in wässrigen Medien verwendet. Seltener wurden hierbei auch carboxylat- oder phosphatbasierte Systeme untersucht.^[7] Die dabei resultierenden Koordinationsverbindungen sind im strengeren Sinne jedoch nicht zwitterionisch und damit insgesamt ungeladen, da die Liganden mehrere negative Ladungen tragen. Dadurch sind die entsprechenden Katalysatoren insgesamt anionischer Natur.^[8]

Darüber hinaus sind jedoch auch einige wohldefinierte, monosulfonylierte Spezies und deren jeweilige Metallkomplexe als typische Vertreter der Kategorie **A** bekannt (Abbildung 2).

¹ Obwohl beispielsweise Alkoxide, Amide und auch Halogenide selbstverständlich ebenfalls anionische Liganden repräsentieren, wird diese Bezeichnung im weiteren Verlauf der Arbeit lediglich für Derivate verwendet, bei denen die negative Ladung nicht an einem der Donoratome lokalisiert ist. Damit ist in den resultierenden zwitterionischen Komplexen tatsächlich eine räumliche Trennung der Ladungen zu verzeichnen.

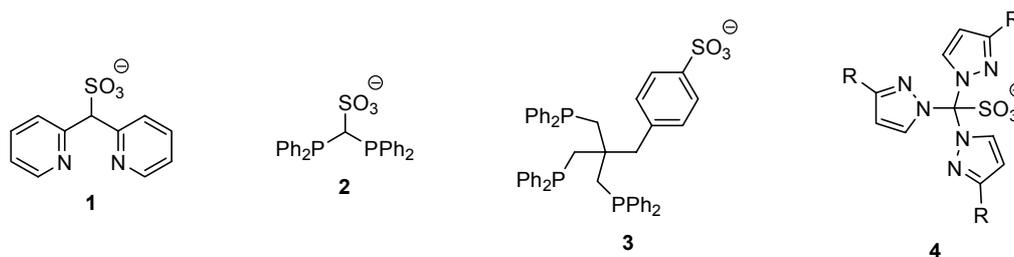


Abbildung 2

Das quadratisch-planare Platin(II)derivat (**1**)Pt(Me)(H₂O) von Vedernikovs N,N-Ligand **1**^[9] ist in der Lage, unter aeroben Bedingungen die koordinierte Methylgruppe stöchiometrisch zu Methanol zu oxidieren.^[10] Die Sulfonatgruppe stabilisiert hierbei als hemilabiler Donor diverse oktaedrische Platin(IV)intermediate und ermöglicht somit erst die genannte Umsetzung. Von Ruiz anionischem Analogon **2** des neutralen Bis(diphenylphosphanyl)methans (DPPM) wurde lediglich ein Mangan(I)betain charakterisiert.^[11] Im Gegensatz dazu wurde das Rhodium(I)zwitterion von Bianchinis Triphosphan **3** (Sulphos) in mehreren katalytischen Transformationen eingesetzt, wie etwa der Isomerisierung von Allylalkoholen sowie der Hydroformylierung und Hydrierung von Alkenen.^[12] Die genannten Reaktionen wurden in verschiedenen Zweiphasensystemen, wie etwa Wasser/ *n*-Octan, durchgeführt, was eine problemlose Abtrennung des hydrophilen Katalysators nach Beendigung der Umsetzung ermöglichte. Kläuis Tris(pyrazolyl)methansulfonate **4**,^[13] die strukturell mit den unten diskutierten Tris(pyrazolyl)boraten verwandt sind, binden häufig als klassische anionische N,N,O-Liganden mittels der Sulfonatgruppe an diverse Metallzentren.^[14] Sie dienen für Rhodium(I)^[15] und Nickel (II)^[14b] aber auch als zwei- oder dreizählige reine Stickstoffdonoren. Bisweilen wurden auch Derivate mit Boraten oder Aluminaten als negativ geladenen funktionellen Gruppen entwickelt (Abbildung 3).^[16]

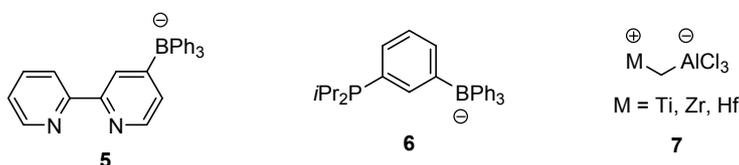


Abbildung 3

Von Peters 2,2'-Bipyridin **5** wurden nur einige Platin(II)spezies strukturell untersucht,^[17] wohingegen das Phosphan **6** in der palladiumkatalysierten Suzuki-Kupplung von Arylchloriden verwendet wurde (Kapitel 1.3).^[18] Die wohl einfachsten bisher beschriebenen, aluminat-

basierten Zwitterionen **7** von Eisch stellen effiziente Katalysatoren für die Alkintrimerisierung und die Olefinpolymerisation dar.^[19]

Zusätzlich zu den von **5** und **6** abgeleiteten Metallkomplexen sind noch eine Reihe weiterer boratbasierter Zwitterionen mit in der Ligandenperipherie lokalisiertem Anion bekannt (Abbildung 4).

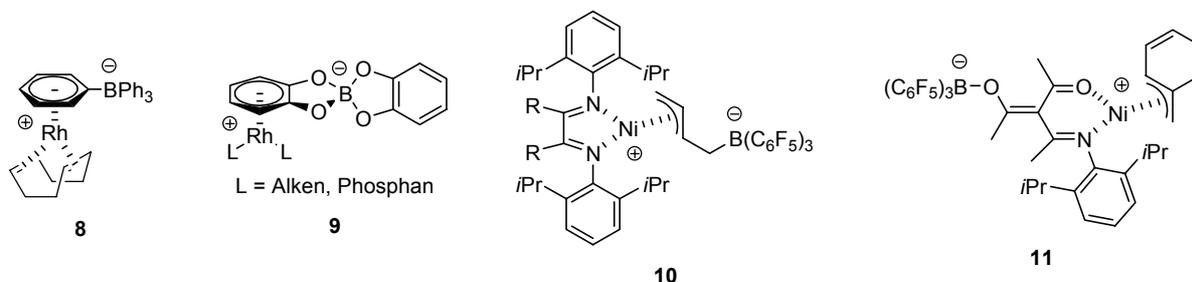


Abbildung 4

Das Rhodium(I)betain **8** kann formal als Koordinationsverbindung zwischen einem Metallfragment und dem zugehörigen Tetraphenylboratgegenion angesehen werden.^[20] Bereits 1970 von Schrock erstmals synthetisiert,^[21] wurde **8** erst in den 90iger Jahren von Alper in zahlreichen Transformationen eingesetzt, darunter auch Hydroformylierungen und Hydrierungen.^[22] Die von Marder und Baker entwickelten, strukturell ähnlichen Derivate **9** stellen effiziente Katalysatoren für die Hydro- und Diborierung von Alkenen dar.^[23] Erkers Bisiminderivate **10**^[24] sowie Bazans Nickelkomplex **11**^[25] repräsentieren insgesamt neutrale Analoga der inzwischen etablierten, auf späten Übergangsmetallen basierenden Polymerisationskatalysatoren.^[26] Wegen der verringerten Wechselwirkung zwischen den gegensätzlichen Ladungen und der damit einhergehenden höheren Elektrophilie ihrer Nickelzentren zeigen sie deutlich höhere Reaktivitäten als analoge kationische Modellsysteme mit freien Anionen.

Auch auf dem Gebiet der für die Ziegler-Natta-Polymerisation besonders bedeutenden Metallocene und Halbsandwichverbindungen mit frühen Übergangsmetallen aus zumeist der 4. Gruppe des Periodensystems (Titan, Zirconium und Hafnium)^[27] wurden verschiedene zwitterionische Systeme entwickelt.^[28] Diese werden in zwei Klassen unterteilt, die „*girdle-type*“ und die „*ring-type*“ Betaine. Abbildung 5 stellt repräsentative Beispiele aus der erstgenannten Gruppe vor.^[29]

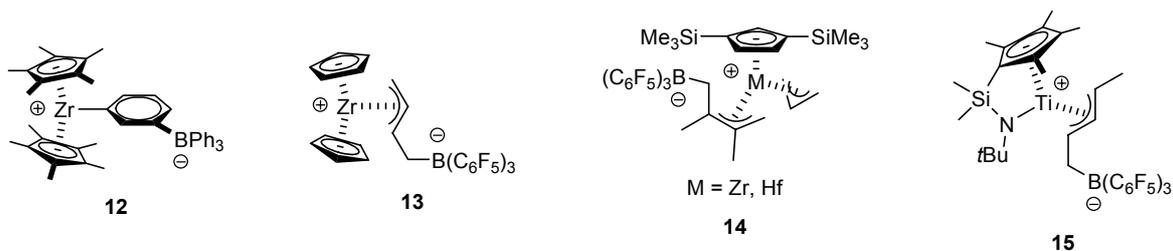


Abbildung 5

Der älteste Repräsentant dieser Kategorie **12** wurde 1989 von Hlatky und Turner publiziert.^[30] In den darauf folgenden Jahren wurden zahlreiche weitere Zwitterionen untersucht, die alle durch elektrophile Addition von Tris(pentafluorphenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ an ein das Metallzentrum koordinierendes Dienfragment synthetisiert wurden. Derart konnten Erkers Zirconocen **13**,^[31] Bochmanns Halbsandwichverbindungen **14**^[32] sowie der „constrained geometry“ Komplex **15** von Cowley und Jones^[33] erhalten werden. Insbesondere Erker entwickelte auf diesem Prinzip aufbauend eine Vielzahl weiterer Betaine, die wie auch alle in Abbildung 5 gezeigten Derivate hohe Aktivität als Polymerisationskatalysatoren aufweisen.^[34]

In Abbildung 6 sind nachfolgend einige „ring-type“ Metallocenzwitterionen dargestellt, in denen das Borat mit einer der Cyclopentadienideinheiten verknüpft ist.^[35]

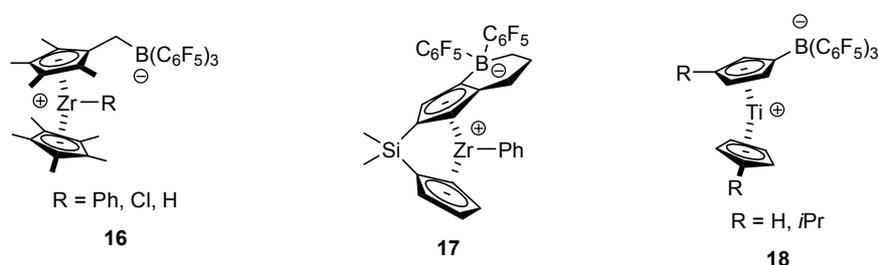


Abbildung 6

Die von „tucked-in“-Zirconocenen abgeleiteten Spezies **16** wurden von Piers erfolgreich in der Erzeugung von Polyethylen eingesetzt.^[36] Im Gegensatz dazu wurden Erkers *ansa*-Metallocen **17**^[37] und die von Shur und Rosenthal entwickelten Titan(III)verbindungen **18**^[38] lediglich röntgenkristallographisch charakterisiert.

In allen oben beschriebenen Derivaten **12** bis **18** werden die kationischen, hochelektrophilen Metallzentren entweder durch Koordination von *ortho*-Fluoratomen der Pentafluorphenylsubstituenten der Borateinheit oder durch agostische Wechselwirkungen mit diversen C-H-Bindungen stabilisiert. Diese gewissermaßen intramolekulare Ionenpaarbildung, die durch die räumliche Nähe der beiden entgegengesetzten Ladungen innerhalb aller Betaine **12** bis **18**

begünstigt wird, hat zur Folge, dass diese sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften häufig nicht allzu sehr von den klassischen geladenen Katalysatoren unterscheiden.

Die meisten anionischen Liganden mit direkt in das Rückgrat eingebetteter Ladung leiten sich formal von Trofimenkos Bis- oder Tris(pyrazolyl)boraten **19** bzw. **20** ab, die häufig auch als Skorpionate bezeichnet werden (Abbildung 7).^[39] Diese erfuhren in den vergangenen vierzig Jahren seit ihrer erstmaligen Synthese eine breitgefächerte Anwendung, die hier nicht näher behandelt wird.^[40]

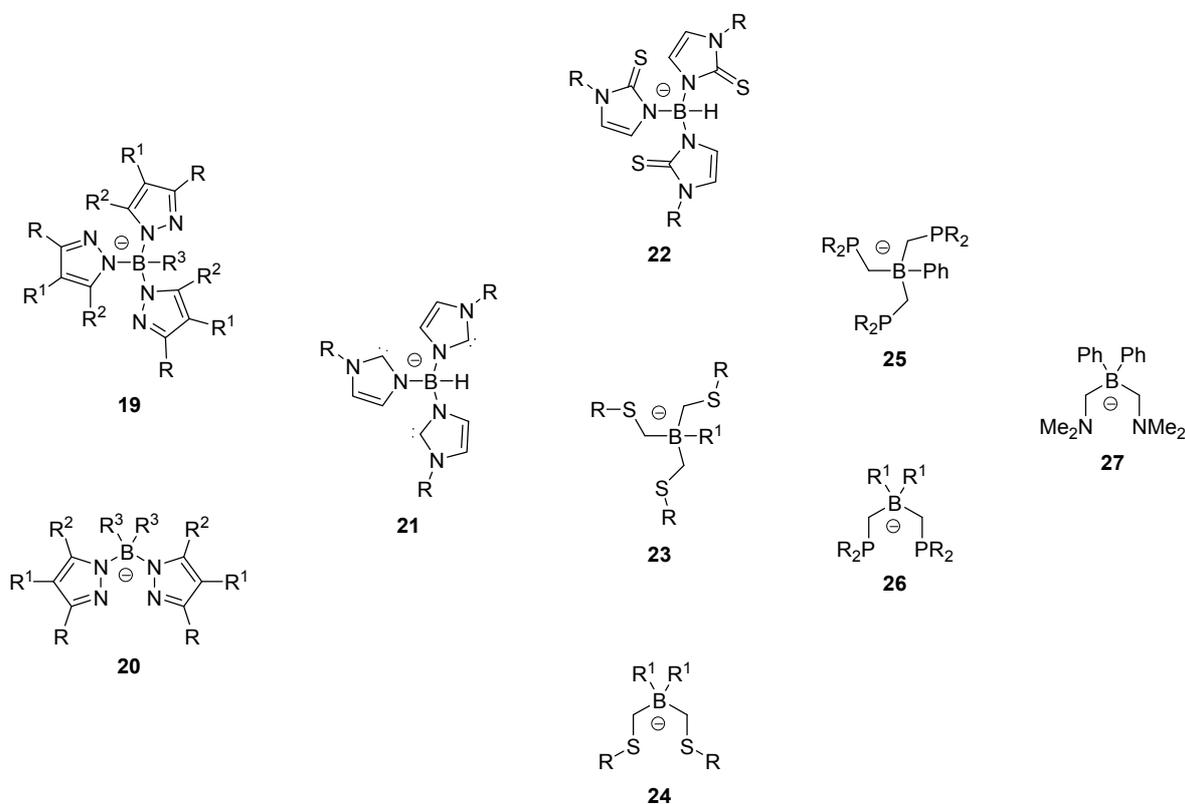


Abbildung 7

Werden die Stickstoffdonoren von **19** durch drei Carbeneinheiten ersetzt, so resultieren Fehlhammers und Smiths C,C,C-Spezies **21**, von denen lediglich einige Metallkomplexe strukturell charakterisiert wurden.^[41] Mittels Substitution der Pyrazolyleinheiten in **19** oder **20** durch Thioimidazole oder Thioether werden die S,S,S-Liganden **22** von Reglinski und Vahrenkamp^[42] sowie **23** von Riordan^[43] bzw. die ebenfalls von Riordan erstmalig beschriebenen S,S-Derivate **24**^[43a,44] erhalten. Diese wurden vor allem in Form der jeweiligen Zink(II)-^[42] und Nickel(II)komplexe^[43b,c,e,44,45] studiert, die als Modellsysteme für verschiedene Enzyme

dienen, wie etwa Alkoholdehydrogenasen (ADH), Acetyl-CoA-Synthasen (ACS) oder Kohlenmonoxiddehydrogenasen (CODH).

Am besten untersucht wurden die von Peters und Nocera entwickelten Phosphoranaloga **25**^[46] und **26**^[47] der Pyrazolylborate, deren Platin(II)betain (**26**)Pt(Me)(THF) mit $R = R^1 = \text{Ph}$ in der Lage ist, aromatische C-H-Bindungen zu aktivieren.^[48] Weiterhin wurde die Reaktivität der entsprechenden Iridium(I)- und auch Rhodium(I)zwitterionen gegenüber Silanen eingehend analysiert, wobei mitunter Silylenkomplexe erhalten werden konnten.^[49] Das Palladium(II)derivat von **26** mit $R = R^1 = \text{Ph}$ repräsentiert einen Katalysator für die Kopolymerisation von Kohlenmonoxid und Ethen.^[50] Es bewirkt darüber hinaus mittels der Aktivierung einer α -C-H-Bindung die stöchiometrische Oxidation tertiärer Amine zu metallgebundenen Iminiumionen.^[51] Abschließend wurden mehrere Eisen-^[52] und Kobaltkomplexe^[52d,53] der P,P,P-Liganden **25** beschrieben, die Modellsysteme für verschiedene Intermediate einer etwaigen Distickstoffaktivierung darstellen.^[54] Das Rhodium(I)betain der N,N-Spezies **27**^[55] wie auch das entsprechende von **26** mit $R = R^1 = \text{Ph}$ abgeleitete System katalysieren die Hydrierung, Hydroacylierung, Hydroborierung und Hydrosilylierung von Alkenen (Kapitel 1.3).^[56]

Basierend sowohl auf den Schwefeldonoren **22**, **23** und **24** als auch den Triphosphanen **25** wurden gemischte S,S,N-,^[57,58] S,N,N-,^[59] S,N-^[58b] sowie P,P,N-Derivate^[60] hergestellt. Diese nehmen gewissermaßen eine Mittelstellung zwischen **22** bis **25** und den jeweiligen Pyrazolylboraten **19** und **20** ein.

Zusätzlich zu den in Abbildung 7 dargestellten Verbindungen wurden noch wenige weitere Beispiele beschrieben, bei denen die negative Ladung ebenfalls im Ligandengerüst lokalisiert ist (Abbildung 8).

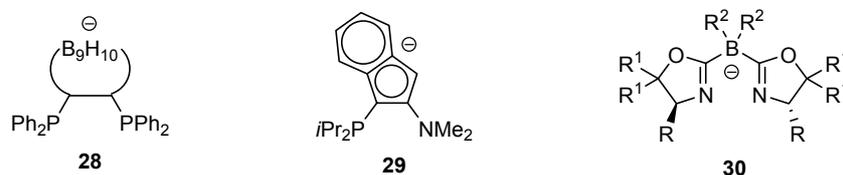


Abbildung 8

Von Teixidors Diphosphan **28** mit einer anionischen 7,8-Dicarba-*nido*-undekaborateinheit wurden nur dessen Rhodium(I)- und Kupfer(I)zwitterionen röntgenographisch charakterisiert.^[61] Die Rhodium(I)-, Iridium(I)- und Gold(III)komplexe von Stradiottos indenidbasiertem P,N-Liganden **29** wurden in der Hydrierung wie auch Hydrosilylierung von Olefinen untersucht (Kapitel 1.3).^[62]

Die kürzlich von Pfaltz und Mitarbeitern entwickelten chiralen Borate **30**^[63] stellen die einzigen Derivate dar, die erfolgreich in enantioselektiven kupferkatalysierten Reaktionen eingesetzt wurden. Hierzu gehören etwa die Cyclopropanierung und allylische Oxidation von Alkenen sowie die kinetische Racematspaltung von Alkoholen.^[63,64]

1.3 Eigenschaften zwitterionischer Metallkomplexe

Insbesondere die Boratspezies **5**, **25**, **26** und **27** wurden in der Vergangenheit von Peters hinsichtlich ihrer Donoreigenschaften im direkten Vergleich mit neutralen strukturellen Analoga studiert. Die jeweiligen Ligandenstärken wurden mittels der Lage der Infrarotbanden in den entsprechenden Carbonylkomplexen bestimmt. Einige hierbei gewonnene Daten sind nachfolgend in Tabelle 1 exemplarisch zusammengefasst.

Tabelle 1

Komplex	$\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}]	Referenz
(5)Pt(Me)(CO)	2098	17
[(Bpy)Pt(Me)(CO)]BPh ₄	2107	17
[PhB(CH ₂ PiPr ₂) ₃]Co(CO) ₂	1990, 1904	46a
[PhB(CH ₂ PPh ₂) ₃]Co(CO) ₂	2008, 1932	53
{[MeC(CH ₂ PPh ₂) ₃]Co(CO) ₂ }BPh ₄	2030, 1972	65
[Ph ₂ B(CH ₂ PPh ₂) ₂]Pt(Me)(CO)	2094	48a
{[Ph ₂ Si(CH ₂ PPh ₂) ₂]Pt(Me)(CO)}B(C ₆ F ₅) ₄	2118	48a
[Ph ₂ B(CH ₂ NMe ₂) ₂]Rh(CO) ₂	2070, 1992	55
{[Ph ₂ Si(CH ₂ NMe ₂) ₂]Rh(CO) ₂ }PF ₆	2097, 2030	55

Bpy steht für „2,2'-Bipyridin“.

Die obigen Werte verdeutlichen, dass alle Betaine ein deutlich elektronenreicheres Metallzentrum besitzen als ihre kationischen Referenzsysteme. Die größere Donorstärke der entsprechenden anionischen Liganden lässt sich vor allem für die von den Pyrazolylboraten abgeleiteten Vertreter **25** bis **27** nicht einfach erklären. Hier sollte der Einfluss der negativen Ladung auf die jeweiligen Donoratome durch den gewissermaßen isolierenden sp³-hybridisierten Methylenspacer weitestgehend unterdrückt werden. Offenbar wird ein Teil der Elektronendichte durch Hyperkonjugation vom anionischen Zentrum auf das jeweilige Metallatom über-

tragen. Im Falle des Bipyridins **5** kann der größere Elektronenreichtum des Platinzentrums auf den +I-Effekt der Borateinheit zurückgeführt werden.

Die Effizienz der in Kapitel 1.2 beschriebenen Zwitterionen in metallkatalysierten Reaktionen relativ zu ihren geladenen Analoga wurde ebenfalls mehrfach studiert. In der eingehend untersuchten Alkenpolymerisation zeigen die Betaine vergleichbare,^[35d,36] oder auch deutlich höhere Aktivitäten^[24a,25b,32b] als die jeweiligen kationischen Komplexe. Dieser Sachverhalt liegt darin begründet, dass die Elektrophilie Letzterer durch deren Interaktion mit dem Anion herabgesetzt wird, auch wenn dieses nur schwach koordinierend ist. Das Palladium(II)derivat (**26**)Pd(Me)(THF) von Peters Diphosphan **26** mit $R = R^1 = Ph$ ist bezüglich der Kopolymerisation von Kohlenmonoxid und Ethen hingegen etwas weniger leistungsfähig als dessen kationischer Verwandter.^[50]

Lösungsmittelabhängig effizienter als das geladene Analogon ist das von selbigem Ligand abgeleitete Rhodium(I)zwitterion in der Hydrierung, Hydroacylierung, Hydroborierung und Hydrosilylierung von Olefinen. Ähnliches gilt für das Diamin **27**.^[56] Besonders in koordinierenden Reaktionsmedien liefern die Betaine mit ihren elektronenreicheren und damit weniger Lewis-sauren Metallzentren signifikant höhere Umsätze. Dies kann durch eine schwächere Blockierung der freien Koordinationsstellen in den katalytisch aktiven Intermediaten durch Solvensmoleküle erklärt werden.

Das Borat **6** ist als Ligand für die Suzuki-Kupplung von Arylchloriden etwas leistungsfähiger als strukturell ähnliche neutrale Phosphane.^[18] Die Autoren führen dies auf eine beschleunigte oxidative Addition des Substrates an den zwitterionischen Palladiumkatalysator zurück, der eine höhere Elektronendichte am Metallatom aufweist. Dieser Schritt gilt als geschwindigkeitsbestimmend für derartige Umsetzungen.

Obwohl das von dem Indenid **29** abgeleitete Iridium(I)betain hinsichtlich der Hydrierung von Alkenen in Dichlormethan weniger effizient ist als die entsprechenden Kationen, weist es selbst in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmitteln im Gegensatz zu Letzteren eine moderate Restaktivität auf.^[62b] Dieser Sachverhalt kann durch die bessere Löslichkeit des insgesamt ungeladenen Zwitteriones in Solventien mit geringer Dielektrizitätskonstante erklärt werden.

Schließlich liefern die von Pfaltz entwickelten boratbasierten Bisoxazoline **30** in zahlreichen kupferkatalysierten asymmetrischen Transformationen vergleichbare oder deutlich bessere Enantiomerenüberschüsse als die jeweiligen etablierten neutralen Derivate.^[63,64]

1.4 Aufgabenstellung

Auch in der iridiumkatalysierten enantioselektiven Hydrierung unfunctionalisierter Alkene konnte in der Vergangenheit hinsichtlich der Reaktivität ein stark ausgeprägter Anioneneffekt beobachtet werden.^[66] Dieser wurde anhand der Präkatalysatoren **31a** bis **31f** (Abbildung 9), die sich lediglich bezüglich ihres frei beweglichen Gegenionens unterscheiden, eingehend untersucht.^[67] Hierbei konnte festgestellt werden, dass sich die Effizienz der jeweiligen Komplexe in der Reihenfolge **31f** \approx **31b** > **31c** > **31a** > **31d** > **31e** verringert. Die Derivate sind somit umso leistungsfähiger je schwächer koordinierend die zugehörigen Anionen sind. Die Gründe für diesen Sachverhalt auf molekularer Ebene konnten bisher nicht eindeutig geklärt werden.

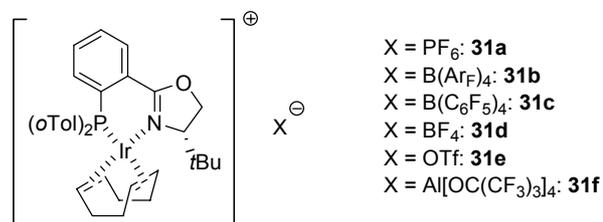


Abbildung 9

Prinzipiell sind zwei Ursachen für die niedrigere Aktivität der Vertreter mit Lewis-basischeren Gegenionen denkbar. Einerseits können diese erfolgreicher mit dem olefinischen Substrat um freie Koordinationsstellen an den Metallzentren der aktiven Spezies konkurrieren. Andererseits können sie jedoch auch, nicht zuletzt wegen ihrer geringeren Größe, eine schnellere Desaktivierung der Katalysatoren zu den wohlbekannten und mehrfach charakterisierten trinuklearen Iridiumspezies bewirken.^[68]

Wie in den vorherigen Unterkapiteln 1.2 und 1.3 ausgeführt wurde, stellen zwitterionische Komplexe eine elegante Möglichkeit dar, unerwünschte Wechselwirkungen zwischen Ionenpaaren zu minimieren oder sogar vollständig zu unterdrücken. Angesichts der genannten Erkenntnisse sollten deshalb im Rahmen dieser Arbeit zu etablierten kationischen Präkatalysatoren strukturell ähnliche Iridiumbetaine entwickelt und in der enantioselektiven Hydrierung unfunctionalisierter Alkene untersucht werden.

Dabei sollten insbesondere die Auswirkungen der kovalenten Verknüpfung der beiden gegensätzlich geladenen Ionen evaluiert werden. Demzufolge sollten zusätzlich zu den Zwitterionen auch die jeweiligen kationischen Analoga synthetisiert und im direkten Vergleich in entsprechenden katalytischen Transformationen eingesetzt werden.

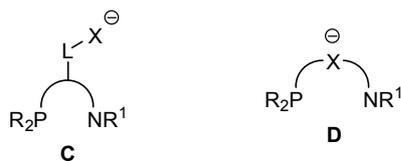


Abbildung 10

Im Detail sollten sowohl anionische P,N-Liganden **C** mit in der Peripherie lokalisiertem Anion als auch Derivate **D**, bei denen die negative Ladung direkt in das Rückgrat eingebettet ist, dargestellt werden (Abbildung 10).

Die Spezies **C** sind leichter zugänglich und unterscheiden sich zudem weniger von den etablierten Donoren als die Verbindungen **D**, in denen unter Umständen eine ausgeprägte elektronische Interaktion des Liganden mit dem Metallkation möglich ist. Deshalb sollte anhand Ersterer weiterhin der Einfluss folgender struktureller Modifikationen studiert werden. Zum einen sollten sowohl imidazolin- als auch oxazolinbasierte P,N-Derivate evaluiert werden. Zum anderen sollten auch verschiedene immobilisierte Gegenionen verwendet werden ($X = \text{B}(\text{Ar}_F)_3, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3, \text{BF}_3, \text{SO}_3$), die in ihrer freien Form Präkatalysatoren unterschiedlicher Reaktivität liefern. Weiterhin sollte der Einfluss der exakten Lage des Verknüpfungspunktes zwischen dem Ligandengerüst und der anionischen Einheit, und damit des Ausmaßes der räumlichen Separierung von kovalent gebundenem Gegenion und Metallkation, untersucht werden.

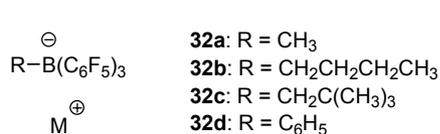
Abschließend sollte das Konzept der anionischen Modifizierung neutraler Liganden auf andere enantioselektive Reaktionen übertragen werden. Hierfür wurde die rhodiumkatalysierte Hydrierung funktionalisierter Alkene unter Verwendung von monodentaten Phosphorliganden als Studienobjekt gewählt.

2 Synthese funktionalisierter Boratbausteine

2.1 Fluorierte Borate als schwach koordinierende Anionen

Fluorierte Tetraarylborate stellen eine leicht zugängliche Klasse von lediglich sehr schwach koordinierenden Anionen dar,^[6] die beispielsweise bei der Synthese hocheffizienter Katalysatoren für die Ziegler-Natta-Polymerisation eine herausragende Bedeutung erlangten.^[5] Neben wenigen neueren Vertretern^[69] erfreuen sich insbesondere die schon seit langem bekannten Tetrakis(pentafluorphenyl)borat- $B(C_6F_5)_4$ ^[70] sowie Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]boratanionen $B(Ar^F)_4$ ^[71] einer breiten Anwendung.

Die Synthese analoger Borate mit mindestens zwei verschiedenen Substituenten am zentralen Boratom wurde bisher kaum untersucht. Hinsichtlich der im Folgenden untersuchten Spezies $B(Ar^F)_3(R)^-$ wurden nur für $Ar^F =$ Pentafluorphenyl einige einfachere Alkylderivate beschrieben,

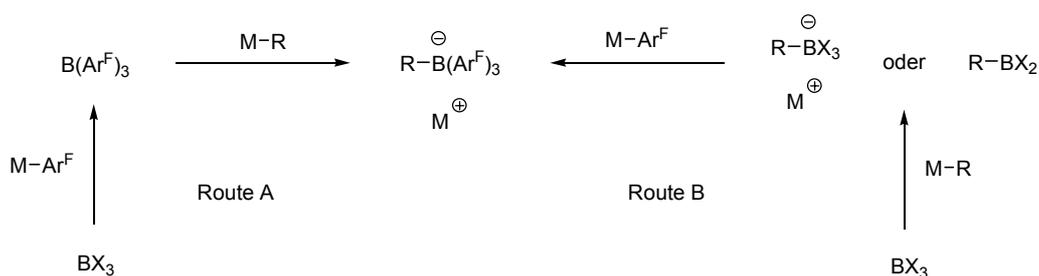


wie etwa das jeweilige Methyl- **32a**, *n*-Butyl- **32b** und Neopentylborat **32c** (Abbildung 11).^[72] Darüber hinaus sind noch der entsprechende phenylsubstituierte Vertreter **32d**^[73] sowie in der Patentliteratur wenige

Abbildung 11

weitere Arylverbindungen bekannt.^[74]

Die Darstellung dieser $B(Ar^F)_3(R)$ -Anionen kann prinzipiell auf zwei Synthesewegen erfolgen, die sich lediglich in der Reihenfolge unterscheiden, in der die verschiedenen Substituenten am Boratom eingeführt werden (Schema 1).



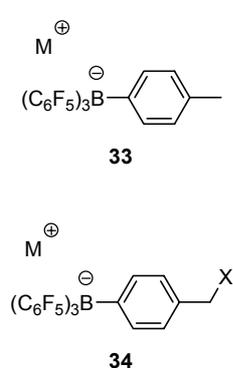
Schema 1

Route A bietet sich immer dann an, wenn das jeweilige Boran $B(Ar^F)_3$ leicht zugänglich ist und somit durch dessen einstufige Umsetzung mit einem Metallorganyl das erwünschte Borat erhalten werden kann. Die meisten literaturbekannten Beispiele, wie auch die Derivate **32a-c**, wurden auf diesem Weg gewonnen.^[72] Auf der anderen Seite kann gemäß der Route B

zunächst ein neutrales oder anionisches Intermediat RBX_2 bzw. RBX_3^- erzeugt werden, das anschließend mittels einer fluorierten Organometallverbindung in das Zielmolekül überführt wird. Lediglich die oben erwähnte Verbindung **32d** wurde derart, ausgehend von Dichlorphenylboran, synthetisiert.^[73]

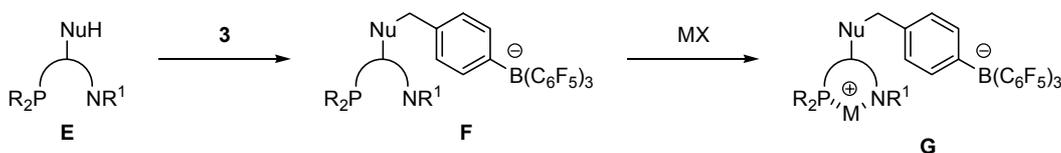
2.2 Studien zur Darstellung von Boraten mit Benzylinker

Zunächst wurde die Herstellung entsprechender, von dem kommerziell erhältlichen Tris(pentafluorphenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ abgeleiteter Derivate gemäß der Route A untersucht. Hierzu



wurde anfangs die Synthese des einfachen, *para*-tolylsubstituierten Modellsystems **33** studiert, um die hieraus gewonnenen Erkenntnisse bei der Gewinnung der eigentlichen Zielverbindung **34** zu nutzen (Abbildung 12). Letztere enthält eine benzyliche Abgangsgruppe X und kann damit für eine elektrophile, anionische Derivatisierung einer Vielzahl von Strukturen im Allgemeinen sowie Liganden E für die enantioselektive Katalyse im Speziellen verwendet werden. Die einzige Bedingung hierfür ist, dass diese zu modifizierenden Moleküle eine nukleophile funktionelle Gruppe NuH beinhalten, wie etwa eine Hydroxy- oder eine Aminfunktion.

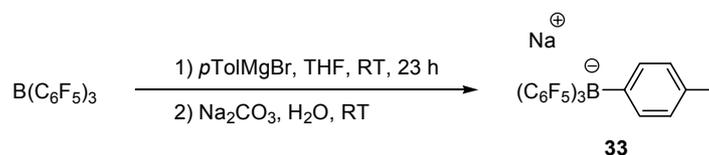
Auf diesem Weg sollten die im Rahmen dieser Arbeit angestrebten anionischen Liganden F, und damit letztendlich auch die entsprechenden zwitterionischen Iridiumpräkatalysatoren G, aus leichter zu synthetisierenden neutralen Vorstufen erhalten werden (Schema 2).



Schema 2

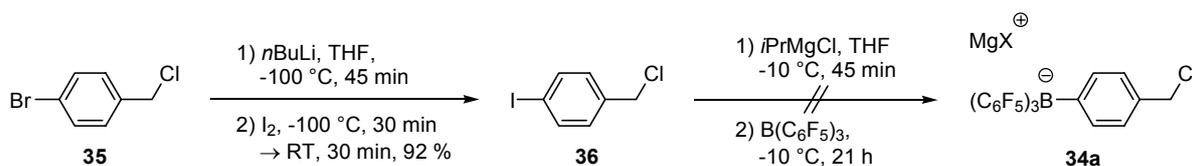
Die Reaktion von *para*-Tollyllithium *pTolLi* mit Tris(pentafluorphenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ lieferte in allen untersuchten Lösungsmitteln (Pentan, Diethylether, Tetrahydrofuran) nicht das gewünschte Borat. Die Untersuchung der jeweiligen Rohprodukte mittels NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie zeigte neben geringen Spuren an Produkt **33** lediglich größere Mengen an nicht umgesetztem Eduktboran, Tetrakis(pentafluorphenyl)borat $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ und

Spezies, die aus einer nukleophilen aromatischen Substitution diverser Fluoratome durch das Lithiumorganyl resultierten. Dagegen addierte die entsprechende Grignardverbindung bei Raumtemperatur in sowohl Diethylether als auch Tetrahydrofuran glatt an das Elektrophil. Nach wässriger Aufarbeitung konnte das Natriumsalz des Aniones **33** in hoher Ausbeute, wenn auch noch stark lösungsmittelhaltig, isoliert werden (Schema 3).



Schema 3

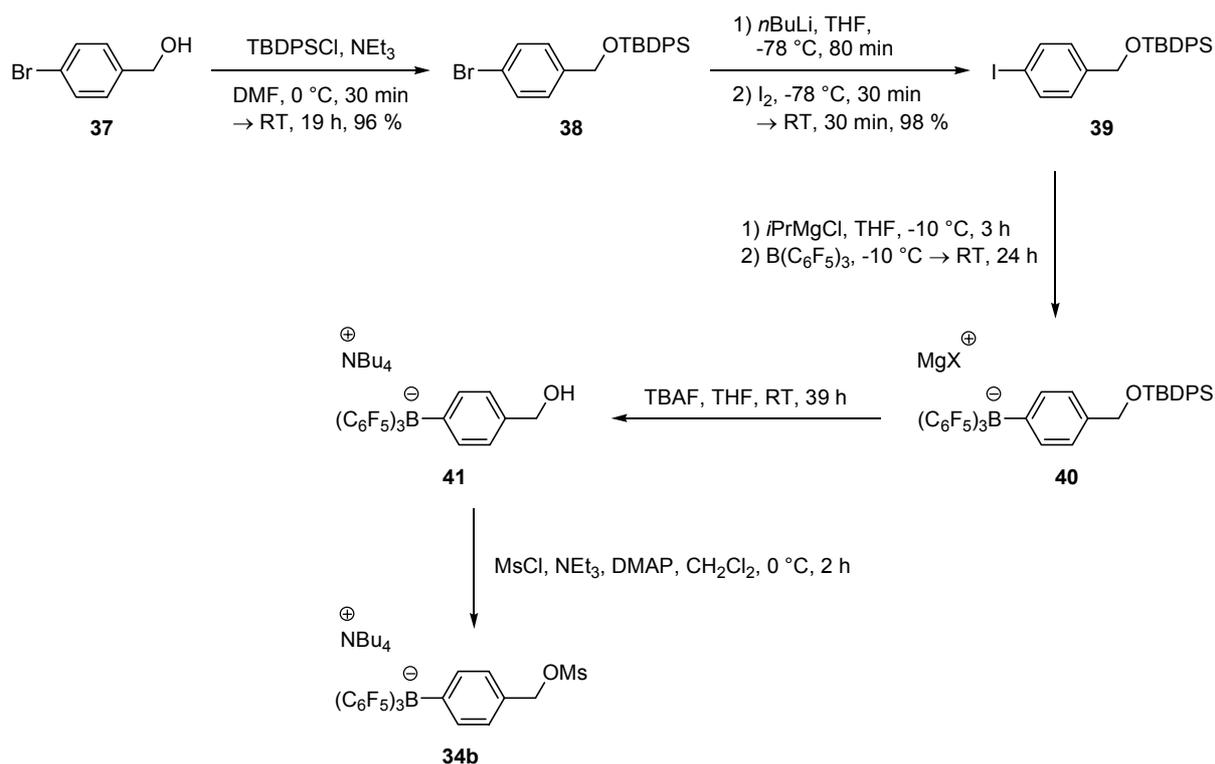
Nachdem anhand des Modellsystems **33** die Reaktionsbedingungen optimiert worden waren, wurde die Synthese der Zielverbindung **34** verfolgt. Dazu wurde, aufbauend auf den Arbeiten von Parham,^[75] zunächst aus *para*-Brombenzylchlorid (**35**) das entsprechende Aryliodid **36** problemlos hergestellt (Schema 4).



Schema 4

Der Iod-Magnesium-Austausch nach der von Knochel etablierten Methode^[76] lieferte bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ schon nach weniger als 30 min die entsprechende Grignardverbindung, die bei dieser Temperatur auch für längere Zeit stabil ist und erst nach 5 h erste Anzeichen von Zersetzung zeigt. Dennoch konnte nach erfolgter Umsetzung dieser Spezies mit dem Lewis-sauren Tris-(pentafluorphenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ kein Produkt **34a** isoliert werden.

Aufgrund dieses Ergebnisses wurde nun versucht, das mesylatfunktionalisierte Anion **34b** in einer mehrstufigen Synthesesequenz zu erhalten (Schema 5).



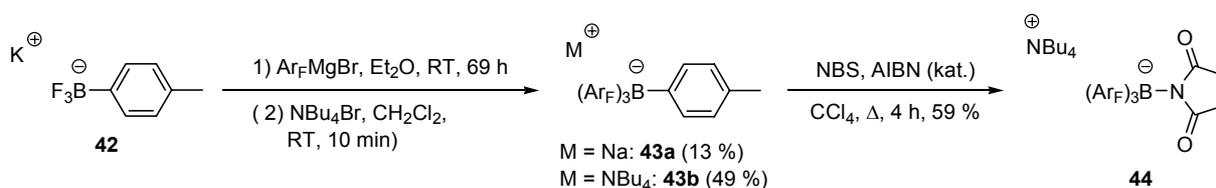
Scheme 5

Das Aryliodid **39** wurde aus dem literaturbekannten Silylether **38**^[77] dargestellt und konnte problemlos über das intermediäre Grignardorganyl in das Borat **40** überführt werden. Letzteres wurde ohne weitere Aufreinigung zum freien Benzylalkohol **41** entschützt. Dessen chromatographische Reinigung an basischem Aluminiumoxid war nur mäßig effizient, da insbesondere die großen Mengen an anderen Tetrabutylammoniumsalzen nur teilweise entfernt werden konnten. Die abschließende Mesylierung von **41** erbrachte laut NMR-spektroskopischer Analyse des Rohproduktes zwar vollen Umsatz zu einer neuen Spezies. Nach der anschließenden Chromatographie und dabei vermutlich erfolgter Hydrolyse konnte jedoch lediglich das Edukt **41** zurückgewonnen werden.

Parallel zu obigen Untersuchungen wurde die Herstellung entsprechender Borate mit $\text{Ar}^{\text{F}} = \text{Ar}_{\text{F}} = 3,5\text{-Bis(trifluormethyl)phenyl}$ vorangetrieben, die sich strukturell von dem Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat $\text{B}(\text{Ar}_{\text{F}})_4^-$ ableiten. Das entsprechende Boran $\text{B}(\text{Ar}_{\text{F}})_3$ bzw. dessen Pyridinaddukt wurden bisher lediglich als Pyrolyseprodukte diverser Salze mit extrem elektrophilen Kationen beschrieben,^[78] so dass bis heute keine praktikable Synthese für diese Verbindung existiert. Aus diesem Grund wurde versucht, die entsprechende Zielstruktur gemäß Route B des Schemas 1 zu erhalten. Als hierfür geeignete anionische Intermediate erschienen die jeweiligen Kaliumaryltrifluorborate $\text{K}[\text{ArBF}_3]$, die bisher hauptsächlich als

Edukte für palladium- oder rhodiumkatalysierte Kreuzkopplungen bzw. Additionsreaktionen Verwendung fanden.^[79]

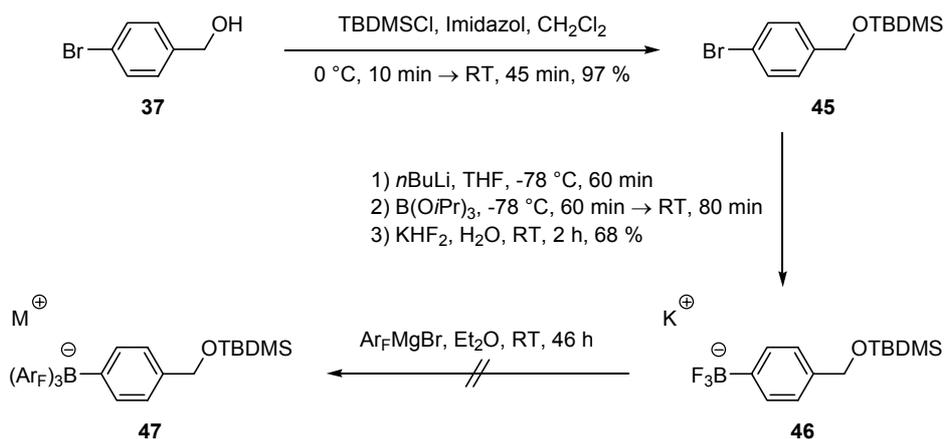
Die Umsetzung des kommerziell erhältlichen Kalium[trifluoro-*para*-tolylborates] K[*p*TolBF₃] (**42**) mit 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylmagnesiumbromid Ar_FMgBr lieferte das korrespondierende Tetraarylborat. Dieses konnte teils als Natriumsalz **43a** und, nach entsprechendem Kationenaustausch, teils chromatographisch in Form des Tetrabutylammoniumderivates **43b** isoliert werden (Schema 6).



Schema 6

Dabei zeigte sich jedoch ein gewisser Nachteil des Aniones mit einem *para*-Tolylsubstituenten, wenn man dessen angestrebte Verwendung in der Synthese zwitterionischer Präkatalysatoren im Auge behält. Dieses zersetzte sich teilweise während der Chromatographie an Kieselgel, vermutlich durch säurekatalysierte Hydrolyse der nichtfluorierten Aryleinheit. Eine Reinigung unter Verwendung von basischem Aluminiumoxid war hingegen möglich. Der Versuch, durch Wohl-Ziegler-Bromierung der Benzylposition von **43b** ein zu **34** analoges Elektrophil zu erhalten, lieferte interessanterweise das Substitutionsprodukt **44**. Ob diese Transformation tatsächlich über einen radikalischen oder eher einen polaren Mechanismus erfolgt, namentlich eine bromoniuminduzierte, elektrophile aromatische Substitution bzw. Deborylierung, ist bisher ungeklärt.^[80]

Auch eine andere Route zu dem erwünschten Borat mit benzyli-scher Abgangsgruppe lieferte nicht das erwünschte Resultat (Schema 7).



Schema 7

Der mittels Standardmethoden synthetisierte Silylether **45** konnte zwar in das entsprechende Aryltrifluoroborat **46** überführt werden. Dabei erwies sich, wie schon an anderer Stelle in der Literatur beschrieben wurde,^[81] die TBDMS-Schutzgruppe gegenüber den Reaktionsbedingungen der Fluorierung als beständig. Die Umsetzung dieses Intermediates zu dem Tetraarylborat **47** lieferte jedoch ein nicht separierbares Gemisch mehrerer Verbindungen.

2.3 Synthese von Boraten mit fluoriertem Benzyl linker

Wie aus den im vorherigen Unterkapitel 2.2 dargestellten Untersuchungen hervorgeht, besteht ein wesentlicher Nachteil der dort erhaltenen Borate darin, dass sie nicht beständig gegenüber auch nur schwach sauren Bedingungen sind, was insbesondere deren effiziente Reinigung bedeutend erschwert, wenn nicht gar unmöglich macht. Diese Zersetzung erfolgt vermutlich über eine protoneninduzierte, elektrophile aromatische *ipso*-Substitution bzw. Deborylierung. Diese sollte signifikant zurückgedrängt werden, wenn die Elektronendichte des Arylsubstituenten verringert wird. Daher wurde im Folgenden ein fluorierter, und damit elektronenärmerer Benzyl linker verwendet.

Die für die Synthese der angestrebten, mit einer elektrophilen Benzylbromidfunktionalität ausgestatteten Bausteine **48** und **49** (Abbildung 13) erforderlichen Silylether konnten problemlos erhalten werden. Dabei wurde der Benzylalkohol **52** bereits in der Patentliteratur beschrieben (Schema 8).^[82]

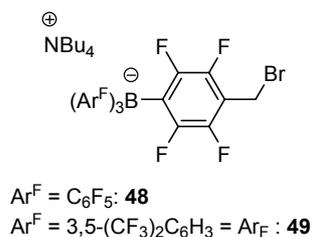
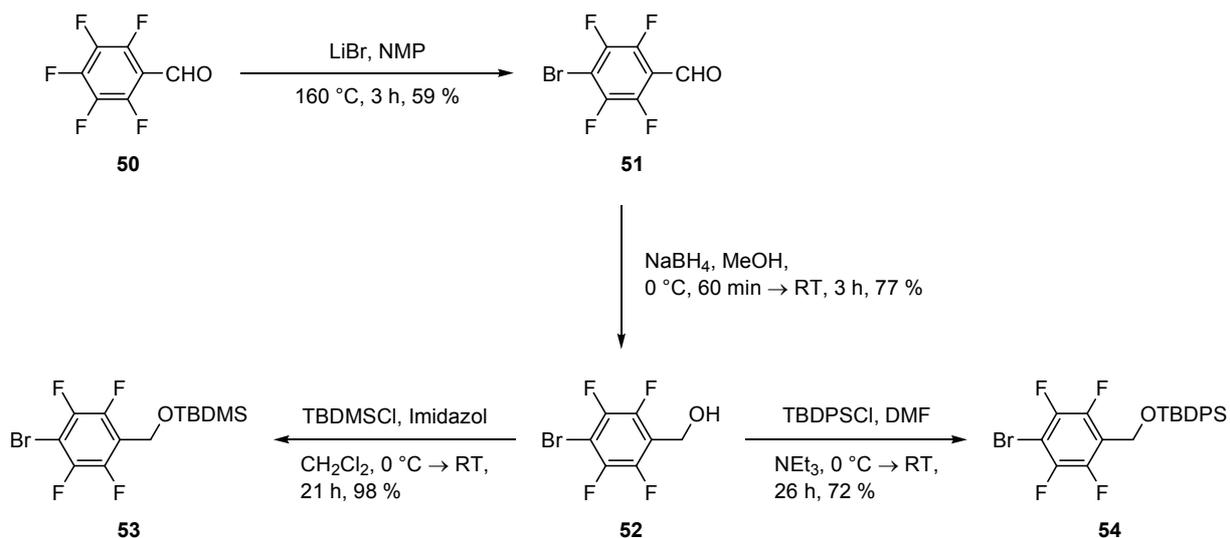


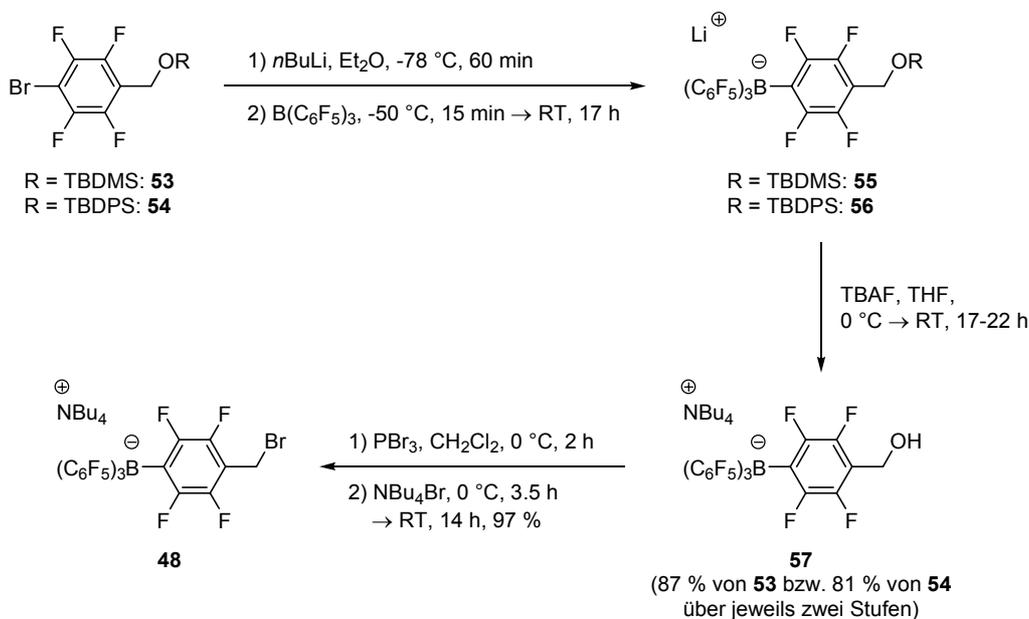
Abbildung 13



Scheme 8

Die TBDPS-Schützung von **52** erwies sich als nur mäßig effizient, so dass neben dem erwünschten Produkt **54** auch noch 27 % an Edukt reisoliert werden konnte.

Ausgehend von den beiden Silylethern **53** und **54** wurde zunächst die Darstellung des pentafluorphenylsubstituierten Borates **48** entlang der in Schema 1 skizzierten Route A untersucht (Schema 9).



Scheme 9

Bemerkenswerterweise sind hierbei alle Intermediate säurestabil und können somit ohne Probleme durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt werden. Dies bestätigt obige Hypo-

these zum Zersetzungsmechanismus der vorher studierten nichtfluorierten Borate. Bei der Herstellung von **55** bzw. **56** konnte jeweils Tetrakis(pentafluorphenyl)borat $B(C_6F_5)_4^-$ als Nebenprodukt beobachtet werden. Dieses könnte aus einem Substituentenaustausch am zentralen Boratom zu einem Zeitpunkt der Reaktion resultieren, an dem schon gebildetes Borat neben noch nicht umgesetztem Boran $B(C_6F_5)_3$ nebeneinander vorliegen.² Dessen Anteil war sowohl von der Reaktionstemperatur als auch der Schutzgruppe abhängig. Unter optimierten Bedingungen nach der Zugabe des Elektrophilen bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ und der Verwendung des TBDMS-Ethers **53** wurde das Verhältnis von **55**: $B(C_6F_5)_4^-$ mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie als 13:1 bestimmt.³ Weiterhin konnte diese Verunreinigung auf der Stufe des freien Alkohols **57** leicht entfernt werden.

Insgesamt betrachtet ist die TBDMS-Schätzung der Hydroxyfunktion vorteilhafter. Borat **57** konnte dadurch ausgehend von Benzylalkohol **52** in 85 %iger Ausbeute über drei Stufen erhalten werden, wohingegen die entsprechende TPDPS-Route nur 58 % Ausbeute lieferte.

Die Umsetzung von **57** zum Benzylbromid **48** konnte durch den Zusatz von Tetrabutylammoniumbromid als zusätzlicher Quelle an Nukleophil deutlich effizienter gestaltet werden. Bei dem Versuch, das zu **48** analoge Mesylat darzustellen (MsCl , NEt_3 , DMAP, CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h \rightarrow RT, 20 h), konnte lediglich das entsprechende Benzylchlorid in 60 %iger Ausbeute isoliert werden.⁴

Abschließend sei an dieser Stelle angemerkt, dass in den ^{19}F -NMR-Spektren der meisten hier beschriebenen $B(C_6F_5)_3(\text{Ar}^F)$ -Spezies wie auch der mittels des Benzylbromides **48** erhaltenen, später hergestellten Verbindungen häufig mehr als die erwarteten fünf Signale detektiert werden konnten. Dies kommt durch eine gehinderte Rotation der verschiedenen Arylreste um die Bor-Kohlenstoff-Bindungen zustande, was einen Bruch der anderweitig vorhandenen dynamischen C_3 -Symmetrie verursacht.^[84]

² Ein analoger, jedoch viel stärker ausgeprägter Substituentenaustausch am Borzentralatom wurde bei dem Versuch beobachtet, $(p\text{Tol})\text{B}(\text{Ph})_3^-$ aus Triphenylboran BPh_3 und $p\text{TolM}$ zu erhalten.^[83] Unabhängig von dem verwendeten Metallorganyl ($\text{M} = \text{Li}$, MgBr) oder Lösungsmittel (THF , Et_2O) konnte unter den gewählten Reaktionsbedingungen (RT, 2-3 h) laut ^{11}B -NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie lediglich ein Gemisch verschiedener Borate $(p\text{Tol})_n\text{B}(\text{Ph})_{(4-n)}^-$ ($n = 0-3$) isoliert werden. Aus diesem Grund wurde die Synthese von Tetraphenylborat BPh_4^- abgeleiteter anionischer Liganden nicht weiter verfolgt.

³ Für $\text{R} = \text{TBDPS}$ betrug das entsprechende Verhältnis **56**: $B(C_6F_5)_4^-$ nach erfolgter Zugabe von $B(C_6F_5)_3$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 3:1 und bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 9:1.

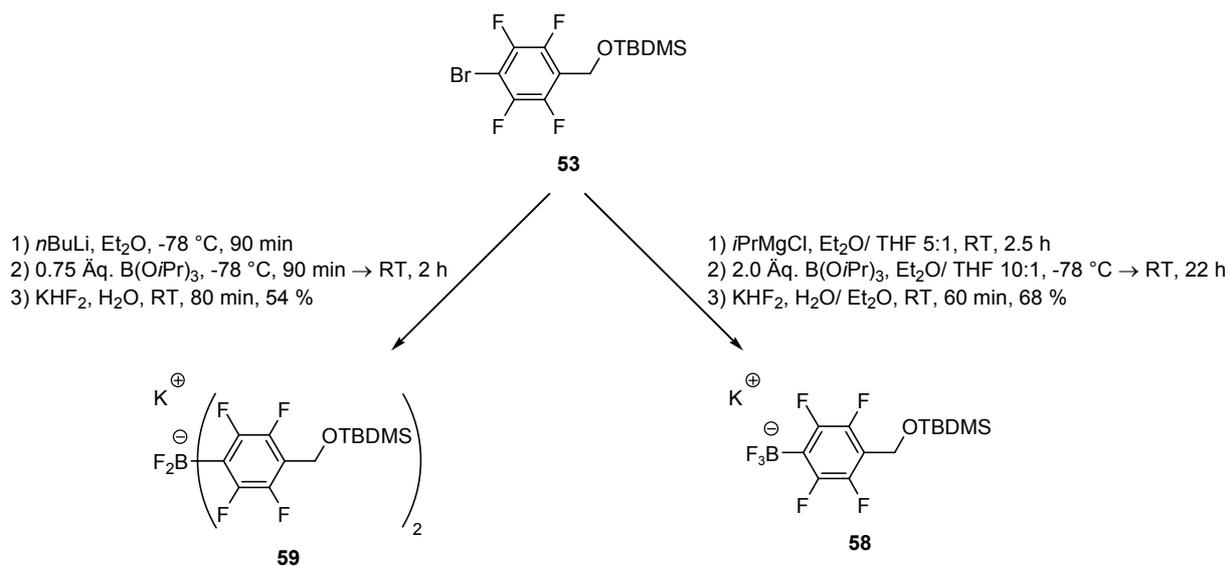
⁴ ausgewählte analytische Daten des zu **48** analogen Benzylchlorides:

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 0.95$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 1.34 (sext, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 1.54 (m, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 2.99 (m, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 4.64 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -167.1$ (t, $^3J_{\text{F,F}} = 19$ Hz, 2 F, C_6F_5 -*m*-F), -166.8 (m, 4 F, C_6F_5 -*m*-F), -163.0 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 21$ Hz, 2 F, C_6F_5 -*p*-F), -162.9 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20$ Hz, 1 F, C_6F_5 -*p*-F), -148.3 (br m, 2 F, Ar -*m*-F), -132.6 (br s, 8 F, Ar^F -*o*-F) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -16.9$ ppm.

Des Weiteren wurde die Synthese des Borates **49** als Alternative zu **48** gemäß der Route B in Schema 1 verfolgt. Die Darstellung des dazu benötigten Aryltrifluoroborates **58** erwies sich jedoch als problematisch, da zunächst hauptsächlich die Bildung des analogen Diaryldifluoroborates **59** beobachtet werden konnte. Eine derartige, bisweilen erwünschte Überreaktion ist für einige wenige Fälle auch literaturbekannt.^[85] Durch Variation des Lösungsmittels, der Stöchiometrie der einzelnen Reaktanden, der Reaktionsführung und des Metallorganyls konnten jedoch Bedingungen für die Gewinnung beider Spezies gefunden werden (Schema 10).⁵

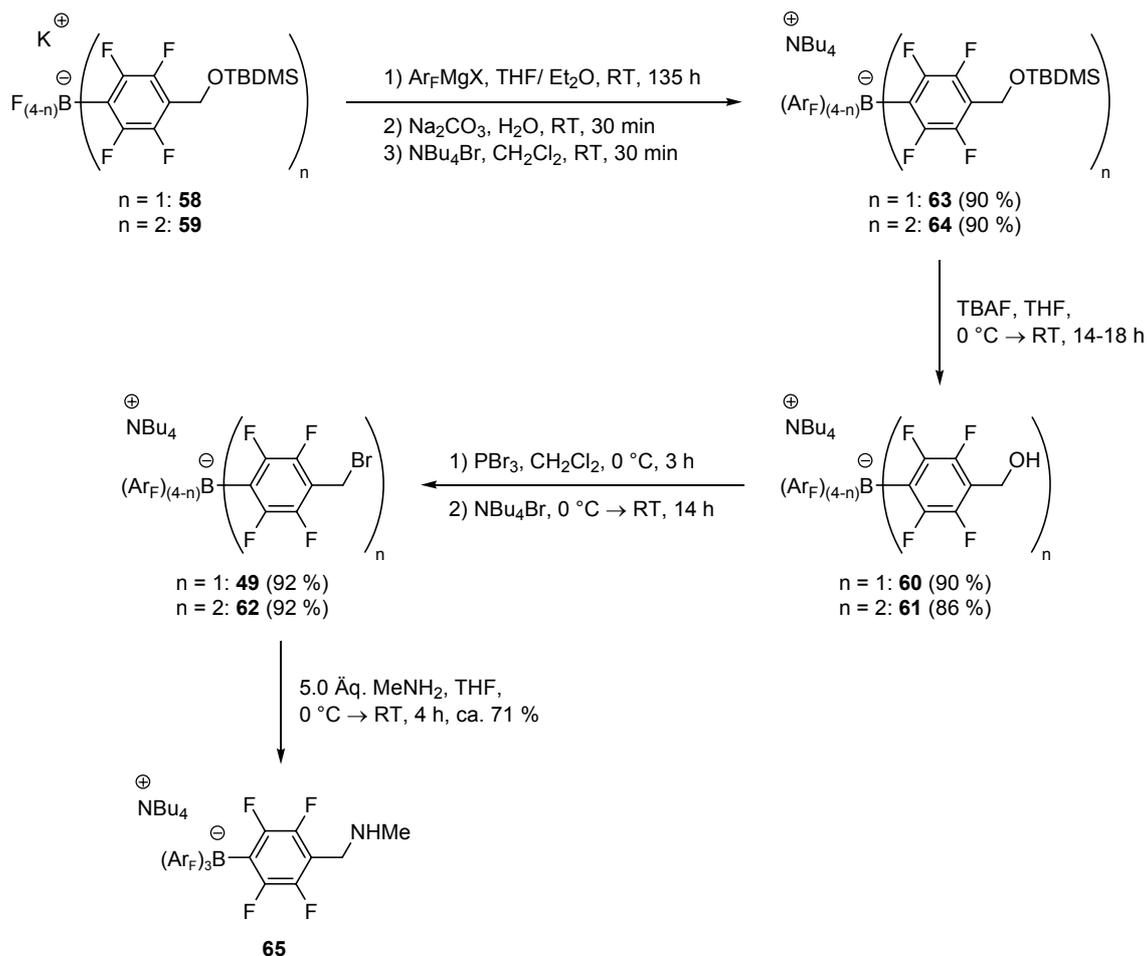


Schema 10

Das derart erhaltene Aryltrifluoroborat **58** beinhaltet noch ca. 10 % an **59** als Nebenprodukt, das durch mehrmaliges Waschen mit wassergesättigtem Diethylether unter erheblichem Substanzverlust entfernt werden kann. Dies ist aber nicht nötig, da im weiteren Verlauf der Synthese die beiden Hydroxyverbindungen **60** und **61** leicht chromatographisch getrennt werden können.

In Analogie zur Darstellung von **43b** und **48** erfolgte die Umsetzung der Fluoroborate **58** und **59** zu dem angestrebten Benzylbromid **49** sowie dem bifunktionellen Elektrophil **62** ohne Probleme (Schema 11).

⁵ Hierbei ist besonders wichtig, dass vor der Behandlung der Reaktionsmischung mit Kaliumhydrogendifluorid KHF₂ sämtliches eventuell vorhandenes Tetrahydrofuran entfernt wird, da sonst der TBDMS-Ether teilweise geschützt wird.

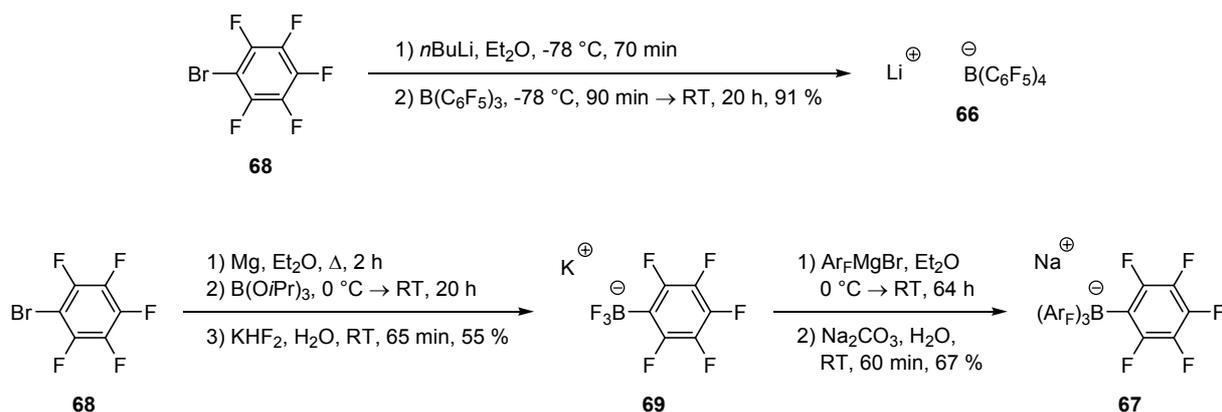


Schema 11

Das hierbei verwendete Grignardorganyl Ar_FMgX wurden zumeist mittels Brom-Magnesium-Austausch nach Knochel hergestellt.^[76b,86] Abschließend wurde Verbindung **65** mit einer benzyliischen, sekundären Aminfunktion ausgehend von Borat **49** durch Reaktion mit einem Überschuss an Methylamin, wenn auch in stärker mit nicht näher charakterisierten Nebenprodukten verunreinigter Form, synthetisiert.

Alle in den vorherigen Abschnitten beschriebenen nukleophilen Hydroxy- (**57**, **60** und **61**) und Aminverbindungen (**65**) sowie elektrophilen Benzylbromide (**48**, **49** und **62**) können somit in drei bis sechs weitestgehend einfachen Transformationen mit sehr guten Gesamtausbeuten (85-35 %) ausgehend von dem literaturbekannten Benzylalkohol **52** erhalten werden. Letzterer ist wiederum zweistufig aus dem kommerziell erhältlichen Pentafluorbenzaldehyd (**50**) zugänglich. Bei entsprechender Lagerung im Dunkeln bei -22°C unter Schutzgas sind alle oben beschriebenen anionischen Derivatisierungsreagenzien unbegrenzt stabil und zeigen selbst nach einem Jahr Lagerung keinerlei Zersetzung.

Um einen möglichst genauen Vergleich der in den folgenden Kapiteln beschriebenen zwitterionischen Präkatalysatoren mit ihren kationischen Analoga sicherzustellen, wurden als Gegenionen für Letztere den Boraten **48** und **49** möglichst ähnliche, unfunktionalisierte Anionen **66** und **67** dargestellt (Schema 12). Dabei konnte teilweise auf schon in der Literatur beschriebene Methoden zurückgegriffen werden.^[70,85a,87]



Schema 12

Das Rohprodukt nach der Umsetzung des Arylbromides **68** enthielt neben dem erwünschten Produkt **69** auch noch 17 % des entsprechenden Diaryldifluorborates, das jedoch durch Umkristallisation vollständig entfernt werden konnte.

2.4 Zusammenfassung und Ausblick

Eine Vorbedingung für die weiteren Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit zwitterionischer Iridiumpräkatalysatoren in der asymmetrischen Hydrierung ist die Verfügbarkeit geeignet funktionalisierter, schwach koordinierender, möglichst fluorierter Boratbausteine. Mit deren Hilfe können dann die hierfür benötigten anionischen Liganden erhalten werden.

Zu diesem Zweck wurden zwei verschiedene Syntheserouten mit breitem, komplementärem Anwendungsspektrum zur Darstellung von B(Ar)₃(Ar')-Boraten entwickelt. Die Leistungsfähigkeit der neuen Methoden wurde durch die Synthese der Benzylbromide **48**, **49** und **62**, der Hydroxyverbindungen **57**, **60** und **61** sowie des sekundären Amines **65** mit durchwegs guten Ausbeuten demonstriert, wodurch sowohl monofunktionelle als auch bifunktionelle anionische Reagenzien verfügbar wurden.

Dass diese auch wirklich zur effizienten Herstellung anionischer Liganden aus neutralen Vorstufen geeignet sind, wird in den nun folgenden Kapiteln demonstriert werden. Zusätzlich können diese Borate auch auf anderen Gebieten als der asymmetrischen Katalyse, wie beispielsweise der Massenspektrometrie oder der Ziegler-Natta-Polymerisation, zur anionischen Derivatisierung beliebiger Moleküle verwendet werden, solange diese nur wenigstens eine elektrophile oder nukleophile funktionelle Gruppe beinhalten.

3 Phosphanimidazolin-Iridiumkomplexe

3.1 Imidazolinliganden in metallkatalysierten Transformationen

Imidazoline (IUPAC: 4,5-Dihydroimidazole) können formal als Stickstoffanaloge der Oxazoline (IUPAC: 4,5-Dihydrooxazole) gesehen werden. Die Letztgenannten erfuhren vor allem in Form der Bisoxazoline **70**^[88] und Phosphanoxazoline **71**^[89] in den vergangenen Jahrzehnten eine breite, erfolgreiche Anwendung in der asymmetrischen Katalyse und zählen heute zu den am besten etablierten Ligandensystemen (Abbildung 14). Im Gegensatz dazu wurden Imidazolinliganden bisher nur wenig untersucht.

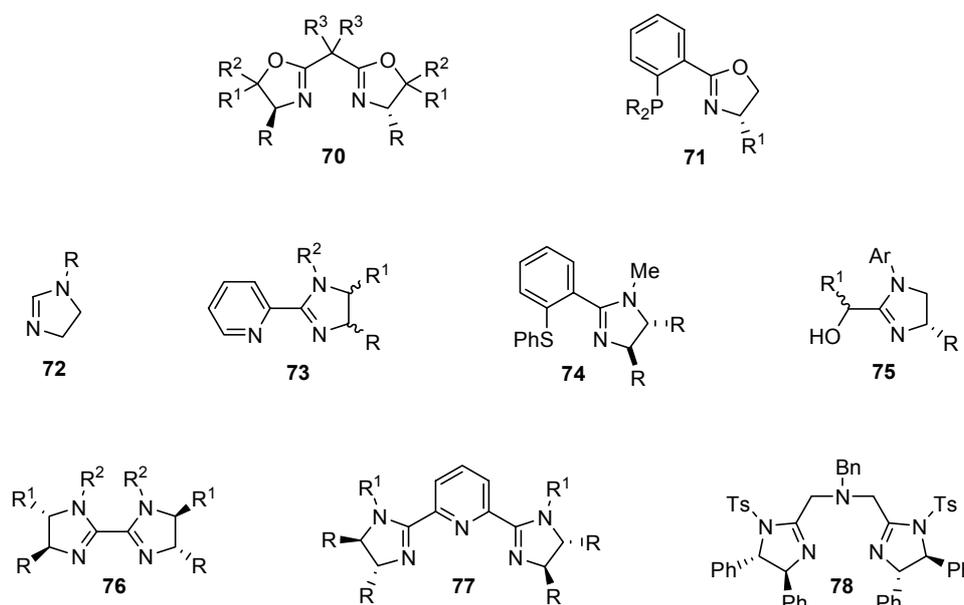


Abbildung 14

So wurde etwa deren einfach substituierte Grundstruktur **72** als monodentater Ligand für palladiumkatalysierte Heck- und Suzuki-Reaktionen, rutheniumvermittelte intramolekulare Hydroalkoxylierungen und rhodiumkatalysierte Cyclopropanierungen verwendet.^[90] Stärkeres Interesse erfuhren multidentate Derivate mit Imidazolinuntereinheiten, wie Pyridinimidazoline **73**,^[91,92,93] Thioimidazoline **74**,^[94,95] Hydroxyimidazoline **75**,^[96] Bisimidazoline **76**,^[97,98] Pyridinbisimidazoline **77**^[99] und Aminobisimidazoline **78**^[100] (Abbildung 14). Diese wurden in der durch Palladiumkomplexe vermittelten Kohlenmonoxid-Styrol-Kopolymerisation^[93] sowie einigen enantioselektiven Transformationen eingesetzt. Hinsichtlich Letzterer wurden rutheniumkatalysierte Diels-Alder-Reaktionen,^[92] Epoxidierungen^[99] und Transferhydrierun-

gen,^[95] palladiumvermittelte allylische Substitutionen^[94,97] und Hydroarylierungen,^[98] rhodiumkatalysierte Hydrosilylierungen,^[91] kupferkatalysierte Cyclopropanierungen und kinetische Racematspaltungen von Diolen^[100] sowie die asymmetrische Addition von Diethylzink an Aldehyde^[96] untersucht. Von wenigen Ausnahmen abgesehen (**72**, **74** und **75**)^[90a,94,96] lieferten diese Liganden jedoch bestenfalls moderate Resultate.

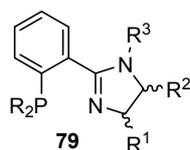
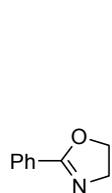
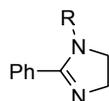


Abbildung 15

Für diese Arbeit von besonderem Interesse ist die von den Phosphanoxazolinen (PHOX)^[89] abgeleitete Klasse der Phosphanimidazoline (PHIM) **79**^[95,101,102,103] (Abbildung 15). Diese wurde von Kim und Busacca für asymmetrische Transferhydrierungen und Heckreaktionen^[95,101] sowie von Claver und Pfaltz für enantioselektive iridiumkatalysierte Hydrierungen von Iminen^[102] und unfunctionalisierten Alkenen^[103] verwendet. Dabei konnten vor allem in dem letztgenannten Beispiel vielversprechende Resultate erzielt werden.

pK_a = 4.70

R	pK _a
H	9.90
4-MeOC ₆ H ₄	9.64
4-MeC ₆ H ₄	9.48
C ₆ H ₅	9.26
4-ClC ₆ H ₄	8.98
4-NO ₂ C ₆ H ₄	7.65
2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃	6.65

Abbildung 16

Imidazoline sind generell deutlich basischer als die entsprechenden, strukturell verwandten Oxazoline. Da Basizität und die Fähigkeit, Elektronendichte auf ein Metallzentrum zu übertragen, in erster Näherung miteinander korrelieren, stellen sie somit elektronenreichere Liganden dar.

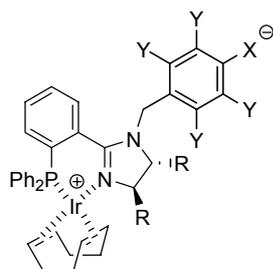
Weiterhin kann deren Donorfähigkeit durch die Wahl eines geeigneten Substituenten am Stickstoffatom in gewissen Grenzen rational modifiziert werden (Abbil-

dung 16).^[104] Die Feinabstimmung der elektronischen Eigenschaften von chiralen Liganden für die asymmetrische Katalyse, das sogenannte „*electronic tuning*“, gewann in der jüngeren Vergangenheit zunehmend an Bedeutung.^[105] Entsprechende Studien wurden auch für einige imidazolinbasierte Systeme durchgeführt.^[93a,96,99,101a,b,102,103] Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse sind zumeist aber nur schwer zu interpretieren, da sich vermutlich die sterischen und elektronischen Effekte der Variation des Stickstoffsubstituenten häufig überlagern.

Die Grundstruktur der Phosphanimidazoline **79** schien für die folgenden Untersuchungen in Bezug auf die Eigenschaften zwitterionischer Iridiumkomplexe im direkten Vergleich mit ihren kationischen Analoga vorteilhaft. Hier ist es nämlich möglich, die anionische Einheit als zusätzlichen Substituenten am Stickstoffatom der dem Metallzentrum abgewandten Seite des

Liganden einzuführen, so dass deren sterische Wechselwirkung mit dem katalytisch aktiven Iridiumatom weitestgehend unterdrückt werden kann.

3.2 Darstellung zwitterionischer Phosphanimidazolin-Iridiumkomplexe



80 (Y = H, F)

Abbildung 17

Die im Folgenden beschriebenen Arbeiten bezüglich der zwitterionischen Komplexe **80** (Abbildung 17) gliedern sich im Wesentlichen in drei Abschnitte.

Zunächst werden mittels der Synthese klassischer kationischer Präkatalysatoren und deren Evaluierung in der asymmetrischen Hydrierung die optimalen Substituenten R des Imidazolins bestimmt. Ihr Einfluss auf die Effizienz der jeweiligen Spezies sollte rein sterischer Natur sein. Obwohl inzwischen auch leistungsfähige Methoden zur Gewinnung lediglich in 4-Position derivatisierter Imidazoline verfügbar sind,^[106] die sich retrosynthetisch von chiralen Aminoalkoholen ableiten, wird sich in diesen Untersuchungen auf die Verwendung von C_2 -symmetrischen Diaminen als Ausgangsmaterialien beschränkt. Dadurch können Regioselektivitätsprobleme bei der Einführung der anionischen Einheit im letzten Schritt der Synthese ausgeschlossen werden.

Danach wird die Herstellung der entsprechenden zwitterionischen Boratpräkatalysatoren (X = $B(Ar^F)_3$, Y = F) mittels der in Kapitel 2.3 entwickelten Benzylbromide **48** und **49** sowie das eingehende Studium von deren katalytischen Eigenschaften behandelt.

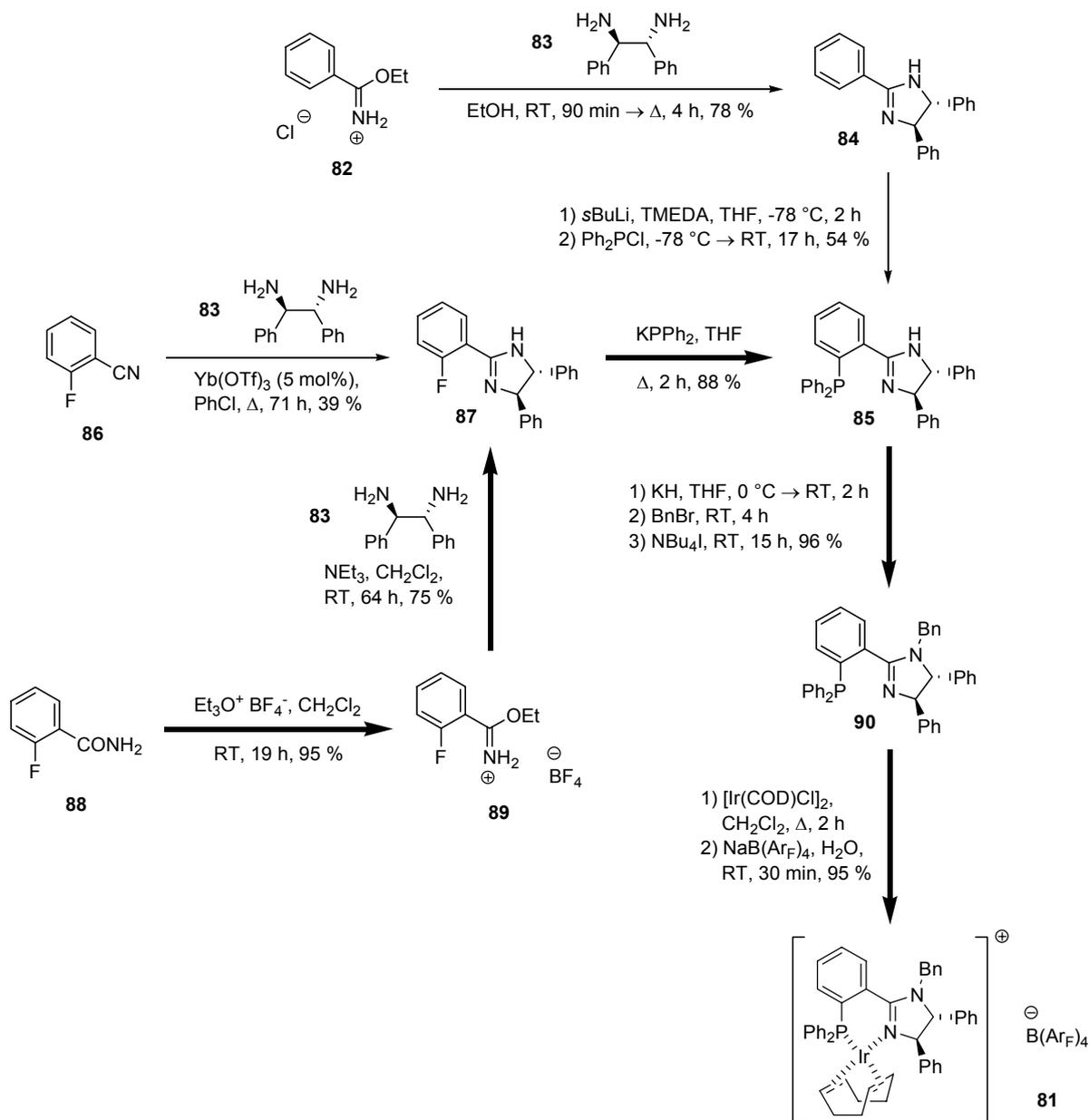
Abschließend werden analoge Systeme mit nichtfluoriertem Benzyllinker und stärker koordinierenden Anionen (Y = H, X = SO_3 , BF_3 , $C(SO_2CF_3)_2$) beschrieben.

Abschließend werden analoge Systeme mit nichtfluoriertem Benzyllinker und stärker koordinierenden Anionen (Y = H, X = SO_3 , BF_3 , $C(SO_2CF_3)_2$) beschrieben.

3.2.1 Derivate mit unterschiedlichen sterischen Eigenschaften

3.2.1.1 Synthese der kationischen Präkatalysatoren

Im Verlauf der nachfolgend diskutierten Arbeiten konnte bisweilen auf von Busacca entwickelte Methoden zurückgegriffen werden,^[101] die nicht jedes Mal gesondert zitiert werden. Anhand des phenylsubstituierten Präkatalysators **81** wurde zunächst die bestmögliche Syntheseroute für diese Klasse an Iridiumkomplexen entwickelt (Schema 13).

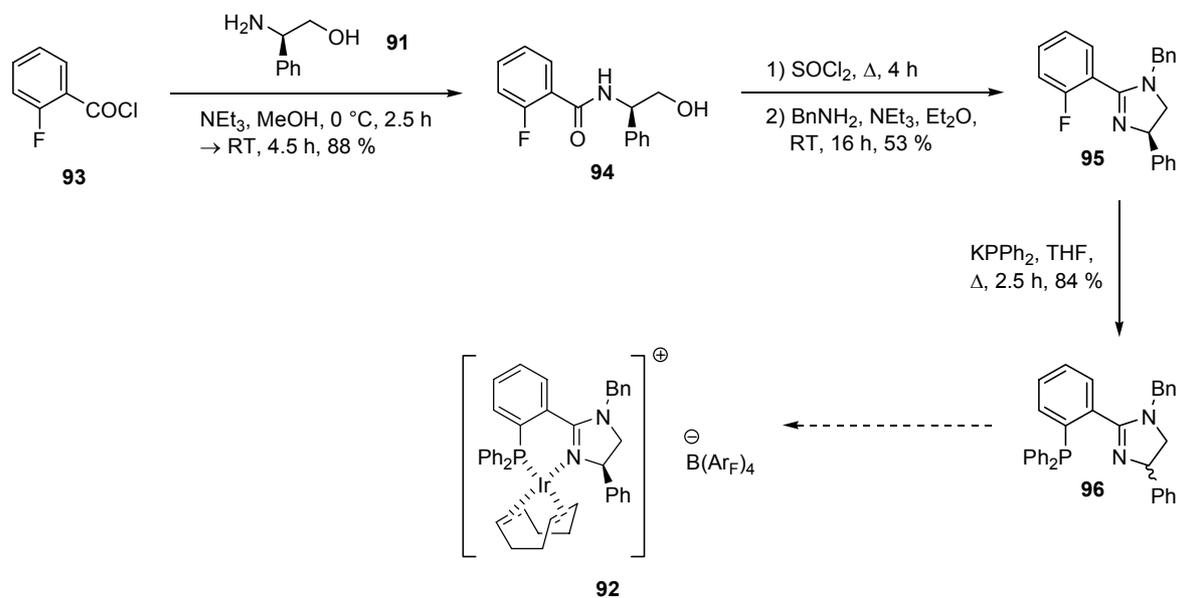


Schema 13

Die *ortho*-Lithiierung des literaturbekannten, aus Imidat **82** und (*R,R*)-Diamin **83** kondensierten Imidazolins **84**^[107] und anschließende Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan Ph_2PCl lieferte in einer wenig regioselektiven Reaktion das Phosphanimidazolin **85** mit 54 % Ausbeute. Offenbar erfolgte hierbei auch eine teilweise Metallierung der Phenylsubstituenten in den Positionen 4 und 5 des Imidazolinringes. Die Herstellung von **85** durch nukleophile aromatische Substitution des Arylfluorides **87** mit Kaliumdiphenylphosphid KPPH_2 war hingegen viel effizienter. **87** konnte einstufig aus dem Nitril **86** mit Ytterbium(III)triflat als Katalysator erhalten werden.^[108] Deutlich höhere Ausbeuten wurden jedoch durch Alkylierung des Amides **88** zum Imidat **89**^[109] und dessen anschließende Zyklisierung zum erwünschten Imidazolin **87** erzielt.

Kaliumhydrid KH erwies sich als die beste Base für die Benzylierung des Stickstoffatoms von **85** zum erwünschten Liganden **90**. Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDs) lieferte vergleichbare, *n*-Butyllithium *n*BuLi deutlich schlechtere Resultate. Durch Deprotonierung mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) im Gleichgewicht konnte lediglich ein sehr geringer Umsatz erreicht werden. Präkatalysator **81** wurde somit unter optimierten Bedingungen über die im obigen Schema 13 mit dicken Pfeilen gekennzeichnete fünfstufige Sequenz mit einer Gesamtausbeute von 57 % isoliert.

Um den Einfluss der zusätzlichen Substitution in 5-Position des Imidazolinringes zu bestimmen, wurde die Synthese des zu **81** analogen, von (*R*)-2-Phenylglycinol (**91**) abgeleiteten Komplexes **92** untersucht (Schema 14).



Schema 14

Die Zyklisierung des aus Säurechlorid **93** und Aminoalkohol **91** kondensierten β -Hydroxyamides **94** lieferte aufgrund einer unvollständigen Bildung des intermediären Imidoylchlorides nur eine moderate Ausbeute. Dabei wurde das β -Chloramid **97** (Abbildung 18) als bedeutendes Nebenprodukt (15 %) isoliert. Die anschließende nukleophile aromatische Substitution unter den recht drastischen Literaturbedingungen in siedendem Tetrahydrofuran^[101,110] führte jedoch zu einer vollständigen Racemisierung des chiralen Zentrums von **96**. Die abschließende Darstellung des Präkatalysts **92** wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

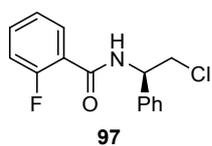
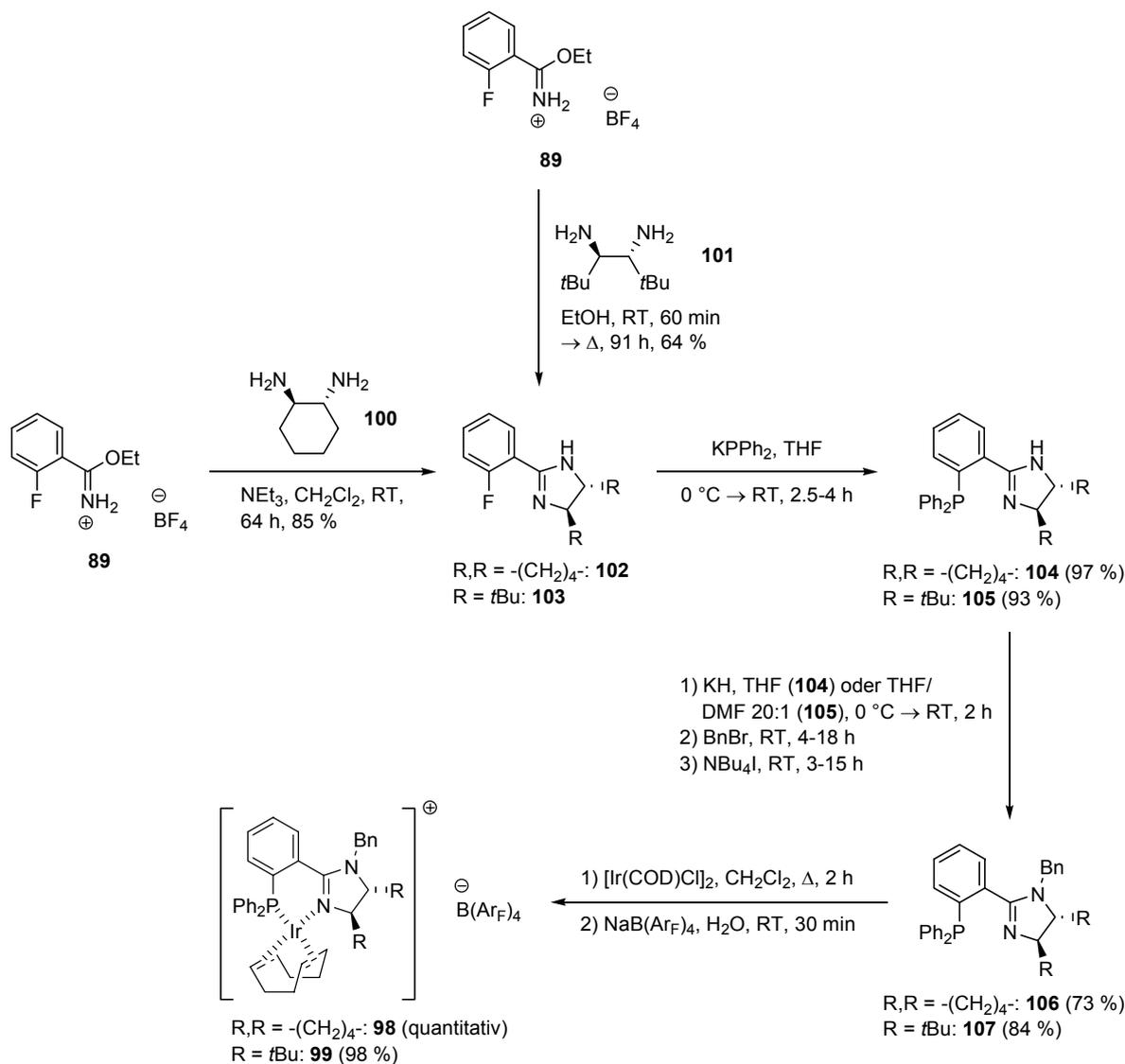


Abbildung 18

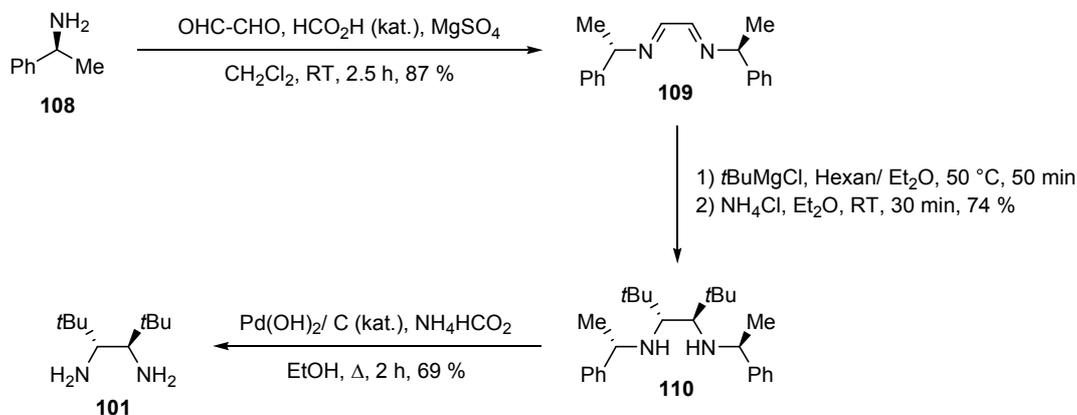
In Analogie zu der in Schema 13 beschriebenen Syntheseroute konnten die analogen cyclohexylannelierten sowie *tert*-butylsubstituierten Iridiumkomplexe **98** und **99** ausgehend von den entsprechenden C_2 -symmetrischen (*R,R*)-Diaminen **100** und **101** synthetisiert werden (Schema 15).



Schema 15

Aufgrund der Racemisierungsprobleme bei der Darstellung von **96** (Schema 14) wurden die hier beschriebenen Umsetzungen der Arylfluoride **102** und **103** mit Kaliumdiphenylphosphid KPPH_2 bei Raumtemperatur durchgeführt. Dadurch konnten auch deutlich bessere Ausbeuten erzielt werden. Die Deprotonierung von Imidazolin **105** mit Kaliumhydrid in reinem Tetrahydrofuran ist vergleichsweise langsam, so dass hier etwas Dimethylformamid als Kosolvens zugesetzt wurde.

Im Gegensatz zu **83** und **100** ist das *tert*-butylsubstituierte Diamin **101** nicht kommerziell erhältlich. Es musste deshalb gemäß einer Literaturvorschrift dreistufig unter Verwendung von (*S*)-1-Phenylethylamin (**108**) als chiralem Auxiliar hergestellt werden (Schema 16).^[111]

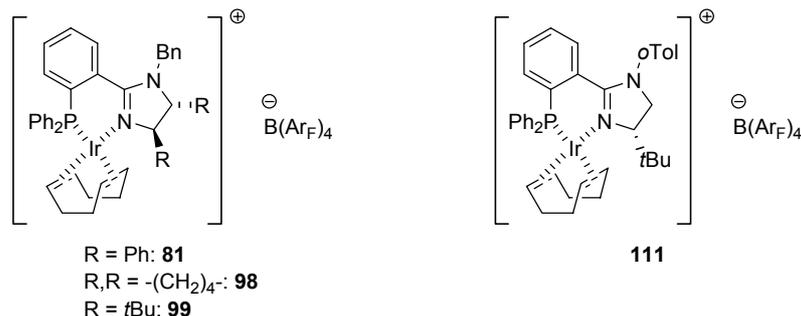


Schema 16

3.2.1.2 Asymmetrische katalytische Hydrierungen

Die neuen kationischen Iridiumpräkatalysatoren mit unterschiedlichen Imidazolinsubstituenten **81**, **98** und **99** wurden in der enantioselektiven Hydrierung ausgewählter Substrate unter den in der Vergangenheit etablierten Standardbedingungen evaluiert (Tabelle 2). Dies bedeutet, die Katalysen wurden bei Raumtemperatur und 50 bar Wasserstoffdruck mit einer Katalysatorbeladung von 1 mol% und einer Reaktionszeit von 2 h in Dichlormethan als Solvens durchgeführt. Zum Vergleich der erzielten Ergebnisse werden im Folgenden die entsprechenden Resultate des bisher leistungsfähigsten, monosubstituierten, sonst aber strukturell analogen Imidazolinkomplexes **111** ebenfalls mit aufgeführt.^[103,112]

Tabelle 2



Substrat	Präkatalysator			
	81	98	99	111 ^[112]
 112	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 41 (<i>S</i>)	> 99 64 (<i>S</i>)	4 90 (<i>S</i>) 84 (<i>R</i>)
 113	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 53 (<i>S</i>)	> 99 31 (<i>S</i>)	54 84 (<i>S</i>) 89 (<i>R</i>)
 114	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 0	> 99 36 (<i>R</i>)	12 27 (<i>R</i>) 85 (<i>S</i>)
 115	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 11 (<i>R</i>)	> 99 20 (<i>R</i>)	27 19 (<i>R</i>) 79 (<i>S</i>)
 116	Umsatz [%] ^{a)} <i>ee</i> [%]	> 99 26 (<i>R</i>)	> 99 9 (<i>R</i>)	2 37 (<i>R</i>) 68 (<i>S</i>)
 117	Umsatz [%] ^{b)} <i>ee</i> [%]	73 30 (+)	> 99 4 (+)	3 3 (-)
 118	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 12 (-)	> 99 63 (+)	44 85 (+) 68 87 (-)
 119	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 15 (<i>S</i>)	> 99 50 (<i>S</i>)	51 86 (<i>S</i>) 22 58 (<i>R</i>)
 120	Umsatz [%] ^{c)} <i>ee</i> [%]	> 99 12 (<i>R</i>)	> 99 55 (<i>S</i>)	95 88 (<i>R</i>)

Bedingungen: 0.10 mmol Substrat, 50 bar H₂, RT, 2 h, 1 mol% Katalysator, 0.20 M in CH₂Cl₂. a) 1 bar H₂, 30 min, 0.033 M in CH₂Cl₂. b) 100 bar H₂, 2 mol% Katalysator. c) 4 h.

Das phenylsubstituierte Derivat **81** und der cyclohexylannelierte Vertreter **98** erwiesen sich als sehr reaktive Katalysatorvorstufen, die für alle untersuchten Substrate hohe bis vollständige Umsätze liefern. Selbst bei einer Beladung von nur 0.1 mol% und einer Reaktionszeit von 20 h ist **98** in der Lage, **112**, **118** und **120** noch vollständig umzusetzen. Dabei sind die chira-

len Induktionen maximal 5 % geringer als unter Standardbedingungen. Die erreichbaren Enantiomerenüberschüsse sind insgesamt jedoch vergleichsweise niedrig.

Im Gegensatz dazu wurden durch die Verwendung des *tert*-butylsubstituierten Derivates **99** mitunter recht hohe Selektivitäten erhalten, die die entsprechenden Resultate des Referenzsystems **111** bisweilen sogar deutlich übertreffen (Substrate **112** und **119**). Jedoch zeigt **99** für alle olefinischen Substrate lediglich eine geringe Aktivität. Auch unter drastischeren Bedingungen (100 bar H₂, 20 h) konnten die jeweiligen Umsätze nicht signifikant verbessert werden.⁶ Das Imin **120** wurde hingegen fast vollständig reduziert. Der hierbei erhaltene Enantiomerenüberschuss von 88 % gehört zu den besten jemals in der Gruppe gemessenen Werten.^[113] Beim Vergleich der drei neuen Präkatalysatoren fällt auf, dass diese für manche Substrate (**118** und **120**) entgegengesetzte Enantiomere des Produktes liefern, obwohl sie alle die gleiche absolute (*R,R*)-Konfiguration des Liganden aufweisen.

Um mögliche Ursachen für diese drastischen Reaktivitätsunterschiede herauszufinden, wurden die beiden Iridiumkomplexe **98** und **99** jeweils 15 min lang bei Raumtemperatur in Deuterodichlormethan bei atmosphärischem Wasserstoffdruck behandelt und die daraus resultierenden Mischungen NMR-spektroskopisch analysiert. Während das sehr effiziente Derivat **98** hierbei einen relativ selektiven 73 %igen Umsatz zu zwei nicht näher charakterisierten hydridhaltigen Hauptspezies in einem Verhältnis von 5:4 zeigte,⁷ war in den NMR-Spektren von **99** lediglich der unveränderte Cyclooctadienkomplex zu detektieren. Dieses Resultat deutet darauf hin, dass eine unzureichende Überführung der Katalysatorvorstufe **99** in die eigentlich aktiven Intermediate für deren geringe Effizienz verantwortlich ist.

Angesichts der in Tabelle 2 aufgeführten Ergebnisse wurden die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen zu zwitterionischen Iridiumkomplexen sowohl anhand des hochreaktiven cyclohexylannelierten Imidazolinsystemes als auch des selektiveren *tert*-butylsubstituierten Derivates durchgeführt.

⁶ Nur für das terminale Alken **116** konnte bei einem Druck von 50 bar H₂ und einer Reaktionsdauer von 2 h ein vollständiger Umsatz mit 29 % *ee* (*R*) erzielt werden.

⁷ ausgewählte analytische Daten der Intermediate:

Hauptspezies: ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 295 K, Hydridregion): $\delta = -27.05$ (br s, 1 H), -16.38 (br s, 1 H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): $\delta = 2.2$ (br) ppm.

Nebenspezies: ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 295 K, Hydridregion): $\delta = -15.98$ (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H), -12.91 (d, $J = 16.2$ Hz, 1 H) ppm.

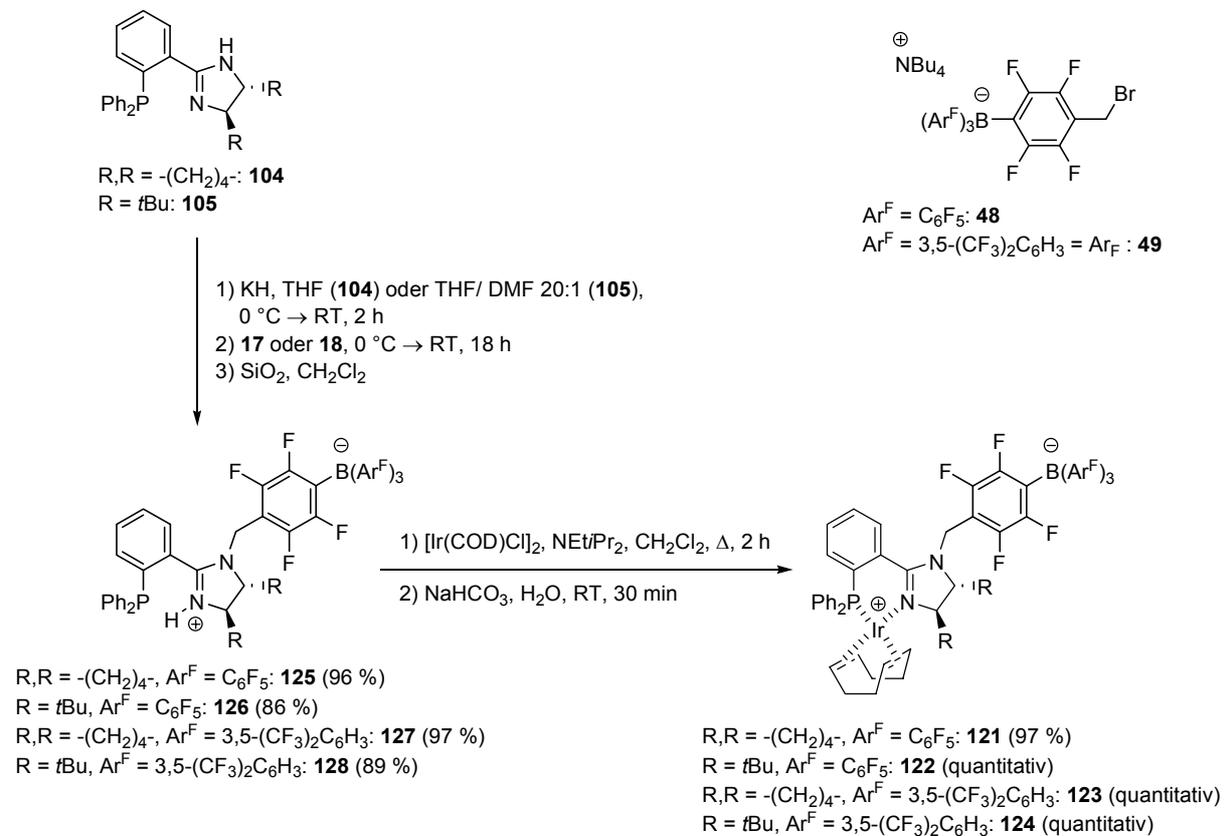
³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): $\delta = 19.2$ (d, $J = 5$ Hz) ppm.

Nebenprodukt: ³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): $\delta = 18.9$ ppm.

3.2.2 Zwitterionische Iridiumkomplexe mit anionischer Borateinheit

3.2.2.1 Synthese der Präkatalysatoren

Mit Hilfe der in Kapitel 2.3 vorgestellten Benzylbromide **48** und **49** (Schemata 9 und 11) konnten die erwünschten zwitterionischen Präkatalysatoren **121** bis **124** ausgehend von den neutralen Vorstufen **104** und **105** über die intermediären Imidazoliniumspezies **125** bis **128** zweistufig in sehr guten Ausbeuten isoliert werden (Schema 17).



Schema 17

Die Metallierung von **125** wurde zunächst unter den für die Herstellung von kationischen Iridiumkomplexen üblichen Bedingungen ohne Zusatz einer Base durchgeführt. Hierbei

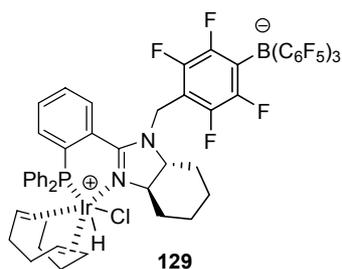


Abbildung 19

bildete sich neben dem erwünschten Produkt **121** eine weitere Spezies **129** im Verhältnis 2:1, die säulenchromatographisch mit einer Ausbeute von 17 % in nur mäßig mit **121** verunreinigter Form isoliert werden konnte. Bei **129** handelte es sich laut NMR-spektroskopischer Untersuchung um das Produkt einer formalen oxidativen Addition von Chlorwasserstoff an

121 unter Ausbildung der entsprechenden Iridium(III)verbindung (Abbildung 19). Deren Konfiguration am Metallzentrum konnte nicht bestimmt werden. Die Bildung von **129** wurde durch den Zusatz von Kaliumcarbonat während der Komplexbildung deutlich verringert und schließlich unter Verwendung von *N*-Ethyldi-*iso*-propylamin NEtPr_2 vollständig unterdrückt.

Unabhängig davon wurde versucht, selektiv **129** darzustellen. Bei der Umsetzung des protonierten Liganden **125** mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in Anwesenheit eines Überschusses an etherischem Chlorwasserstoff wurde keinerlei Iridium(I)komplex **121** gebildet.⁸ Dafür konnten durch ^{31}P -NMR-spektroskopische Analyse des Rohproduktes fünf neue, relativ zu **121** hochfeldverschobene, vermutlich zu **129** stereoisomere Monohydridspezies detektiert werden.⁹

Die Eigenschaften dieser in Deuterodichlormethan gelösten Mischung wurden in mehreren NMR-Experimenten untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass diese sich bei Raumtemperatur im Verlauf mehrerer Tage konvergent in den anfangs nur geringfügig vorhandenen Komplex **129** umwandelte. Allerdings erfolgte parallel dazu auch eine Bildung von **121** (**121:129** > 1:10). Diese wurde durch den Zusatz von basischem Aluminiumoxid oder Wasser noch deutlich beschleunigt, wobei die Isomerisierungsgeschwindigkeit annähernd unverändert blieb. Lediglich die Verwendung von Kieselgel führte zu einer deutlich schnelleren Bildung von **129** bei nur mäßig erhöhtem Anteil an **121** nach Abschluss der Transformation.

Dieser Prozess erwies sich als schwer reproduzierbar, da sowohl die benötigte Reaktionszeit als auch das abschließende Verhältnis von Monohydrid **129** zu Präkatalysator **121** von Experiment zu Experiment schwankte. In einem Fall kam die Isomerisierung nach einigen Tagen sogar komplett zum Erliegen. Die Ursachen für diese Sachverhalte sind unklar. In keinem Fall gelang es, das Monohydrid **129** in ausreichend reiner Form zu isolieren, um dessen katalytische Eigenschaften zu untersuchen.

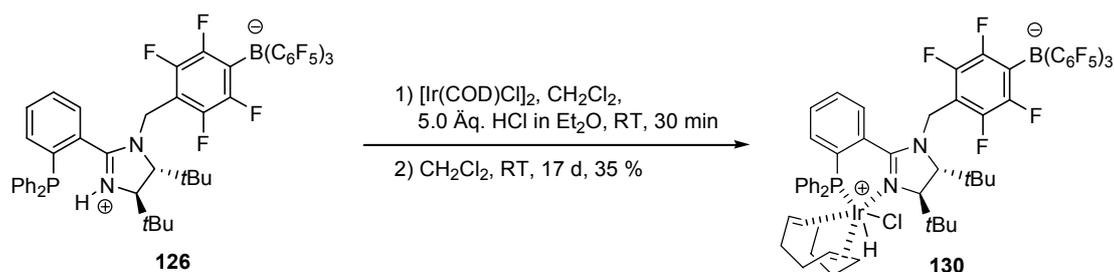
Die Synthese des zu **129** analogen Iridium(III)monohydrides **130** ausgehend von dem *tert*-butylsubstituierten Liganden **126** verlief hingegen erfolgreicher (Schema 18).

⁸ Reaktionsbedingungen: 5.0 Äq. HCl in Et_2O , CH_2Cl_2 , RT, 30 min.

⁹ ausgewählte NMR-Daten der Reaktionsmischung:

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, Hydridregion): $\delta = -13.61$ (d, $^2J_{\text{H,P}} = 11.6$ Hz), -13.55 (br d, $^2J_{\text{H,P}} = 6.1$ Hz, **129**), -13.43 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 11.6$ Hz), -13.39 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 9.8$ Hz), -13.33 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 9.7$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = -6.1, -2.9, 1.7, 2.2, 5.8$ (**129**) ppm.



Schema 18

Der als blassgelber Feststoff isolierte Komplex **130** enthielt laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie 5 % des Präkatalysators **122** als einzige Verunreinigung. Auch in diesem Fall wurden direkt nach der Metallierung neben der Iridium(I)-verbindung **122** (ca. 22 %) vier neue hochfeldverschobene Phosphorspezies detektiert.¹⁰ Diese wandelten sich über einen Zeitraum von mehr als zwei Wochen selektiv in **130** um, wobei der Anteil von **122** in der Mischung ebenfalls signifikant abnahm.

Die Koordinationsgeometrie des Iridiumzentrums wurde mittels NOE-Methoden untersucht. Mit Sicherheit kann hieraus abgeleitet werden, dass drei Ecken der Oktaederebene von den beiden Donoren des Phosphanimidazolins sowie einer zum Phosphoratom *trans*-ständigen Olefineinheit des 1,5-Cyclooctadiens eingenommen werden. Das Hydrid ist an der apikalen Position zu finden, die relativ zur Oktaederebene auf der gleichen Seite wie der *tert*-Butylsubstituent in 4-Position des Imidazolins lokalisiert ist. Die exakte Lage der beiden verbliebenen Liganden konnte nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Vermutlich besetzt die zweite Alkeneinheit des 1,5-Cyclooctadiens die letzte verbliebene Ecke der Oktaederebene sowie das Chlorid die dem Hydrid entgegengesetzte apikale Position (Abbildung 20). Da von **130** keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten wurden, konnte dieser Sachverhalt nicht abschließend geklärt werden.

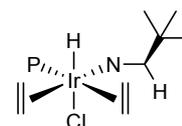


Abbildung 20

Um den Einfluss der kovalenten Verknüpfung des Aniones mit dem kationischen Iridiumkomplex in den zwitterionischen Präkatalysatoren weitestgehend isoliert studieren zu können, wurden die Referenzsysteme **130** bis **134** hergestellt. Sie unterscheiden sich in sterischer wie auch elektronischer Hinsicht vernachlässigbar von den Betainstrukturen **121** bis **124** (Sche-

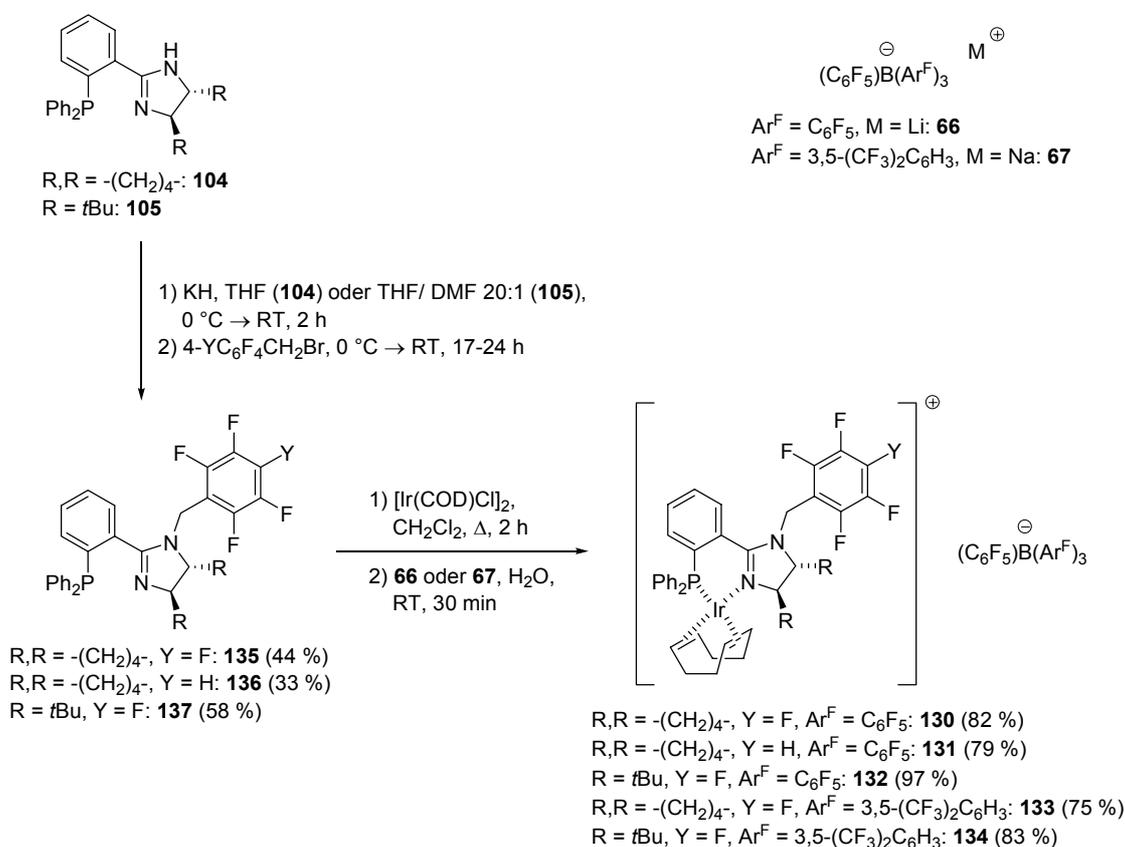
¹⁰ ausgewählte NMR-Daten des Rohproduktes:

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, Hydridregion): $\delta = -13.52$ (br d, $^2J_{\text{H,P}} = 11.0$ Hz), -13.00 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 9.1$ Hz), -12.93 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 9.1$ Hz, **130**), -12.82 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 9.7$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = -0.7$ (**130**), 5.9, 8.8, 10.3 ppm.

ma 19). Als Gegenionen wurden hierbei die in Schema 12 des Kapitels 2.3 beschriebenen Borate **66** und **67** verwendet.

Bei der Darstellung der entsprechenden Phosphanoxazolinspezies konnten die zu **135** und **137** analogen *para*-fluorierten Liganden (Y = F) nicht isoliert werden (Schema 34 in Kapitel 4.1.1). Deshalb wurde hier das an dieser Position unfunktionalierte Analogon **136** (Y = H) zusätzlich synthetisiert. Dadurch sollte ein möglicher, wenn auch unwahrscheinlicher elektronischer Einfluss des Substituenten an dieser Position auf die Effizienz der jeweiligen Präkatalysatoren ausgeschlossen werden. Weiterhin sollte die Vergleichbarkeit der jeweiligen Resultate gezeigt werden, die durch Verwendung ähnlicher oxazolin- und imidazolinbasierter Systeme erhalten werden.



Schema 19

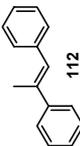
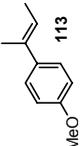
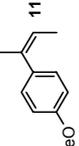
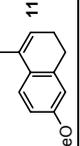
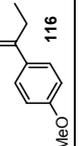
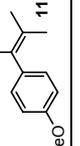
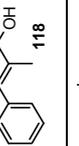
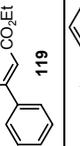
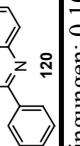
3.2.2.2 Enantioselektive Hydrierungen unter Standardbedingungen

Um die Leistungsfähigkeit der neuen Katalysatorsysteme in der enantioselektiven Hydrierung zu evaluieren, wurden zunächst die üblichen Substrate unter Standardbedingungen umgesetzt (Tabelle 3). Das Hauptinteresse dieser und aller folgenden Studien hinsichtlich der diversen

zwitterionischen Derivate liegt auf der Bestimmung des Einflusses der kovalenten Anbindung des Aniones an den Liganden. Deshalb wurden die Betainstrukturen und ihre jeweiligen kationischen Analoga stets vergleichend untersucht. Um störende Einflüsse zu minimieren, wurden die entsprechenden Paare von Iridiumkomplexen am gleichen Tag unter Verwendung derselben Chargen an Substrat und Lösungsmittel in demselben Autoklaven evaluiert.

Tabelle 3



Substrat	Präkatalysator								
	121 ^(c)	130 ^(c)	131 ^(c)	122 ^(d)	132 ^(d)	123 ^(c)	133 ^(c)	124 ^(c)	134 ^(c)
 112 Umsatz [%] ee [%]	> 99 65 (S)	> 99 73 (S)	> 99 72 (S)	1 89 (S)	2 82 (S)	> 99 68 (S)	> 99 73 (S)	2 87 (S)	7 88 (S)
 113 Umsatz [%] ee [%]	> 99	> 99	> 99	16 73 (S)	60 71 (S)	> 99	> 99	9 66 (S)	49 65 (S)
 114 Umsatz [%] ee [%]	> 99	> 99	> 99	1 30 (R)	4 26 (R)	> 99	> 99	1 n.b.	9 17 (R)
 115 Umsatz [%] ee [%]	> 99	> 99	> 99	8 10 (S)	26 15 (R)	> 99	> 99	13 0	49 21 (R)
 116 Umsatz [%] ee [%]				> 99 32 (R)	> 99 36 (R)				
 117 Umsatz [%] ^(a) ee [%]	> 99 2 (+)	> 99 0	> 99 0	2 7 (-)	3 3 (+)	98 1 (+)	> 99 1 (+)	1 2 (+)	1 6 (+)
 118 Umsatz [%] ee [%]	> 99	> 99	> 99	8 76 (+)	28 69 (+)	> 99	> 99	15 80 (+)	44 71 (+)
 119 Umsatz [%] ee [%]	> 99	> 99	> 99	7 70 (S)	23 84 (S)	> 99	> 99	12 76 (S)	45 86 (S)
 120 Umsatz [%] ^(b) ee [%]	> 99	> 99	> 99	9 15 (R)	19 48 (R)	> 99	> 99	12 18 (R)	21 46 (R)

Bedingungen: 0.10 mmol Substrat, 50 bar H₂, RT, 2 h, 1 mol% Katalysator. n.b. steht für „nicht bestimmt“. a) 100 bar H₂, b) 4 h, c) 0.18 M in CH₂Cl₂, d) 0.17 M in CH₂Cl₂.

Die cyclohexylannelierten Derivate **121**, **123**, **130**, **131** und **133** weisen alle, ob zwitterionisch oder nicht, eine sehr hohe Reaktivität auf. Sogar das tetrasubstituierte Substrat **117** wird bei nur 1 mol% Katalysatorbeladung vollständig umgesetzt. Wie für strukturell und elektronisch analoge Systeme zu erwarten ist, liefern die fünf Präkatalysatoren, im Rahmen der für die relativ niedrigen Werte zu erwartenden Genauigkeit, meist identische Selektivitäten. Nur für das Stilben- **112** und das Iminsubstrat **120** sind die Unterschiede der Enantiomerenüberschüsse zwischen den zwitterionischen und den kationischen Komplexen geringfügig stärker ausgeprägt.

Daraus können mehrere Schlussfolgerungen gezogen werden. Von besonderer Bedeutung für die weiteren Untersuchungen ist, dass eine anionische Modifizierung eines Liganden auf der dem Metall abgewandten Seite keinerlei Einfluss auf die Selektivität des entsprechenden Komplexes hat, sofern alle anderen sterischen und elektronischen Parameter unverändert bleiben (vergleiche **121** mit **130** und **131** bzw. **123** mit **133**). Weiterhin scheint auch eine Variation der exakten Struktur der anionischen Gruppe, in diesem Falle der fluorierten Arylreste Ar^{F} am Boratom, keine größere Veränderung der asymmetrischen Umgebung des Iridiumzentrums zu verursachen (vergleiche **121** mit **123**). Zudem hängen die Enantioselektivitäten, wie erwartet, nicht vom *para*-Substituenten des Benzyllinkers ab (vergleiche **130** und **131**). Dies ist durchaus wichtig, da einerseits in den Zwitterionen hier ja die anionische Gruppe lokalisiert ist und andererseits für die Phosphanoxazoline die kationischen Vergleichssysteme mit pentafluoriertem Benzylether nicht zugänglich sind.

Ein anderes Bild zeigen die *tert*-butylsubstituierten Präkatalysatoren **122**, **124**, **132** und **134**. Sie besitzen eine noch geringere Aktivität als der sowieso schon relativ ineffiziente nicht-fluorierte Komplex **99**. Aufgrund der negativen Erfahrungen mit Letzterem wurde gar nicht erst versucht, die beobachteten niedrigen Umsätze zu optimieren. Auf diesem Niveau sind die Betainderivate noch weniger leistungsfähig als ihre kationischen Analoga. Die erzielten Selektivitäten streuen viel stärker als bei den analogen cyclohexylannelierten Vertretern. Dies könnte zum einen auf eine sterische Überfrachtung des Imidazolinringes besonders in den zwitterionischen Spezies mit den voluminösen Borateinheiten zurückzuführen sein. Zum anderen könnte jedoch auch eine generell schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei derart geringen Umsätzen für diesen Sachverhalt verantwortlich sein.

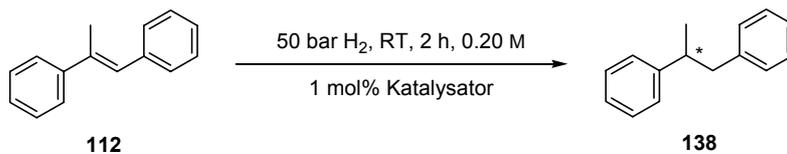
Die *tert*-butylsubstituierten Spezies **122**, **124**, **132** und **134** liefern bei der Hydrierung des Imines **120** das andere Produktenantiomer als deren cyclohexylannelierten Verwandte **121**, **123**, **130**, **131** und **133**, obwohl alle Komplexe Liganden mit derselben absoluten (*R,R*)-Konfiguration beinhalten.

Angesichts dieser Resultate wurden die im folgenden Unterkapitel beschriebenen Untersuchungen exemplarisch anhand der Präkatalysatoren **121**, **123**, **130** und **133** durchgeführt.

3.2.2.3 Variation der Reaktionsbedingungen und kinetische Studien

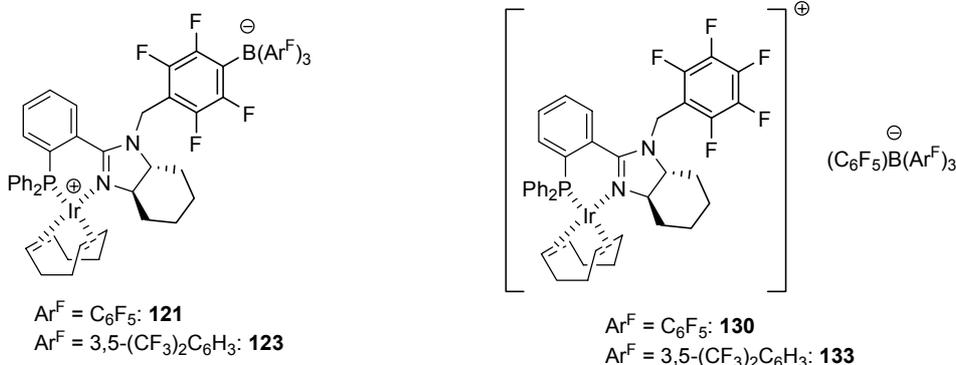
Um mehr über die Eigenschaften des zwitterionischen Iridiumkomplexes **121** sowie dessen kationischen Vergleichssystemes **130** zu erfahren, wurden diese in verschiedenen Lösungsmitteln als Präkatalysatoren für die Hydrierung des Stilbensubstrates **112** herangezogen (Tabelle 4). Auch mit den entsprechenden Derivaten **123** und **133** wurden einige exemplarische Katalysen durchgeführt.

Tabelle 4



Lösungsmittel	Präkatalysator							
	121		130		123		133	
	Umsatz [%]	ee [%]	Umsatz [%]	ee [%]	Umsatz [%]	ee [%]	Umsatz [%]	ee [%]
CH ₂ Cl ₂	> 99	65 (S)	> 99	73 (S)	> 99	68 (S)	> 99	73 (S)
Toluol	95	22 (R)	79	24 (R)				
Toluol ^{a)}	14	8 (R)	14	10 (R)				
Hexan	> 99	9 (R)	45	14 (R)				
Cyclohexan	> 99	8 (R)	25	3 (R)				
Pentan	> 99	13 (R)	57	14 (R)	67	17 (R)	13	16 (R)
Pentan ^{b)}	93	8 (R)	24	13 (R)				
Pentan ^{c)}					68	12 (R)	16	7 (R)
Pentan/ CH ₂ Cl ₂ 4:1 ^{b)}	97	48 (S)	98	66 (S)				
Pentan /CH ₂ Cl ₂ 1:1 ^{b)}	> 99	58 (S)	97	71 (S)				
CH ₂ Cl ₂ ^{d)}	> 99	46 (S)	> 99	53 (S)				
Pentan ^{d)}	> 99	44 (S)	> 99	49 (S)				

a) 0.1 mol% Katalysator. b) ca. 0.3 mol% Katalysator. c) 0.1 mol% Katalysator, 24 h. d) Iminssubstrat **120** (Tabelle 3), 4 h.



Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die Reaktivitätsunterschiede zwischen den zu vergleichenden zwitterionischen und kationischen Präkatalysatoren in der Hydrierung von **112** umso

größer sind, je unpolarer das verwendete Lösungsmittel ist. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die nach außen ungeladenen Betainsysteme in Solventien mit niedriger Dielektrizitätskonstante löslicher sind. In Toluol liefert **121** nur geringfügig höhere Umsätze als **130**. Im Gegensatz dazu fällt die Aktivität des kationischen Komplexes **130** in aliphatischen Kohlenwasserstoffen (Hexan, Cyclohexan, Pentan) rapide ab, während **121** bei 1 mol% Katalysatorbeladung das Substrat immer noch vollständig reduziert. Wird die Menge an Iridiumkomplex weiter verringert, so wird deutlich, dass die zwitterionischen Derivate **121** und **123** verglichen mit ihren kationischen Analoga **130** und **133** etwa die vierfache Menge an Alken hydrieren können. Aber selbst unter diesen Bedingungen verlaufen alle Transformationen wegen der ungenügenden Löslichkeit der Präkatalysatoren nicht vollständig homogen. Die für **123** und **133** bestimmten TON bezüglich des Olefins **112** in Pentan betragen 680 bzw. 180.

Weiterhin fällt auf, dass in Dichlormethan zwar das (*S*)-Enantiomer des Produktes erhalten wird, wohingegen in allen anderen Lösungsmitteln das (*R*)-Alkan, wenn auch mit deutlich geringerer Selektivität, gebildet wird. Dies weist auf eine signifikante Veränderung der chiralen Umgebung des katalytisch aktiven Zentrums in diesen Solventien hin. Jedoch führt schon die Zugabe von 20 Vol% Dichlormethan zu den in Pentan durchgeführten Hydrierungen zu einer deutlichen Annäherung der erzielten Reaktivitäten und Selektivitäten von **121** wie auch **130** an die entsprechenden Werte in reinem Dichlormethan.

Hinsichtlich des Iminsubstrates **120** ist praktisch kein Lösungsmittelleffekt zu beobachten, und die sowohl für das zwitterionische Derivat **121** als auch sein kationisches Analogon **130** in Dichlormethan und Pentan erhaltenen Resultate ähneln sich sehr stark.

Anhand der beiden Iridiumkomplexe **123** und **133** wurde eine Kinetik der Hydrierung des Stilbenssubstrates **112** aufgenommen. Hierzu wurde eine 0.20 molare Substratlösung in Dichlormethan mit 0.02 mol% Katalysator bei 50 bar Wasserstoffdruck und Raumtemperatur reduziert. Die erhaltenen Umsatzkurven in Abhängigkeit von der Zeit sind nachfolgend in Abbildung 21 dargestellt.

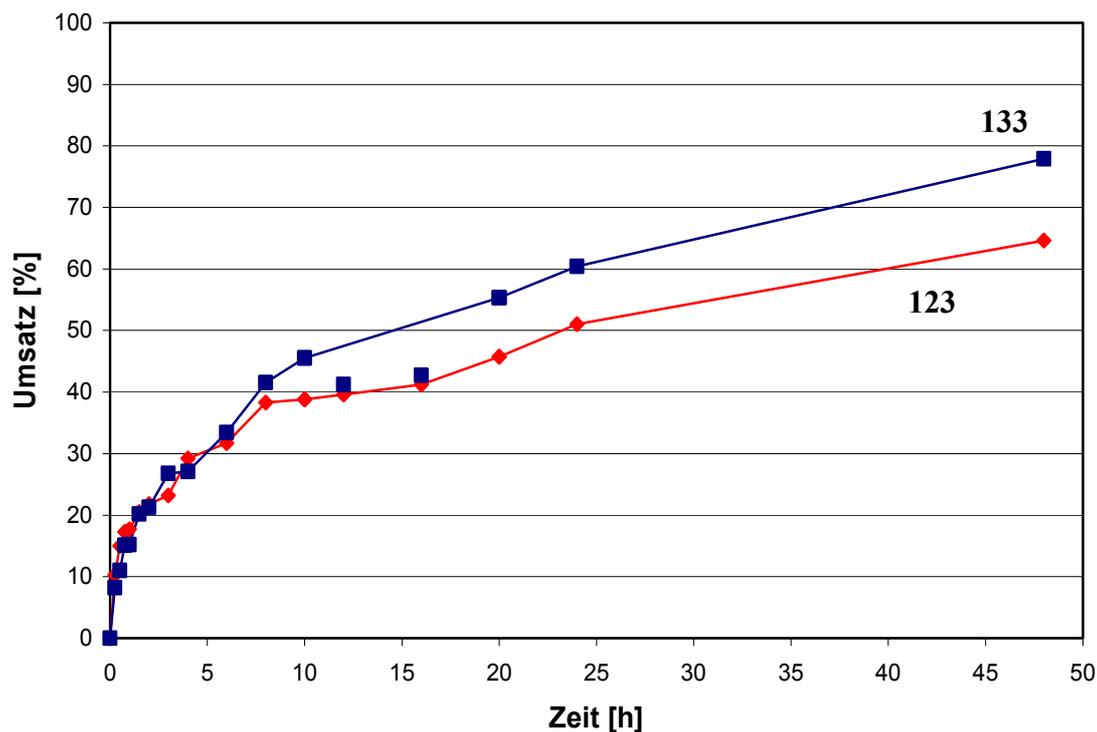


Abbildung 21

Bei jedem Wertepaar in Abbildung 21 handelt es sich um eine eigene unabhängige Katalyse, die nach der angegebenen Zeit aufgearbeitet und analysiert wurde. (Die vollständigen Daten werden in Tabelle 25 in Anhang 10.1.1 aufgelistet.) Aufgrund der experimentellen Beschränkungen, wie beispielsweise fehlender effizienter Temperatur- und Druckkontrolle, sowie den geringen Ansatzgrößen von 0.10 mmol Substrat können auf den erhaltenen Resultaten basierend lediglich halbquantitative Aussagen getroffen werden. Dennoch weisen die beiden Kurven, abgesehen von wenigen Ausreißern, eine zufriedenstellende Form auf. Der Enantiomerenüberschuss variiert für beide Präkatalysatoren während der Umsetzungen nur schwach und fällt zu Ende hin etwas ab.¹¹ Die nach 48 h gemessenen Selektivitäten von 68 % *ee* (*S*) für **123** bzw. 72 % *ee* (*S*) für **133** stimmen gut mit den in Tabelle 3 angegebenen, unter Standardbedingungen erhaltenen Resultaten überein. Insgesamt zeigt das kationische Derivat **133** eine etwas höhere Reaktivität als sein zwitterionisches Analogon **123**.

Auffallend ist, dass die beiden Graphen in dem Zeitintervall von 8 h bis 48 h annähernd linear verlaufen und damit beide Komplexe **123** und **133**, im Gegensatz zu den Phosphanoxazolin-spezies **185** und **187** (siehe Kapitel 4.1.3), in diesem späten Stadium der Hydrierung immer noch eine konstante Restaktivität aufweisen. Dies könnte darauf hinweisen, dass für die

¹¹ zwitterionischer Komplex **123**: $ee_{\max} = 70.9\%$ (1.5 h), $ee_{\min} = 68.2\%$ (48 h), $\Delta ee = 2.7\%$.
kationischer Komplex **133**: $ee_{\max} = 75.2\%$ (1.0 h), $ee_{\min} = 72.3\%$ (48 h), $\Delta ee = 2.9\%$.

imidazolinbasierten Präkatalysatoren der Desaktivierungsprozess zu beispielsweise trinuklearen Iridiumhydridkomplexen^[68] reversibel ist. Dadurch würde sich nach einer gewissen Induktionszeit, in der die Aktivität monoton abnimmt, in der Reaktionsmischung ein Gleichgewicht mit einer *steady-state*-Konzentration an katalytisch aktiven Intermediaten und damit gleichbleibenden TOF-Werten einstellen.

Abschließend werden in Tabelle 5 noch die aus obiger kinetischen Studie erhaltenen katalytischen Parameter von **123** und **133** angegeben.

Tabelle 5

	Präkatalysator	
	123	133
TOF _{Beginn} [h ⁻¹]	> 2000	> 1600
TOF _{Ende} [h ⁻¹]	33	45
TON ^{a)}	> 3200	> 3800

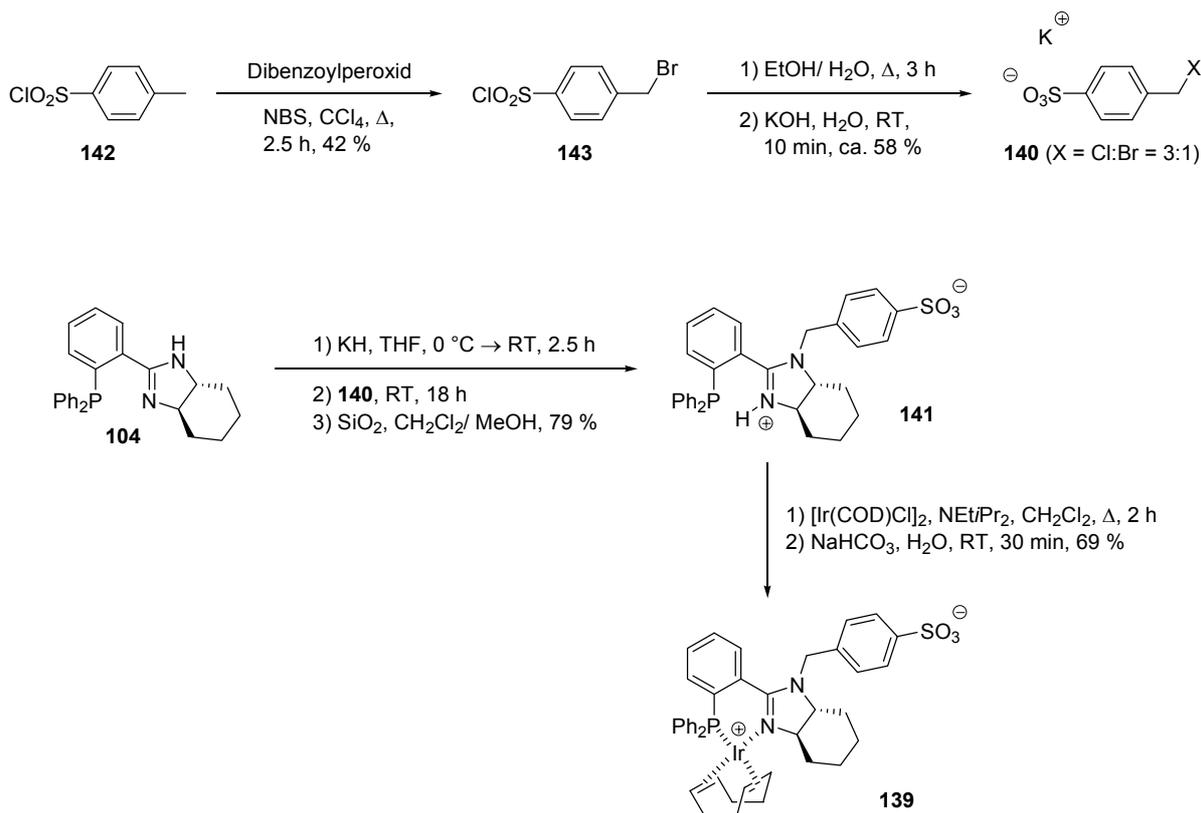
a) ermittelt aus dem Datenpunkt für $t = 48$ h.

3.2.3 Iridiumbetaine mit anderen anionischen Funktionalitäten

Ein großes Problem bei den vergleichenden Untersuchungen hinsichtlich der Reaktivitäten und Lebensdauern der boratbasierten, zwitterionischen Präkatalysatoren und der kationischen Referenzverbindungen war deren generell hohe Effizienz. Um Informationen über den Einfluss der kovalenten Verknüpfung des Metallkomplexes mit dem entsprechenden Gegenion auf diese Parameter zu erhalten, mussten deswegen, um überhaupt irgendwelche Unterschiede sicher feststellen zu können, die Katalysatorbeladungen stark verringert werden. Dadurch überlagerten Störfaktoren, wie etwa Spuren an Wasser oder anderen Verunreinigungen, die eigentlich interessierenden Effekte möglicherweise signifikant und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war nicht immer gegeben. Aus diesem Grund wurden entsprechende Systeme mit stärker koordinierenden Anionen und dadurch insgesamt verringerter Aktivität studiert,^[66,67] die auf der cyclohexylannelierten Imidazolingrundstruktur basieren.

3.2.3.1 Sulfonatbasierte Derivate

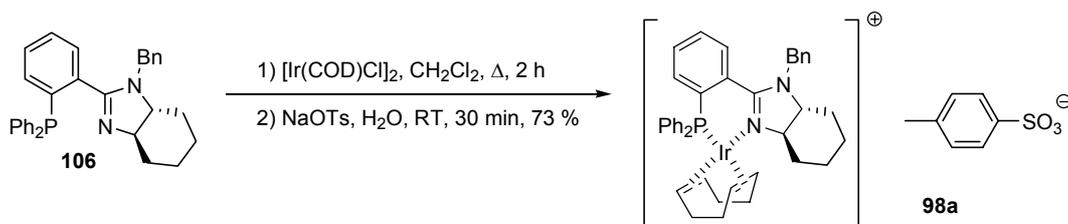
Ihrer einfachen Zugänglichkeit wegen wurden zunächst Präkatalysatoren mit einer Sulfonatgruppe als Gegenion synthetisiert. Der zwitterionische Vertreter **139** konnte mittels des literaturbekannten Bausteines **140**^[114] ausgehend von dem H-Imidazolin **104** über den protonierten Liganden **141** erhalten werden (Schema 20).



Schema 20

Das Kaliumsalz **140** wurde als 1:3-Gemisch, bestehend aus dem erwarteten Benzylbromid (X = Br) und dem aus einem Halogenaustausch resultierenden Chlorid (X = Cl), isoliert. Diese konnten jedoch beide im nachfolgenden Schritt der Alkylierung von **104** als effiziente Elektrophile eingesetzt werden.

Das entsprechende kationische Referenzsystem **98a** mit *para*-Toluolsulfonat als Anion konnte ebenfalls problemlos dargestellt werden (Schema 21).



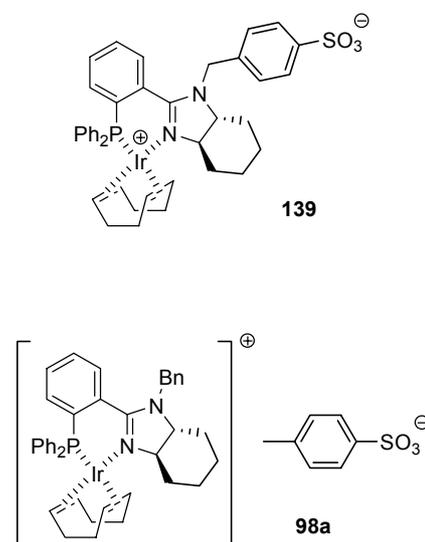
Schema 21

98a und **139** wurden anschließend in der enantioselektiven Hydrierung einiger exemplarischer Substrate unter Standardbedingungen evaluiert (Tabelle 6).

Tabelle 6

Substrat	Präkatalysator		
	139	98a	
 112	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	1 n.b.	0 –
 113	Umsatz [%] ^{a)} <i>ee</i> [%]	7 8 (<i>S</i>)	2 35 (<i>S</i>)
 115	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	11 5 (<i>R</i>)	6 6 (<i>R</i>)
 116	Umsatz [%] ^{a)} <i>ee</i> [%]	64 3 (<i>S</i>)	62 6 (<i>R</i>)
 119	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	3 n.b.	1 n.b.
 120	Umsatz [%] ^{b)} <i>ee</i> [%]	> 99 56 (<i>R</i>)	> 99 29 (<i>R</i>)

Bedingungen: 0.10 mmol Substrat, 50 bar H₂, RT, 2 h, 1 mol% Katalysator, 0.18 M in CH₂Cl₂. n.b. steht für „nicht bestimmt“. a) 0.20 M in CH₂Cl₂. b) 4 h.



Wie wegen der bereits beschriebenen Inaktivität von Iridiumkomplexen mit Triflat als Gegenion nicht anders zu erwarten war,^[67] liefern beide Präkatalysatoren für die olefinischen Substrate nur sehr geringe Umsätze. Dabei weist der zwitterionische Vertreter **139** auf niedrigem Niveau eine Tendenz zu etwas höherer Reaktivität auf. Allerdings ist dieser Trend nicht stark genug ausgeprägt, um wirklich signifikant zu sein.

Beide Iridiumkomplexe **98a** und **139** konnten laut NMR-Spektroskopie als rein bezeichnet werden. Dennoch kann nicht vollkommen ausgeschlossen werden, dass in Spuren vorhandene katalytisch aktive Verunreinigungen für die Hydrierungen verantwortlich waren, zumal die

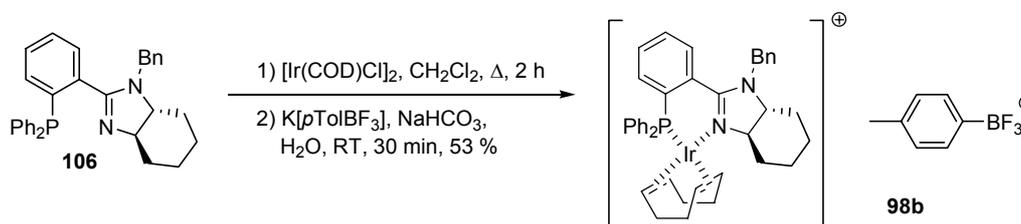
Enantiomerenüberschüsse, sofern sie überhaupt bestimmt werden konnten, sehr gering ausfallen.

Interessanterweise sind beide Sulfonatsysteme in der Lage, das Iminsubstrat **120** vollständig zu reduzieren, wobei jedoch im Vergleich mit dem analogen B(Ar_F)₄-Vertreter **98** (Tabelle 2) das enantiomere (*R*)-Amin bevorzugt gebildet wird. Diesbezüglich ist in der Literatur wohl bekannt, dass die Hydrierung von Iminen unter der Verwendung von Iridiumpräkatalysatoren einerseits hinsichtlich der Reaktivität einen viel schwächer ausgeprägten Anioneneffekt aufweist und auch Komplexe mit stärker koordinierenden Anionen hohe Effizienz zeigen. Andererseits üben Additive jedoch einen viel stärkeren Einfluss auf die erzielten Selektivitäten (und auch Umsätze) aus, was die Umkehrung der asymmetrischen Induktion durch die Anwesenheit eines Sulfonates erklären könnte.^[102,113,115]

3.2.3.2 Komplexe mit Aryltrifluoroborateinheiten

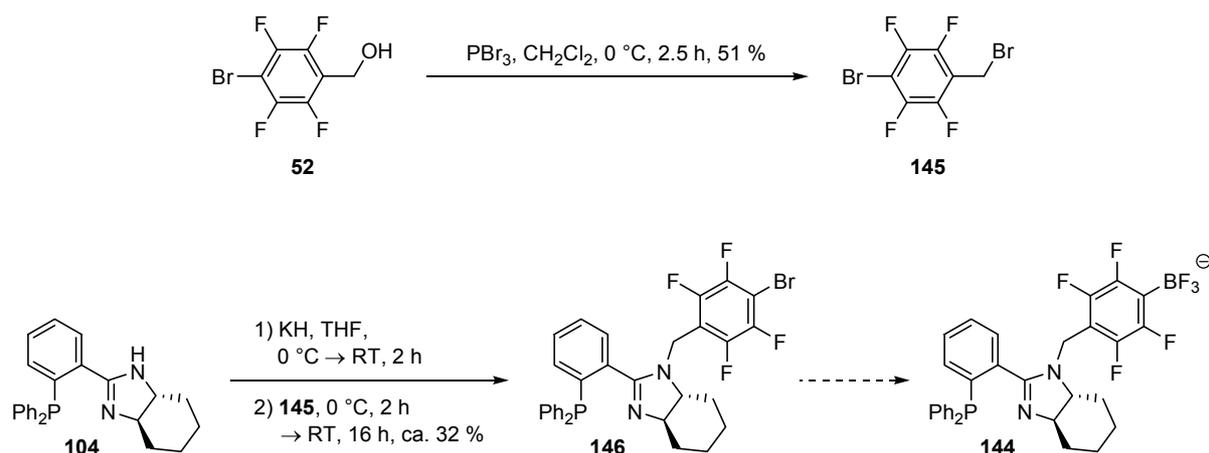
Aufgrund der gewonnenen Erfahrungen war es somit geboten, Gegenionen mit einer mittleren Reaktivität zu untersuchen, die irgendwo zwischen derjenigen der Sulfonate und Borate liegt. Tetrafluoroborat und vermutlich auch die entsprechenden Aryltrifluoroborate als dessen immobilisierbare Variante besitzen diese erwünschte Eigenschaft und erschienen deshalb als vielversprechendes Studienobjekt.^[67]

Die Synthese des kationischen Referenzsystemes mit Trifluoro-*para*-tolylborat als Anion **98b** erfolgte problemlos (Schema 22).



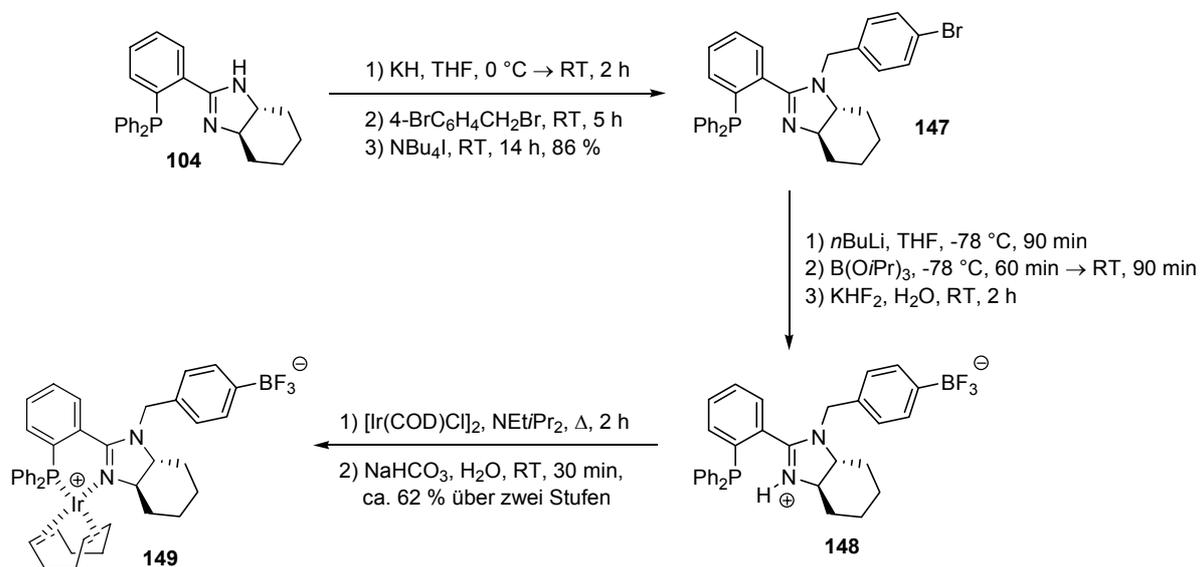
Schema 22

Größere Schwierigkeiten bereitete die Herstellung eines zwitterionischen Analogons. Zunächst wurde diesbezüglich versucht, einen Liganden mit fluoriertem Benzyl linker **144** zur Anbindung der anionischen Gruppe zu erhalten, um hierdurch die Koordinationsfähigkeit des Aryltrifluoroborates zu senken (Schema 23).



Schema 23

Dabei konnte das benötigte Arylbromid **146** lediglich erheblich verunreinigt in geringer Ausbeute isoliert werden. Deswegen, und auch angesichts der schon früher aufgetretenen Selektivitätsprobleme bei der Synthese anderer fluorierter Aryltrifluoroborate (Kapitel 2.3), wurde die Entwicklung des Phosphanimidazolins **144** nicht weiter verfolgt. Stattdessen wurde auf Strukturen mit in diesem Falle einfacher zu handhabendem, nichtfluorierten Linker zurückgegriffen (Schema 24).



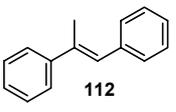
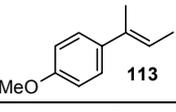
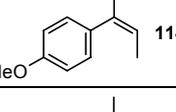
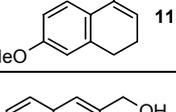
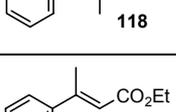
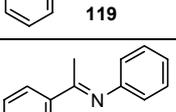
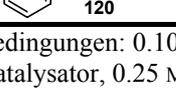
Schema 24

Die Lithiierung des Arylbromides **147** und anschließende Überführung in das erwünschte Fluoroborat lieferte aufgrund der Acidität von Kaliumhydrogendifluorid KHF_2 laut IR-spektroskopischer Analyse nicht das Kaliumsalz sondern das protonierte Imidazolin **148**. Dies belegte auch die gute Löslichkeit von **148** in chlorierten Lösungsmitteln. Leider konnte das

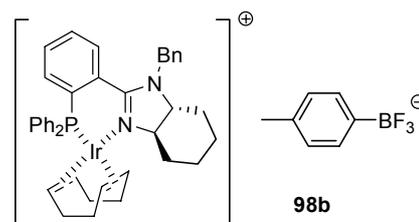
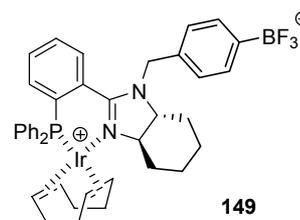
Betain **148** nur in verunreinigter Form isoliert werden, und auch dessen Deprotonierung mit wässriger Kaliumhydroxidlösung ergab zwar das nun nicht mehr in Dichlormethan lösliche Kaliumderivat, führte aber auch zu dessen teilweiser Zersetzung. Der protonierte Ligand **148** wurde daher ohne weitere Reinigung zum entsprechenden Iridiumkomplex **149** umgesetzt. Dieser konnte in guter Ausbeute gewonnen werden, enthielt jedoch unabhängig von den zur Umkristallisation verwendeten Solventien mindestens 8 % einer weiteren Spezies, bei der es sich vermutlich um das kationische Hydrolyseprodukt mit nicht näher bestimmtem Gegenion handelte.

Dennoch wurden die beiden Präkatalysatoren **98b** und **149** in der asymmetrischen Hydrierung einiger Substrate unter Standardbedingungen eingesetzt (Tabelle 7).

Tabelle 7

Substrat		Präkatalysator	
		149	98b
	Umsatz [%]	45	11
	<i>ee</i> [%]	52 (<i>S</i>)	59 (<i>S</i>)
	Umsatz [%] ^{a)}	91	28
	<i>ee</i> [%]	54 (<i>S</i>)	59 (<i>S</i>)
	Umsatz [%]	89	46
	<i>ee</i> [%]	16 (<i>S</i>)	22 (<i>S</i>)
	Umsatz [%]	51	13
	<i>ee</i> [%]	27 (<i>R</i>)	28 (<i>R</i>)
	Umsatz [%]	89	46
	<i>ee</i> [%]	17 (<i>R</i>)	21 (<i>R</i>)
	Umsatz [%]	97	99
	<i>ee</i> [%]	62 (+)	66 (+)
	Umsatz [%]	84	39
	<i>ee</i> [%]	50 (<i>S</i>)	49 (<i>S</i>)
	Umsatz [%] ^{b)}	> 99	> 99
	<i>ee</i> [%]	38 (<i>S</i>)	5 (<i>S</i>)

Bedingungen: 0.10 mmol Substrat, 50 bar H₂, RT, 2 h, 1 mol% Katalysator, 0.20 M in CH₂Cl₂. a) 24 h, 0.2 mol% Katalysator, 0.25 M in CH₂Cl₂. b) 4 h.



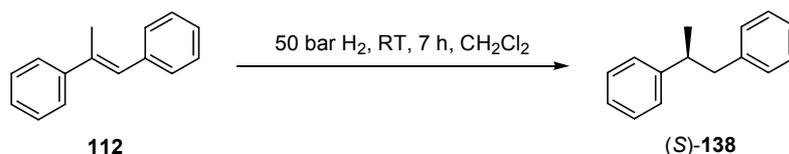
Wie aus obigen Resultaten deutlich wird, ist der zwitterionische Komplex **149** hinsichtlich der unfunktionalisierten Olefine **112** bis **115** sowie des Esters **119** in der Lage, verglichen mit seinem kationischen Analogon **98b** die doppelte bis vierfache Menge an Substrat zu reduzieren. Diese Aktivitätssteigerung ist für den stärker koordinierenden Allylalkohol **118** nicht mehr festzustellen. Aus der Hydrierung von Stilben **112** unter Verwendung mehrerer Chargen an **149** mit unterschiedlichen Anteilen der unbekannteren Verunreinigung geht hervor, dass die erzielten Umsätze umso höher sind, je weniger von dieser Spezies mit vermutlich stärker koordinierendem Anion vorhanden ist. Dies bedeutet, dass die beobachteten Effizienzsteigerungen eher eine Untergrenze für die entsprechenden Werte darstellen, die möglicherweise mit einem reinen Präkatalysator **149** erhalten werden könnten. Dieser konnte trotz intensiver Bemühungen jedoch nicht isoliert werden. Die Enantiomerenüberschüsse der beiden Derivate variieren in den gleichen Grenzen wie die jeweiligen Daten für die boratbasierten Systeme **121** und **130** bzw. **123** und **133** und entsprechen diesen recht gut (Tabelle 3).

Auch hier bildet das Imin **120** eine Ausnahme, da es von beiden Komplexen vollständig reduziert wird. Die dabei erzielten Selektivitäten weichen stark voneinander ab und sind deutlich niedriger als für die Präkatalysatoren mit Boratanionen (Tabellen 2 und 3). Sie weisen aber zumindest, im Gegensatz zu den Sulfonatspezies **98a** und **139** (Tabelle 6), die gleiche Richtung der asymmetrischen Induktion auf.

Aus der Hydrierung des Stilbensubstrates **112** mit 0.2 mol% Katalysatorbeladung und einer Reaktionszeit von 24 h lässt sich die maximal erreichbare TON der jeweiligen Präkatalysatoren abschätzen. Diese fällt für das Betainsystem **149** mit 455 mehr als drei Mal höher aus als für die analoge kationische Referenzverbindung **98b** mit einem entsprechenden Wert von 140. Die erzielten Enantioselektivitäten bleiben dabei weitestgehend unverändert. Dies lässt darauf schließen, dass im gesamten Verlauf der Umsetzung dieselben katalytisch aktiven Intermediate für den Fortgang der Reaktion verantwortlich sind.

Abschließend wurde anhand des Alkens **112** die Abhängigkeit der Reaktivität beider Komplexe **98b** und **149** von der Menge des verwendeten Lösungsmittels und damit deren Konzentration untersucht (Tabelle 8).

Tabelle 8



$V(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [μL]	$c(112)$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]	Präkatalysator			
		149 ^{a)}		98b ^{b)}	
		Umsatz [%]	<i>ee</i> [%]	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%]
300	0.33	89	53 (<i>S</i>)	48	60 (<i>S</i>)
600	0.17	78	52 (<i>S</i>)	51	60 (<i>S</i>)
900	0.11	81	51 (<i>S</i>)	55	59 (<i>S</i>)
1200	0.083	69	52 (<i>S</i>)	45	60 (<i>S</i>)

a) 0.3 mol% Katalysator. b) 1 mol% Katalysator.

Mit 1 mol% **149** aber ansonsten identischen Reaktionsbedingungen konnte bei allen untersuchten Konzentrationen ein vollständiger Umsatz und eine Selektivität von 49-50 % *ee* (*S*) festgestellt werden. Deswegen wurden die Experimente mit einer verringerten Katalysatorbeladung von 0.3 mol% wiederholt. Aus Tabelle 8 wird deutlich, dass die erzielbaren Enantioselektivitäten beider Präkatalysatoren unabhängig von der Menge an verwendetem Lösungsmittel sind. Auch hinsichtlich der Umsätze ist für sowohl **149** als auch **98b** keine signifikante Konzentrationsabhängigkeit auszumachen, obwohl der zwitterionische Komplex **149** eine schwache Tendenz zu geringeren TON bei höherer Verdünnung zeigt.

Dieses sehr ähnliche Verhalten könnte darauf zurückzuführen sein, dass in Dichlormethan der kationische Komplex **98b** mit dem relativ stark koordinierenden Aryltrifluoroboratgegenion als Kontaktpaar vorliegt. Damit unterscheidet er sich in kinetischer Hinsicht nicht von dem *a priori* gewissermaßen in derselben Form vorliegenden Betain **149**.

3.2.3.3 Studien bezüglich triflidbasierter Systeme

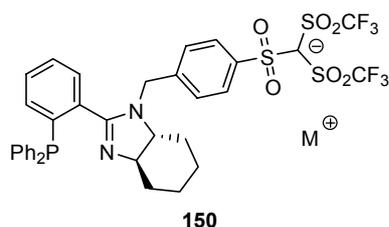
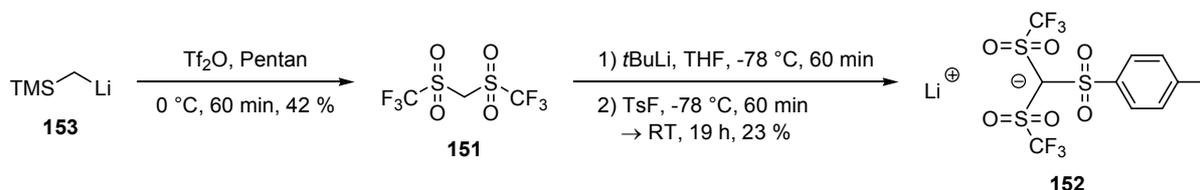


Abbildung 22

In der Vergangenheit konnte gezeigt werden, dass Phosphanoxazolinpräkatalysatoren mit dem sogenannten Triflidgegenion $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ^[116] eine den entsprechenden Tetrafluoroboratderivaten vergleichbare Aktivität besitzen.^[117] Aus diesem Grund wurde versucht, eine immobilisierbare

Variante dieses Aniones zur Synthese eines zu **141** bzw. **148** strukturanalogen Liganden **150** zu nutzen (Abbildung 22).

Ausgehend von dem literaturbekannten Methylen-difluor (151)^[118] bereitete jedoch schon die Herstellung des Modellsystems **152** Probleme, das gleichsam als Gegenion für den kationischen Vergleichskomplex dienen sollte.



Schema 25

Bei anfänglichen Versuchen, **152** durch Umsetzung von Disulfon **151** und *para*-Toluolsulfonylchlorid mit Natriumhydrid oder Pyridin als Base zu erhalten, konnte lediglich deprotoniertes Startmaterial reisoliert werden. Die Verwendung von *tert*-Butyllithium

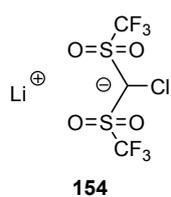


Abbildung 23

lieferte interessanterweise in einer selektiven Reaktion das entsprechende chlorierte Produkt **154** mit 96 % Umsatz laut ¹⁹F-NMR-Spektroskopie (Abbildung 23).¹² Derartige Chlorierungsreaktionen sind mehrfach in der Literatur beschrieben worden.^[119] Mit Phenyltosylat als Elektrophil in Verbindung mit *tert*-Butyllithium konnte wiederum nur das Edukt **151** zurückgewonnen werden. Nur mit *para*-Toluolsulfonylfluorid konnte **152** schließlich hergestellt werden (Schema 25).^[120]

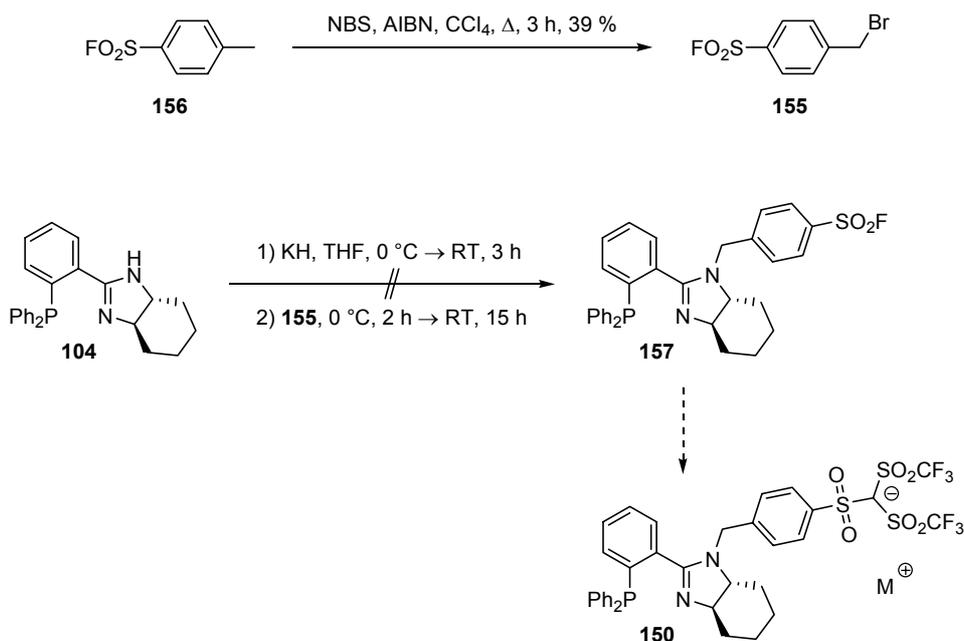
Trotz umfangreicher Bemühungen hinsichtlich der Variation des Lösungsmittels (Diethylether, Tetrahydrofuran) und der Base (*tert*-Butyllithium, Lithiumhexamethyldisilazid, Triethylamin) konnte Methid **152** unter den in Schema 25 aufgeführten optimierten Bedingungen in nur 23 % Ausbeute isoliert werden. Im Rohprodukt wurde mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie zwar ein 48 %iger Umsatz festgestellt, die vollständige Entfernung von nicht umgesetztem **151** erwies sich jedoch als problematisch und führte zu der erheblich verringerten Effizienz der Synthese.

Dennoch wurde versucht, Ligand **150** mit Hilfe des ambidenten Elektrophiles **155**^[121] zu synthetisieren (Schema 26).

¹² ausgewählte analytische Daten von **154**:

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CD₃OD, 300 K): δ = -79.7 ppm.

MS (- ESI): *m/z* (%) = 649 ([2**M*-2**Li*+*Na*]⁻, 48), 633 ([2**M*-*Li*]⁻, 3), 313 ([*M*-*Li*]⁻, 100).



Schema 26

Obwohl in der Vergangenheit beschrieben wurde, dass **155** mit Stickstoff- oder auch Sauerstoffnukleophilen selektiv an der benzyllischen Position reagiert,^[122] konnte nach dessen Umsetzung mit dem H-Imidazolin **104** keinerlei Produkt **157** erhalten sondern lediglich 41 % an Edukt **104** reisoliert werden.

Aufgrund der Fülle an aufgetretenen Problemen wurde die Darstellung zwitterionischer Präkatalysatoren mit anionischer Trisulfonylmethidfunktion nicht weiter verfolgt.

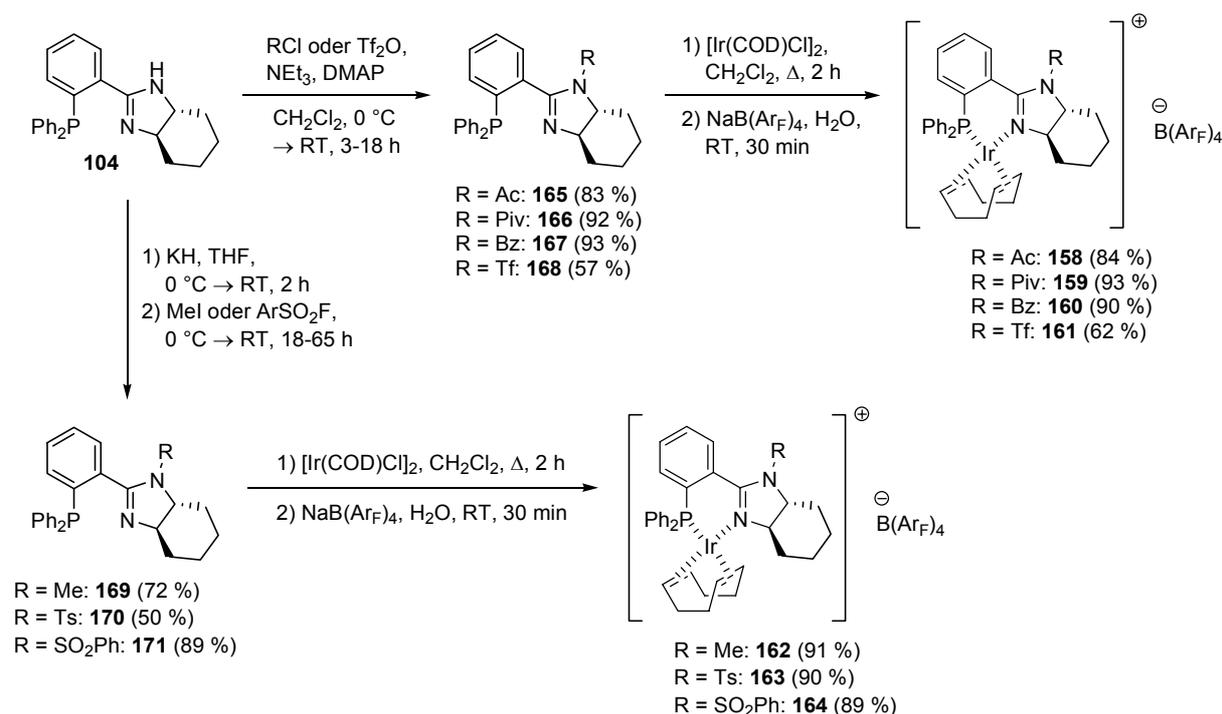
3.3 Elektronische Variation von Phosphanimidazolinliganden

Wie in dem vorherigen Abschnitt 3.2.1.1 ausgeführt wurde, ist es sehr einfach, größere Mengen des cyclohexylannelierten H-Imidazolins **104** zu erhalten. In Schema 13 wurde weiterhin eine Route entwickelt, die es erlaubt, den Substituenten in 1-Position des Imidazolinringes erst im letzten Schritt der Ligandensynthese einzuführen und damit leicht zu variieren. Da genau dieser für die Elektronendichte am iminischen Stickstoffdonor signifikant verantwortlich sein sollte (Abbildung 16), wurde eine kleine Bibliothek an Iridiumpräkatalysatoren mit Phosphanimidazolinen unterschiedlicher elektronischer Eigenschaften hergestellt und in der enantioselektiven Hydrierung von Alkenen untersucht. Auf diese Weise sollte ein Beitrag zur Klärung der immer noch kontrovers diskutierten Frage geleistet werden, ob ein gezieltes

„*electronic tuning*“ diverser imidazolinbasierter Liganden für die asymmetrische Katalyse möglich ist.^[96,99,101,102,103]

3.3.1 Darstellung der kationischen Iridiumpräkatalysatoren

Die entsprechenden Komplexe **158** bis **164** konnten in zumeist hohen Ausbeuten zweistufig aus der gemeinsamen Vorstufe **104** erhalten werden (Schema 27).



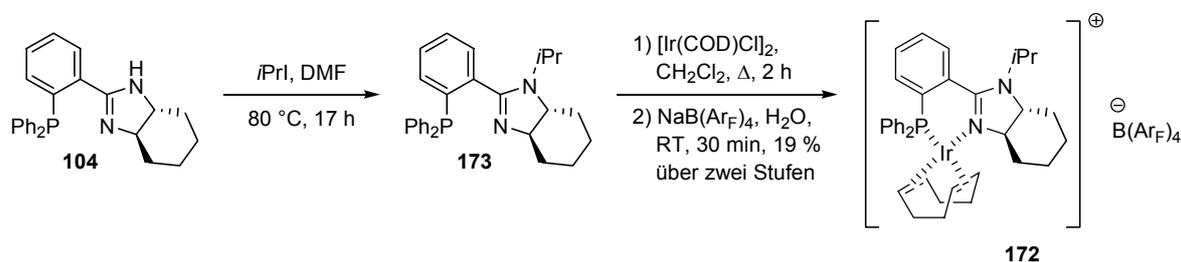
Schema 27

Die acylierten Liganden **165** bis **167** sowie das triflierte Derivat **168** wurden durch Kondensation von **104** mit dem jeweiligen Carbonsäurechlorid RCl bzw. Sulfonsäureanhydrid Tf_2O synthetisiert. Die Darstellung der anderen sulfonylierten Liganden **170** und **171** bereitete zunächst gewisse Probleme. Die Umsetzung von **104** mit Phenylsulfonylchlorid unter den für die Gewinnung von **165** bis **168** etablierten Bedingungen lieferte ein Gemisch unterschiedlicher Phosphanoxide.¹³ Durch Reaktion des deprotonierten Imidazolins mit den entsprechen-

¹³ Die Oxidation von Phosphanen durch Sulfonylchloride scheint ein generelles Phänomen zu sein. So konnte in einem Kontrollexperiment gezeigt werden, dass Triphenylphosphan PPh_3 durch Methylsulfonylchlorid MeSO_2Cl unter den Standardbedingungen der Amidbildung (NEt_3 , DMAP, CH_2Cl_2 , 0°C , 2 h \rightarrow RT, 16 h) und anschließender wässriger Aufarbeitung laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie quantitativ zu dem entsprechenden Oxid und einer nicht näher identifizierten Spezies im Verhältnis 12:1 umgesetzt wird. Mechanistisch könnte dies über eine oxidative Chlorierung des Phosphanes durch das Säurechlorid und nachfolgende Hydrolyse des resultierenden Intermediates zum Phosphanoxid verlaufen.

den Sulfonylfluoriden konnten die erwünschten Spezies **170** und **171** jedoch problemlos gewonnen werden. Im Falle von **170** wurde allerdings kein vollständiger Umsatz erzielt, so dass neben dem Produkt auch noch 31 % an Edukt **104** reisoliert wurde.

Der *iso*-propylsubstituierte Präkatalysator **172** konnte auf dem in Schema 27 dargestellten Weg nicht gewonnen werden, da unter den üblichen Alkylierungsbedingungen keinerlei Umsatz zum Liganden **173** zu beobachten war. Die beachtliche Gasentwicklung bei der Zugabe des Elektrophils lässt vermuten, dass stattdessen eine schnelle, konkurrierende E2-Eliminierung von *iso*-Propyliodid zu Propen durch das stark basische Kaliumimidazolinid erfolgte.



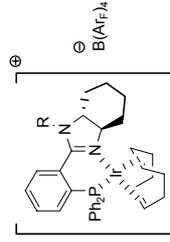
Schema 28

Die Reaktion unter neutralen Bedingungen lieferte nach chromatographischer Reinigung in schlechter Ausbeute ein nicht trennbares Gemisch, bestehend aus **173** und **104** im Verhältnis 4:1, das jedoch erfolgreich in den erwünschten Komplex **172** überführt werden konnte (Schema 28).

3.3.2 Enantioselektive katalytische Hydrierungen

Die Präkatalysatoren **158** bis **164** und **172** wurden daraufhin in der asymmetrischen Hydrierung ausgewählter Substrate unter Standardbedingungen evaluiert. In der nachfolgenden Tabelle 9 sind die jeweiligen Komplexe nach zunehmender Hammett-Konstante σ_p ihres Substituenten R^[123] geordnet und die Resultate des schon in Kapitel 3.2.1.2 vorgestellten Derivates **98** zum Vergleich mit aufgeführt.

Tabelle 9



98, 158-164, 172

Substrat	Präkatalysator									
	162 ^{a)} Me	172 ^{a)} <i>i</i> Pr	98 ^{b)} Bn	159 ^{a)} Piv	160 ^{b)} Bz	158 ^{a)} Ac	163 ^{b)} Ts	164 ^{b)} SO ₂ Ph	161 ^{a)} Tf	
 112 Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 56 (S)	> 99 38 (S)	> 99 64 (S)	40 34 (R)	> 99 55 (R)	> 99 45 (R)	> 99 64 (S)	> 99 65 (S)	> 99 55 (S)	
 113 Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 19 (S)	> 99 19 (S)	> 99 31 (S)	> 99 44 (R)	> 99 50 (R)	> 99 40 (R)	> 99 20 (S)	> 99 20 (S)	> 99 7 (S)	
 114 Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 30 (R)	> 99 21 (R)	> 99 36 (R)	> 99 38 (S)	> 99 34 (S)	> 99 35 (S)	> 99 0	> 99 11 (R)	> 99 4 (S)	
 115 Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 20 (R)	> 99 18 (R)	> 99 20 (R)	> 99 30 (S)	> 99 30 (S)	> 99 24 (S)	> 99 1 (S)	> 99 0	> 99 3 (S)	
 116 Umsatz [%] ^(c) <i>ee</i> [%]	99 5 (+)	93 10 (+)	> 99 ^(f) 4 (+)	69 5 (+)	87 ^(f) 0	99 6 (+)	> 99 ^(f) 1 (+)	> 99 ^(f) 0	> 99 10 (-)	
 117 Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 54 (+)	> 99 50 (+)	> 99 63 (+)	> 99 13 (+)	> 99 8 (+)	> 99 14 (+)	> 99 63 (+)	> 99 62 (+)	> 99 55 (+)	
 118 Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 49 (S)	> 99 45 (S)	> 99 50 (S)	88 20 (S)	> 99 12 (S)	> 99 17 (S)	> 99 34 (S)	> 99 33 (S)	> 99 7 (S)	
 119 Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 53 (S)	> 99 46 (S)	> 99 55 (S)	> 99 6 (R)	> 99 2 (R)	> 99 14 (R)	> 99 27 (S)	> 99 25 (S)	> 99 23 (S)	
 120 Umsatz [%] ^(e) <i>ee</i> [%]										

Bedingungen: 0.10 mmol Substrat, 50 bar H₂, RT, 2 h, 1 mol% Katalysator. a) 0.18 M in CH₂Cl₂. b) 0.20 M in CH₂Cl₂. c) 1 bar H₂, 30 min, 0.033 M in CH₂Cl₂. d) 100 bar H₂. e) 4 h. f) 2 mol% Katalysator.

Dort, wo signifikante Enantiomerenüberschüsse erzielt wurden, gleichen sich die Trends der jeweiligen Werte in Abhängigkeit vom Substituenten R so stark, dass im Folgenden lediglich für das in der Vergangenheit am besten studierte Alken **112** eine detailliertere Hammett-Korrelation¹⁴ durchgeführt wird (Abbildung 24, hinsichtlich der exakten Daten siehe die Tabelle 27 im Anhang 10.2), die sich auf die anderen Substrate übertragen lassen sollte. Da der σ_p -Wert für den *para*-Toluolsulfonylrest nicht ausfindig gemacht werden konnte, wird Komplex **163** in der Analyse nicht berücksichtigt.

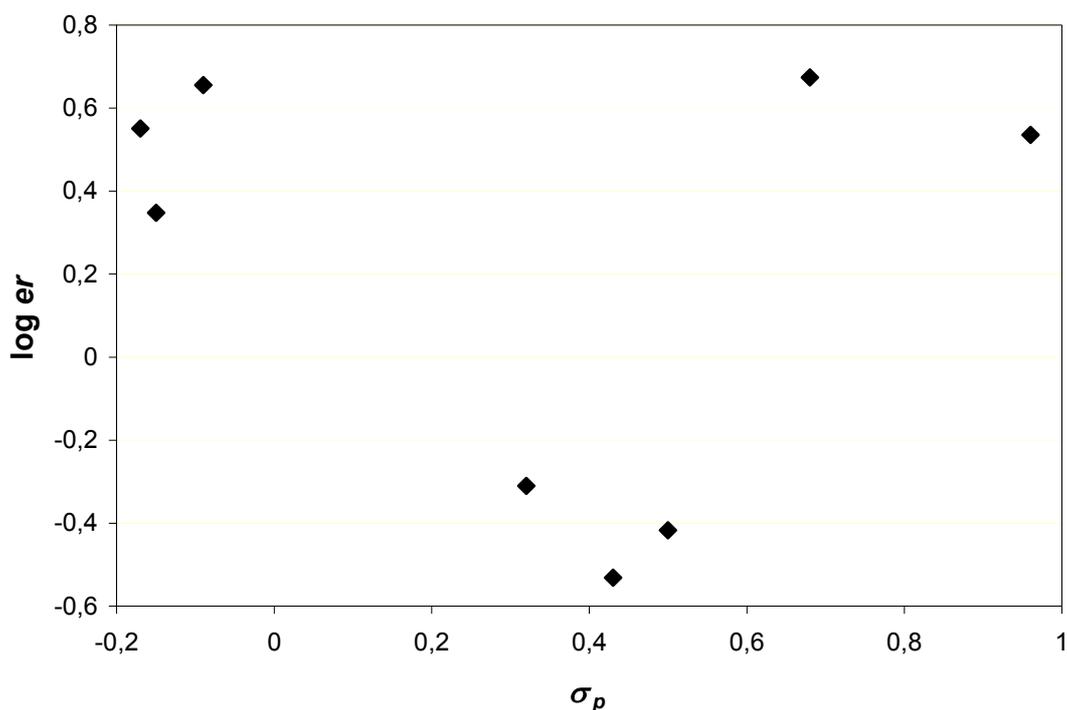


Abbildung 24

Wie aus Tabelle 9 und Abbildung 24 hervorgeht, besteht zumindest kein einfacher, linearer Zusammenhang zwischen den elektronischen Eigenschaften des Stickstoffsubstituenten in 1-Position des Imidazolinringes und den Selektivitäten. Vielmehr lassen sich diesbezüglich die neun Präkatalysatoren grob in drei Gruppen einteilen, die alkylierten (**98**, **162** und **172**), die acylierten (**158**, **159** und **160**) sowie die sulfonylierten Derivate (**161**, **163** und **164**). Inner-

¹⁴ Bei einer Hammett-Korrelation auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse werden für verschieden derivatisierte Liganden die jeweiligen Logarithmen der Enantiomerenverhältnisse $\log er$, die direkt proportional zu den Differenzen der freien Aktivierungsenthalpien $\Delta\Delta G^\ddagger$ sind, gegen die Hammett-Konstanten σ_p (oder σ_m), die die elektronischen Eigenschaften der entsprechenden Substituenten der Liganden quantifizieren, aufgetragen. Ergibt sich ein linearer Graph, so kann hieraus auf eine Korrelation zwischen den beiden Parametern geschlossen werden. Weiterhin kann dann aus der Steigung dieser Geraden die Richtung und Stärke des Zusammenhanges bestimmt werden.

halb dieser Klassen variieren die Resultate nur schwach, wenn man von einigen Ausnahmen hinsichtlich der *iso*-propylsubstituierten und triflierten Vertreter **172** und **161** einmal absieht. Für die unfunctionalisierten Alkene **112** bis **115** sowie bis zu gewissem Grade auch das Iminsubstrat **120** kann weiterhin ein erstaunlicher Trend festgestellt werden. Sobald höhere Enantiomerenüberschüsse detektiert werden können, dann liefern die acylierten Komplexe mit mittleren σ_p -Werten das entgegengesetzte Produktenantimer verglichen mit ihren alkylierten und sulfonylierten Analoga mit niedrigen bzw. hohen σ_p -Werten. Auch für die funktionalisierten Olefine **118** und **119** zeigen **158** bis **160** eine Tendenz zur Produktion eines höheren Anteiles des Minderenantiomeres der anderen beiden Gruppen. Jedoch ist dieser Effekt hier nicht so stark ausgeprägt, wodurch keine Umkehr der asymmetrischen Induktion sondern lediglich deutlich verringerte Enantiomerenüberschüsse beobachtet werden.

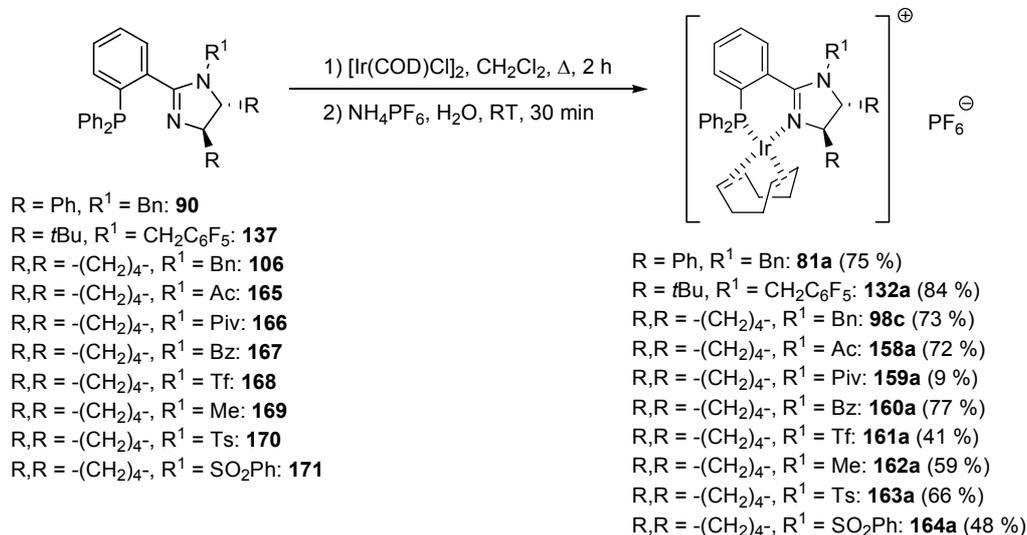
Alle diese Resultate lassen einen kausalen Zusammenhang zwischen den elektronischen Eigenschaften des Stickstoffsubstituenten und den Selektivitäten mehr als zweifelhaft erscheinen, was ein zielgerichtetes „*electronic tuning*“ dieser Klasse an Präkatalysatoren unmöglich macht. Jedoch muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass angesichts des immer noch nicht einmal ansatzweise geklärten und demzufolge in der Literatur kontrovers diskutierten Mechanismus der Hydrierung unfunctionalisierter Alkene mit auf P,N-Liganden basierenden Iridiumkomplexen zum derzeitigen Zeitpunkt nicht klar ist, ob diese asymmetrische Transformation überhaupt durch gezielte Variation der elektronischen Charakteristika der Liganden stärker beeinflusst werden kann.^[124] Die im Kapitel 3.4.1 beschriebenen röntgenkristallographischen Studien weisen eher auf eine Steuerung der Selektivität durch sterische Effekte hin (Abbildung 26).

Abgesehen davon zeigen alle oben untersuchten Komplexe eine erfreulich hohe Reaktivität. Nur der pivaloylierte Vertreter **159** bildet diesbezüglich eine Ausnahme, die jedoch eher, wie auch schon bei den *tert*-butylsubstituierten Derivaten **99**, **122**, **124**, **132** und **134** (Tabellen 2 und 3), auf eine sterische Überfrachtung des Imidazolinringes zurückzuführen ist.

3.4 Röntgenkristallographische Untersuchungen

Um mehr über die Charakteristika der bisher wenig studierten Phosphanimidazolin-Iridiumkomplexe zu erfahren, wurden die Festkörperstrukturen mehrerer Vertreter mittels röntgenkristallographischer Methoden analysiert. Da die $B(\text{Ar}_F)_4$ -Präkatalysatoren der meisten imidazolinbasierten Liganden jedoch nur unzureichende Kristallisationsneigung zeigen, mussten zu

diesem Zweck die entsprechenden Hexafluorosphatspezies synthetisiert werden (Schema 29). Von diesen konnten dann zumeist ohne Probleme geeignete Einkristalle erhalten werden.



Schema 29

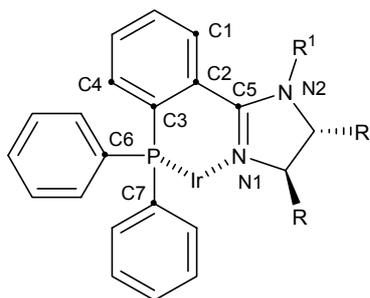


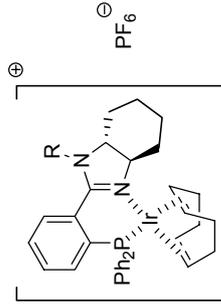
Abbildung 25

Die in den folgenden Unterkapiteln einheitlich verwendete Bezeichnung der relevanten Atome in den jeweiligen Komplexen zur Diskussion von deren strukturellen Parametern ist in der nebenstehenden Abbildung 25 definiert.

3.4.1 Variation des Stickstoffsubstituenten der Phosphanimidazoline

Zunächst soll der Einfluss der elektronischen und sterischen Eigenschaften des Stickstoffsubstituenten in 1-Position des Imidazolinringes auf die im Kristall aufgefundene Struktur der zugehörigen Iridiumkomplexe **98c** sowie **158a** bis **164a** betrachtet werden. Dazu werden in Tabelle 10 die wichtigsten metrischen Parameter dieser Spezies zusammengefasst sowie in Abbildung 26 deren molekulare Einheiten graphisch veranschaulicht. Hierbei werden, wie auch bei den im weiteren Verlauf dieser Arbeit dargestellten Vertretern, zur besseren Übersichtlichkeit immer alle Wasserstoffatome, das 1,5-Cyclooctadienfragment und eventuell enthaltene Lösungsmittelmoleküle sowie zumeist auch das entsprechende Anion nicht abgebildet.

Tabelle 10



98c, 158a-164a

Komplex	162a	98c	159a	160a	158a	163a	164a	161a
	Me	Bn	Piv	Bz	Ac	Ts	SO ₂ Ph	Tf
P-Ir [Å]	2.286(1)	2.285(1)	2.289(1)	2.275(2) / 2.280(2)	2.3033(6)	2.2964(8)	2.2984(8)	2.2864(8)
N-Ir [Å]	2.075(3)	2.083(3)	2.116(4)	2.083(4) / 2.112(4)	2.110(2)	2.100(3)	2.099(3)	2.087(3)
φ (P-Ir-N) [°]	81.29(9)	81.09(9)	81.7(1)	82.2(1) / 81.8(1)	81.11(6)	80.70(8)	80.23(8)	83.06(7)
N1-C5 [Å]	1.307(5)	1.298(5)	1.292(6)	1.301(8) / 1.290(7)	1.306(3)	1.292(4)	1.288(4)	1.290(4)
N2-C5 [Å]	1.396(5)	1.367(5)	1.386(6)	1.397(7) / 1.392(6)	1.381(3)	1.414(4)	1.400(4)	1.427(4)
Winkelsumme an N2 [°]	344.7	346.1	^{b)}	343.2 / 358.9	^{b)}	348.5	348.8	346.6
τ (C1-C2-C5-N1) [°] ^{a)}	41.4	48.0	-45.5	44.9 / -46.9	-47.1	44.4	41.2	50.2
κ_1 (C4-C3-P-C6) [°] ^{a)}	-114.4	-117.8	-3.7	-111.8 / 1.0	5.0	-114.3	-116.8	-114.2
κ_2 (C4-C3-P-C7) [°] ^{a)}	-3.5	-7.2	106.3	-1.1 / 112.5	115.3	-4.3	-7.4	-1.6
Ir-C _{transP} [Å]	2.221(5)	2.201(5)	2.219(4)	2.210(6) / 2.247(6)	2.210(2)	2.224(4)	2.209(4)	2.214(3)
	2.193(5)	2.157(3)	2.204(5)	2.191(6) / 2.197(6)	2.188(2)	2.194(4)	2.188(4)	2.168(3)
Ir-C _{transN} [Å]	2.152(5)	2.165(4)	2.147(4)	2.143(4) / 2.151(6)	2.157(3)	2.134(4)	2.149(4)	2.170(3)
	2.114(5)	2.116(4)	2.124(4)	2.116(6) / 2.134(5)	2.114(3)	2.123(4)	2.131(4)	2.114(3)

a) Die Torsionswinkel wurden mit Hilfe des Programmes *WebLabViewerLite*, Version 3.20, der Firma *Molecular Simulations Inc.* bestimmt. b) Aufgrund der Fehlordnung des Cyclohexanringes ist keine akkurate Bestimmung der Winkelsumme an N2 möglich.

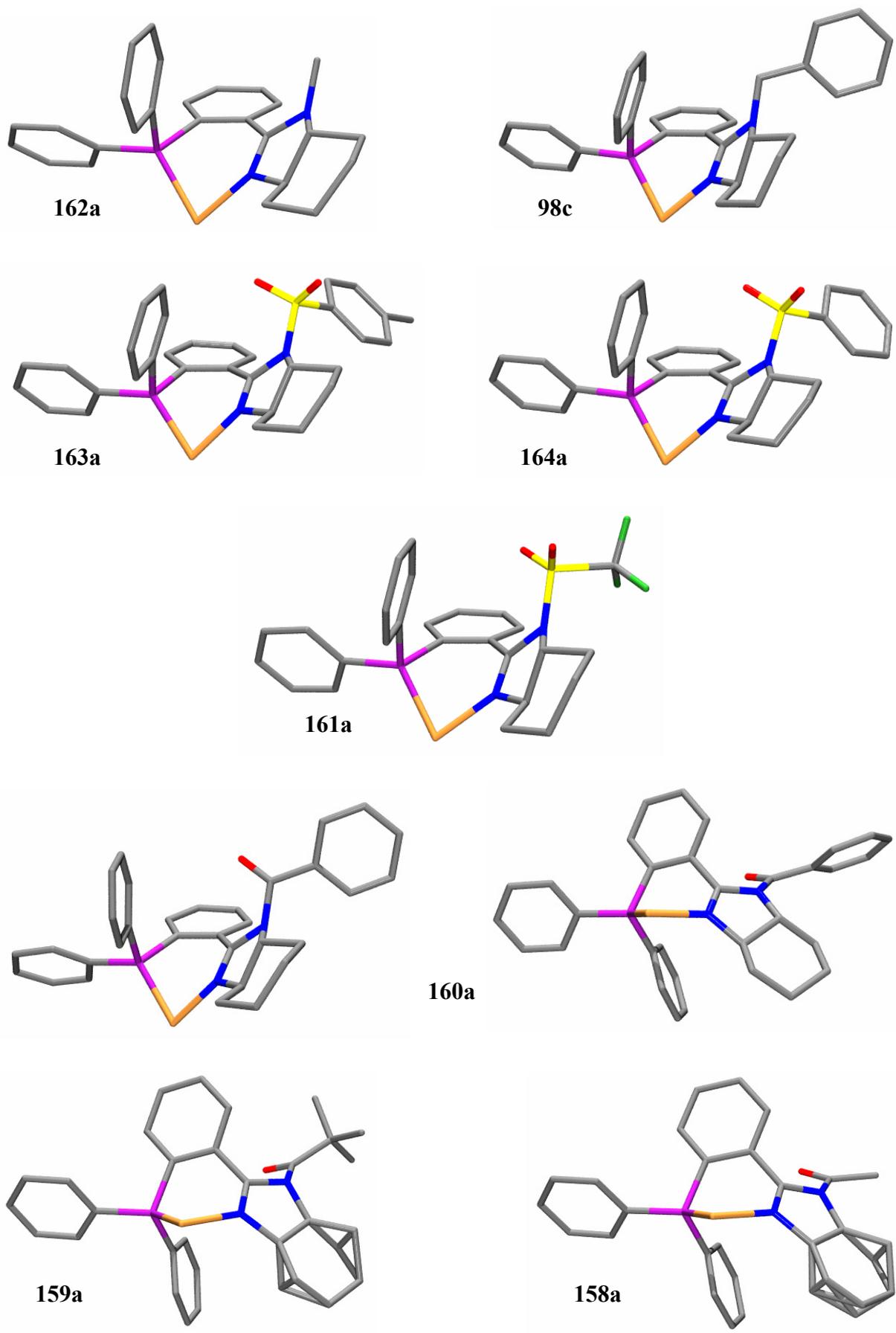


Abbildung 26

Auf der Basis obiger Daten können folgende Aussagen getroffen werden. Wie auch schon von Claver für eine ähnliche Reihe an Palladiumkomplexen mit unterschiedlich derivatisierten Pyridinimidazolinen **73**, wenn auch in viel stärkerem Ausmaß, beobachtet wurde,^[93a,b] variiert die Geometrie der Amidineinheit in Abhängigkeit von der Funktionalisierung des aminischen Stickstoffatoms. Während die N1-C5-Bindung hiervon weitestgehend unberührt bleibt, ist die N2-C5-Bindung tendenziell umso länger, je elektronenziehender der Substituent R ist. Dies kann im Rahmen des Valence-Bond-Modelles zumindest teilweise mit einer zunehmenden Bedeutung der mesomeren Grenzformel **I** auf Kosten von **H** gedeutet werden, wenn die Elektronendichte am N2-Atom ansteigt (Abbildung 27). Wie aus den kaum streuenden Winkelsummen an dieser Position hervorgeht, hat dies im Gegensatz zu den von Claver berichteten Resultaten jedoch keinen gerichteten Einfluss auf die Pyramidalisierung des N2-Stickstoffes.

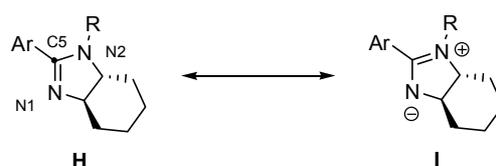


Abbildung 27

Ebenfalls relativ unabhängig von der jeweiligen Derivatisierung sind die Ir-P- und Ir-N-Bindungslängen sowie die Bisswinkel φ der jeweiligen Phosphanimidazoline, die innerhalb der gesamten Reihe lediglich schwach und ohne jeglichen erkennbaren Trend variieren. Ein nützlicher Parameter zur Abschätzung der Donorstärke dieser Liganden sind prinzipiell die Abstände zwischen dem Metallzentrum und den olefinischen Kohlenstoffatomen des 1,5-Cyclooctadienfragmentes. Da Letzteres in den meisten der untersuchten Kristallstrukturen jedoch stark aus der Ebene einer idealen quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie heraus gedreht ist, sind diese Werte hier nur bedingt brauchbar. Es ist lediglich ersichtlich, dass die zum Phosphoratom mehr oder weniger gegenüber lokalisierten Bindungen länger sind, was wegen des stärkeren *trans*-Einflusses des Phosphanes relativ zum Imidazolin auch zu erwarten ist.

Beim Betrachten der Abbildung 26 fällt jedoch auf, dass, obwohl alle Spezies eine verzerrte Bootkonformation des Chelatringes aufweisen, diese sich in zwei Gruppen untergliedern lassen. So ähneln sich die Geometrien der Komplexe **98c** und **161a** bis **164a** untereinander zwar sehr stark, unterscheiden sich jedoch signifikant von denen der Präkatalysatoren **158a** und **159a**, die wiederum fast identisch sind. **160a** bildet gewissermaßen das Bindeglied zwischen diesen beiden Klassen, da er mit seinen zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit beide Konformationen zeigt. Diese weichen insbesondere hinsichtlich zweier Hauptmerkmale von-

einander ab. Während die Ebenen des verbrückenden Arylrestes und des Imidazolinringes zwar immer um einen vergleichsweise großen Absolutbetrag von ca. 45° gegeneinander verdreht sind (τ in Tabelle 10), besitzen die entsprechenden Drehsinne entgegengesetzte Vorzeichen. Damit einhergehend ändern sich sowohl die Torsionswinkel κ_1 und κ_2 der am Phosphoratom lokalisierten Phenylreste relativ zum Rückgrat als auch deren *edge-face*-Anordnung.

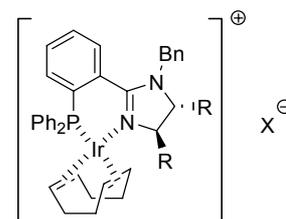
Wie in Kapitel 3.3.2 dargelegt wurde, liefern die zu ein und derselben Gruppe gehörigen, strukturanalogen $B(\text{Ar}_F)_4$ -Präkatalysatoren **98** und **161** bis **164** in der Hydrierung unfunktionalisierter Olefine häufig das andere Enantiomer wie die entsprechenden Vertreter der zweiten Klasse **158** und **159**, wobei bezüglich der Katalysatoreigenschaften **160** ebenfalls Letzterer zuzuordnen ist (Tabelle 9). Unter der Prämisse, dass die sterische Abschirmung des Metallzentrums hauptsächlich durch die im Vergleich zu dem annelierten Cyclohexylring viel sperrigeren Phenylsubstituenten des Phosphanfragmentes erfolgt, erscheint dieser beobachtete Zusammenhang sinnvoll, da sich die beiden im Festkörper beobachteten Vorzugsgeometrien unter Vernachlässigung der chiralen Zentren im Imidazolinring zueinander wie Enantiomere verhalten. Dies würde bedeuten, dass im Rahmen dieser Unterklasse von imidazolinbasierten Iridiumkomplexen die Modulation der chiralen Induktion durch den Stickstoffsubstituenten keineswegs durch elektronische sondern vielmehr durch wie auch immer im Detail geartete sterische Effekte erfolgt.

Alle diese Erklärungsversuche müssen jedoch vor dem Hintergrund gesehen werden, dass in dieser Studie zwar eine Korrelation zwischen den katalytischen Resultaten und Kristallstrukturen der Präkatalysatoren herausgearbeitet werden konnte. Die kausal für die Selektivität verantwortlichen Charakteristika der entsprechenden aktiven Spezies in Lösung haben unter Umständen jedoch nichts mit Letzteren gemeinsam.

Abschließend bleibt anzumerken, dass bei der röntgenographischen Untersuchung obiger Strukturen, insbesondere der acylierten Vertreter **158a** und **159a**, häufig Probleme mit einer Fehlordnung des Cyclohexanringes auftraten. Dies hatte zur Folge, dass einige Komplexe am ehesten in zentrosymmetrischen, soll heißen racemischen Raumgruppen gelöst werden konnten. Mit diesem Sachverhalt wird sich noch detaillierter in Kapitel 3.5 befasst werden.

3.4.2 Liganden mit unterschiedlichen Imidazolinsubstituenten

Weiterhin wurden von den Iridiumkomplexen **81a** und **99** ebenfalls für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Diese tragen beide einen Benzylrest am aminischen Stickstoffatom, leiten sich retrosynthetisch aber von verschiedenen C_2 -symmetrischen Diaminen ab und weisen somit unterschiedliche Substituenten in der 4- und 5-Position des Imidazolinsringes auf. Durch Vergleich der beiden Festkörperstrukturen untereinander und mit der weiter oben vorgestellten Spezies **98c** kann der Einfluss der entsprechenden sterischen Modifikation hinsichtlich der chiralen Umgebung des jeweiligen Metallzentrums abgeschätzt werden. In der nachfolgenden Tabelle 11 werden die metrischen Parameter von **81a** und **99** zusammen mit den schon in Tabelle 9 enthaltenen zugehörigen Werten von **98c** aufgeführt und die Geometrien der beiden Ersteren in Abbildung 28 graphisch dargestellt.



81a, 98c, 99

Tabelle 11

Komplex	R,R =	81a	99	98c
	X =	Ph,Ph	<i>t</i> Bu, <i>t</i> Bu	-(CH ₂) ₄ -
		PF ₆	B(Ar _F) ₄	PF ₆
P-Ir [Å]		2.280(1)	2.2717(7)	2.285(1)
N-Ir [Å]		2.091(3)	2.091(3)	2.083(3)
φ(P-Ir-N) [°]		86.63(9)	86.08(8)	81.09(9)
N1-C5 [Å]		1.297(5)	1.300(4)	1.298(5)
N2-C5 [Å]		1.343(5)	1.350(5)	1.367(5)
Winkelsumme an N2 [°]		354.2	355.4	346.1
τ(C1-C2-C5-N1) [°] ^{a)}		47.9	40.7	48.0
κ ₁ (C4-C3-P-C6) [°] ^{a)}		-102.0	-93.2	-117.8
κ ₂ (C4-C3-P-C7) [°] ^{a)}		7.7	15.9	-7.2
Ir-C _{transP} [Å]		2.216(3)	2.203(3)	2.201(5)
		2.199(4)	2.177(4)	2.157(3)
Ir-C _{transN} [Å]		2.129(4)	2.150(4)	2.165(4)
		2.106(4)	2.110(4)	2.116(4)

a) Die Torsionswinkel wurden mit Hilfe des Programmes *WebLabViewerLite*, Version 3.20, der Firma *Molecular Simulations Inc.* bestimmt.

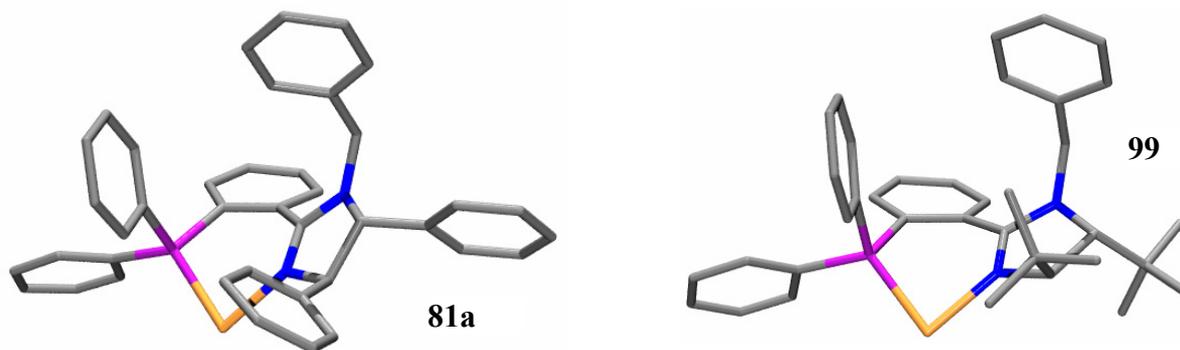
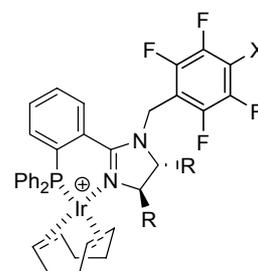


Abbildung 28

Die Kristallstrukturen der drei Derivate ähneln sich insgesamt stark, so dass im Folgenden lediglich die wenigen signifikanten Unterschiede der Spezies **81a** und **99** im Vergleich zu dem schon oben diskutierten Vertreter **98c** herausgearbeitet werden. So weisen Erstere deutlich größere Bisswinkel φ sowie verkürzte N2-C5-Bindungsabstände auf, was mit einer verringerten Pyramidalisierung der N2-Atome einhergeht. Diese können mit einer Winkelsumme von ca. 355° als fast planar bezeichnet werden. Weiterhin ändern sich die Torsionswinkel τ , κ_1 und κ_2 für die sterisch anspruchsvolleren Präkatalysatoren **81a** und **99** relativ zu **98c** in einer Art und Weise, dass sich der Abstand zwischen den Phenylgruppen am Phosphordonor und den sperrigeren Substituenten des Imidazolinringes vergrößert, so dass ungünstige Wechselwirkungen vermieden werden. Erwartungsgemäß ist diese Verdrillung für den *tert*-butylsubstituierten Vertreter **99** am stärksten ausgeprägt. Alle drei Komplexe zeigen insgesamt jedoch sehr ähnliche Vorzugsgeometrien und liefern bei der Hydrierung der unfunktionalisierten Olefine **112** bis **115** auch dasselbe Hauptenantiomer.

3.4.3 Zwitterionische Komplexe und deren kationische Referenzsysteme

Auch die zwitterionischen Boratspezies **122** und **123** sowie das zu **122** weitestmöglich strukturanaloge kationische Referenzsystem **132a** konnten röntgenographisch charakterisiert werden. Tabelle 12 enthält hierzu die wichtigsten Bindungsabstände und Winkel sowie Abbildung 29 die jeweilige graphische Darstellung der Festkörperstrukturen.



R = *t*Bu, X = B(C₆F₅)₃⁻: **122**
 R,R = -(CH₂)₄-, X = B(Ar_F)₃⁻: **123**
 R = *t*Bu, X = F, PF₆⁻: **132a**

Tabelle 12

Komplex	132a	122
P-Ir [Å]	2.293(1)	2.285(1) / 2.276(1)
N-Ir [Å]	2.101(3)	2.100(4) / 2.113(4)
$\varphi(\text{P-Ir-N})$ [°]	85.98(8)	86.0(1) / 85.1(1)
N1-C5 [Å]	1.322(5)	1.318(6) / 1.302(6)
N2-C5 [Å]	1.365(4)	1.363(6) / 1.367(6)
Winkelsumme an N2 [°]	357.1	355.8 / 356.6
$\tau(\text{C1-C2-C5-N1})$ [°] ^{a)}	38.9	38.0 / 38.5
$\kappa_1(\text{C4-C3-P-C6})$ [°] ^{a)}	-91.6	-90.9 / -92.0
$\kappa_2(\text{C4-C3-P-C7})$ [°] ^{a)}	14.1	19.3 / 15.9
$\delta(\text{C}_3\text{-N}_2\text{-C}^{\text{Bn}}\text{-C}^{\text{ipso}})$ ^{a)}	99.4	88.6 / 84.9
Ir-C _{transP} [Å]	2.188(4)	2.206(5) / 2.221(4)
	2.127(4)	2.188(5) / 2.212(4)
Ir-C _{transN} [Å]	2.171(6)	2.141(6) / 2.158(5)
	2.154(5)	2.110(6) / 2.124(5)

a) Die Torsionswinkel wurden mit Hilfe des Programmes *WebLabViewerLite*, Version 3.20, der Firma *Molecular Simulations Inc.* bestimmt.

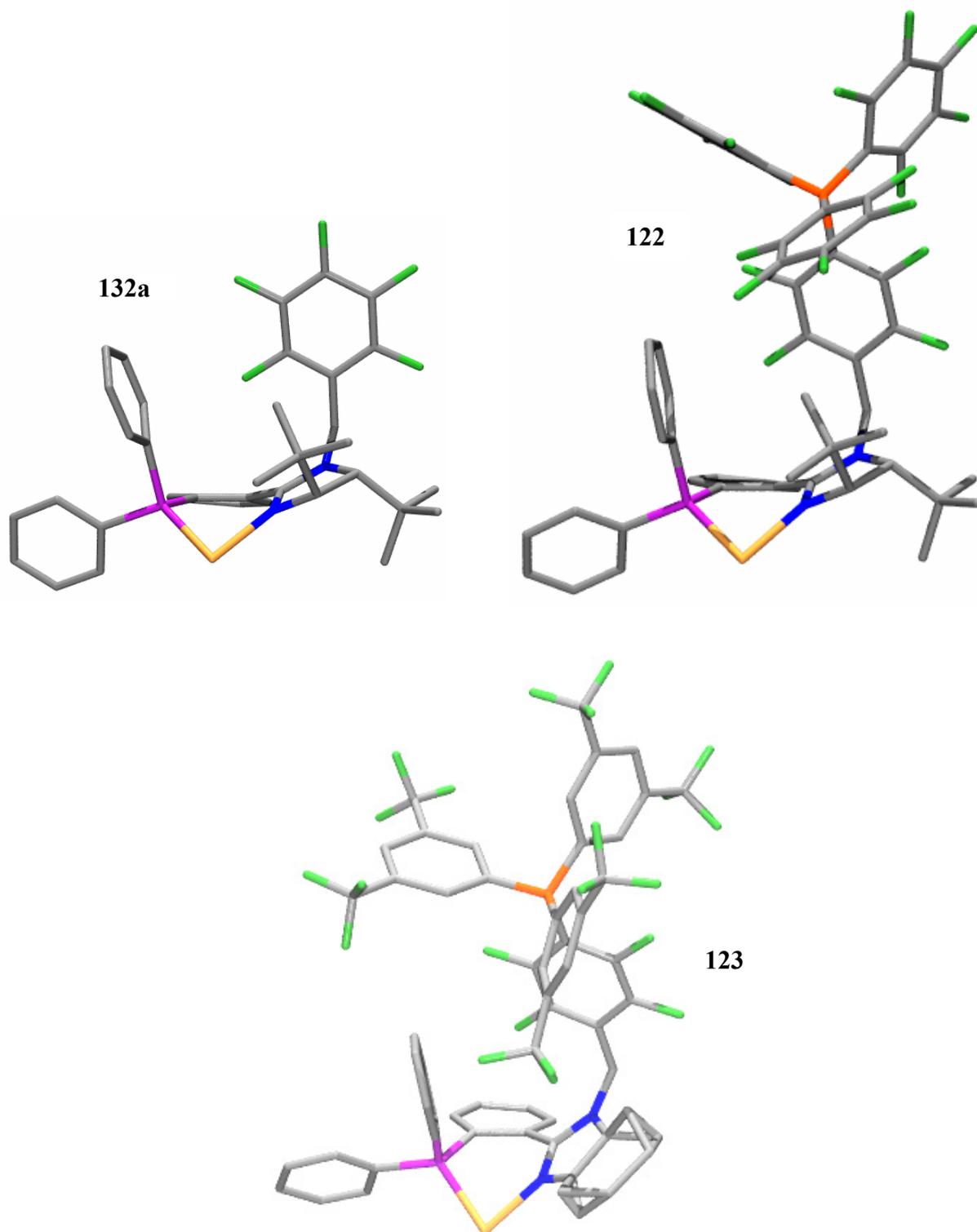


Abbildung 29

Die von **123** isolierten Einkristalle wiesen eine geringe Qualität auf, so dass aus der für diesen Komplex durchgeführten Verfeinerung lediglich die Konnektivität sowie die groben Charakteristika der Struktur ermittelt werden können. Deswegen sind für diese Spezies in Tabelle 12 auch keinerlei metrische Parameter aufgeführt. Weiterhin weist auch Präkatalysator **123** eine

Fehlordnung des Cyclohexanringes auf (siehe hierzu auch Kapitel 3.4.1). Abgesehen davon ähnelt dessen Erscheinungsbild, insbesondere die relative Konformation des Boratfragmentes und der Phenylsubstituenten am Phosphordonor, derjenigen des *tert*-butylsubstituierten Vertreters **122**.

122 weist zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit auf, die sich jedoch weitestgehend gleichen, so dass in Abbildung 29 lediglich eines veranschaulicht wird. Angesichts der Werte in Tabelle 12 wird deutlich, dass die Geometrien des Zwitteriones **122** und des kationischen Vertreters **132a** praktisch identisch sind. Häufig ist die Varianz der einzelnen Werte bezüglich der beiden symmetrieunabhängigen Spezies von **122** größer als deren Unterschied zu **132a**. Nur der Ir-P-Bindungsabstand für **132a** sowie dessen Torsionswinkel δ , der die relative Lage des perfluorierten Benzyl- bzw. Boratsubstituenten zur Imidazolinebene charakterisiert, sind etwas größer.

Dies ist, neben den in Kapitel 3.2.2.2 beobachteten sehr ähnlichen Enantioselektivitäten bei der Hydrierung von Alkensäuren (Tabelle 3), ein weiteres Indiz für die Richtigkeit der Annahme, dass die anionische Modifizierung der Phosphanimidazolinliganden auf der dem Iridium abgewandten Seite keinerlei Einfluss auf die chirale Umgebung des Metallzentrums ausübt. Dies konnte allein schon aufgrund der Größe der anionischen Einheit nicht als *a priori* gegeben angesehen werden.

Dass die Abstände zwischen dem Iridiumatom und den olefinischen Kohlenstoffatomen nicht als Maßeinheit für die Donorstärke des Imidazolins relativ zum Phosphanfragment geeignet sind, verdeutlichen die entsprechenden Werte des Präkatalysators **132a** eindrucksvoll. Hier ist das 1,5-Cyclooctadien so stark aus der Ebene einer idealen quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie herausgedreht, dass diese Längen sich sehr stark angleichen, und Ir-C_{transN}, entgegen aller Erwartungen, teilweise sogar größer ist als Ir-C_{transP}.

Aus den Klassen der sulfonat- und aryltrifluoroboratbasierten Komplexe konnten lediglich von den kationischen Referenzsystemen **98a** und **98b** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die aus diesen Untersuchungen resultierenden metrischen Parameter sind nachfolgend zusammen mit den schon in Tabelle 10 präsentierten Werten der entsprechenden Hexafluorophosphatspezies **98c** in Tabelle 13 zusammengefasst und die im Festkörper aufgefundenen Geometrien unter Einbeziehung der jeweiligen Anionen in Abbildung 30 graphisch veranschaulicht.

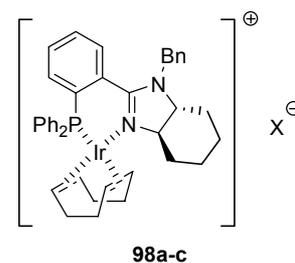


Tabelle 13

Komplex	X =	98a	98b	98c
		<i>p</i> TolSO ₃	<i>p</i> TolBF ₃	PF ₆
P-Ir [Å]		2.2874(4)	2.286(1)	2.285(1)
N-Ir [Å]		2.082(2)	2.080(4)	2.083(3)
φ (P-Ir-N) [°]		81.93(4)	82.2(1)	81.09(9)
N1-C5 [Å]		1.306(2)	1.314(6)	1.298(5)
N2-C5 [Å]		1.366(2)	1.377(7)	1.367(5)
Winkelsumme an N2 [°]		346.4	346.1	346.1
τ (C1-C2-C5-N1) [°] ^{a)}		47.3	47.4	48.0
κ_1 (C4-C3-P-C6) [°] ^{a)}		-117.2	-115.8	-117.8
κ_2 (C4-C3-P-C7) [°] ^{a)}		-6.2	-5.0	-7.2
Ir-C _{transP} [Å]		2.214(2)	2.200(5)	2.201(5)
		2.169(2)	2.162(4)	2.157(3)
Ir-C _{transN} [Å]		2.158(2)	2.160(5)	2.165(4)
		2.113(2)	2.108(5)	2.116(4)

a) Die Torsionswinkel wurden mit Hilfe des Programmes *WebLabViewerLite*, Version 3.20, der Firma *Molecular Simulations Inc.* bestimmt.

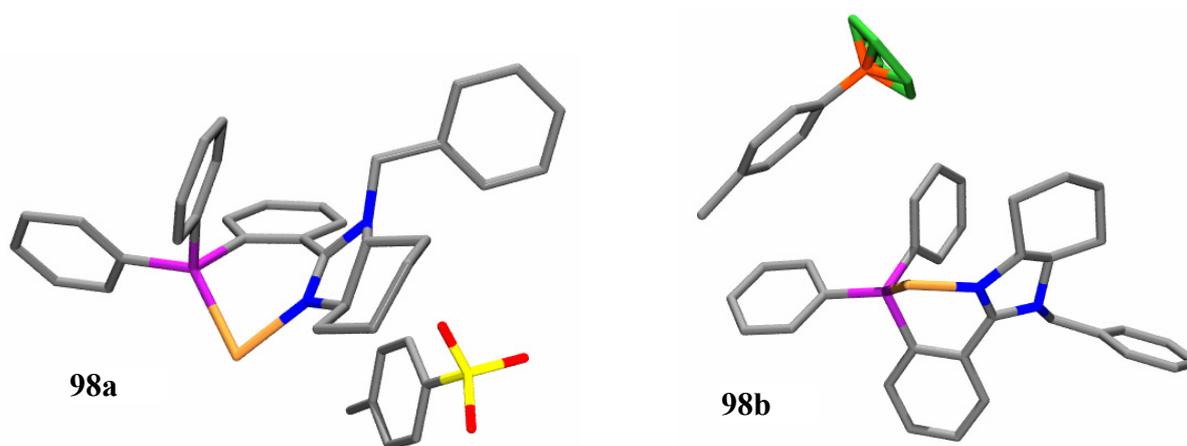


Abbildung 30

Wie aus der Tabelle 13 ersichtlich ist, sind die Geometrien der drei Kationen identisch, abgesehen von kleineren Abweichungen hinsichtlich der Bisswinkel φ , der Bindungslängen der Amidinstrukturereinheit und der ohnehin nicht sonderlich aussagekräftigen Abstände des 1,5-Cyclooctadienfragmentes vom Metall. Diese Tatsache wurde auch schon früher für eine Reihe von Phosphanoxazolinpräkatalysatoren mit unterschiedlichen Anionen festgestellt.^[67] Trotz des deutlich stärker koordinierenden Charakters sowohl des Sulfonates als auch des

Aryltrifluoroborates wurde in den Kristallen von **98a** und **98b** keinerlei Wechselwirkung zwischen diesen Gegenionen und den jeweiligen Iridiumzentren festgestellt.

3.5 Dekomplexierung von Iridiumpräkatalysatoren

Wie schon in Kapitel 3.4.1 angedeutet wurde, traten bei der Untersuchung einiger Komplexe mit cyclohexylannelierten Phosphanimidazolinliganden bisweilen Probleme mit Fehlorderungen auf, so dass deren Lösung am besten in zentrosymmetrischen, also racemischen Raumgruppen erfolgte. Doch auch dann wiesen die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome in den Positionen 4 und 5 des Imidazolinringes ein nahezu planares Erscheinungsbild auf, was aus chemischer Sicht nicht schlüssig erklärt werden kann. Bei den Versuchen, diese Derivate in chiralen Raumgruppen zu lösen, lagen die jeweiligen Flack-Parameter üblicherweise zwischen 0 und 0.5. Weiterhin konnte im Fall von **98c** je nach für die Umkristallisation verwendetem Lösungsmittelgemisch entweder eine befriedigende Lösung (Tetrahydrofuran/ Diethylether, Abbildung 26) oder eben eine der angesprochenen problematischen Strukturen erhalten werden (Dichlormethan/ Diethylether, Abbildung 31).

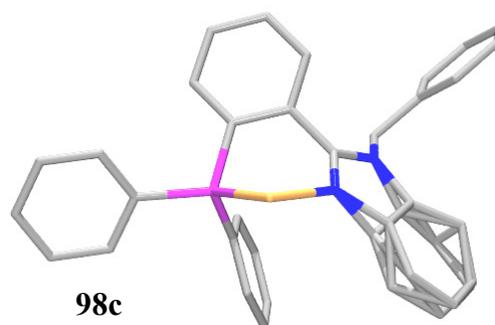


Abbildung 31

Zwei Ursachen für dieses Phänomen sind prinzipiell denkbar. Einerseits ist nicht auszuschließen, dass während der Synthese der Präkatalysatoren wirklich eine Teilracemisierung der Liganden auftrat und somit die gemessenen Einkristalle je nach Kristallisationseigenschaften der jeweiligen Spezies nicht enantiomerenrein oder sogar komplett racemisch waren. Andererseits unterscheiden sich, wie beispielsweise auch die Festkörperstruktur von **160a** unterstreicht (Abbildung 26), die beiden Enantiomere ein und desselben Komplexes bei entsprechender Anordnung der restlichen Moleküleinheiten lediglich in vier Kohlenstoffatomen, den Methylengruppen des Cyclohexanringes. Dies macht mitunter einen sehr geringen Anteil der gesamten Elektronendichte aus. Dadurch könnte es sich bei diesem scheinbaren Verlust an optischer Reinheit um ein rein röntgenkristallographisches Artefakt handeln. Um aber auszuschließen, dass zumindest ein Teil der asymmetrischen Hydrierungen mit nicht optisch reinen Katalysatoren durchgeführt wird, wurde dieser Sachverhalt genauer studiert.

Zu diesem Zweck wurde zunächst die (*S,S*)-Spezies **ent-106** (Abbildung 32) ebenfalls ausgehend von dem Imidat **89** dreistufig mit 33 % Gesamtausbeute synthetisiert und die Enantiomere **106** und **ent-106** mittels chiraler analytischer HPLC getrennt. Dies ergab, dass der für die Synthese von **98c** verwendete freie Ligand einen Enantiomerenüberschuss von > 99 % aufwies.

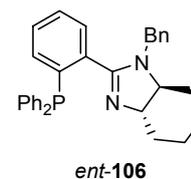
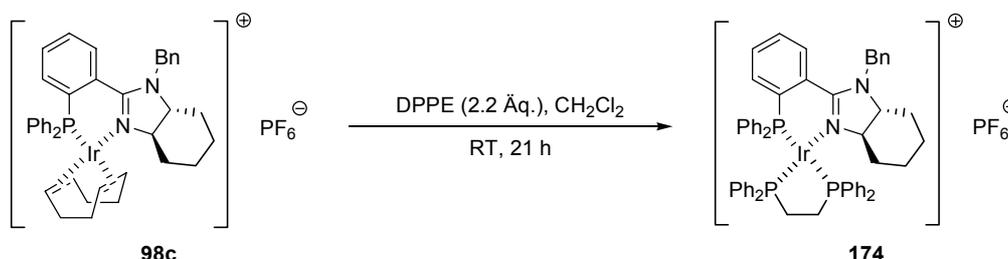


Abbildung 32

Um eine wenn auch äußerst unwahrscheinliche Racemisierung des Phosphanimidazolins während der Metallierung auszuschließen, wurden daraufhin Bedingungen gesucht, den Komplex **98c** kontrolliert zu dissoziieren und damit den freien Liganden zurückzugewinnen. Erste Versuche einer reduktiven Dekomplexierung durch Behandlung von **98c** mit Phenylhydrazin oder Natriumborhydrid scheiterten. Sie führten im ersten Fall zu keinerlei detektierbarer Reaktion sowie im zweiten Fall zu einer kompletten Zersetzung von sowohl Präkatalysator als auch Phosphanimidazolin.

Die angestrebte Freisetzung von **106** durch Verwendung stärkerer Liganden lieferte interessante Resultate. Die Umsetzung von **98c** mit einem Überschuss an 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (DPPE) resultierte in einer Substitution des 1,5-Cyclooctadiens unter Ausbildung einer neuen Koordinationsverbindung **174** (Schema 30).

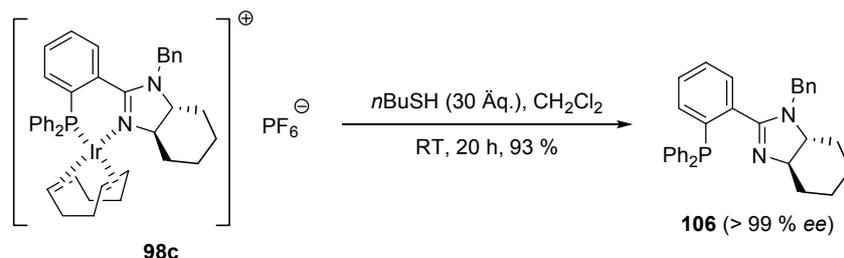


Schema 30

Auch das Erhitzen der Reaktionsmischung unter Rückfluss für mehrere Stunden beließ **174** unverändert. Dieser Komplex konnte in einem weiteren Experiment, bei dem ein geringerer Überschuss an DPPE eingesetzt wurde, in 52 %iger Ausbeute isoliert werden. Erstaunlicherweise zeigt das positive ESI-Massenspektrum von **174** einen Basispeak bei $m/z = 1097$, der formal dessen Disauerstoffaddukt entspricht. Ob Verbindung **174** wirklich in der Lage ist, wie eine Reihe anderer literaturbekannter Iridium(I)spezies mit mono- oder bidentaten Phosphor-

sowie auch gemischten P,N-Liganden, Disauerstoff zu binden^[125] und mitunter für die Oxidation einfacher organischer Substrate nutzbar zu machen,^[126] wurde nicht näher untersucht.

Letztlich konnte die erwünschte Dekomplexierung durch Zugabe eines großen Überschusses an *n*-Butanthiol erreicht werden (Schema 31).



Schema 31

Der in hoher Ausbeute isolierte freie Ligand **106** war laut chiraler HPLC-Analyse optisch rein. Angesichts dieser Tatsache kann davon ausgegangen werden, dass die oben beschriebenen Probleme während der Lösung einiger Kristallstrukturen mit größter Wahrscheinlichkeit auf Artefakten der röntgenographischen Messung beruhen und nicht auf einer Teilracemisierung der jeweiligen Komplexspezies.

3.6 Zusammenfassung und Ausblick

Mittels der im vorherigen Kapitel vorgestellten Borate konnten verschiedene zwitterionische Präkatalysatoren mit Phosphanimidazolinolen als Liganden sowie deren kationische Referenzsysteme erhalten und in der enantioselektiven Hydrierung von Alkenen studiert werden. Dabei wurde deutlich, dass sich deren katalytische Eigenschaften in Dichlormethan als Solvens lediglich geringfügig unterscheiden, wohingegen in reinen Kohlenwasserstoffen die Betainspezies im direkten Vergleich mit den geladenen Vertretern eine deutlich höhere Leistungsfähigkeit aufweisen.

Bei der Untersuchung weiterer, stärker koordinierender Anionen konnte festgestellt werden, dass im Falle der Aryltrifluorborate die zwitterionischen Komplexe sogar in dem polaren Lösungsmittel Dichlormethan substratabhängig eine relativ zu den kationischen Vergleichsverbindungen bis zu vierfache Reaktivität zeigen. In allen genannten Fällen unterscheiden

sich die mit den beiden Komplexklassen erzielten Selektivitäten nur marginal und auch deren Festkörperstrukturen sind praktisch identisch.

Hinsichtlich einer Reihe von kationischen, strukturell analogen, lediglich am aminischen Stickstoffatom verschieden derivatisierten Präkatalysatoren konnte kein einfacher Zusammenhang zwischen den erhaltenen Enantiomerenüberschüssen und den elektronischen Eigenschaften des variierten Substituenten festgestellt werden. Detaillierte kristallographische Untersuchungen lassen eine sterische Modulation der chiralen Induktion durch diese Gruppe plausibler erscheinen. Allerdings ist derzeit nicht klar, ob die iridiumkatalysierte asymmetrische Hydrierung unfunktionalisierter Alkene ein sinnvolles Studienobjekt für das sogenannte „*electronic tuning*“ darstellt. Vielleicht kann ja die Anwendung der Phosphanimidazoline in einer diesbezüglich besser verstandenen Reaktion, wie etwa der palladiumkatalysierten allylischen Substitution, in Zukunft verlässlicher die Frage klären, ob im Rahmen dieser Ligandenklasse eine elektronische Feinabstimmung des Stickstoffdonors prinzipiell möglich ist.

Abschließend konnte eine Methode entwickelt werden, die ansonsten sehr stabilen Iridiumpräkatalysatoren unter milden Bedingungen gezielt zu dissoziieren, um dadurch den freien Liganden zurückzugewinnen.

4 Phosphanoxazolin-Iridiumkomplexe

Im Gegensatz zu den im vorherigen Kapitel vorgestellten, auf Imidazolinen basierenden Systemen wurden die analogen Komplexe mit Phosphanoxazolinliganden in den vergangenen Jahren eingehend untersucht.^[66,67,68a,124c,d,e,127,128] Weiterhin sind Letztere besonders hinsichtlich der erzielbaren Enantioselektivitäten Ersteren meist deutlich überlegen. Deshalb wurden die Methoden, die im Laufe der in Kapitel 3 beschriebenen Studien entwickelt worden waren, ebenfalls auf die Synthese entsprechender zwitterionischer Oxazolinvertreter angewendet. Analog der Vorgehensweise bei den Imidazolinspezies wurden zusätzlich die jeweiligen kationischen Referenzsysteme hergestellt, um somit den Einfluss der anionischen Derivatisierung der Liganden auf die katalytischen Eigenschaften dieser wichtigen Klasse an Präkatalysatoren ebenfalls zu bestimmen.

4.1 Darstellung erster zwitterionischer Phosphanoxazolinderivate

Aufbauend auf den Arbeiten von Blankenstein^[129] sollten zunächst geladene Phosphanoxazoline der Grundstruktur **175** dargestellt werden (Abbildung 33). Diese gleichen dem längst etablierten PHOX-Liganden **176** in struktureller Hinsicht und beinhalten nach erfolgter Komplexierung wiederum die Borateinheit auf der dem Iridium abgewandten Seite des Liganden. So sollte auch hier eine sterische Wechselwirkung des voluminösen, kovalent verknüpften Gegenionens mit der chiralen Umgebung des Metallzentrums weitestgehend vermieden werden.

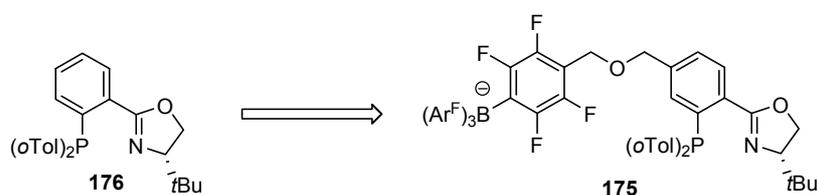
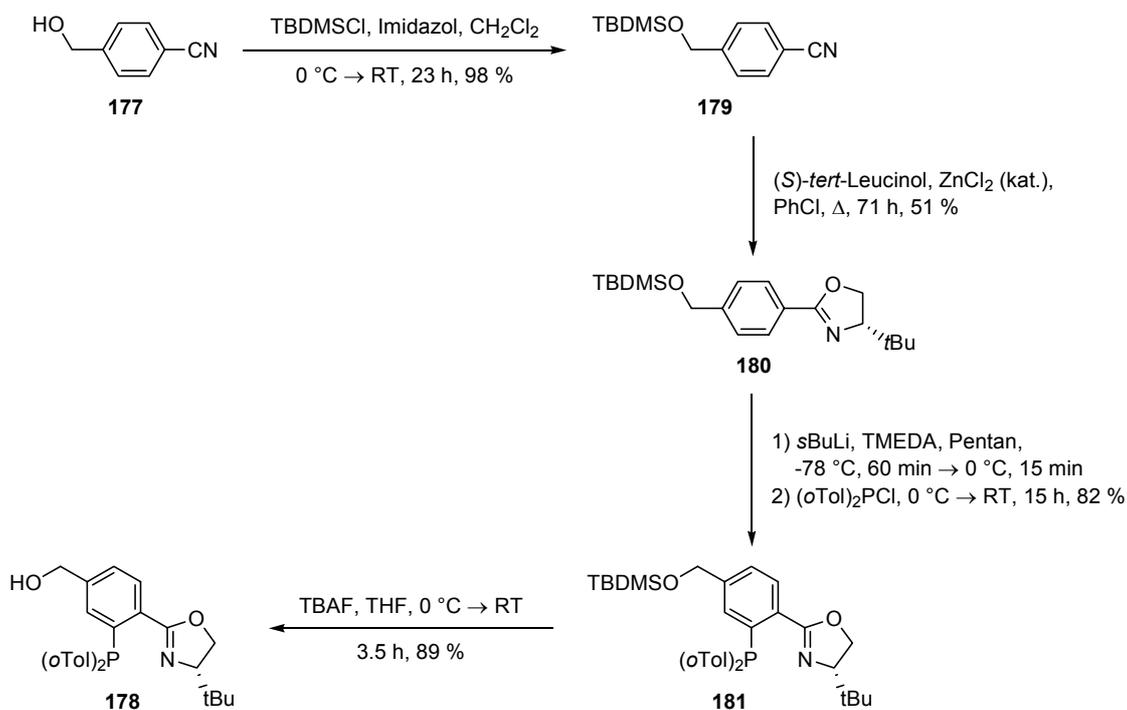


Abbildung 33

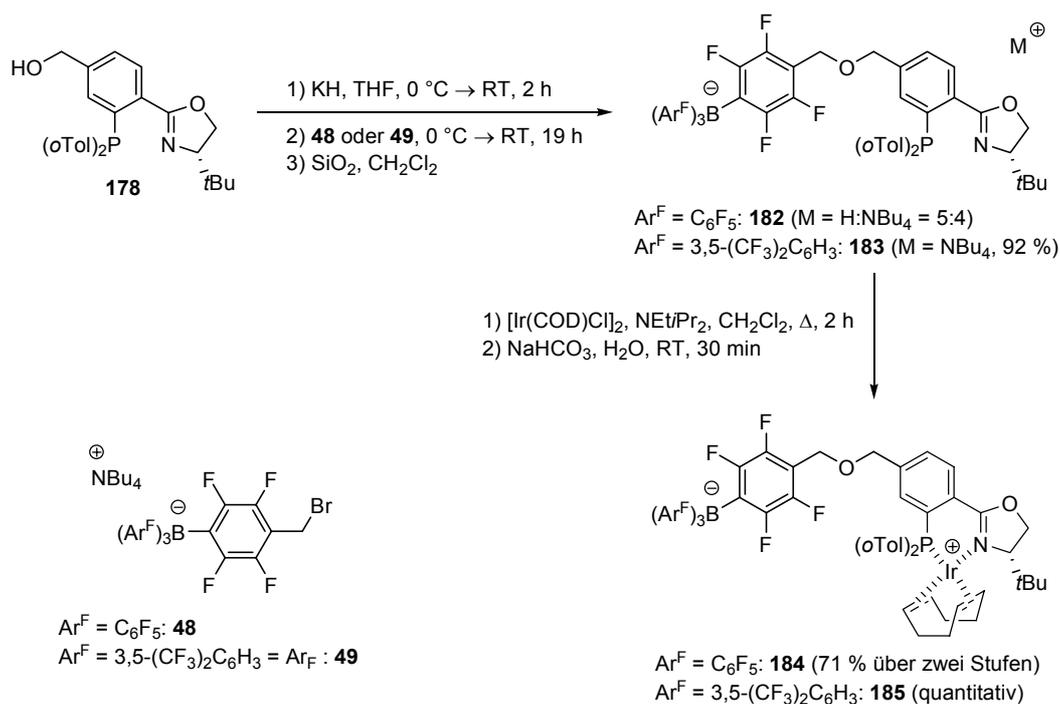
4.1.1 Synthese der Präkatalysatoren

Mittels für ähnliche Verbindungen etablierten Methoden^[129] konnte ausgehend von kommerziell erhältlichem *para*-Hydroxymethyl-benzonitril (**177**) der Benzylalkohol **178** problemlos erhalten werden (Schema 32).



Schema 32

Die Zyklisierung des Nitrils **179** zum Oxazolin **180** verlief nicht vollständig, so dass neben dem erwünschten Produkt **180** auch 43 % an Edukt **179** reisoliert werden konnte. Die weitere Umsetzung des Phosphanoxazolins **178** unter Verwendung der beiden Boratbausteine **48** und **49** über die anionischen Derivate **182** sowie **183** zu den erwünschten zwitterionischen Iridiumkomplexen **184** und **185** gelang in guten Ausbeuten (Schema 33). Dabei wurde nach der chromatographischen Reinigung an Kieselgel **183** in seiner anionischen Form als Tetrabutylammoniumsalz isoliert. Dagegen wurde **182** als ein Gemisch erhalten, bestehend aus dem Tetrabutylammoniumderivat und der protonierten, zwitterionischen Form des Liganden im Verhältnis 4:5.



Schema 33

Die Synthese der kationischen Referenzsysteme **186** und **187** verlief zun\u00e4chst erfolglos, da die Alkylierung des Benzylalkoholes **178** mit 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylbromid $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{Br}$ lediglich den dimeren Liganden **188** lieferte (Schema 34). **188** resultiert aus einer selektiven nukleophilen aromatischen Substitution des *para*-st\u00e4ndigen Fluoratoms durch das Kaliumalkoholat. Diese scheint sogar schneller abzulaufen als die gew\u00fcnschte $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion, da bei einem Experiment, in dem das Nukleophil langsam zu einem \u00dcberschuss an Elektrophil getropft wurde, neben **188** wenig Benzylbromid **189** isoliert werden konnte (Abbildung 34).¹⁵

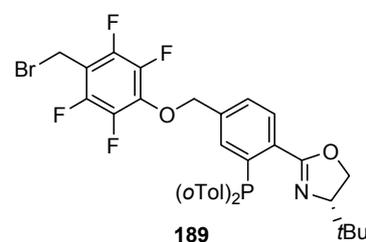


Abbildung 34

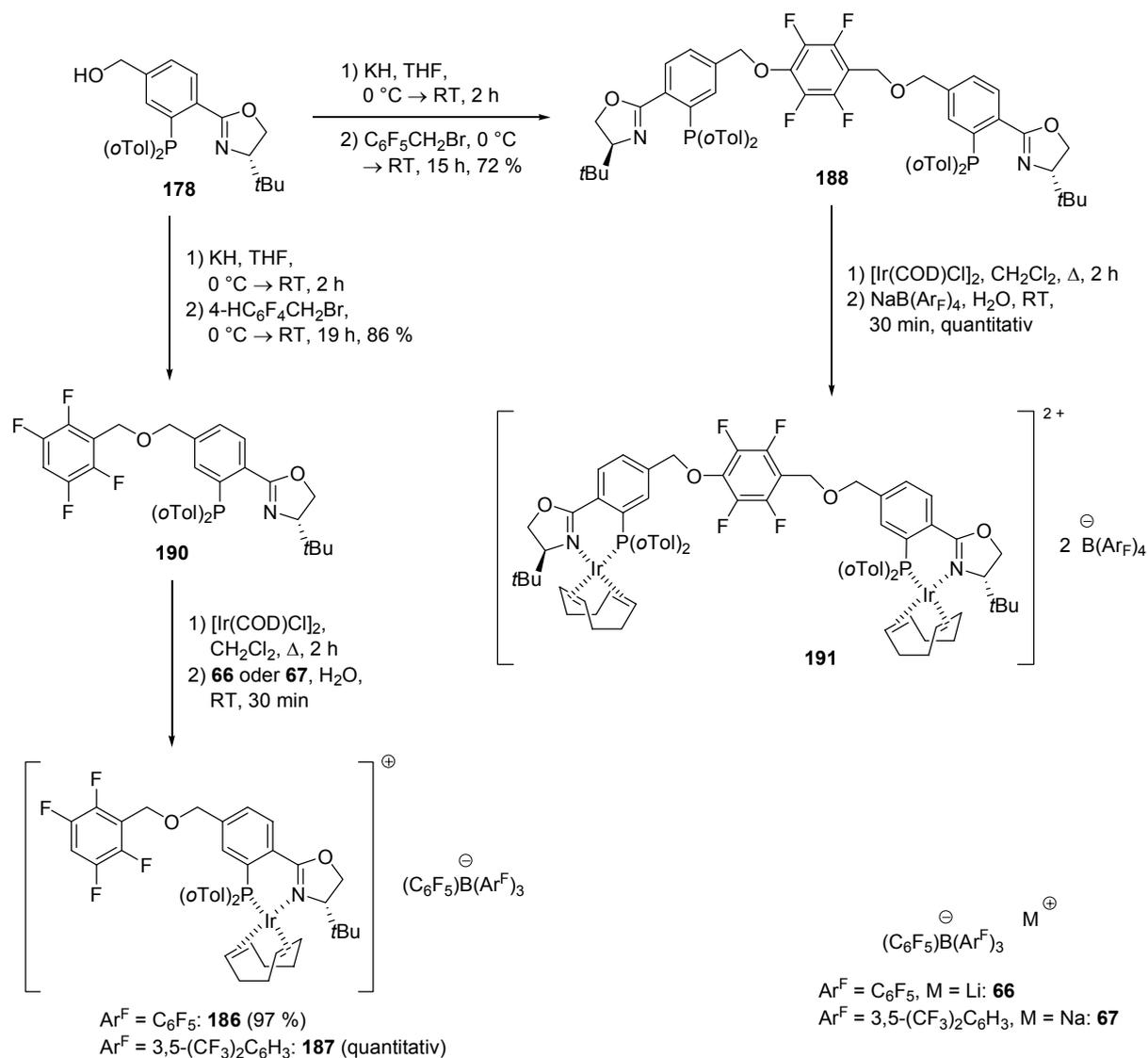
Die Verwendung von 2,3,5,6-Tetrafluorbenzylbromid $4\text{-HC}_6\text{F}_4\text{CH}_2\text{Br}$ l\u00f6ste dieses Problem jedoch, so dass Derivat **190** in guter Ausbeute erhalten werden konnte.

¹⁵ ausgew\u00e4hlte analytische Daten von **189**:

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 4.45$ (br t, $^4J_{\text{H,F}} = 1.2$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 5.11 (s, 2 H, $\text{ArCH}_2\text{O-}$) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -155.9$ (d, $^3J_{\text{F,F}} = 20$ Hz, 2 F, $\text{Ar}^{\text{F}}\text{-o-F}$), -144.1 (d, $^3J_{\text{F,F}} = 15$ Hz, 2 F, $\text{Ar}^{\text{F}}\text{-m-F}$) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -21.2$ ppm.



Schema 34

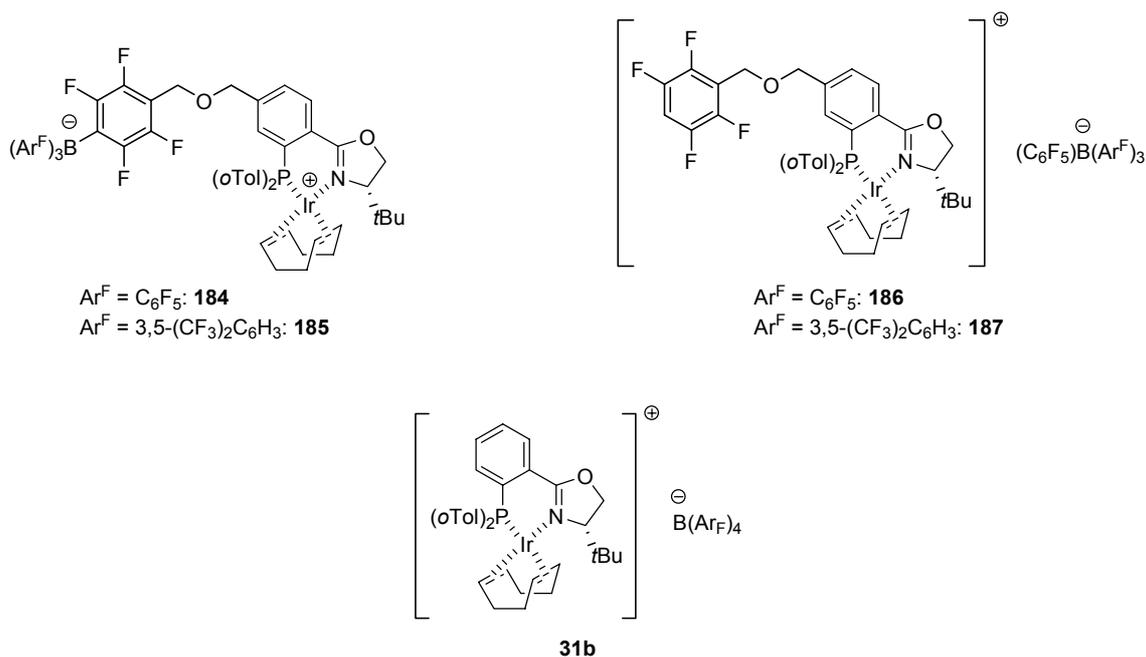
Die Phosphanoxazoline **190** und **188** konnten hocheffizient in die monomeren respektive dimeren Iridiumkomplexe **186** und **187** sowie **191** überführt werden. Bezüglich der Anwendung des Derivates **191** in der asymmetrischen Katalyse sei an dieser Stelle auf das Kapitel 6.2 verwiesen.

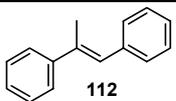
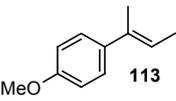
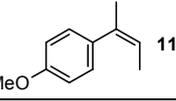
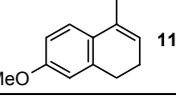
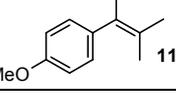
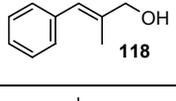
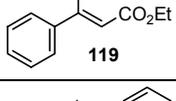
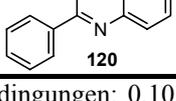
4.1.2 Enantioselektive Hydrierungen unter Standardbedingungen

Analog dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Vorgehen für die Phosphanimidazolinspezies wurden die neuen zwitterionischen Oxazolinderivate **184** und **185** sowie ihre jeweiligen kationischen Referenzsysteme **186** und **187** zunächst hinsichtlich ihrer Effizienz in der asymmetrischen Hydrierung ausgewählter Substrate unter Standardbedingungen untersucht. Die

erzielten Resultate werden nachfolgend zusammengefasst, wobei die korrespondierenden, der Literatur entnommenen Werte des wohlbekanntes, strukturell weitgehend analogen Präkatalysators **31b**^[66,127a,130] mit aufgeführt werden (Tabelle 14).

Tabelle 14



Substrat	Präkatalysator				
	184	186	185	187	31b ^{c)[66,127a,130]}
 112 Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 96 (<i>R</i>)	> 99 98 (<i>R</i>)	99 97 (<i>R</i>)	> 99 97 (<i>R</i>)	> 99 97 (<i>R</i>)
 113 Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 70 (<i>R</i>)	> 99 74 (<i>R</i>)	> 99 68 (<i>R</i>)	> 99 71 (<i>R</i>)	> 99 81 (<i>R</i>)
 114 Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 24 (<i>S</i>)	> 99 41 (<i>S</i>)	> 99 42 (<i>S</i>)	> 99 48 (<i>S</i>)	> 99 63 (<i>S</i>)
 115 Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 67 (<i>S</i>)	> 99 73 (<i>S</i>)	> 99 69 (<i>S</i>)	> 99 72 (<i>S</i>)	> 99 72 (<i>S</i>)
 117 Umsatz [%] ^{a)} <i>ee</i> [%]	8 5 (–)	37 5 (–)	11 10 (–)	40 7 (–)	37 ^{d)} 3 (–)
 118 Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 93 (–)	> 99 94 (–)	> 99 94 (–)	> 99 94 (–)	95 96 (–)
 119 Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	> 99 81 (<i>R</i>)	> 99 80 (<i>R</i>)	> 99 83 (<i>R</i>)	> 99 81 (<i>R</i>)	96 84 (<i>R</i>)
 120 Umsatz [%] ^{b)} <i>ee</i> [%]	> 99 79 (<i>R</i>)	> 99 76 (<i>R</i>)	99 79 (<i>R</i>)	> 99 77 (<i>R</i>)	> 99 77 (<i>R</i>)

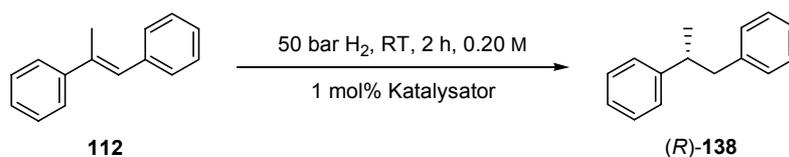
Bedingungen: 0.10 mmol Substrat, 50 bar H₂, RT, 2 h, 1 mol% Katalysator, 0.18 M in CH₂Cl₂. a) 100 bar H₂. b) 4 h. c) 0.20 M in CH₂Cl₂. d) 2 mol% Katalysator.

Wie aus obigen Daten hervorgeht, können für die hier untersuchten Phosphanoxazoline ähnliche Aussagen getroffen werden wie für die in Kapitel 3.2.2.2 vorgestellten Imidazolinvertreter. Sowohl die zwitterionischen als auch die kationischen Spezies zeigen hohe Reaktivitäten, wobei für das besonders anspruchsvolle tetrasubstituierte Alken **117** Letztere höhere Umsätze liefern. Von wenigen Ausnahmen abgesehen variieren die von beiden Systemen erzielten Enantiomerenüberschüsse kaum. Diese sind auch unabhängig von der genauen Struktur der Borateinheit, soll heißen dem fluorierten Arylsubstituenten Ar^{F} . Darüber hinaus weichen die Selektivitäten der neuen Präkatalysatoren **184** bis **187** lediglich für die isomeren Alkene **113** und **114** signifikant von den entsprechenden Daten des schon lange bekannten Komplexes **31b** ab. Das muss jedoch vor dem Hintergrund gesehen werden, dass gerade die Ergebnisse für diese beiden Substrate bekanntermaßen eine geringe Reproduzierbarkeit aufweisen.^[66,127a] Somit wird erneut die Hypothese bestätigt, dass die anionische Derivatisierung der P,N-Liganden auf der dem Metallzentrum abgewandten Seite so gut wie keinen Einfluss auf die asymmetrische Induktion der daraus resultierenden Präkatalysatoren ausübt.

4.1.3 Variation der Reaktionsbedingungen und kinetische Studien

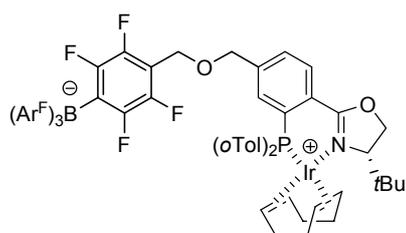
Die zwitterionischen Oxazolinderivate **184** und **185** wurden ebenfalls im direkten Vergleich mit ihren kationischen Analoga **186** und **187** auch in anderen, besonders unpolaren Lösungsmitteln als Dichlormethan hinsichtlich ihrer katalytischen Effizienz in der enantioselektiven Hydrierung des Stilbensubstrates **112** untersucht. Die hieraus gewonnenen Resultate werden im Folgenden aufgelistet, wobei der Übersichtlichkeit halber die unter Standardbedingungen erzielten Ergebnisse noch einmal mit aufgeführt sind (Tabelle 15).

Tabelle 15

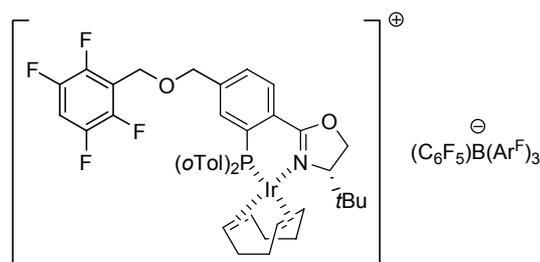


Lösungsmittel	Präkatalysator							
	184		186		185		187	
	Umsatz [%]	ee [%]	Umsatz [%]	ee [%]	Umsatz [%]	ee [%]	Umsatz [%]	ee [%]
CH ₂ Cl ₂	> 99	96 (R)	> 99	98 (R)	99	97 (R)	> 99	97 (R)
Toluol	8	93 (R)	97	97 (R)				
Toluol ^{a)}	3	94 (R)	58	96 (R)				
Hexan	> 99	78 (R)	8	85 (R)				
Cyclohexan	> 99	77 (R)	7	94 (R)				
Pentan	> 99	79 (R)	12	89 (R)	99	82 (R)	11	93 (R)
Pentan ^{b)}	61	78 (R)	9	88 (R)				
Pentan ^{c)}					48	72 (R)	19	94 (R)
CH ₂ Cl ₂ ^{d)}	> 99	79 (R)	> 99	76 (R)				
Pentan ^{d)}	96	64 (R)	> 99	71 (R)				

a) 0.1 mol% Katalysator. b) ca. 0.3 mol% Katalysator. c) 0.1 mol% Katalysator, 24 h. d) Iminsubstrat **120** (Tabelle 14), 4 h.



Ar^F = C₆F₅: **184**
 Ar^F = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃: **185**



Ar^F = C₆F₅: **186**
 Ar^F = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃: **187**

Die Eigenschaften der neuen Phosphanoxazoline in den hier aufgeführten Solventien sind grundsätzlich denen der entsprechenden Imidazolinspezies vergleichbar (Kapitel 3.2.2.3). Deswegen werden nachfolgend vor allem die Unterschiede zwischen diesen beiden Präkatalysatorklassen herausgestrichen. Während die Aktivität des kationischen Komplexes **186** in Toluol befriedigend ist, ist das analoge Betain **184** annähernd inaktiv. Eine schlüssige Erklärung für diesen Sachverhalt kann derzeit nicht gegeben werden, aber wahrscheinlich spielen hier intermediäre π -Komplexe des aromatischen Lösungsmittels mit **184** eine Rolle. **184** und

185 zeigen hingegen erfreulich hohe Reaktivitäten in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Da hier die Umsätze von deren geladenen Referenzsystemen **186** und **187** noch niedriger sind als bei den Imidazolin, ist der Aktivitätsunterschied zwischen den beiden strukturellen Analoga im Rahmen der oxazolinbasierten Präkatalysatoren stärker ausgeprägt. Die von **186** und insbesondere **184** in Solventien mit geringer Dielektrizitätskonstante erzielten Selektivitäten sind deutlich niedriger als in Dichlormethan. Diese Erosion der Enantiomerenüberschüsse fällt allerdings nicht ganz so stark aus wie bei den Imidazolinkomplexen, und es ist auch keine Umkehr der asymmetrischen Induktion zu verzeichnen. Die für **185** und **187** bestimmten TON in Bezug auf das Stilbensubstrat **112** in Pentan betragen 480 bzw. 190. Beide Derivate **184** und **186** sind in der Lage, das Imin **120** bei 1 mol% Katalysatorbeladung in Pentan innerhalb von 4 h vollständig zu reduzieren, wenn auch mit teilweise deutlich verringerter Selektivität.

Der Versuch, für das Präkatalysatorenpaar **185** und **187** ebenfalls die Kinetik der Hydrierung des Olefines **112** zu bestimmen, ist in Abbildung 35 dargestellt. (Die vollständigen Daten werden in Tabelle 26 in Anhang 10.1.2 aufgelistet.) Auch hier wurde eine 0.20 molare Substratlösung in Dichlormethan mit einer Menge von 0.02 mol% Katalysatorvorstufe bei 50 bar Wasserstoffdruck und RT reduziert, wobei jedes Wertepaar einem unabhängigen Experiment entspricht.

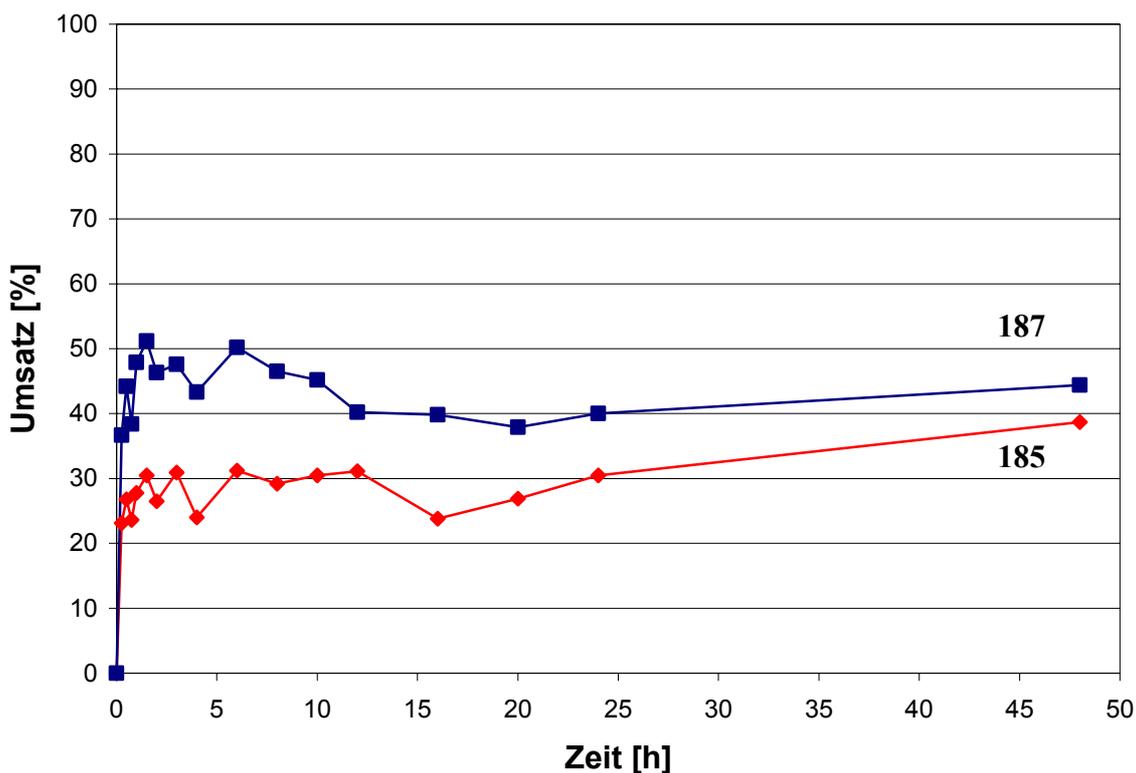


Abbildung 35

Zunächst muss wiederum darauf hingewiesen werden, dass aufgrund der systematischen Beschränkungen der Reaktionsdurchführung sich aus den präsentierten Umsatzkurven in Abhängigkeit von der Zeit lediglich halbquantitative Schlussfolgerungen ableiten lassen. Beide Spezies weisen eine hervorragende katalytische Aktivität zu Beginn der Umsetzung auf, erleiden jedoch eine schnelle Desaktivierung, soll heißen besitzen eine geringe Lebensdauer. Dies hat zur Folge, dass die maximalen Umsätze schon nach ungefähr 90 min erreicht werden und danach nur noch ungerichtet schwanken, wenn auch wegen der oben angesprochenen Unzulänglichkeiten ziemlich stark. Insgesamt betrachtet ist der kationische Komplex **187** wegen seiner höheren Anfangsgeschwindigkeit etwas effizienter und liefert ungefähr den ein- und-a-halffachen Umsatz relativ zu **185**. Die erzielten Enantiomerenüberschüsse bleiben im Verlauf der gesamten Hydrierung weitestgehend konstant und stimmen gut mit den in Tabelle 14 angegebenen, unter Standardbedingungen erhaltenen Werten überein.¹⁶

Verglichen mit den entsprechenden Imidazolinsystemen **123** und **133** (Kapitel 3.2.2.3) zeichnen sich die Komplexe **185** und **187** durch schnellere Reaktionen und damit größere TOF aus, wohingegen ihre Lebensdauern deutlich kürzer sind. Insgesamt besitzen die Präkatalysatoren

¹⁶ zwitterionischer Komplex **185**: $ee_{\max} = 97.6\%$ (1.5 h), $ee_{\min} = 95.3\%$ (16/24 h), $\Delta ee = 2.3\%$.
kationischer Komplex **187**: $ee_{\max} = 96.9\%$ (1.5 h), $ee_{\min} = 95.6\%$ (16/24 h), $\Delta ee = 1.3\%$.

123 und **133** eine höhere katalytische Effizienz, da sie größere TON ermöglichen, die auch nach längerer Zeit noch signifikant ansteigen.

Abschließend seien zur groben Orientierung noch die katalytischen Parameter der hier studierten Spezies **185** und **187** aufgeführt (Tabelle 16).

Tabelle 16

	Präkatalysator	
	185	187
TOF _{Beginn} [h ⁻¹]	> 4600	> 7300
TON ^{a)}	ca. 1500	ca. 2200

a) erhalten durch arithmetische Mittelung der Datenpunkte von $t = 1.5$ h bis $t = 48$ h.

4.2 Variation der Position der anionischen Derivatisierung

Bei allen bisher vorgestellten Betainstrukturen **J** wurde versucht, jegliche Wechselwirkung zwischen dem katalytisch aktiven Metallzentrum und der anionischen Funktionalität X durch deren bestmögliche räumliche Separierung zu unterbinden (Abbildung 36).

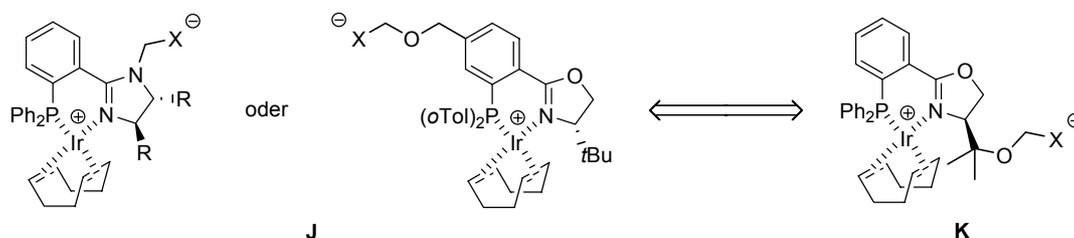
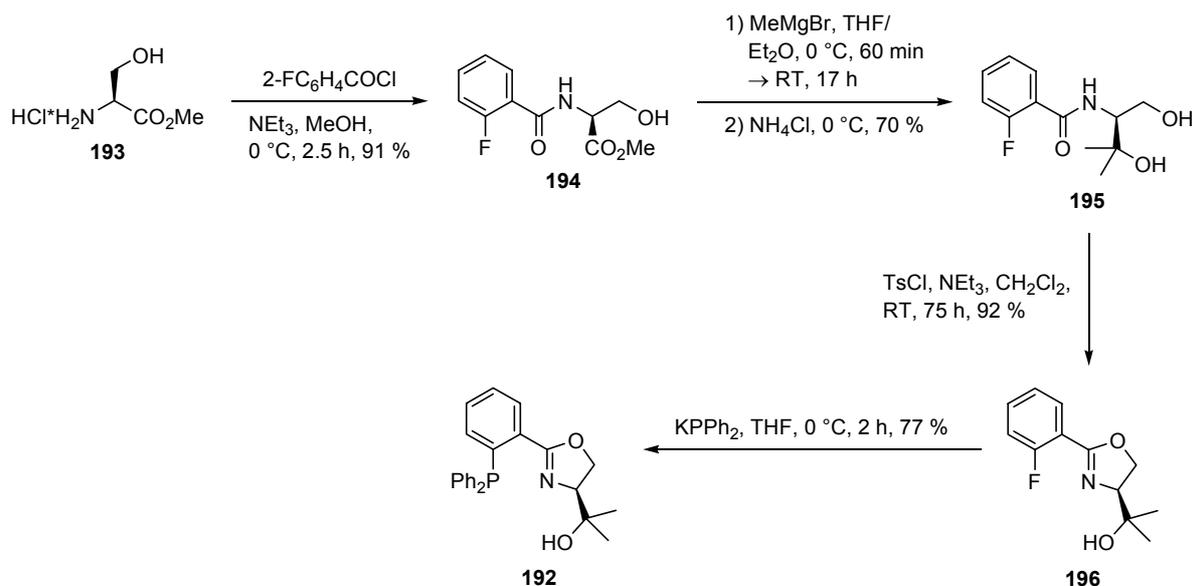


Abbildung 36

Im Folgenden werden nun Derivate **K** vorgestellt, in denen das Gegenion über die Seitenkette des Oxazolins kovalent mit dem Liganden verknüpft ist. Damit wird eine sterische oder elektrostatische Interaktion des Borates mit dem Iridium möglich, und deren Auswirkungen auf die katalytische Effizienz der jeweiligen Präkatalysatoren kann untersucht werden.

4.2.1 Darstellung der Präkatalysatoren

Der für die Gewinnung der angestrebten Komplexe benötigte tertiäre Alkohol **192** wurde bereits von Helmchen beschrieben.^[131] Dadurch konnte bei dessen Synthese ausgehend von (*S*)-Serinmethylester-Hydrochlorid (**193**) teilweise auf etablierte Methoden zurückgegriffen werden (Schema 35).



Schema 35

Nach der Umsetzung des Esters **194** mit Methylmagnesiumbromid MeMgBr konnte neben dem erwünschten Alkohol **195** auch das vermutlich racemisierte Keton **197** als Nebenprodukt in 18 %iger Ausbeute isoliert werden (Abbildung 37). Dieses resultiert aus einer zum zweiten Additionsschritt des Metallorganyls an **197** konkurrierenden Enolatbildung. Die nukleophile aromatische Substitution des Arylfluorides **196** zum Phosphan **192** konnte in Gegenwart der freien Hydroxygruppe durchgeführt werden. Helmchen hingegen verwendete für diese Transformation eine umständliche dreistufige Syntheseroute mit einer intermediären Etherschützung des Alkohols.^[131]

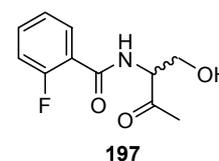
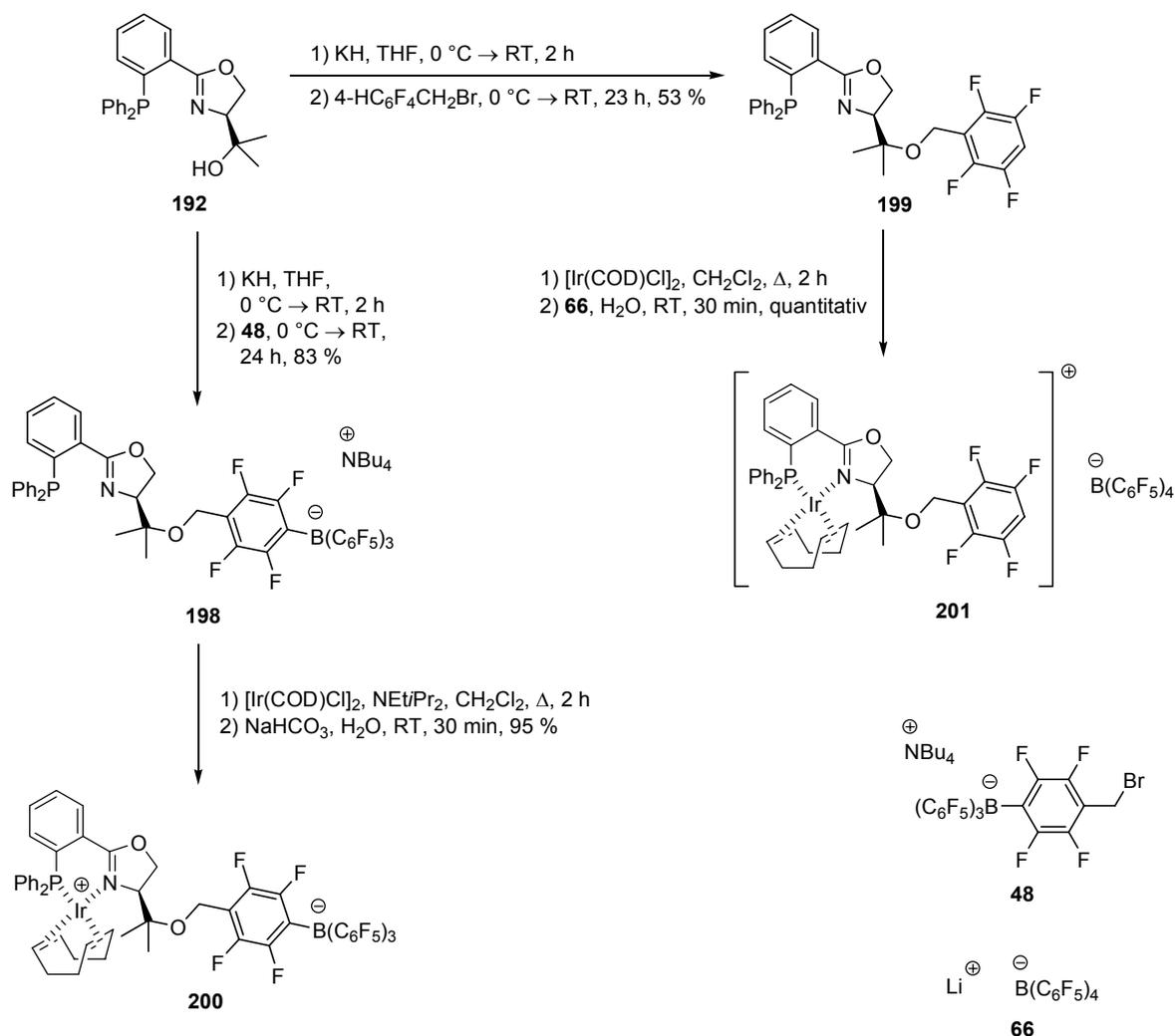


Abbildung 37

Trotz seiner sterischen Hinderung weist das aus **192** durch Deprotonierung hervorgehende Alkoxid eine hohe Nucleophilie auf. Dadurch konnten die beiden Liganden **198** und **199**, und damit auch die angestrebten Präkatalysatoren **200** und **201**, ohne Probleme erhalten werden

(Schema 36). Hierbei wurde das anionische Phosphanoxazolin **198** nach der chromatographischen Reinigung an Kieselgel als Tetrabutylammoniumsalz isoliert.

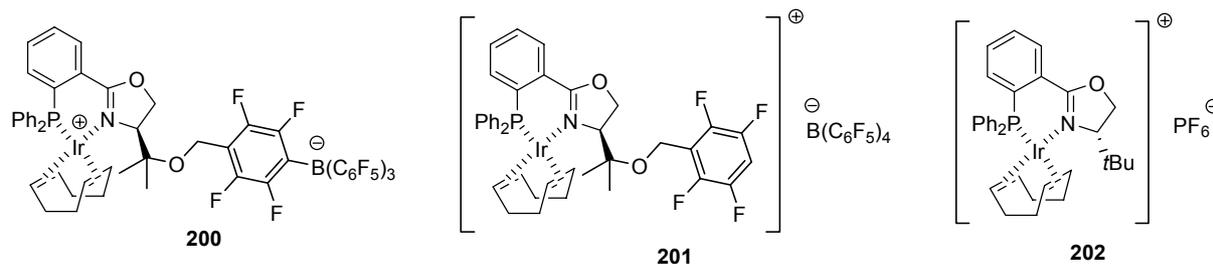


Schema 36

4.2.2 Asymmetrische katalytische Hydrierungen

Der neue zwitterionische Komplex **200** sowie sein kationisches Analogon **201** wurden ebenfalls in der enantioselektiven Hydrierung ausgewählter Substrate unter Standardbedingungen vergleichend untersucht. Die dabei gewonnenen Resultate werden nachfolgend in Tabelle 17 zusammengefasst, in der auch, soweit vorhanden, die entsprechenden Werte des strukturell ähnlichen, schon länger bekannten Vertreters **202** enthalten sind.^[66,132]

Tabelle 17



Substrat	Präkatalysator		
	200	201	202 ^{a)} [66,132]
 112	Umsatz [%]	34	74
	<i>ee</i> [%]	82 (<i>S</i>)	93 (<i>S</i>)
 113	Umsatz [%] ^{b)}	80	
	<i>ee</i> [%]	82 (<i>S</i>)	
 114	Umsatz [%]	> 99	56
	<i>ee</i> [%]	93 (<i>S</i>)	93 (<i>S</i>)
 115	Umsatz [%]	78	> 99
	<i>ee</i> [%]	72 (<i>R</i>)	52 (<i>R</i>)
 116	Umsatz [%] ^{c)}	96	
	<i>ee</i> [%]	72 (<i>R</i>)	
 117	Umsatz [%]	97	98
	<i>ee</i> [%]	75 (<i>R</i>)	71 (<i>R</i>)
 118	Umsatz [%] ^{d)}	1	9
	<i>ee</i> [%]	3 (-)	35 (-)
 119	Umsatz [%] ^{d, e)}	7	25
	<i>ee</i> [%]	3 (-)	8 (-)
 120	Umsatz [%]	73	> 99
	<i>ee</i> [%]	69 (+)	82 (+)
 121	Umsatz [%] ^{b)}	99	
	<i>ee</i> [%]	68 (+)	
 122	Umsatz [%]	74	99
	<i>ee</i> [%]	26 (<i>S</i>)	40 (<i>S</i>)
 123	Umsatz [%] ^{b)}	99	
	<i>ee</i> [%]	27 (<i>S</i>)	
 124	Umsatz [%] ^{c)}	5	18
	<i>ee</i> [%]	60 (<i>S</i>)	69 (<i>S</i>)
 125	Umsatz [%] ^{d, e)}	42	89
	<i>ee</i> [%]	58 (<i>S</i>)	60 (<i>S</i>)

Bedingungen: 0.10 mmol Substrat, 50 bar H₂, RT, 2 h, 1 mol% Katalysator, 0.17 M in CH₂Cl₂. a) 100 bar H₂, 4 mol% Katalysator. b) 8 h. c) 4 h. d) 100 bar H₂. e) 24 h.

Aus Tabelle 17 geht hervor, dass beide Präkatalysatoren **200** und **201** weniger reaktiv sind als die in Kapitel 4.1.2 vorgestellten Phosphanoxazolinderivate (Tabelle 14), so dass nach 2 h für mehrere Substrate keine vollständigen Umsätze erreicht werden. Jedoch verlaufen die Hydrierungen, abgesehen von dem tetrasubstituierten Alken **117** und dem Imin **120**, nach einer Verlängerung der Reaktionszeit auf 4 h bis 24 h annähernd quantitativ, wobei die Enantiomenüberschüsse unverändert bleiben. Das deutet darauf hin, dass die niedrigere Effizienz eher auf eine langsamere Umsetzung als auf eine verkürzte Lebensdauer der katalytisch aktiven Spezies zurückzuführen ist. Ob dieses Phänomen aus einer Abschirmung des Metallzentrums durch die voluminöse Seitenkette des Oxazolins oder der Präsenz des zusätzlichen Sauerstoffdonors im Liganden resultiert, konnte nicht vollständig geklärt werden (siehe diesbezüglich auch Kapitel 4.3.4). Die Tatsache, dass der kationische Vertreter **201** mit dem kleineren Benzylether leistungsfähiger als **200** ist, lässt jedoch vermuten, dass es sich eher um sterische Effekte handelt.

Weiterhin fällt auf, dass für einige Olefine (**112**, **114**, **118** und **119**) die von dem Betainsystem **200** sowie seinem geladenen Analogon **201** erzielten Selektivitäten stärker variieren, als es bei den Präkatalysatorenpaaren **121/ 130** bzw. **131** und **123/ 133** in Kapitel 3.2.2.2 sowie **184/ 186** und **185/ 187** in Kapitel 4.1.2 der Fall ist (Tabellen 3 und 14). Daraus kann auf unterschiedliche chirale Umgebungen des Iridiums in den beiden Komplexen **200** und **201** geschlossen werden, die durch die An- oder eben Abwesenheit der sperrigen Borateinheit in dessen direkter Nachbarschaft beeinflusst werden. Insgesamt wird dadurch unterstrichen, dass es unbedingt nötig ist, die anionische Modifizierung eines Liganden auf dessen dem Metall abgewandten Seite durchzuführen, sofern die Auswirkungen dieser Strukturvariation isoliert studiert werden sollen.

Der genannte Sachverhalt wird auch durch die im Festkörper aufgefundene Konformation von **200** verdeutlicht. Die von diesem Vertreter erhaltenen Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse waren allerdings sehr klein, so dass dessen Kristallstruktur nur mit größeren Schwierigkeiten isotrop gelöst werden konnte. Der resultierende Datensatz weist dadurch insgesamt eine unbefriedigende Güte auf, so dass an dieser Stelle keine exakten metrischen Daten für **200** angegeben werden können. Abbildung 38 illustriert lediglich graphisch die Vorzugsgeometrie eines der beiden fast identischen Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

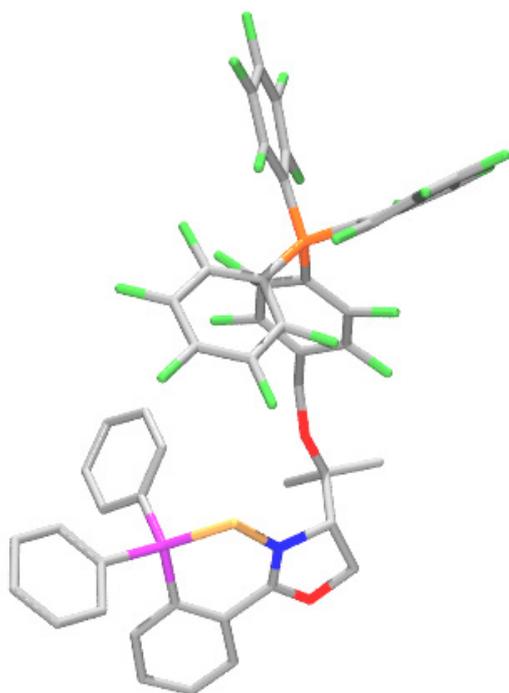


Abbildung 38

Es ist ersichtlich, dass **200** im Großen und Ganzen ein Erscheinungsbild besitzt, das viele Gemeinsamkeiten mit dem der weiter unten in Abschnitt 4.3.3 beschriebenen strukturell ähnlichen Derivate **203** und **205** aufweist (Abbildung 41). Allerdings kann auch der signifikante Einfluss des voluminösen Boratsubstituenten auf die chirale Umgebung des Iridiumzentrums festgestellt werden. Zum einen kommt das Anion an sich dem Metall schon relativ nahe und zum anderen verändert selbiges auch die relative Konformation der Phenylsubstituenten am Phosphordonor. Diese weichen der sterischen Hinderung zu einem gewissen Grade aus und zeigen nicht mehr die wohldefinierte *edge-face*-Anordnung,

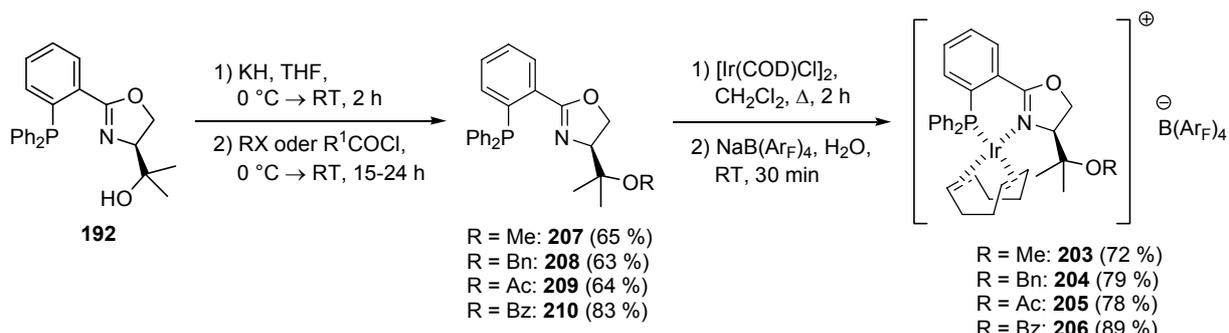
da insbesondere der pseudoaxiale Rest deutlich um die P-C_{ipso}-Achse gedreht ist. Somit verwundert es nicht, dass sich die von **200** erzielten Selektivitäten mitunter deutlich von denjenigen des kationischen Analogons **201** unterscheiden.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die neuen Derivate **200** und **201** häufig höhere Enantiomerenüberschüsse liefern als der Komplex **202**. Letzterer leitet sich retrosynthetisch von der teuren, da künstlichen Aminosäure *tert*-Leucin ab, wohingegen Erstere ausgehend von Serin als Startmaterial synthetisiert werden. Aufgrund dieses ökonomischen Vorteils wurde jene Klasse an Iridiumkomplexen eingehender untersucht.

4.3 Von Serin abgeleitete kationische Iridiumkomplexe

4.3.1 Synthese der Präkatalysatoren

Zunächst wurden ausgehend von dem schon in Schema 35 beschriebenen tertiären Alkohol **192** weitere Präkatalysatoren **203** bis **206** mit Phenylgruppen am Phosphordonor sowie Ether- oder Esterfunktionalitäten in der Seitenkette des Oxazolins ohne weitere Probleme hergestellt (Schema 37).



Schema 37

Sowohl Alkylhalogenide RX als auch Carbonsäurechloride R¹COCl reagierten glatt mit dem Kaliumsalz der deprotonierten Hydroxyverbindung **192** zu den jeweiligen Liganden **207** bis **210**. Nach der Metallierung von **208** konnte neben dem erwünschten Produkt **204** ein weiteres polareres Derivat mit einer Ausbeute von 9 % isoliert werden. Dabei handelte es sich laut ESI-Massenspektrometrie sowie NMR-Spektroskopie¹⁷ um die nebenstehend abgebildete, homobimetallische Spezies **211**, in der der Benzylsubstituent als η⁶-Ligand für ein weiteres Iridium(I)fragment dient (Abbildung 39).

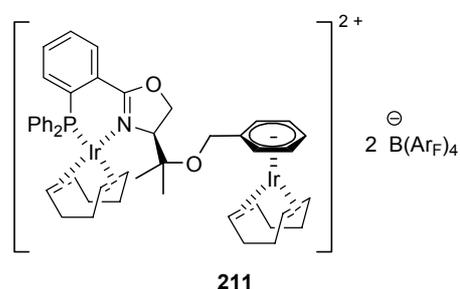
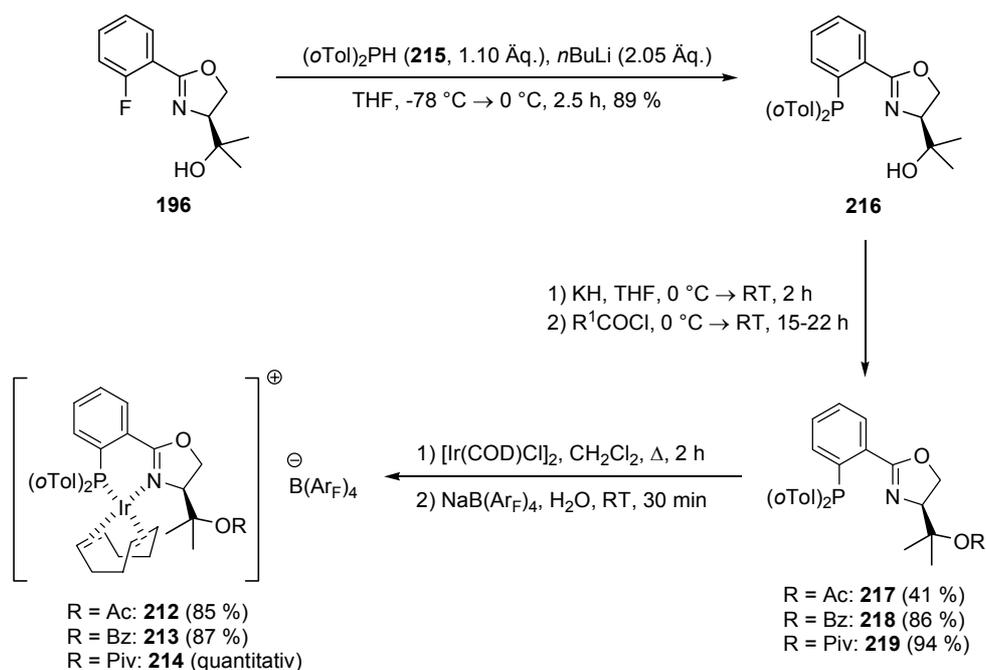


Abbildung 39

Hinsichtlich der etablierten *tert*-leucinbasierten Oxazolinkomplexe ist bekannt, dass Vertretter mit *ortho*-Tolylgruppen am Phosphordonor bessere Enantioselektivitäten liefern als die jeweiligen phenylsubstituierten Verbindungen (siehe hierzu auch die Resultate von **31b** in Tabelle 14 verglichen mit denen von **202** in Tabelle 17).^[66] Deswegen wurden auch im Rahmen der hier studierten Klasse der von Serin abgeleiteten Präkatalysatoren entsprechend derivatisierte Spezies **212** bis **214** synthetisiert (Schema 38). Das dafür benötigte Di-*ortho*-tolylphosphan (*o*Tol)₂PH (**215**) wurde gemäß einer Literaturvorschrift durch reduktive Umsetzung von Tri-*ortho*-tolylphosphan P(*o*Tol)₃ mit elementarem Lithium in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur erhalten.^[133]

¹⁷ Sowohl alle Wasserstoff- als auch sämtliche Kohlenstoffatome des Benzylsubstituenten werden durch dessen η⁶-Koordination an das zweite Metallzentrum um ca. 1.0 ppm bzw. 22.5-32.5 ppm hochfeldverschoben. Weiterhin ist die Symmetrie des Phenylrestes gebrochen, so dass dieser nun fünf ¹H- bzw. sechs ¹³C-Signale aufweist.



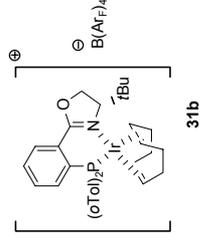
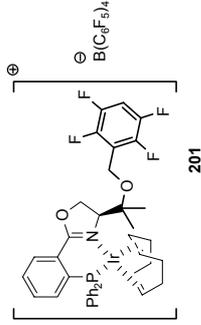
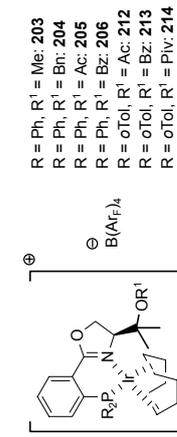
Schema 38

Dabei wurde in der nukleophilen aromatischen Substitution des Arylfluorides **196** zu dem Phosphan **216** keinerlei Umsatz beobachtet, wenn lediglich ein Äquivalent *n*-Butyllithium eingesetzt wurde. Dies ist auf die größere Basizität des *ortho*-tolylsubstituierten Phosphides relativ zu dem entsprechenden Phenylderivat zurückzuführen, so dass Ersteres lediglich die freie Hydroxyfunktion deprotoniert. Bei der Verwendung eines weiteren Äquivalentes Base konnte jedoch eine schnelle, selektive Reaktion beobachtet werden. Bemerkenswert ist auch die Effizienz der sterisch extrem gehinderten Überführung des aus **216** resultierenden tertiären Kaliumalkoholates mit Pivaloylchlorid $t\text{BuCOCl}$ zum Liganden **219**.

4.3.2 Enantioselektive katalytische Hydrierungen

Die neuen kationischen, von Serin abgeleiteten Oxazolin-komplexe **203** bis **206** und **212** bis **214** wurden ebenfalls in der asymmetrischen Hydrierung ausgewählter Substrate unter Standardbedingungen eingesetzt. Die hierbei gewonnenen Resultate werden in der nachfolgenden Tabelle 18 zusammengefasst, in der zu Vergleichszwecken die jeweiligen Werte des schon in Kapitel 4.2.2 vorgestellten, strukturell analogen Vertreters **201** (Tabelle 17) sowie des wohl-bekannteren *tert*-leucinbasierten Präkatalysators **31b**^[66,127a,130] mit aufgeführt werden.

Tabelle 18



Substrat	Präkatalysator											31b ^{d)} [66,127a,130]
	203	204	205	206	212	213	214	201				
112	1	27	90	88	99	99	93	99	99	> 99	> 99	> 99
Umsatz [%]	n.b.	92 (S)	92 (S)	92 (S)	92 (S)	86 (S)	97 (S)	93 (S)	93 (S)	> 99	> 99	97 (R)
ee [%]	27	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99
113	76 (S)	89 (S)	85 (S)	85 (S)	88 (S)	78 (S)	69 (S)	93 (S)	93 (S)	81 (R)	81 (R)	81 (R)
Umsatz [%]	2	43	83	83	93	88	77	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99
ee [%]	57 (R)	28 (R)	62 (R)	61 (R)	65 (R)	69 (R)	37 (R)	52 (R)	52 (R)	63 (S)	63 (S)	63 (S)
114	7	61	> 99	99	> 99	> 99	> 99	98	98	> 99	> 99	> 99
Umsatz [%]	2 (R)	57 (R)	70 (R)	70 (R)	89 (R)	87 (R)	88 (R)	71 (R)	71 (R)	72 (S)	72 (S)	72 (S)
ee [%]	> 99 ^{d)}	> 99	> 99 ^{e)}	> 99 ^{e)}	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99 ^{e)}	> 99 ^{e)}	> 99 ^{e)}
115	76 (R)	76 (R)	85 (R)	82 (R)	70 (R)	73 (R)	77 (R)	77 (R)	77 (R)	60 (S)	60 (S)	60 (S)
Umsatz [%]	1	1	2	2	2	2	2	9	9	37 ^{f)}	37 ^{f)}	37 ^{f)}
ee [%]	2 (-)	6 (+)	16 (+)	28 (+)	3 (-)	n.b.	n.b.	35 (-)	35 (-)	3 (-)	3 (-)	3 (-)
116	9	43	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	95	95	95
Umsatz [%]	57 (+)	79 (+)	91 (+)	92 (+)	91 (+)	89 (+)	95 (+)	82 (+)	82 (+)	96 (-)	96 (-)	96 (-)
ee [%]	3	34	70	91	82	> 99	> 99	99	99	96	96	96
117	32 (S)	46 (S)	56 (S)	69 (S)	61 (S)	71 (S)	75 (S)	40 (S)	40 (S)	84 (R)	84 (R)	84 (R)
Umsatz [%]	2	1	99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99
ee [%]	5 (R)	21 (S)	56 (R)	53 (R)	82 (R)	76 (R)	85 (R)	69 (S)	69 (S)	77 (R)	77 (R)	77 (R)
118	2	1	99	> 99	> 99	> 99	> 99	18	18	> 99	> 99	> 99
Umsatz [%]	5 (R)	21 (S)	56 (R)	53 (R)	82 (R)	76 (R)	85 (R)	69 (S)	69 (S)	77 (R)	77 (R)	77 (R)
ee [%]	2	1	99	> 99	> 99	> 99	> 99	18	18	> 99	> 99	> 99
119	2	1	99	> 99	> 99	> 99	> 99	18	18	> 99	> 99	> 99
Umsatz [%]	5 (R)	21 (S)	56 (R)	53 (R)	82 (R)	76 (R)	85 (R)	69 (S)	69 (S)	77 (R)	77 (R)	77 (R)
ee [%]	2	1	99	> 99	> 99	> 99	> 99	18	18	> 99	> 99	> 99
120	2	1	99	> 99	> 99	> 99	> 99	18	18	> 99	> 99	> 99
Umsatz [%]	5 (R)	21 (S)	56 (R)	53 (R)	82 (R)	76 (R)	85 (R)	69 (S)	69 (S)	77 (R)	77 (R)	77 (R)
ee [%]	2	1	99	> 99	> 99	> 99	> 99	18	18	> 99	> 99	> 99

Bedingungen: 0.10 mmol Substrat, 50 bar H₂, RT, 2 h, 1 mol% Katalysator, 0.18 M in CH₂Cl₂, n.b. steht für „nicht bestimmt“. a) 10 bar H₂, 30 min. b) 100 bar H₂, c) 4 h. d) 0.20 M in CH₂Cl₂, e) 1 bar H₂, 30 min, 0.10 M in CH₂Cl₂, f) 2 mol% Katalysator.

Wie aus den besonders für die Alkene **112**, **114**, **117** und **119** geringeren Umsätzen hervorgeht, sind die serinbasierten Komplexe generell etwas weniger reaktiv als **31b** mit dem Phosphanoxazolin **176** als Ligand. Innerhalb der Klasse der neu synthetisierten Spezies sind weiterhin die Derivate mit Esterfunktionalitäten in der Seitenkette des Oxazolins (**205**, **206** und **212** bis **214**) deutlich leistungsfähiger als ihre ethersubstituierten Analoga (**201**, **203** sowie **204**), von denen insbesondere die letzten beiden lediglich sehr geringe Mengen an Produkt liefern.

Hinsichtlich der erzielten Selektivitäten können folgende Aussagen getroffen werden. Abgesehen von dem Ester **119** werden durch die Verwendung der neuen Präkatalysatoren für alle Substrate gleichwertige (**112** sowie **118**) oder teilweise sogar bedeutend höhere Enantiomenüberschüsse (**113** bis **116** und **120**) erhalten. Besonders hervorzuheben in diesem Zusammenhang sind die auch im Vergleich mit anderen etablierten Komplexen als **31b** sehr guten Resultate von 85 % *ee* (*R*) für **205** und das terminale Alken **116**^[134] sowie 85 % *ee* (*R*) für **214** und das Imin **120**.^[113] Es fällt auf, dass alle Ester enthaltende Verbindungen in der Hydrierung von **120** dasselbe (*R*)-Enantiomer des Produktes generieren wie **31b**, obwohl **31b** die entgegengesetzte Konfiguration des Liganden aufweist. Die etherderivatisierten Spezies **201** und **204** liefern hingegen, wenn auch mit niedriger Effizienz, das erwartete (*S*)-Amin. Bei ansonsten identischer Struktur des Liganden sind die *ortho*-tolylsubstituierten Vertreter **212** und **213** leistungsfähiger als ihre Analoga **205** und **206** mit Phenylgruppen am Phosphordonor.

Weiterhin bleibt anzumerken, dass nach den nicht vollständig verlaufenden Reduktionen des (*Z*)-konfigurierten Olefines **114** mit den esterderivatisierten Iridiumkomplexen in der Reaktionsmischung geringe Anteile des Dimerisierungsproduktes **220**^[135] (Abbildung 40, **213** und **214**) oder bis zu 9 % Isomerisierung zum entsprechenden (*E*)-Isomer (**206**, **212** und insbesondere **205**) detektiert werden konnten. In Verbindung mit den Tatsachen, dass selbiges (*E*)-Alken **113** sowohl schneller umgesetzt wird als auch das entgegengesetzte Produktenantiomer liefert, bedeutet dies, dass die intrinsischen Selektivitäten der genannten Derivate für das Substrat **114** durchaus höher sind als die am Ende der Transformation gemessenen Enantiomenüberschüsse. Diese werden jedoch durch mit der Hydrierung konkurrierende Nebenreaktionen herabgesetzt.

Insgesamt betrachtet sind der pivaloylierte Präkatalysator **214** und der acetylierte Vertreter **212** sowohl hinsichtlich der Reaktivität als auch der chiralen Induktion die leistungsfähigsten neu synthetisierten Verbindungen. Aufgrund der leichten Derivatisierbarkeit der Oxazolinseitenkette ist es im Rahmen dieser serinbasierten Komplexe jedoch generell einfacher, die steri-

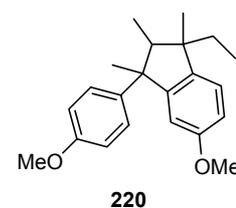


Abbildung 40

sehen Eigenschaften des Katalysators hinsichtlich des jeweils untersuchten Substrates zu optimieren.

4.3.3 Röntgenstrukturanalyse ausgewählter Derivate

Die oben vorgestellten Derivate zeigen, im Gegensatz zu den in Kapitel 3.4 beschriebenen Imidazolinspezies, selbst mit dem Borat $B(Ar_F)_4^-$ als Gegenion eine hohe Kristallisationsneigung. Dadurch konnten von **203**, **205**, **206**, **213** und **214** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden, ohne die entsprechenden Hexafluorophosphatkomplexe herstellen zu müssen. Die hieraus erhaltenen metrischen Parameter der Kristallstrukturen werden nachfolgend in Tabelle 19 zusammengefasst sowie die im Festkörper aufgefundenen Geometrien in Abbildung 41 graphisch veranschaulicht. Bezüglich der Definition der Torsionswinkel τ (zwischen den Ebenen des verbrückenden Arylrestes und des Oxazolinringes) bzw. κ_1 und κ_2 (zur Beschreibung der relativen Konformation der Substituenten am Phosphoratom) sei an dieser Stelle auf die Abbildung 25 in Kapitel 3.4 verwiesen.

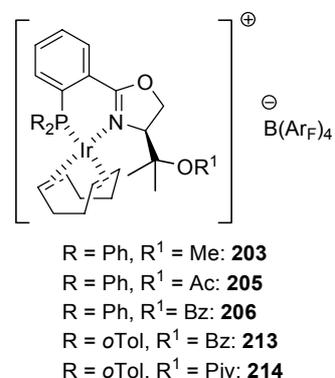


Tabelle 19

Komplex	203	213	214
P-Ir [Å]	2.259(2) / 2.261(2)	2.301(1)	2.298(1)
N-Ir [Å]	2.091(6) / 2.104(6)	2.096(3)	2.097(5)
φ (P-Ir-N) [°]	86.0(2) / 84.8(2)	85.6(1)	86.4(1)
τ (C1-C2-C5-N1) [°] ^{a)}	18.9 / 20.4	13.6	16.6
κ_1 (C4-C3-P-C6) [°] ^{a)}	-89.2 / -102.1	-86.2	-84.9
κ_2 (C4-C3-P-C7) [°] ^{a)}	18.5 / 8.0	25.8	23.3
Ir-C _{transP} [Å]	2.227(7) / 2.212(8) 2.209(6) / 2.209(8)	2.220(5) 2.202(5)	2.232(6) 2.219(5)
Ir-C _{transN} [Å]	2.136(7) / 2.145(7) 2.123(6) / 2.118(7)	2.163(6) 2.160(6)	2.171(8) 2.135(7)
Ir-O _{Ether} [Å] ^{a)}	3.35 / 3.34	–	–
Ir-O _{Carbonyl} [Å] ^{a)}	–	6.24	6.18

a) Die Torsionswinkel bzw. nichtbindenden Atomabstände wurden mit Hilfe des Programmes *WebLabViewer-Lite*, Version 3.20, der Firma *Molecular Simulations Inc.* bestimmt.

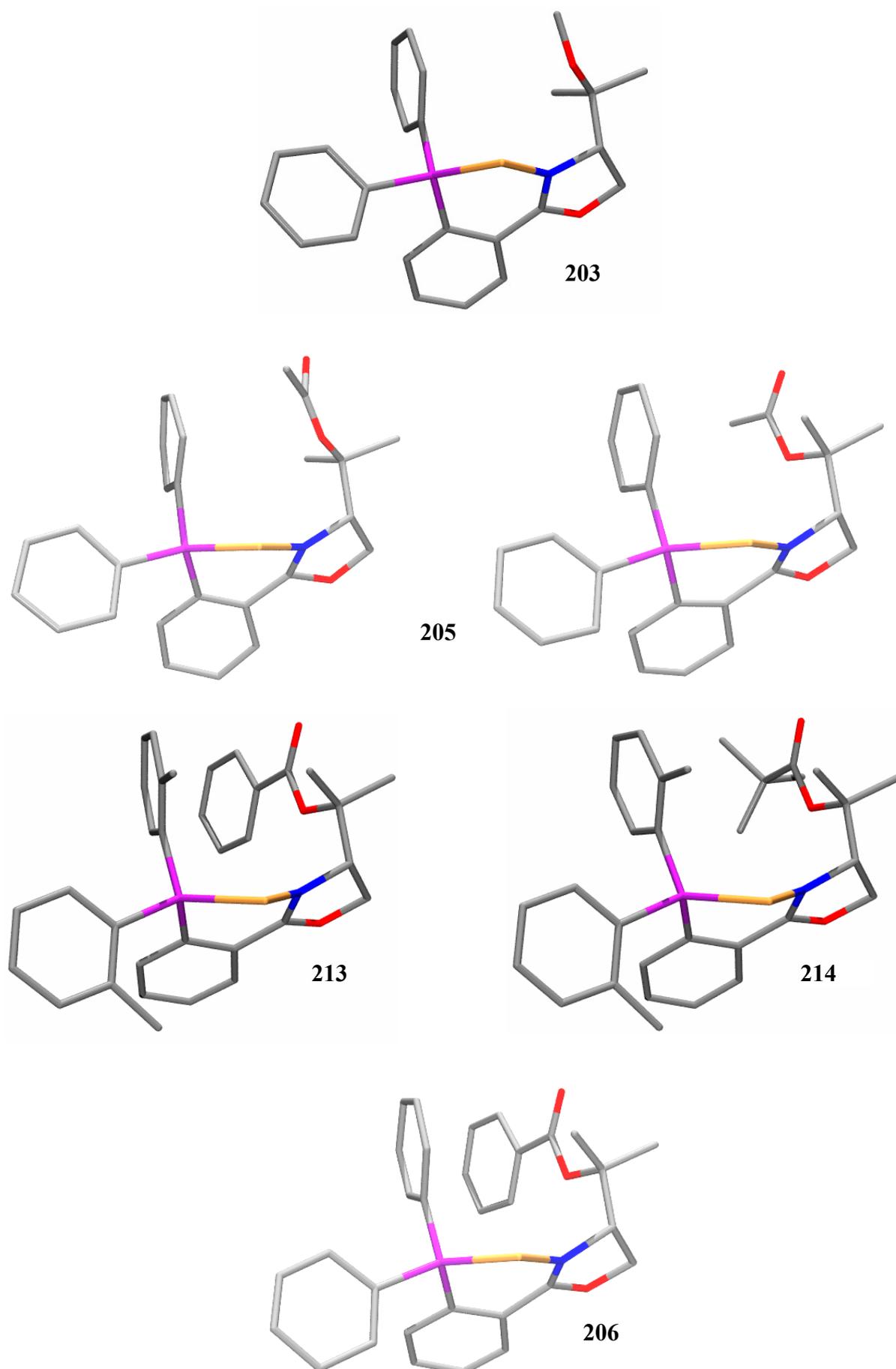


Abbildung 41

Sowohl **203** als auch **205** weisen im Festkörper zwei symmetrieunabhängige Moleküle auf. Diese sind im Fall von **203** jedoch fast identisch, so dass lediglich eines in Abbildung 41 graphisch dargestellt ist. Auch die beiden Geometrien des acetylierten Vertreters **205** ähneln einander sehr, variieren jedoch in der Konformation der Oxazolinseitenkette. **205** konnte nicht anisotrop verfeinert werden, wodurch dessen metrische Parameter eine geringe Genauigkeit aufweisen und an dieser Stelle nicht aufgeführt werden. Die Kristallstruktur von **206** beinhaltet vier Komplexe in der asymmetrischen Einheit, die teilweise auch noch fehlgeordnet sind, und konnte daher nur unbefriedigend gelöst werden. Deswegen sind deren stark fehlerbehaftete Bindungsabstände und -winkel nicht in Tabelle 19 enthalten und in Abbildung 41 wird nur das Erscheinungsbild eines der vier Moleküle exemplarisch zur Veranschaulichung der Hauptcharakteristika gezeigt.

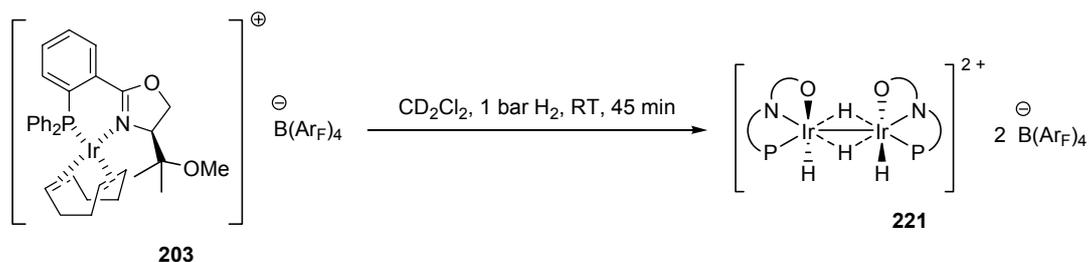
Insgesamt wird deutlich, dass sich die Festkörperstrukturen der fünf Präkatalysatoren **203**, **213**, **214** und auch **205** sowie **206** kaum unterscheiden. Alle Derivate weisen eine verzerrte Bootkonformation des Chelatringes auf. Nur die Ir-P-Abstände streuen etwas stärker und die Ebenen des verbrückenden Arylrestes sowie des Oxazolins sind in den Derivaten mit *ortho*-Tolylresten am Phosphoratom tendenziell etwas weniger gegeneinander verdrillt. Diese Rotation aus der hinsichtlich der Orbitalüberlappung vorteilhafteren koplanaren Anordnung fällt bei allen hier vorgestellten Spezies jedoch deutlich geringer aus als den in Kapitel 3.4 beschriebenen Imidazolinderivaten (Tabellen 10 bis 13). Dort betrug der Torsionswinkel τ betragsmäßig zumeist 40° bis 50° . Wie auch schon an jener Stelle beobachtet wurde, sind die Bindungslängen zwischen dem Iridiumatom und dem 1,5-Cyclooctadienfragment nur wenig aussagekräftig, da Letzteres häufig signifikant aus der Ebene einer idealen quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie herausgedreht ist.

Abschließend bleibt noch anzumerken, dass bei keinem der hier untersuchten Vertreter eine koordinative Wechselwirkung zwischen dem Lewis-basischen Sauerstoffdonor in der Seitenkette des Oxazolins und dem Metallzentrum festgestellt werden kann. Der mit 3.34 \AA kürzeste Abstand zwischen diesen beiden Atomen ist in der methoxysubstituierten Verbindung **203** zu finden. Er liegt aber immer noch deutlich unter der Summe der van der Waals-Radien.¹⁸

¹⁸ Der van der Waals-Radius von Iridium(I) konnte nicht ausfindig gemacht werden. Er ist jedoch mit Sicherheit kleiner als der Metallatomradius des elementaren Iridiums von 1.357 \AA . Mit dem van der Waals-Radius für Sauerstoff von 1.5 \AA ergibt sich somit eine Summe dieser beiden Werte von 2.857 \AA .^[136]

4.3.4 Untersuchung der Katalysatordeaktivierung

Um mögliche Ursachen für die niedrige Reaktivität der etherderivatisierten Präkatalysatoren zu ergründen, wurde der am wenigsten effiziente Komplex **203** exemplarisch in Deuteriodichlormethan in Abwesenheit irgendeines Substrates aktiviert und die resultierende Reaktionsmischung direkt mittels NMR-spektroskopischer Methoden analysiert (Schema 39).



Schema 39

Diese Untersuchung zeigte die quantitative, selektive Überführung der Verbindung **203** in eine neue Spezies, bei der es sich um das hydridverbrückte Iridiumdimer **221** handelte. **221** besitzt in Lösung perfekte C_2 -Symmetrie. Sein zum Dublett aufgespaltenes Phosphorsignal bei $\delta = -1.5$ ppm ist relativ zu **203** um 18.5 ppm hochfeldverschoben und weist eine $^2J_{P,H}$ -Kopplung zum *trans*-ständigen verbrückenden Hydrid von 79 Hz auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können drei Multipletts für die vier Hydride von **221** detektiert werden. Die beiden chemisch äquivalenten, aber magnetisch inäquivalenten terminalen μ_1 -Hydride sind bei $\delta = -31.30$ ppm in Form eines komplizierter aufgespaltenen Signales zu finden. Im Gegensatz dazu ergeben die verbrückenden μ_2 -Hydride zwei wohldefinierte Multipletts bei $\delta = -0.95$ ppm für das dem Phosphordonor gegenüberliegende sowie $\delta = -25.17$ ppm für dessen benachbartes Hydrid.

Durch Überschichtung der NMR-Probe mit Hexan konnte das Dimer **221** in 50 %iger Ausbeute als gelbe Kristalle isoliert werden, von denen einige für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die hieraus erhaltenen metrischen Parameter werden in Tabelle 20 zusammengefasst, in der zu Vergleichszwecken auch noch einmal die entsprechenden Daten des Präkatalysators **203** enthalten sind. Abbildung 42 zeigt links die Festkörperstruktur der gesamten kationischen Einheit sowie rechts in einer vereinfachten Darstellung lediglich die unmittelbare Koordinationsumgebung der Metallzentren.

Tabelle 20

Komplex	221	203
P-Ir [Å]	2.224(1) / 2.236(1)	2.259(2) / 2.261(2)
N-Ir [Å]	2.019(4) / 2.018(3)	2.091(6) / 2.104(6)
O-Ir [Å]	2.382(3) / 2.414(3)	3.35 / 3.34
Ir-Ir [Å]	2.617(1)	–
$\varphi_1(\text{P-Ir-N}) [^\circ]$	87.9(1) / 88.1(1)	86.0(2) / 84.8(2)
$\varphi_2(\text{P-Ir-O}) [^\circ]$	105.96(9) / 106.44(9)	–
$\varphi_3(\text{N-Ir-O}) [^\circ]$	72.1(1) / 71.8(1)	–
$\tau(\text{C1-C2-C5-N1}) [^\circ]^a)$	26.7 / 24.9	18.9 / 20.4
$\kappa_1(\text{C4-C3-P-C6}) [^\circ]^a)$	-79.6 / -78.4	-89.2 / -102.1
$\kappa_2(\text{C4-C3-P-C7}) [^\circ]^a)$	31.4 / 32.0	18.5 / 8.0
$\delta(\text{O-Ir-Ir-O})^a)$	-146.0	–

a) Die Torsionswinkel wurden mit Hilfe des Programmes *WebLabViewerLite*, Version 3.20, der Firma *Molecular Simulations Inc.* bestimmt.

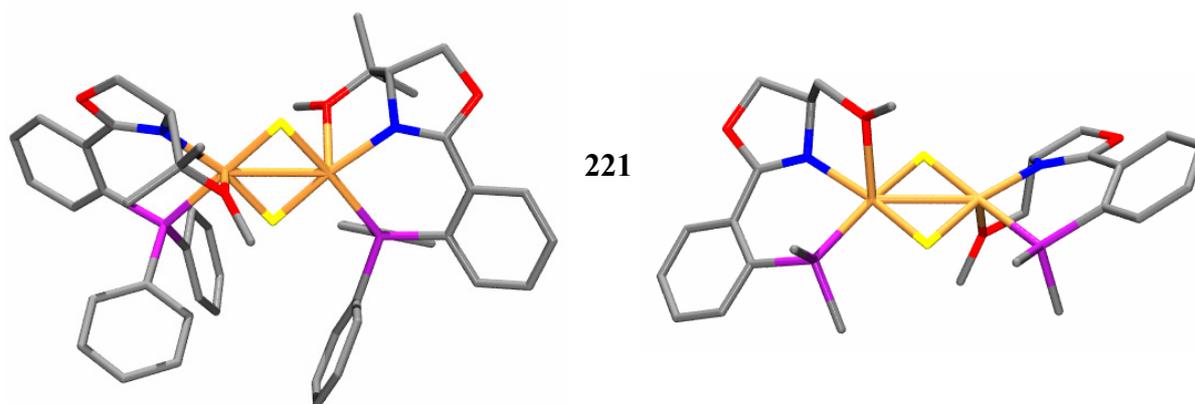


Abbildung 42

Wie aus Tabelle 20 hervorgeht, ist die in Lösung beobachtete C_2 -Symmetrie von **221** im Kristall vermutlich aufgrund von Packungseffekten aufgehoben. Dennoch unterscheiden sich die Geometrien der beiden Iridiumatome nur unwesentlich. In Abbildung 42 wird deutlich, dass durch die zusätzliche Koordination des Ethersauerstoffatoms an das Metall der Phosphanoxazolinligand in **221** als facialer, tridentater Donor fungiert, auch wenn die Ir-O-Bindungen relativ lang sind. Die drei Bisswinkel φ_1 bis φ_3 verdeutlichen, dass die Zentralatome eine verzerrt oktaedrische Umgebung aufweisen. Die weiteren drei Koordinationsstellen werden von den Hydridliganden besetzt, wobei die verbrückenden Hydride im Gegensatz zu den terminalen in der Strukturverfeinerung lokalisiert werden konnten. Letztere besetzen die

in der oben gezeigten Festkörperstruktur freien Positionen der Koordinationspolyeder. Dies geht unter anderem aus deren im NOESY-NMR-Spektrum detektierten NOE-Kontakten zu der Methoxygruppe und den *ortho*-Protonen des benachbarten Phenylrestes hervor.

Werden die isolierten Metallzentren betrachtet, so sind die Phosphor- und Stickstoffdonoren des Liganden sowie die beiden μ_2 -Hydride an den vier Ecken der Oktaederebene zu finden, wohingegen der verbliebene Ethersauerstoff sowie das jeweilige μ_1 -Hydrid die apikalen Positionen besetzen. Die beiden verzerrten Oktaeder sind über eine gemeinsame Kante zum Dimer verknüpft. Dabei sind diese sowohl mittels der beiden verbrückenden Hydride als auch durch eine direkte Metall-Metall-Bindung miteinander verbunden. Wie aus dem Torsionswinkel δ hervorgeht, nehmen die beiden Sauerstoffatome relativ zu den Oktaederebenen eine *trans*-Anordnung ein. Dessen stärkere Abweichung von 180° lässt sich durch die verringerten Bisswinkel φ_3 von nur ca. 70° erklären.

Verglichen mit dem Präkatalysator **203** weist das Dimer **221** deutlich kürzere P-Ir- und insbesondere N-Ir-Bindungslängen auf, was auf die formal um zwei Einheiten erhöhte Oxidationsstufe des Iridiums zurückzuführen ist. Durch die zusätzliche koordinative Wechselwirkung sind die O-Ir-Abstände natürlich ebenfalls stark verringert. Die veränderten Torsionswinkel κ_1 und κ_2 spiegeln die Anpassung der Phenylsubstituenten des Phosphordonors an die sterisch stärker gehinderte oktaedrische Koordinationsgeometrie der Metallzentren wider.

Bei der Ir(III)-Ir(III)-Wechselwirkung handelt es sich gemäß der 18-Elektronenregel um eine Doppelbindung, deren Länge $2.617(1) \text{ \AA}$ beträgt. Dieser Abstand ist somit deutlich größer als in den literaturbekannten Iridiumdimeren $[\text{Ir}_2(\mu_2\text{-H})_3(\mu_1\text{-H})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)_2]\text{BF}_4$ ($2.514(1) \text{ \AA}$)^[68c] und $[\text{Ir}_2(\mu_2\text{-H})_3(\mu_1\text{-H})_2(\text{PPh}_3)_4]\text{PF}_6$ (2.518 \AA)^[137] die formal eine dreifach hydridverbrückte Metall-Metall-Dreifachbindung beinhalten. Er ist jedoch signifikant geringer als die entsprechenden Werte für die beiden Derivate $\{[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]\text{Ir}(\mu_1\text{-H})_2(\mu_2\text{-H})\}_2$ ($2.703(2) \text{ \AA}$)^[138] und $\{[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]\text{Ir}(\mu_1\text{-H})(\mu_2\text{-H})\}_2$ ($2.797(2) \text{ \AA}$)^[139]. Letztere enthalten eine lediglich zweifach hydridverbrückte Iridium-Iridium-Doppelbindung und weisen somit die größte strukturelle Ähnlichkeit mit dem hier beschriebenen Dimer auf. Allerdings erschweren die relativ zu **221** deutlich stärkeren *trans*-Einflüsse der restlichen Phosphan- bzw. Hydridliganden in diesen Spezies einen direkten Vergleich, was auch die große Abweichung der metrischen Parameter erklären dürfte. Der für **221** beobachteten Bindungslänge von $2.617(1) \text{ \AA}$ am nächsten kommt der entsprechende Wert für den Komplex $[\text{Ir}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-RCO}_2)(\mu_1\text{-H})_2(\text{PPh}_3)_4]\text{BF}_4$ von $2.6592(6) \text{ \AA}$.^[140] Dieser wird ebenfalls durch

eine formale Metall-Metall-Doppelbindung charakterisiert, beinhaltet jedoch neben den beiden μ_2 -Hydriden einen zusätzlichen verbrückenden Carboxylatliganden.

Der deutlich reaktivere acetylierte Präkatalysator **205** bildet bei entsprechender Aktivierung in Deuterodichlormethan ebenfalls hochselektiv eine dimere Spezies **222**. Dies geschieht jedoch etwas langsamer, so dass nach dessen Behandlung mit Wasserstoff bei Raumtemperatur für 45 min lediglich ein 96 %iger Umsatz festgestellt wurde. Obwohl von dem analogen Desaktivierungsprodukt keine Kristalle erhalten werden konnten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, lässt die Ähnlichkeit von dessen NMR-spektroskopischen Daten¹⁹ eine mit **221** vergleichbare Konfiguration des Iridiumdimers **222** vermuten.

4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Gemäß der in Kapitel 3 für die entsprechenden Imidazolinderivate beschriebenen Vorgehensweise wurden zwitterionische Präkatalysatoren mit strukturellen Analoga des etablierten Phosphanoxazolins **176** als Liganden sowie deren geladene Vergleichssysteme synthetisiert und in der asymmetrischen Hydrierung von Alkenen untersucht. Wie auch schon für die entsprechenden Imidazolinspezies beobachtet wurde, zeigen die kationischen Komplexe und deren zugehörige Betaine in dem Standardlösungsmittel Dichlormethan annähernd identische Leistungsfähigkeit, wohingegen ausschließlich Letztere auch in aliphatischen Kohlenwasserstoffen als Solventien eine hohe Reaktivität aufweisen.

Durch Variation des Verknüpfungspunktes der Borateinheit mit dem Liganden konnte weiterhin gezeigt werden, dass es äußerst wichtig ist, das Gegenion auf der dem Iridium abgewandten Seite des Phosphanoxazolins zu verankern. Nur so kann eine unerwünschte Beeinflussung der chiralen Umgebung des katalytisch aktiven Metallzentrums weitestgehend vermieden und der Einfluss der anionischen Derivatisierung isoliert studiert werden.

Abschließend wurde eine neue Klasse an kationischen Präkatalysatoren entwickelt, die sich retrosynthetisch von der preiswerten Aminosäure Serin ableiten. Diese Vertreter sind in den meisten Fällen deutlich effizienter als andere etablierte Phosphanoxazolinsysteme. Außerdem können sie hinsichtlich des jeweils untersuchten Substrates schnell und problemlos optimiert

¹⁹ ausgewählte analytische Daten von **222**:

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 295 K, Hydridregion): $\delta = -29.27$ (m_c, 2 H, μ_1 -Ir-H), -26.60 (sept, $J = 4.7$ Hz, 1 H, μ_2 -Ir-H_{cisP}), -3.25 (tt, $^2J_{H,P(trans)} = 72.4$ Hz, $^2J_{H,H} = 3.2$ Hz, 1 H, μ_2 -Ir-H_{transP}) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): $\delta = -0.9$ ppm.

werden, da die Seitenkette des Oxazolins im letzten Schritt der Ligandensynthese vielfältig derivatisiert werden kann. Interessanterweise reagieren die beschriebenen Katalysatoren im Verlauf ihrer Desaktivierung zu dimeren Iridiumspezies, und nicht zu den wohlbekannten trinuklearen Komplexen.

5 Indenidbasierte Iridiumbetaine

Bei den in Kapitel 4 vorgestellten zwitterionischen Iridiumkomplexen **L** ist die Borateinheit in der Peripherie des Phosphanoxazolins lokalisiert. Ein gewissermaßen isolierender Benzyl-linker verhindert in diesen Derivaten, dass eine über das Ligandenrückgrat vermittelte elektronische Wechselwirkung zwischen dem Anion und dem kationischen Metallzentrum stattfinden kann.

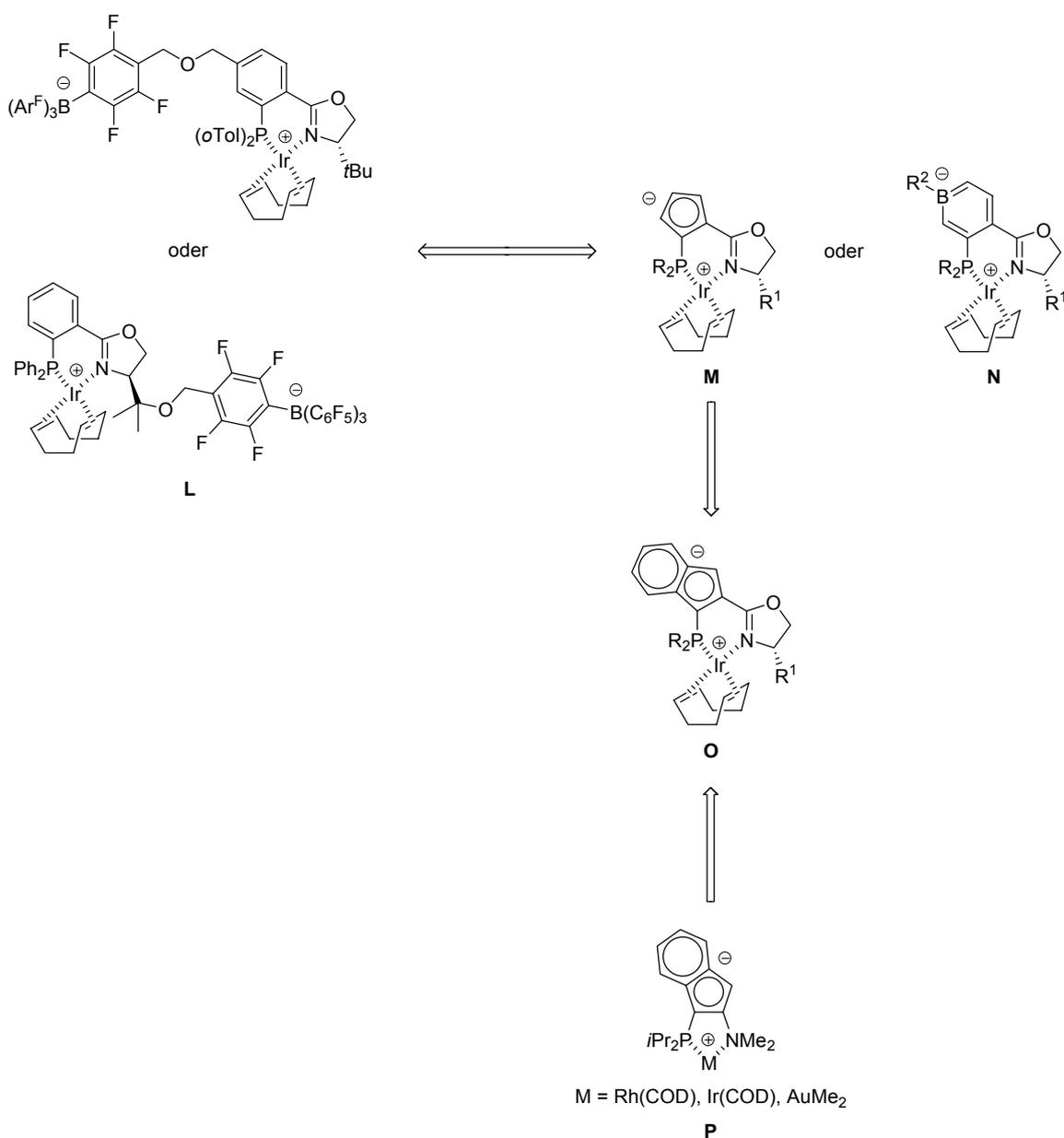


Abbildung 43

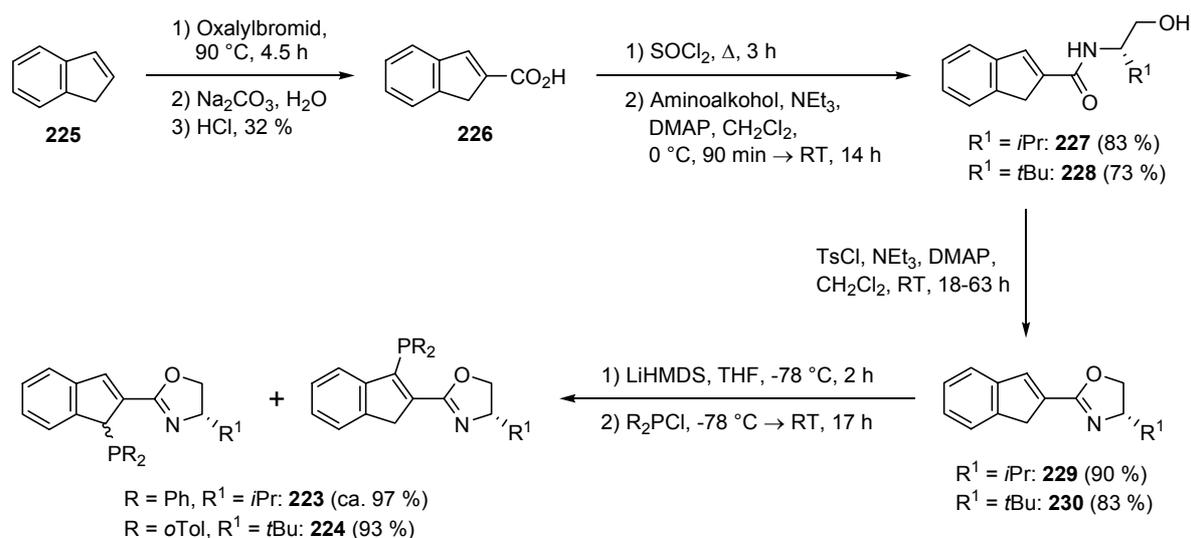
Im Folgenden werden nun Betaine untersucht, bei denen die negative Ladung direkt in den P,N-Liganden eingebettet ist (Abbildung 43). Diese sollten sich von den klassischen kationischen Präkatalysatoren deutlich unterscheiden, da hier eine viel stärkere Interaktion zwischen den räumlich sehr nahe beieinander liegenden entgegengesetzten Ladungen zu erwarten ist. Eine derartige anionische Modifizierung der etablierten Phosphanoxazoline ist unter anderem mittels zweier Variationen denkbar. Der verbrückende Arylrest kann einerseits formal durch eine Cyclopentadienideinheit ersetzt werden, wodurch die Grundstruktur **M** erhalten wird. Andererseits kann dieser auch gegen ein Boratabenzol ausgetauscht werden, wodurch mehrere regioisomere Verbindungen denkbar sind, von denen in Abbildung 43 nur eine exemplarisch als Formelbild **N** dargestellt ist.

Die Chemie der Boratabenzole wurde in der Vergangenheit allerdings nur in sehr geringem Ausmaß studiert,^[141] so dass die zweite Möglichkeit aufgrund der zu erwartenden synthetischen Schwierigkeiten verworfen wurde. Auch Cyclopentadienidderivate, die nicht durch η^5 -Koordination an ein Metallzentrum stabilisiert werden, sind als schwer handhabbar bekannt.^[142] Deshalb erschien es vorteilhaft, diese durch eine zusätzliche Delokalisierung der negativen Ladung über einen weiteren annelierten Benzolring zu stabilisieren. Dadurch wurde letztendlich die Darstellung der Zielstruktur **O** ins Auge gefasst, die im folgenden Unterkapitel beschrieben wird.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass in den letzten Jahren von Stradiotto strukturell ähnliche, achirale zwitterionische Metallkomplexe **P** entwickelt wurden, die einen aminbasierten P,N-Indenidliganden beinhalten.^[62] Das entsprechende Iridiumbetain wurde erfolgreich in der Hydrierung von mono- und disubstituierten Alkenen unter milden Bedingungen eingesetzt.^[62b]

5.1 Darstellung der Präkatalysatoren

Die neutralen P,N-Vorstufen **223** und **224** wurden ausgehend von Inden (**225**) mittels einer vierstufigen Sequenz über die literaturbekannte Carbonsäure **226**^[143] als Gemisch aller drei möglichen Isomere erhalten (Schema 40).



Schema 40

Bei der Darstellung des *tert*-butylsubstituierten Amides **228** konnte das Bisacylierungsprodukt **231** als Nebenprodukt in 19 %iger Ausbeute isoliert werden (Abbildung 44). Der Versuch, **228** unter modifizierten Schotten-Baumann-Bedingungen herzustellen,²⁰

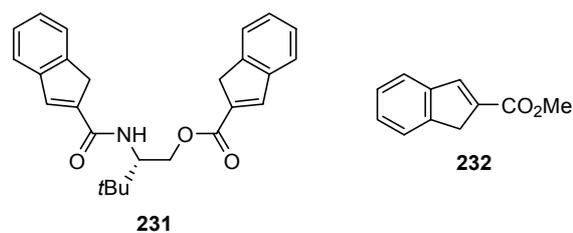


Abbildung 44

lieferte neben 40 % des erwünschten Produktes hauptsächlich den Methylester **232** (53 %, Abbildung 44).²¹ Die Verwendung von Kaliumhydrid oder *n*-Butyllithium als Basen zur Gewinnung des Indenylphosphanes **223** führte im ersten Fall lediglich zur Bildung eines komplexen Substanzgemisches bzw. in letzterem Fall zu einer deutlich ineffizienteren Umsetzung. Auch unter optimierten Bedingungen wurden alle drei möglichen Isomere der neutralen P,N-Liganden **223** und **224** gebildet. Während der chromatographischen Reinigung an Kieselgel war eine Isomerisierung der jeweiligen drei Spezies zu beobachten,^[144] so dass sich der Anteil des Regioisomeren, in dem der Phosphordonor an der Doppelbindung lokalisiert ist, in

²⁰ Reaktionsbedingungen: zunächst SOCl₂, Δ, 3 h, dann (*S*)-*tert*-Leucinol, NEt₃, MeOH, 0 °C → RT, 13 h.

²¹ ausgewählte analytische Daten von **232**:

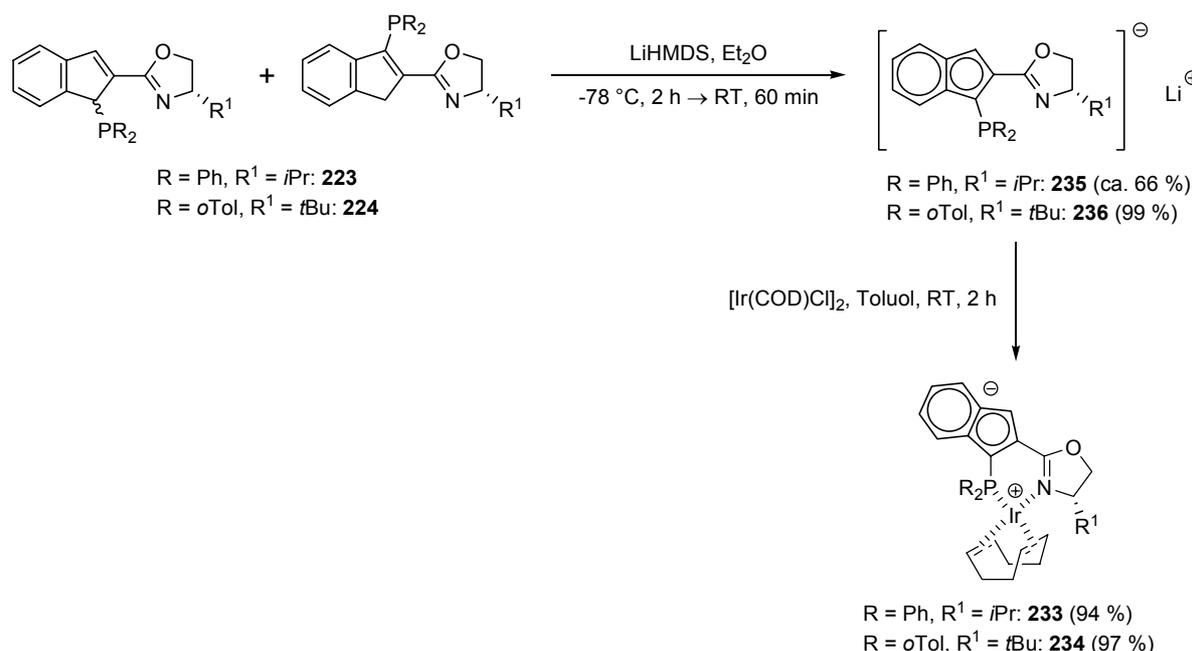
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 3.69 (d, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 2 H, Ind-1-H), 3.85 (s, 3 H, -CO₂CH₃), 7.30-7.38 (m, 2 H, Ar-H), 7.49-7.56 (m, 2 H, Ar-H), 7.73 (td, ⁴J_{H,H} = 2.0, 0.7 Hz, 1 H, Ind-3-H) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 38.5 (Ind-1-CH₂), 51.8 (-CO₂CH₃), 123.5 (Ar-CH), 124.4 (Ar-CH), 127.0 (Ar-CH), 127.7 (Ar-CH), 137.2 (Ind-2-C), 141.4 (Ind-3-CH), 142.8 (Ar-C), 144.9 (Ar-C), 165.6 (-CO₂CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 174 (M⁺, 51), 143 ([M-OMe]⁺, 19), 129 (15), 115 ([M-CO₂Me]⁺, 100).

der Mischung deutlich erhöhte.²² Dieser Tatsache wurde allerdings keine große Beachtung geschenkt, da alle drei Verbindungen bei der anschließenden Deprotonierung zu ein und demselben Indenid konvergieren. Trotz intensiver Bemühungen wurde **223** immer in erheblich verunreinigter Form erhalten.

Die weitere Synthese der Zielverbindungen **233** und **234** über die intermediären Lithiumindenide **235** und **236** bereitete keinerlei Probleme (Schema 41).



Schema 41

235 und **236** wurden als Feststoffe isoliert und können unter Argon bei tiefen Temperaturen über einen Zeitraum von mehreren Wochen ohne Anzeichen von Zersetzung gelagert werden. Die abschließende Metallierung kann prinzipiell auch in Diethylether oder Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt werden. Die hieraus resultierenden Rohprodukte weisen jedoch einen geringeren Reinheitsgrad auf als nach der entsprechenden Reaktion in Toluol. Beide zwitterionischen Iridiumkomplexe **233** und **234** weisen eine gewisse Löslichkeit in reinem Pentan auf, die sich durch den Zusatz geringer Anteile an Toluol deutlich erhöht. Bemerkenswert ist, dass beim Versetzen einer Lösung von **234** in Deuterobenzol mit Methanol dessen

²² mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie bestimmte Isomerenverhältnisse von **223**:

vor der Chromatographie: vinyl:allyl:dia-allyl = 2:5:3.

nach der Chromatographie: vinyl:allyl:dia-allyl = 4:4:3.

mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie bestimmte Isomerenverhältnisse von **224**:

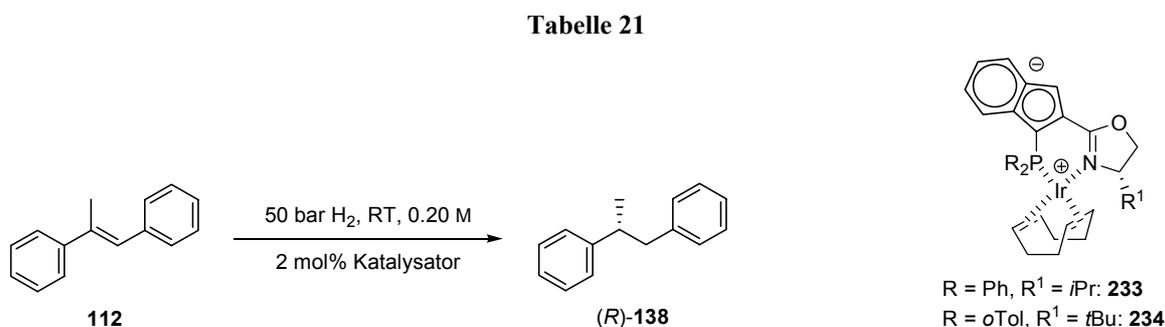
vor der Chromatographie: vinyl:allyl:dia-allyl = 7:2:1.

nach der Chromatographie: vinyl:allyl:dia-allyl = 12:1:1.

NMR-spektroskopische Daten unverändert bleiben. Dadurch wird offensichtlich, dass durch die Koordination des Indenides an das Metallzentrum dessen Basizität signifikant herabgesetzt wird.

5.2 Asymmetrische katalytische Hydrierungen

Die Betaine **233** und **234** wurden in der asymmetrischen Reduktion ausgewählter Substrate eingesetzt. Da sich deren Eigenschaften von denjenigen aller bisher studierten Präkatalysatoren erheblich unterscheiden sollten, wurden zunächst anhand des Stilbensubstrates **112** die optimalen Bedingungen für diese katalytischen Experimente untersucht (Tabelle 21).



Lösungsmittel	Zeit [h]	Präkatalysator			
		233		234	
		Umsatz [%]	<i>ee</i> [%]	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%]
CH ₂ Cl ₂	2	2	75 (<i>R</i>)	2	90 (<i>R</i>)
CH ₂ Cl ₂	24	3	69 (<i>R</i>)	2	65 (<i>R</i>)
TBME	2	1	69 (<i>R</i>)	2	92 (<i>R</i>)
Toluol	2	2	80 (<i>R</i>)	3	93 (<i>R</i>)
Toluol	24	2	74 (<i>R</i>)	4	85 (<i>R</i>)
Pentan	2	7	35 (<i>R</i>)	9	78 (<i>R</i>)
Pentan ^{a)}	24	10	24 (<i>R</i>)	10	57 (<i>R</i>)

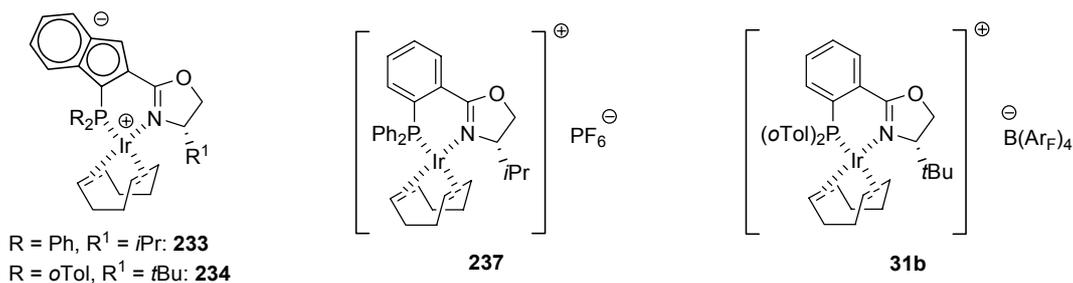
a) 0.13 M.

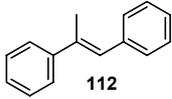
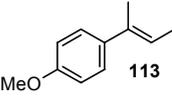
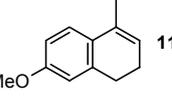
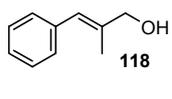
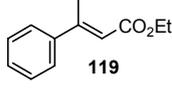
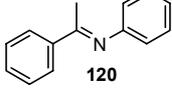
Die zwitterionischen Indenidkomplexe weisen unabhängig von den Bedingungen eine äußerst geringe Reaktivität auf. In den meisten Fällen kann lediglich eine mehr oder minder stöchiometrische Umsetzung erzielt werden (TON = 1-2). Nach einer Verlängerung der Reaktions-

zeit von 2 h auf 24 h werden nur unwesentlich größere Mengen an Produkt generiert. Auch eine Erhöhung des Wasserstoffdruckes auf 100 bar erbringt keine signifikant gesteigerte Effizienz. Nur in Pentan sind die Umsätze beider Derivate etwas höher. Hinsichtlich des Enantiomerenüberschusses wird insbesondere für **233** ein stark ausgeprägter Lösungsmittelleffekt beobachtet, wobei die Selektivität in Toluol am besten ist.

Angesichts dieser Ergebnisse wurden die nachfolgenden Hydrierungen weiterer Substrate in sowohl Pentan als auch Toluol durchgeführt. Tabelle 22 fasst die diesbezüglich erzielten Resultate zusammen. Dabei werden zu Vergleichszwecken die entsprechenden, in Dichlormethan als Solvens erhaltenen Werte für die etablierten, kationischen Analoga **31b** und **237**,^[66,113,127a,130,132] sowie die Daten für das Stilben **112** aus Tabelle 21 mit aufgeführt.

Tabelle 22



Substrat	Lösungsmittel	Präkatalysator				
		233	237 ^{a),b)} [66,113,132]	234	31b ^{a)} [66,127a,130]	
 112	Toluol	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	2 80 (<i>R</i>)	99 70 (<i>R</i>)	3 93 (<i>R</i>)	> 99 97 (<i>R</i>)
	Pentan	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	10 24 (<i>R</i>)		10 57 (<i>R</i>)	
 113	Toluol	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	6 70 (<i>R</i>)	90 47 (<i>R</i>)	13 74 (<i>R</i>)	> 99 81 (<i>R</i>)
	Pentan	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	54 7 (<i>R</i>)		36 39 (<i>R</i>)	
 115	Toluol	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	7 1 (<i>S</i>)	30 32 (<i>S</i>)	10 30 (<i>R</i>)	> 99 72 (<i>S</i>)
	Pentan	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	45 10 (<i>S</i>)		37 3 (<i>S</i>)	
 118	Toluol	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	16 35 (–)	88 95 (–)	24 63 (–)	95 96 (–)
	Pentan	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	27 15 (–)		34 28 (–)	
 119	Toluol	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	30 67 (<i>R</i>)	81 62 (<i>R</i>)	31 48 (<i>R</i>)	96 84 (<i>R</i>)
	Pentan	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	56 45 (<i>R</i>)		76 42 (<i>R</i>)	
 120	Toluol	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	< 1 n.b.	> 99 70 (<i>R</i>)	0 –	> 99 77 (<i>R</i>)
	Pentan	Umsatz [%] <i>ee</i> [%]	2 38 (<i>R</i>)		1 8 (<i>R</i>)	

Bedingungen: 0.10 mmol Substrat, 50 bar H₂, RT, 2 h (Toluol) oder 24 h (Pentan), 2 mol% Katalysator, 0.20 M.
 n.b. steht für „nicht bestimmt“. a) 0.20 M in CH₂Cl₂. b) 100 bar H₂, 4 mol% Katalysator.

Aus obigen Daten geht hervor, dass die neuen Indenidpräkatalysatoren **233** und **234** auch hinsichtlich der Alkene **113**, **115**, **118** und **119** nur eine geringe Reaktivität besitzen, wobei die in Pentan erzielten Umsätze durchwegs höher sind. Die in diesem Lösungsmittel beobachtete maximale TON beträgt 38 für den Ester **119** und den Komplex **234**. Das Imin **120** wird von keinem der Betaine reduziert. Die Enantioselektivitäten sind für alle untersuchten Substrate in Toluol deutlich besser, wenn sie auch im Großen und Ganzen eher moderat ausfallen. Weiterhin korrelieren sie kaum mit den entsprechenden Werten der kationischen Referenzsysteme **31b** und **237**. Bezüglich der *iso*-propylsubstituierten Spezies **233** und **237** zeigt der zwitterionische Vertreter **233** immerhin für einige Olefine (**112**, **113** und **119**) auf niedrigem Niveau etwas bessere chirale Induktionen als das geladene Derivat **237**.

Insgesamt betrachtet stellen die Betaine **233** und **234** trotz ihrer vorteilhaften hohen Löslichkeit in unpolaren Solventien keine effiziente Alternative zu den etablierten Systemen wie auch den in den Kapiteln 3 und 4 beschriebenen Zwitterionen dar. Die beträchtlichen Unterschiede zwischen diesen Komplexklassen in Bezug auf ihre Katalysatoreigenschaften sind wohl hauptsächlich auf drei Ursachen zurückzuführen. Einerseits spielen hierbei wahrscheinlich elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den nahe beieinander liegenden gegensätzlichen Ladungen eine Rolle. Andererseits sollten **233** und **234** durch eine teilweise Delokalisierung der überschüssigen Elektronendichte des Ligandenrückgrates auf das Phosphor- und Stickstoffatom deutlich höhere σ -Donor- und niedrigere π -Akzeptoreigenschaften aufweisen,^[145] was ein insgesamt elektronenreicheres Iridiumzentrum zur Folge hat.

Abschließend sollten die Bisswinkel der Indenide durch die kleinere Ringgröße der verbrückenden Cyclopentadienideinheit aufgeweitet sein.^[146] Dies bewirkt eine Änderung der chiralen Umgebung des katalytisch aktiven Metalles, indem dessen sterische Abschirmung verschlechtert wird. Da von den Zwitterionen **233** und **234** keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle isoliert wurden, ist der letzte Sachverhalt mit einer gewissen Unsicherheit behaftet und konnte nicht abschließend geklärt werden.

5.3 Studien zur Darstellung regioisomerer Indenidkomplexe

In dem vorherigen Abschnitt 5.1 wurden Indenidderivate **O** vorgestellt, in denen sich die das Metallzentrum koordinierenden Donoratome am Fünfring des Aromaten befinden. Nachfolgend wird nun die Synthese entsprechender Spezies **Q** beschrieben, in denen die Oxazolin-

und Phosphansubstituenten mit dem Sechsring des Rückgrates verknüpft sind (Abbildung 45). Durch die größere räumliche Separierung der hauptsächlich in der Cyclopentadieniduntereinheit lokalisierten negativen Ladung und des positiven Metallzentrums sollte deren Wechselwirkung in den Verbindungen **Q** etwas verringert sein. Somit nehmen diese Betaine eine Mittelstellung zwischen den beiden schon untersuchten Strukturvarianten **L** und **O** ein.

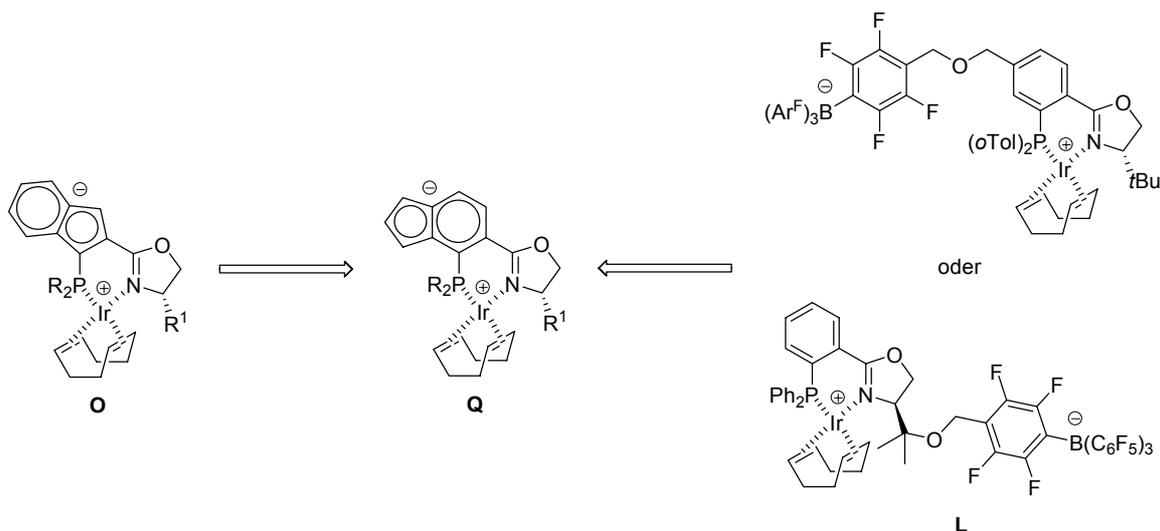
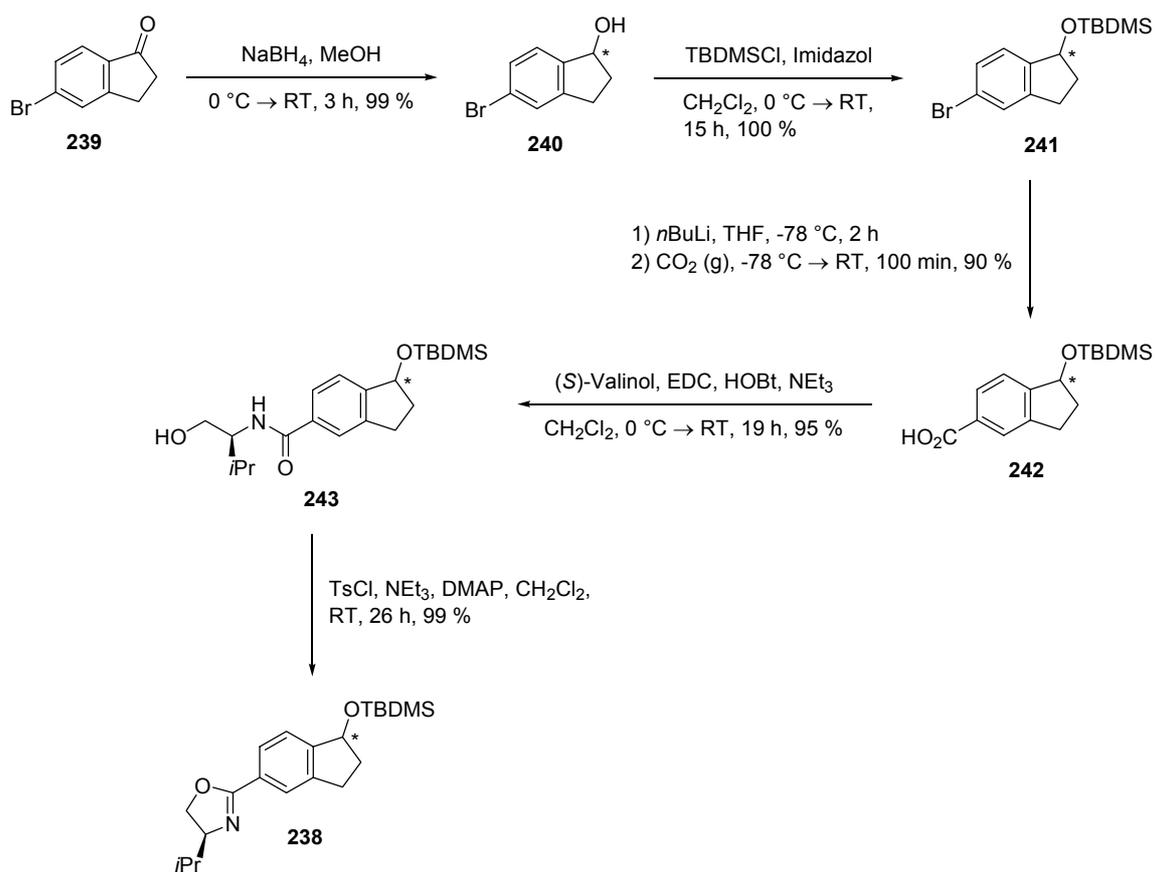


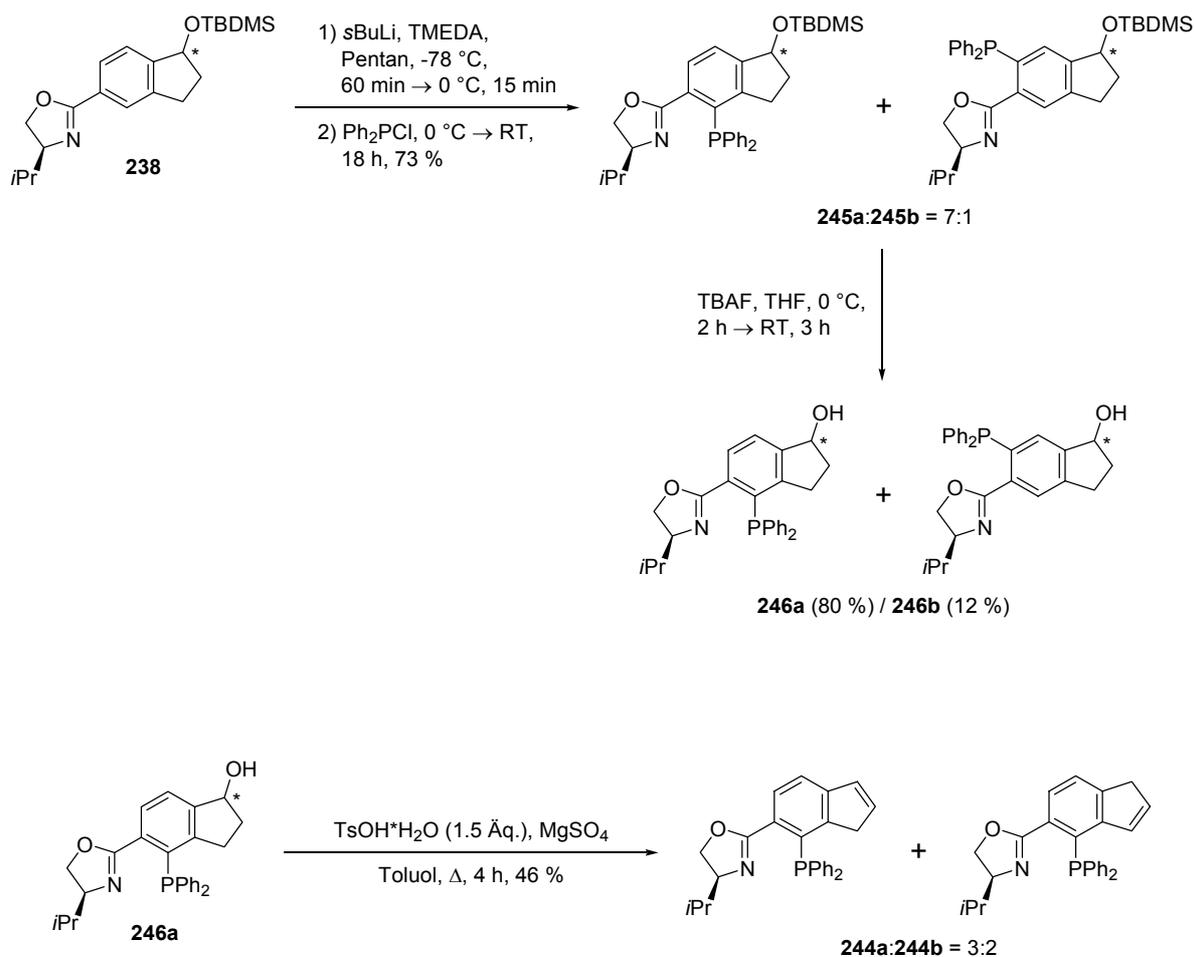
Abbildung 45

Das Oxazolin **238** wurde ausgehend von 5-Bromindanon (**239**) mit Hilfe einer fünfstufigen Sequenz über den intermediären literaturbekannten Alkohol **240**^[147] in sehr guter Gesamtausbeute hergestellt (Schema 42).



Schema 42

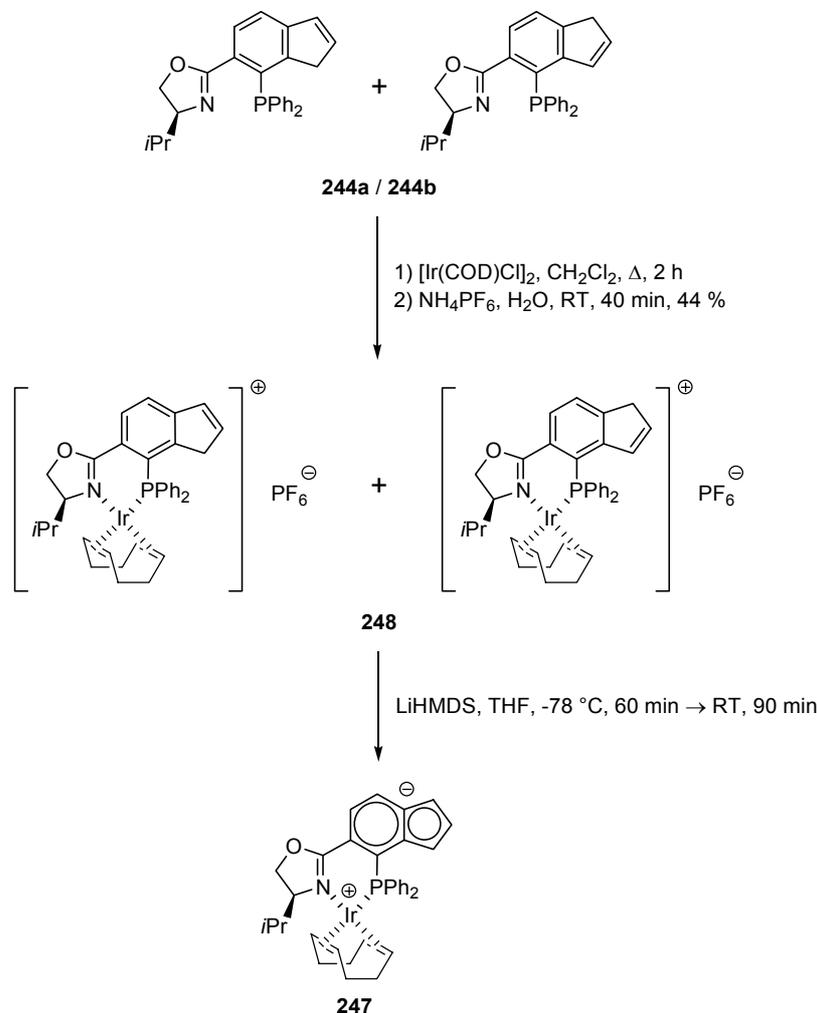
Die ab dem Amid **243** auftretenden Diastereomere konnten zu keinem Zeitpunkt getrennt werden. Dies war auch nicht nötig, da die aus diesem Gemisch nach entsprechender Entschützung resultierenden Alkohole in der abschließenden Eliminierung zu ein und demselben Alken konvergieren. Das erwähnte Olefin **244** wurde in drei weiteren Transformationen als Mischung beider möglichen Regioisomere erhalten (Schema 43).



Schema 43

Die *ortho*-Lithiierung von **238** und anschließende Reaktion mit Chlordiphenylphosphan Ph_2PCl lieferte beide möglichen Regioisomere **245a** und **245b** laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie in einem Verhältnis von 7:1 als nicht separierbares Gemisch. Diese konnten jedoch nach erfolgter Entschützung der Hydroxygruppe chromatographisch getrennt werden, so dass die beiden Phosphanoxazoline **246a** und **246b**, jeweils als Diastereomerenpaar, isoliert wurden. Hiervon wurde nur das Hauptisomer **246a** weiter umgesetzt. Die Eliminierung des Alkohols zum Olefin bereitete gewisse Probleme. Selbst unter optimierten Bedingungen, der Verwendung überstöchiometrischer Mengen an *para*-Toluolsulfonsäure TsOH , wurden die regioisomeren Produkte **244a** und **244b**, gemäß ^{31}P -NMR-Spektroskopie in einem Verhältnis von 3:2, mit nur 46 % Ausbeute erhalten. Eine Ursache für diese moderate Effizienz ist vermutlich eine konkurrierende säurekatalysierte Ringöffnungspolymerisation des Eduktoxazolins **246a**.^[148] Da die beiden Alkene **244a** und **244b** nach der jeweiligen Deprotonierung dasselbe Indenid ergeben, wurden keine Anstrengungen unternommen, diese isomerenrein darzustellen.

Die Zielstruktur **247** konnte schließlich über die regioisomeren Hexafluorophosphatkomplexe **248** in mit nicht näher identifizierten Phosphorspezies verunreinigter Form gewonnen werden (Schema 44).



Schema 44

247 erwies sich als sehr empfindlich, konnte deswegen nicht in Substanz isoliert werden und wurde nach erfolgter Umsetzung direkt im Rohprodukt der Reaktion NMR-spektroskopisch charakterisiert. Der Versuch, **247** in Analogie zu dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Vorgehen durch eine Umkehrung der beiden Schritte in Schema 44 zu synthetisieren, scheiterte, da schon das intermediäre Lithiumindenid **249** nicht erhalten werden konnte (Abbildung 46).

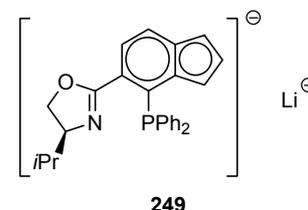


Abbildung 46

Angeichts der Instabilität des Zwitterionens **247** und der damit einhergehenden Unmöglichkeit, dieses in ausreichend reiner Form darzustellen, wurden dessen katalytische Eigenschaften nicht untersucht.

5.4 Zusammenfassung und Ausblick

Zwei Indenidridiumkomplexe, in denen die Phosphor- und Stickstoffdonoren im Fünfring des verbrückenden Arylrestes lokalisiert sind, konnten erfolgreich hergestellt werden. Diese stellen gewissermaßen Verwandte der in Kapitel 4 vorgestellten Betaine dar, bei denen die negative Ladung jedoch direkt in das Ligandenrückgrat eingebettet ist. Die neuen Präkatalysatoren weisen allerdings eine nur geringe Effizienz in der asymmetrischen Hydrierung ausgewählter Olefinsubstrate auf. Inwieweit die deutlich elektronenreicheren, anionischen Indenidanaloga der etablierten Phosphanoxazoline in anderen enantioselektiven Transformationen gewinnbringend eingesetzt werden können, wird die Zukunft zeigen.

Ein entsprechendes regioisomeres Zwitterion, in dem die Phosphan- und Oxazolinsubstituenten mit dem Sechsring der Indenideinheit verknüpft sind, wurde zwar NMR-spektroskopisch charakterisiert. Es erwies sich aber als zu empfindlich, um in katalytischen Reduktionen sinnvoll eingesetzt werden zu können.

6 Dimere Phosphanoxazolin-Iridiumkomplexe

Mittels des in Kapitel 2.3 vorgestellten bifunktionellen Boratbausteines **62** ist es möglich, dimere, monokationische Iridiumkomplexe **S** darzustellen. Diese stellen formal eine Verschmelzung von den in Kapitel 4.1 beschriebenen zwitterionischen Präkatalysatoren **R** und deren geladenen Vergleichssystemen **T** dar, die sowohl eine kovalent verknüpfte als auch eine frei bewegliche anionische Ladung beinhalten (Abbildung 47).

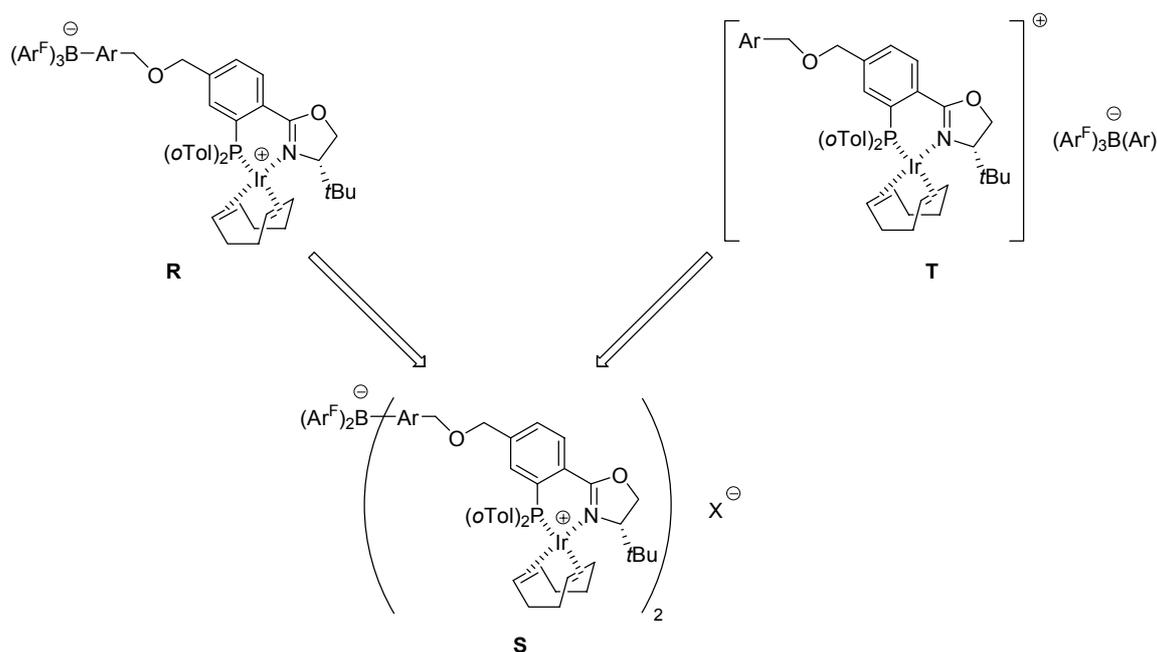
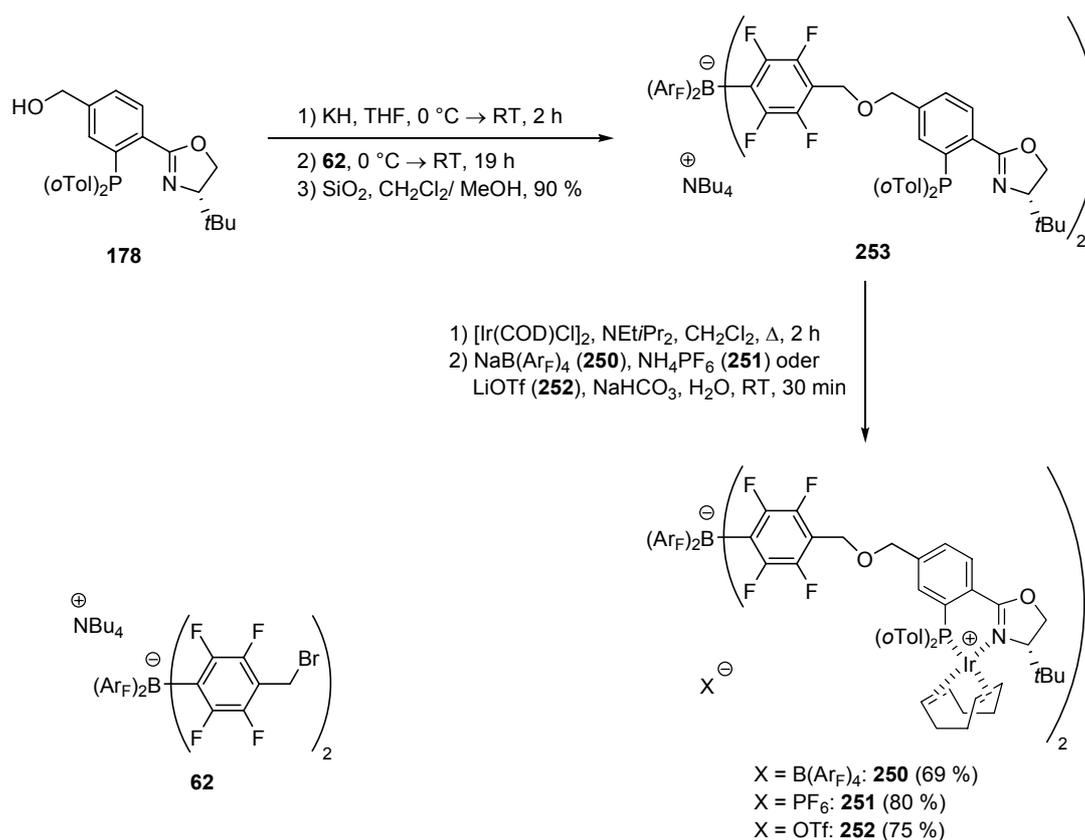


Abbildung 47

Die Derivate **S** mit Boratgegenionen ($\text{X} = \text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4$) sollten hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften eine Mittelstellung zwischen den bereits studierten Verbindungsklassen **R** und **T** einnehmen. Im Folgenden wird vor allem untersucht, wie sich die Charakteristika strukturell analoger Spezies **S** ändern, wenn das freie Anion **X** variiert wird.

6.1 Synthese der dimeren Präkatalysatoren

Die angestrebten Spezies **250** bis **252** wurden unter Verwendung des Bisbenzylbromides **62** sowie des in Kapitel 4.1 entwickelten Phosphanoxazolins **178** (Schema 32) problemlos hergestellt (Schema 45). Dabei wurde der anionische Ligand **253** nach der chromatographischen Reinigung an Kieselgel in Form seines Tetrabutylammoniumsalzes isoliert.

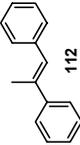


Schema 45

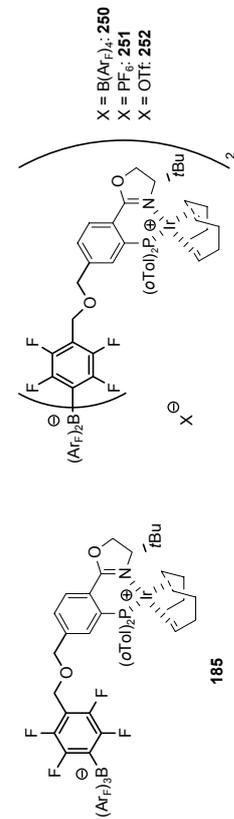
6.2 Enantioselektive katalytische Hydrierungen

Die dimeren, monokationischen Präkatalysatoren **250** bis **252** sowie der schon in Kapitel 4.1.1 beschriebene zweifach geladene Vertreter **191** (Schema 34) wurden anschließend in der asymmetrischen Hydrierung ausgewählter Substrate evaluiert. Um einen exakten Vergleich der verschiedenen Derivate zu ermöglichen, wurde die Menge an Iridium in allen Katalysen konstant belassen. Dies bedeutet, dass die Reduktionen unter Verwendung der dimeren Spezies **191** und **250** bis **252** mit nur 0.5 mol% Katalysatorbeladung durchgeführt wurden. Die hierbei erzielten Resultate werden nachfolgend in Tabelle 23 zusammengefasst. Dort werden zu Vergleichszwecken die entsprechenden Werte typischer Vertreter der beiden anderen Strukturvarianten **R** und **T** in Abbildung 47, namentlich der Verbindungen **185** und **187** aus Kapitel 4.1, mit aufgeführt.

Tabelle 23

Substrat	Zeit [h]	Additiv (0.75 mol%)	Präkatalysator					
			185 ^(b)	250	251	252	191	187 ^(b)
 112	0.5	–	Umsatz [%] ee [%]	62 96 (R)	30 96 (R)	1 94 (R)	66 96 (R)	
	1	–	Umsatz [%] ee [%]	69 96 (R)	32 96 (R)	1 92 (R)	66 96 (R)	
	2	–	Umsatz [%] ee [%]	99 97 (R)	28 96 (R)	1 92 (R)	81 96 (R)	> 99 97 (R)
	2	NBu ₄ B(Ar _F) ₄ (254)	Umsatz [%] ^(a) ee [%]			4 94 (R)		
	2	NaB(Ar _F) ₄	Umsatz [%] ^(a) ee [%]			75 94 (R)		
	2	–	Umsatz [%] ee [%]	> 99 68 (R)	> 99 ^(a) 40 (R)	10 ^(a) 52 (R)		> 99 71 (R)
	2	NBu ₄ B(Ar _F) ₄ (254)	Umsatz [%] ^(a) ee [%]			14 51 (R)		
	2	NaB(Ar _F) ₄	Umsatz [%] ^(a) ee [%]			> 99 34 (R)		
	2	–	Umsatz [%] ee [%]	> 99 94 (–)	99 95 (–)	60 93 (–)	> 99 95 (–)	> 99 94 (–)
	2	–	Umsatz [%] ee [%]	> 99 83 (R)	> 99 81 (R)	97 82 (R)	8 69 (R)	> 99 80 (R)
2	–	Umsatz [%] ee [%]	99 79 (R)	> 99 78 (R)	> 99 73 (R)	99 41 (R)	> 99 75 (R)	> 99 77 (R)

Bedingungen: 0.10 mmol Substrat, 50 bar H₂, RT, 0.5 mol% Katalysator, 0.18 M in CH₂Cl₂, a) 0.20 M in CH₂Cl₂, b) 1 mol% Katalysator.



Wie aus obigen Daten hervorgeht, liefern die dimeren Iridiumkomplexe **191**, **250** und **251** sowie ihre monomeren Analoga **185** und **187** hinsichtlich der meisten untersuchten Substrate (**112**, **118** und **119**) identische Enantiomerenüberschüsse. Nur für das Imin **120** sowie besonders für das bezüglich der Reproduzierbarkeit ohnehin problematische (*E*)-konfigurierte Olefin **113** variieren die entsprechenden Werte stärker. Das Triflatderivat **252** hingegen zeigt in allen Fällen eine zum Teil deutlich verringerte chirale Induktion.

Die Reaktivitäten der verschiedenen Spezies unterscheiden sich erwartungsgemäß allerdings stark. So weisen alle hier vorgestellten dimeren Präkatalysatoren, und damit sogar die Verbindungen mit freien Boratgegenionen **191** und **250**, eine relativ zu den monomeren Vergleichssystemen **185** und **187** verringerte Effizienz auf. Innerhalb der Klasse der Dimere liefern die $B(\text{Ar}_F)_4$ -Systeme vergleichbare Umsätze, wohingegen der Hexafluorophosphatvertreter **251** insbesondere für das Alken **112** lediglich etwas weniger als die Hälfte an Produkt generiert. In Bezug auf die unfunctionalisierten Olefine **112** und **113** erweist sich der Triflatkomplex **252** als annähernd inaktiv. Seine Leistungsfähigkeit gleicht sich jedoch derjenigen der anderen drei mit zunehmender Koordinationsfähigkeit der jeweiligen Substrate an (**118** und **120**). Wie schon für die monomeren Oxazolinkomplexe **185** und **187** in Kapitel 4.1.3 beobachtet wurde (Abbildung 35), werden auch die Präkatalysatoren **191**, **250** und **251** durch eine sehr schnelle Reaktion bei gleichzeitig geringer Lebensdauer der katalytisch aktiven Intermediate charakterisiert. Dadurch wird innerhalb der ersten 30 min der Transformation der Hauptteil des insgesamt erreichbaren Umsatzes erzeugt, der in der Folgezeit nur noch wenig ansteigt. Bei der Verwendung von **252** ohne irgendwelche Zusätze wurde in der Hydrierung des (*E*)-konfigurierten Substrates **113** eine konkurrierende Isomerisierung desselben zu dem entsprechenden (*Z*)-Alken **114** sowie dem regioisomeren terminalen Olefin **116** festgestellt (ungefähr 5 %).

Bezüglich der Triflatspezies **252** wurde abschließend der Einfluss verschiedener $B(\text{Ar}_F)_4$ -Additive in der Reduktion der unfunctionalisierten Olefine **112** und **113** untersucht. Nach der Zugabe des entsprechenden Tetrabutylammoniumderivates ist die Reaktionsmischung weiterhin homogen und die Effizienz von **252** bleibt unverändert niedrig. Bei dem Gebrauch des azeotrop getrockneten Natriumsalzes fällt hingegen sofort nach dem Mischen der Reaktanden ein farbloser Feststoff aus, bei dem es sich um das in Dichlormethan weitestgehend unlösliche Natriumtriflat handelt. In der nachfolgenden Umsetzung ist der derart aus **252** generierte Präkatalysator genauso leistungsfähig wie der analoge $B(\text{Ar}_F)_4$ -Vertreter **250**.

Alle diese Resultate können folgendermaßen interpretiert werden. Als mögliche Erklärungen für die stark verringerte Aktivität, die in der Vergangenheit für Iridiumkomplexe mit stärker

koordinierenden Anionen beobachtet wurde,^[67] sind prinzipiell zwei Ursachen denkbar. Zum einen kann die reduzierte Effizienz aus einer mit dem Substrat konkurrierenden Wechselwirkung des Anions mit den Metallzentren der aktiven Intermediate resultieren. Dies entspricht einer reversiblen, kompetitiven Hemmung der Katalysatoren. Zum anderen kann das Gegenion aber auch in unterschiedlichem Ausmaß eine irreversible, wie auch immer im Detail gear-tete Desaktivierung dieser Spezies bewirken.

Die bisher durchgeführten Untersuchungen stellten für die Hexafluorophosphatderivate unge-fähr die halbe Reaktivität im Vergleich mit den Boratsystemen sowie für die Triflatspezies eine komplette Inaktivität fest.^[67] Dadurch würde man im ersten Fall für **251** 75 % des Umsat-zes von **250** erwarten und für **252** entsprechend bloß 50 %, da das Anion lediglich an eines der beiden Iridiumzentren koordinieren kann. Trifft der zweite Fall zu, dann sollten sich die dimeren Präkatalysatoren relativ ähnlich verhalten wie ihre monomeren Vergleichsverbindun-gen. Genau dies wird beobachtet, da **251** in der Reduktion von **112** etwas weniger als den halben Umsatz erzeugt wie **250**, **252** hingegen so gut wie gar kein Produkt liefert. Die Resul-tate stellen somit ein weiteres Indiz für die Richtigkeit der Annahme dar, dass die verringerte Leistungsfähigkeit der Iridiumkomplexe mit stärker koordinierenden Gegenionen maßgeblich auf einer Beschleunigung der Zersetzung der für den Fortgang der Reaktion verantwortlichen Intermediate relativ zu den produktiven Schritten der Hydrierung beruht.

Auch der unterschiedliche Effekt der diversen $B(\text{Ar}_F)_4$ -Additive auf die Reaktivität von **252** kann leicht erklärt werden. Während das Tetrabutylammoniumtriflat in Dichlormethan löslich ist und damit auch weiterhin die irreversible Inhibierung des Katalysators verursacht, wird nach dem Entfernen dieses Anions aus der Reaktionsmischung in Form des unlöslichen Natriumsalzes die hohe Leistungsfähigkeit des entsprechenden Boratvertreter **252** erreicht.

6.3 Zusammenfassung und Ausblick

Unter Verwendung des in Kapitel 2.3 beschriebenen bifunktionellen Boratbausteines **62** wurde eine Reihe von dimeren, monokationischen Iridiumkomplexen mit unterschiedlichen freien Gegenionen synthetisiert und in der enantioselektiven Hydrierung ausgewählter Substrate evaluiert. Die Dimere zeigen generell eine geringere Reaktivität als ihre monome-ren, sowohl zwitterionischen als auch kationischen, Referenzsysteme. Das Ausmaß der Abhängigkeit der erzielbaren Umsätze von den jeweiligen Anionen liefert ein weiteres Indiz dafür, dass die Abnahme der Effizienz, die in der Vergangenheit für Oxazolinpräkatalysatoren

mit stärker koordinierenden Gegenionen beobachtet wurde, nicht auf eine kompetitive, reversible Hemmung der katalytisch aktiven Intermediate zurückzuführen ist, sondern eher auf eine Beschleunigung von deren irreversiblen Desaktivierung relativ zu den produktiven Schritten der Hydrierung.

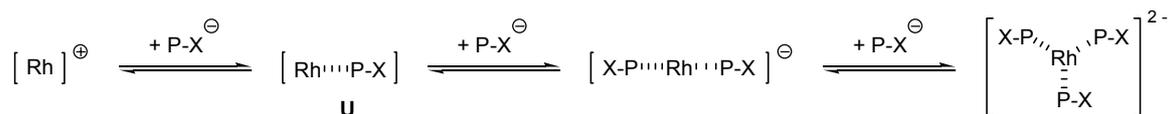
7 Anionische monodentate Phosphorliganden

Obwohl monodentate Phosphane die ersten Liganden waren, die in der enantioselektiven rhodiumkatalysierten Hydrierung von Alkenen mit koordinierenden Gruppen in direkter Nachbarschaft zur Olefineinheit eingesetzt wurden,^[149] gerieten diese für lange Zeit in Vergessenheit. Nachdem in den folgenden drei Jahrzehnten vor allem bidentate Phosphorliganden mit teilweise bemerkenswerter Effizienz und Anwendungsbreite entwickelt worden waren,^[150] wurde die Forschung auf dem Gebiet der einzähnigen Phosphonite sowie insbesondere Phosphite und Phosphoramidite um die Jahrtausendwende unabhängig von drei Forschungsgruppen wiederbelebt und erfreut sich bis heute regen Interesses.^[151]

Im Vordergrund der bisherigen Arbeiten standen vor allem die Entwicklung leistungsfähigerer Derivate^[152] sowie deren Anwendung als Mischungen allein chiraler^[153] oder sogar chiraler und achiraler Vertreter.^[154] Mechanistische Studien zu diesen neueren Katalysatorsystemen bildeten hingegen die Ausnahme,^[155] und so sind zahlreiche Details innerhalb ihrer Katalyzyklen bisher nur ungenügend aufgeklärt worden.

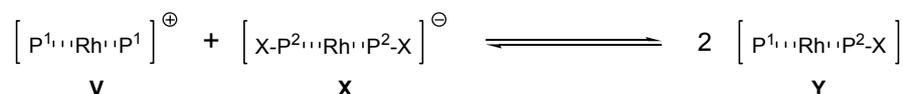
In diesem Zusammenhang erschien es sinnvoll, das Konzept der in den Kapiteln 3 und 4 vorgestellten anionischen Modifizierung mittels der in Kapitel 2.3 entwickelten Boratbausteine auf ausgewählte monodentate Phosphorliganden für die asymmetrische, rhodiumkatalysierte Hydrierung auszudehnen. In Analogie zu dem dort beschriebenen Vorgehen sollten hierbei neutrale und anionische Derivate mit derselben Grundstruktur synthetisiert und anschließend vergleichend bezüglich ihrer katalytischen Effizienz evaluiert werden.

Dabei sollte einerseits die Frage geklärt werden, wie viele einzähnige Liganden in den katalytisch aktiven Spezies an das Metallzentrum gebunden sind. Diese konnte bisher nicht mit letzter Sicherheit beantwortet werden, und die Anzahl der in den jeweiligen Intermediaten enthaltenen monodentaten Donoren scheint auch für unterschiedliche Katalysatorsysteme zu variieren.^[151b,155c,e] Durch die Verwendung eines anionischen Liganden $P-X^-$ sollte sich in unpolaren Solventien der 1:1-Komplex **U** selektiv herstellen und untersuchen lassen, da er im Gegensatz zu allen anderen Stöchiometrien hinsichtlich des Metalles und des Phosphordonors die einzige insgesamt ungeladene Betainspezies darstellt (Schema 46). Die analogen, im Gleichgewicht vorliegenden Komplexe mit einem entsprechenden neutralen Liganden sind hingegen alle kationisch, so dass deren ladungsbasierte Differenzierung nicht möglich ist.



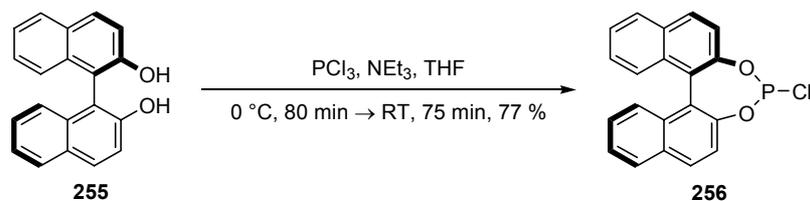
Schema 46

Ein weiterer Bereich für die vorteilhafte Anwendung der neuen Donoren ist der Einsatz von Ligandenmischungen. Wird hierdurch insgesamt eine Effizienzsteigerung relativ zu dem Gebrauch der einzelnen Derivate alleine erzielt, so müssen in den katalytisch aktiven Intermediaten (mindestens) zwei Liganden an das Metallzentrum koordinieren. Dann stehen jedoch die jeweiligen Homokombinationen **V** und **X** sowie die für die erhöhte Leistungsfähigkeit verantwortliche Heterokombination **Y** miteinander im Gleichgewicht. Daraus resultiert bei zwei verschiedenen neutralen Derivaten P^1 und P^2 in Abwesenheit anderer, beispielsweise sterischer Effekte eine annähernd statistische Verteilung dieser drei Komplexe.^[153d] Werden jedoch sowohl ein neutraler als auch ein anionischer Ligand P^1 und $\text{P}^2\text{-X}^-$ verwendet, so sollte wiederum aus elektrostatischen Gründen die erwünschte Spezies **Y** stark bevorzugt werden (Schema 47). Möglicherweise lässt sich darüber hinaus dieses Phänomen durch die Variation der Lösungsmittelpolarität gezielt steuern und optimieren.



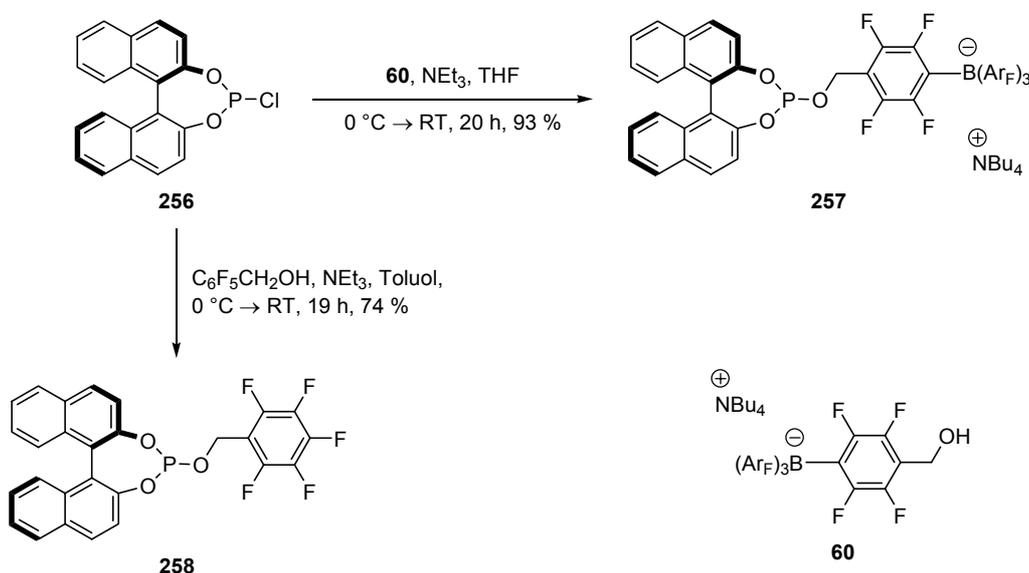
Schema 47

Demzufolge wurden zwei Paare strukturell ähnlicher anionischer sowie ungeladener Phosphoramidite und Phosphite hergestellt, die die bisher effizientesten Klassen an monodentaten Phosphorliganden repräsentieren. Hierbei wurde zur Synthese der angesprochenen Derivate (*R*)-BINOL (**255**) als Chiralitätselement herangezogen, da sich von diesem Diol die bisher am besten untersuchten und auch leistungsfähigsten Katalysatorsysteme ableiten. Das entsprechende Phosphorchloridit **256** wurde gemäß einer Literaturvorschrift problemlos erhalten (Schema 48).^[156]



Schema 48

Ausgehend von **256** wurden das geladene Phosphit **257** sowie dessen neutrale Referenzverbindung **258** unter Verwendung des in Kapitel 2.3 vorgestellten nukleophilen, hydroxyfunktionalisierten Boratbausteines **60** bzw. des kommerziell erhältlichen 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylalkohols $C_6F_5CH_2OH$ dargestellt (Schema 49).



Schema 49

In analoger Art und Weise konnten die jeweiligen Phosphoramidite **259** und **260** in guten Ausbeuten isoliert werden (Schema 50). Das für die Synthese des ungeladenen Vertreters **260** erforderliche sekundäre Amin **261** wurde hierbei durch Alkylierung von Methylamin $MeNH_2$ mit 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylbromid $C_6F_5CH_2Br$ (**262**) gewonnen. Zur Herstellung des anionischen Derivates **259** wurde das ebenfalls in Kapitel 2.3 beschriebene Borat **65** (Abbildung 48) genutzt.

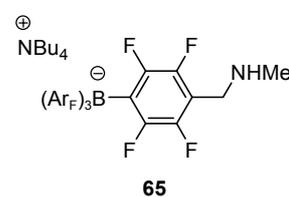
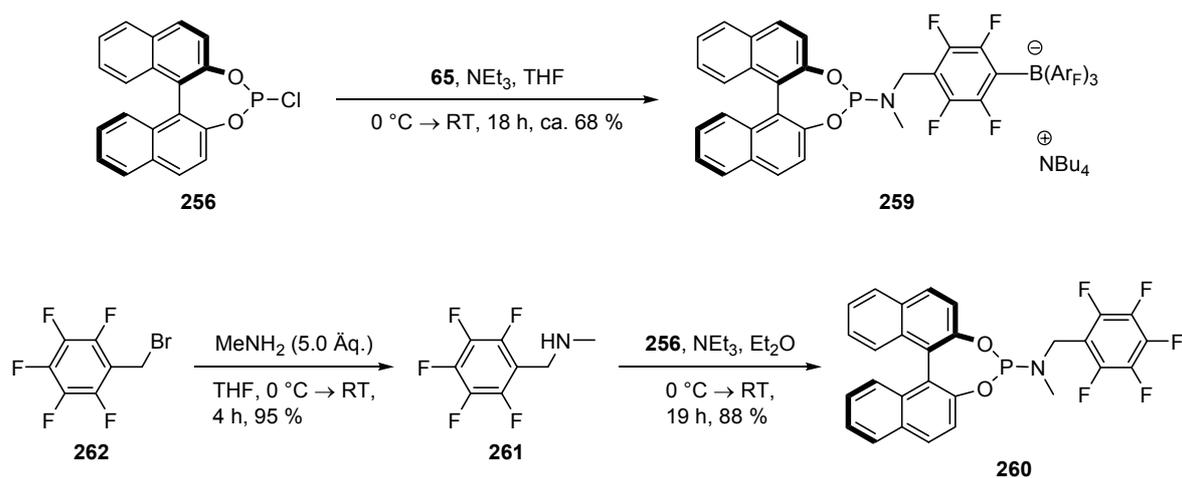


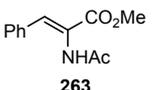
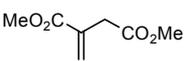
Abbildung 48



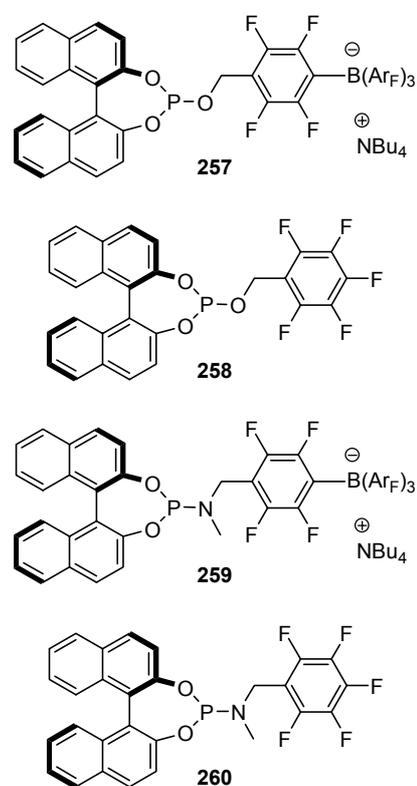
Schema 50

Die vier Phosphorliganden **257** bis **260** wurden anschließend in der enantioselektiven rhodiumkatalysierten Hydrierung zweier etablierter Modellsubstrate, namentlich des Dehydroaminosäurederivates **263** sowie Dimethylitaconates (**264**), evaluiert. Die hieraus resultierenden Ergebnisse werden nachfolgend in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 24

Ligand	Substrat			
	 263		 264	
	Umsatz [%]	ee [%]	Umsatz [%]	ee [%]
257	> 99	52 (<i>S</i>)	> 99	95 (<i>R</i>)
258	> 99	74 (<i>S</i>)	> 99	93 (<i>R</i>)
259	> 99	81 (<i>S</i>)	> 99	91 (<i>R</i>)
260	> 99	96 (<i>S</i>)	> 99	85 (<i>R</i>)

Bedingungen: 0.20 mmol Substrat, 20 bar H₂, RT, 4 h, 1 mol% [Rh(COD)₂]BF₄, 2.2 mol% Ligand, 0.33 M in CH₂Cl₂.



Aus **257** bis **260** entstehen unter den gewählten Bedingungen ausnahmslos aktive Präkatalysatoren, so dass in sämtlichen Reduktionen volle Umsätze erzielt werden. Die von den jeweiligen neutralen monodentaten Liganden sowie deren anionischen Analoga erzeugten Enantiomerenüberschüsse variieren insbesondere für das Alken **263** allerdings deutlich. Insgesamt betrachtet sind die erzielten Selektivitäten von 96 % *ee* (*S*) für **263** und das ungeladene Phosphoramidit **260** sowie 95 % *ee* (*R*) für **264** und das ionische Phosphit **257** sehr vielversprechend.

Die weiteren Untersuchungen zu diesem Thema wurden von Dominik Frank im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt.^[157] Hinsichtlich der Anwendung von Ligandenmischungen, bestehend aus einem der chiralen Derivate **257** bis **260** sowie einem weiteren achiralen, neutralen Phosphordonor, konnte insbesondere NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, dass bei dem Einsatz der anionischen Spezies **257** und **259**, wie in Schema 47 postuliert, der Anteil der Heterokombination **Y** in Lösung tatsächlich bedeutend höher ist, als bei dem Gebrauch der entsprechenden ungeladenen Referenzverbindungen **258** und **260**. Als Folge davon bewirken erstere Gemische häufig deutlich höhere chirale Induktionen als die Mischungen mit allein ungeladenen Liganden.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Varianten zwitterionischer Iridiumpräkatalysatoren für die enantioselective Hydrierung unfunctionalisierter Alkene entwickelt. Hierbei wurden zunächst imidazolin- wie auch oxazolinbasierte Systeme synthetisiert, deren anionische Gruppe in der Peripherie des jeweiligen P,N-Liganden lokalisiert ist (Abbildung 49).

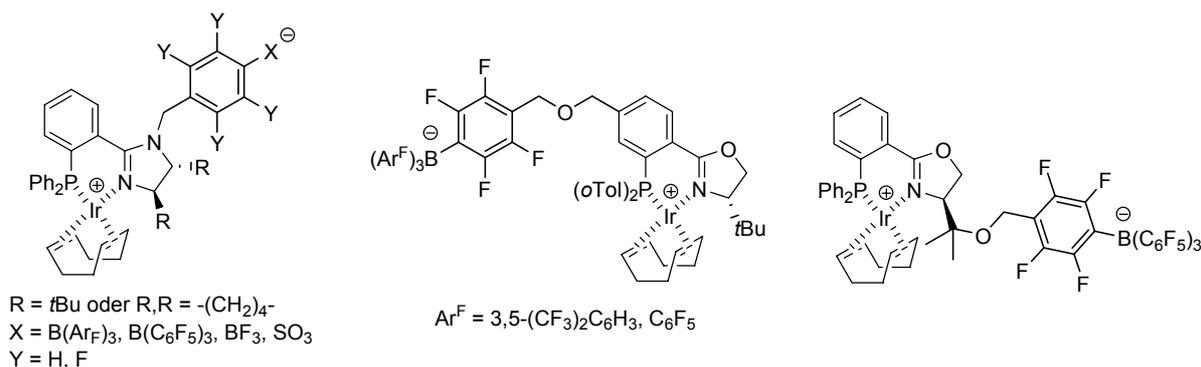


Abbildung 49

Diese Betaine wurden anschließend im direkten Vergleich mit den jeweiligen kationischen strukturellen Analoga hinsichtlich ihrer Effizienz in der asymmetrischen Reduktion ausgewählter Substrate evaluiert. Bezüglich der eingehender studierten boratfunktionalisierten Verbindungen wurde gezeigt, dass die neuen zwitterionischen und die etablierten geladenen Präkatalysatoren in Dichlormethan als Solvens ähnliche Resultate liefern. Dagegen ermöglichen Erstere in aliphatischen Kohlenwasserstoffen deutlich höhere Umsätze. Weiterhin wurde für die Oxazoline festgestellt, dass die exakte Lage des Verknüpfungspunktes zwischen dem Ligandengerüst und dem Gegenion einen ausgeprägten Einfluss auf die Eigenschaften der entsprechenden Komplexe ausübt. Die Betaine mit stärker koordinierenden Aryltrifluoroboratanionen weisen sogar in Dichlormethan eine bis zu vierfache Reaktivität relativ zu ihren kationischen Referenzsystemen auf.

Zur Herstellung der Spezies in Abbildung 49 wurden mehrere Boratbausteine für die anionische Modifizierung neutraler Moleküle entwickelt (Abbildung 50), die über eine sowohl nukleophile als auch elektrophile Reaktion eingeführt werden können. Diese können prinzipiell auch auf anderen Gebieten als der asymmetrischen Katalyse, wie etwa der Massenspektrometrie oder auch der Ziegler-Natta-Polymerisation, gewinnbringend eingesetzt werden.

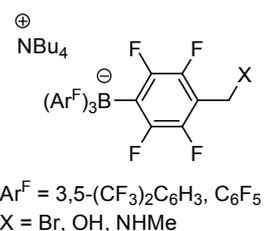
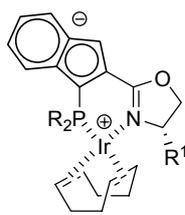


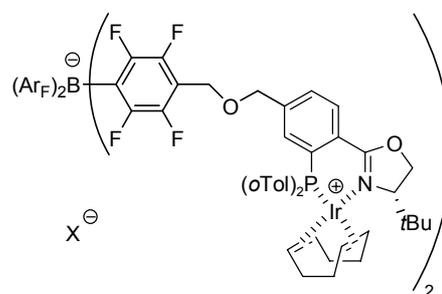
Abbildung 50



R = Ph, oTol
R¹ = *i*Pr, *t*Bu

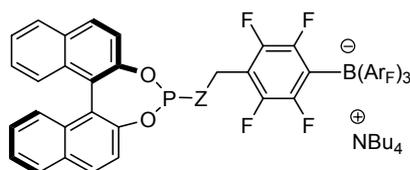
Abbildung 51

Als exemplarische Vertreter der zweiten Klasse an zwitterionischen Koordinationsverbindungen, bei der die negative Ladung direkt in das Ligandenrückgrat eingebettet ist, wurden zwei indenidbasierte Iridiumbetaine dargestellt (Abbildung 51). Diese zeigten jedoch lediglich eine geringe Leistungsfähigkeit in enantioselektiven Hydrierungen. Mittels einer Reihe von dimeren, monokationischen Iridiumkomplexen mit unterschiedlichen frei beweglichen Gegenionen (Abbildung 52) wurden weitere Indizien dafür gewonnen, dass die reduzierte Aktivität der etablierten geladenen Präkatalysatoren mit stärker koordinierenden Anionen auf einer Beschleunigung der Zersetzung der jeweiligen aktiven Spezies relativ zu den produktiven Schritten der Hydrierung beruht.



X = B(Ar_F)₄, PF₆, OTf

Abbildung 52

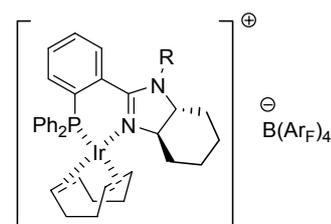


Z = O, NMe

Abbildung 53

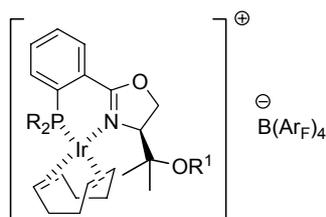
Abschließend wurde das Konzept der Verwendung negativ geladener Liganden erfolgreich auf die rhodiumkatalysierte Reduktion funktionalisierter Olefine mit Hilfe von monodentaten Phosphorliganden (Abbildung 53) übertragen und dabei erste vielversprechende Resultate erhalten.

Zusätzlich zu der Anwendung zwitterionischer Koordinationsverbindungen in enantioselektiven Reaktionen wurde der Einfluss des Substituenten am aminischen Stickstoffatom in imidazolinbasierten Präkatalysatoren auf deren chirale Induktion untersucht (Abbildung 54). Mit Hilfe einer Kombination aus röntgenkristallographischen Untersuchungen und asymmetrischen Hydrierexperimenten konnte gezeigt werden, dass dieser eher sterischer als elektronischer Natur ist.



R = Me, *i*Pr, Bn, Piv, Bz, Ac, Ts, SO₂Ph, Tf

Abbildung 54



R = Ph, oTol
R¹ = Me, Bn, Ac, Bz, Piv

Abbildung 55

Schließlich wurde eine neue Klasse an Iridiumkomplexen ausgehend von der preiswerten Aminosäure Serin synthetisiert (Abbildung 55). Interessanterweise werden deren Vertreter, im Gegensatz zu den etablierten Phosphanoxazolinderivaten, zu Iridiumdimeren deaktiviert. Abgesehen davon sind sie in der enantioselektiven Reduktion von unfunktionalisierten Alkenen

jedoch deutlich effizienter als strukturell ähnliche Systeme, die sich retrosynthetisch von *tert*-Leucin ableiten.

Summary

In this thesis different variants of zwitterionic iridium precatalysts for the enantioselective hydrogenation of unfunctionalised alkenes were developed. First, systems based on imidazolines and oxazolines were synthesised, whose anionic moiety is located in the periphery of the respective P,N-ligands (figure 49).

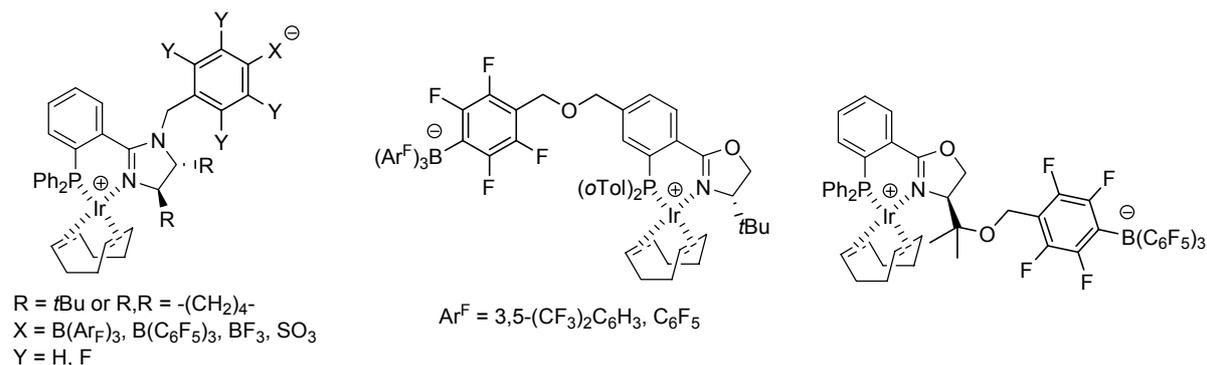


Figure 49

These betaines were evaluated in direct comparison with their cationic structural analogues regarding their efficiency in the asymmetric reduction of selected substrates. With respect to the borate-functionalised compounds, which were studied in more detail, it was shown that the new zwitterionic and the established charged precatalysts yield similar results when the solvent is dichloromethane. In contrast to that the zwitterions give higher conversions in aliphatic hydrocarbons. Furthermore, it was observed in the case of the oxazolines that the location of the anchoring point between the ligand backbone and the counterion exerts a pronounced influence on the characteristics of the complexes. The betaines with more coordinating aryltrifluoroborate anions show even in dichloromethane an up to fourfold reactivity compared to their cationic reference systems.

For the synthesis of the species in figure 49 several borate building blocks for the anionic modification of neutral molecules were developed (figure 50), which can be introduced by both nucleophilic and electrophilic reactions. These molecules may also be of interest in areas other than asymmetric catalysis, for example mass spectrometry or Ziegler-Natta polymerisation.

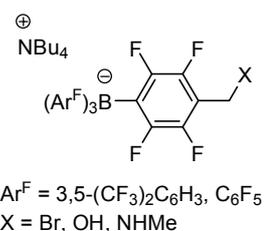


Figure 50

Two indenide-based iridium betaines were synthesised as exemplary representatives of the second class of zwitterionic coordination compounds, which bears the negative charge direct-

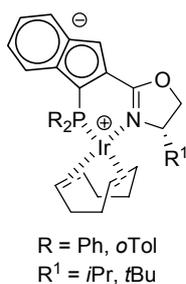


Figure 51

ly within the ligand backbone (figure 51). These showed only low efficiency in enantioselective hydrogenation reactions though. Employing a series of dimeric, monocationic iridium complexes with different free counterions (figure 52), further evidence was found that the reduced activity of the established precatalysts with more coordinating anions is caused by an acceleration of the decomposition of the active species relative to the productive steps of the hydrogenation.

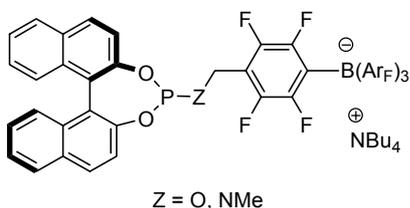


Figure 53

Finally, the concept of using negatively charged ligands was successfully transferred to the rhodium-catalysed reduction of functionalised olefins with the help of monodentate phosphorus ligands (figure 53) and promising preliminary results were obtained there. In addition to the application of zwitterionic coordination compounds in enantioselective reactions the influence of the substituent at the aminic nitrogen atom in imidazoline-based precatalysts on their chiral induction was studied (figure 54). It was shown by a combination of X-ray crystallographic studies and asymmetric hydrogenation experiments that this is steric rather than electronic in nature.

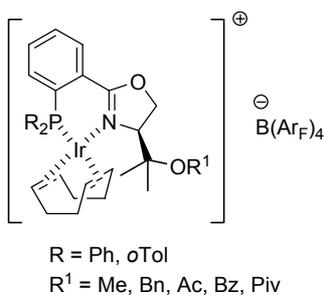


Figure 55

Last but not least, a new class of iridium complexes was synthesised starting from the cheap amino acid serine (figure 55). Interestingly its representatives are, in contrast to the established phosphinoxazoline derivatives, deactivated to iridium dimers. Apart from that, these precatalysts are significantly more efficient in the enantioselective reduction of unfunctionalised alkenes than structurally related systems, which are retrosynthetically derived from *tert*-leucine.

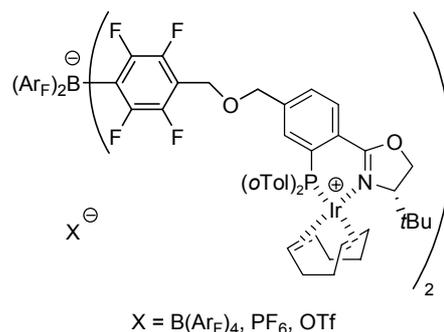


Figure 52

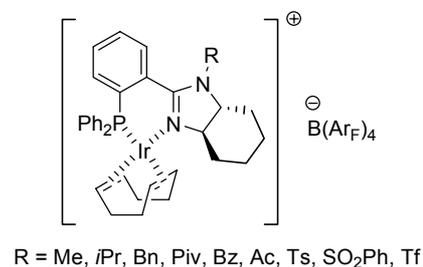


Figure 54

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeines

9.1.1 Arbeitstechniken und Chemikalien

Sämtliche Reaktionen mit hydrolyse- oder oxidationsempfindlichen Substanzen (insbesondere Säurechloriden und Phosphor(III)-verbindungen, aber auch allen metallorganischen Komplexen) wurden mit Hilfe einer Glovebox mit Stickstoffatmosphäre (Labmaster 130, *MBraun*) oder unter Anwendung der Schlenktechnik unter Argon durchgeführt. Die hierfür verwendeten Glasgeräte wurden vorher mindestens 12 h lang im Trockenofen bei 120 °C gelagert, heiß zusammengesetzt und erneut mit der entleuchteten Bunsenbrennerflamme im Hochvakuum ausgeheizt. Die Aufarbeitung derartiger Umsetzungen und chromatographische Reinigung der daraus resultierenden Rohprodukte erfolgte unter bestmöglichem Ausschluss von Sauerstoff mittels mehrerer Argonlanzen. Die hierbei verwendeten Lösungsmittel wurden direkt vor dem Gebrauch 15 min lang durch Einleiten eines schwachen Argonstromes mit Hilfe einer Filterkerze entgast.

Pentan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Dichlormethan und Toluol wurden mittels Standardmethoden getrocknet und kurz vor ihrer Verwendung unter Stickstoff destilliert.^[158] Alle anderen absoluten Lösungsmittel sowie sämtliche in der Glovebox verwendeten Solventien wurden von *Fluka* über Molekularsieb bezogen und direkt eingesetzt. Dies gilt insbesondere auch für alle enantioselektiven katalytischen Hydrierungen.

Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden mittels der „freeze-pump-thaw“-Methode entgast (mindestens drei Zyklen), unter Argon über Molekularsieb getrocknet und bis zu ihrer Verwendung im Dunkeln aufbewahrt.

Chromatographische Reinigungen erfolgten in der Regel unter atmosphärischem Druck an Kieselgel 60 der Firma *Merck* (Darmstadt, Korngröße 40-63 nm) oder Aluminiumoxid von *Aldrich* (basisch, Korngröße ca. 150 nm, Brockmann I). Die hierzu wie auch für die Aufarbeitungen verwendeten Lösungsmittel wurden in technischer Qualität erworben und anschließend destillativ gereinigt. Die Laufmittelgemische werden in Volumenanteilen angegeben, wobei „Hexan“ und „Pentan“ Isomerengemische bezeichnen. Die Fraktionen beziehen sich durchwegs auf ein Volumen von 20 mL. Die Solventien wurden generell, sofern nicht anders vermerkt, am Rotationsverdampfer bei 30 °C Wasserbadtemperatur entfernt.

Kommerziell erhältliche Ausgangsmaterialien wurden von *Acros*, *Fluka*, *Aldrich*, *Lancaster*, *Degussa*, *Cambridge Isotope Laboratories (CIL)* oder *Strem Chemicals* bezogen und, soweit nicht anders angegeben, direkt ohne vorherige Reinigung eingesetzt. Triethylamin und *N*-Ethyl-di-*iso*-propylamin wurden zur Trocknung mehrere Stunden unter einer Argonatmosphäre über Calciumhydrid refluxiert und anschließend abdestilliert. *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin wurde mehrere Tage über Molekularsieb getrocknet oder alternativ von *n*-Butyllithium unter Argon fraktionierend destilliert. Natrium-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat wurde gemäß einer modifizierten Literaturvorschrift synthetisiert.^[159]

9.1.2 Analytische Methoden

NMR-Spektroskopie (NMR): Die Aufnahme der jeweiligen NMR-Spektren erfolgte auf den Geräten Avance 400, 500 und 600 der Firma *Bruker*. Die chemischen Verschiebungen (δ) werden in ppm relativ zu dem jeweiligen Standard angegeben. Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit Hilfe des Restwasserstoffsignals des Lösungsmittels und die ^{13}C -NMR-Spektren mittels des Signales des deuterierten Lösungsmittels als interne Referenzen bezogen auf Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$ ppm) kalibriert.^[160] Für die ^{31}P -NMR-Spektren diente 85 %ige Phosphorsäure ($\delta = 0.0$ ppm), für die ^{19}F -NMR-Spektren CFCl_3 ($\delta = 0.0$ ppm) und für die ^{11}B -NMR-Spektren $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($\delta = 0.0$ ppm) als externe Referenzen. Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale erfolgte mit Hilfe von APT- bzw. DEPT135-Experimenten sowie teilweise zweidimensionalen Korrelationsspektren (COSY, HMQC, HMBC, NOESY, TOCSY). Die Spinmultiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, oct = Octett, m = Multiplett, m_c = zentriertes Multiplett, br = nachfolgendes Signal verbreitert, p = nachfolgendes Aufspaltungsmuster entspricht Pseudomultiplett. Hinsichtlich der ^{13}C -, ^{19}F -, ^{31}P - und ^{11}B -NMR-Daten bleibt die Klassifizierung der Signale als Singulett zumeist aus, und nur andere gegebenenfalls auftretende Multiplizitäten werden angegeben.

Infrarotspektroskopie (IR): Die Infrarotspektren wurden auf einem *Perkin Elmer* 1600 FTIR-Gerät aufgenommen. Feststoffe wurden als Kaliumbromidpressling (KBr) und Flüssigkeiten sowie Öle als Film zwischen zwei Natriumchloridplatten (NaCl) analysiert. In seltenen Fällen wurden sehr klebrige Substanzen in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen, die resultierende Lösung auf einer Natriumchloridplatte eingedunstet und der zurückbleibende Film vermessen (NaCl). Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen ($\tilde{\nu}$) mit der Einheit cm^{-1} angegeben sowie ihre Intensität durch s (stark), m (mittel) oder w (schwach) beschrieben.

Massenspektrometrie (MS): Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte durch Dr. H. Nadig (Departement Chemie, Universität Basel) auf einem VG70-250 bzw. einem *Finnigan* MAT 95Q (EI, Elektronenstoß-Ionisation) sowie einem *Finnigan* MAT 312 bzw. einem *Finnigan* MAT 8400 (FAB, Fast Atom Bombardement). Bei der FAB-Methode diente 3-Nitrobenzylalkohol (NBA) als Matrix. Die ESI-Massenspektren (Elektrospray-Ionisation) wurden auf einem *Finnigan* MAT LCQ gemessen. Die jeweiligen Signale werden als m/z -Werte angegeben, wobei deren relative Intensitäten bezogen auf den Basispeak in Klammern aufgeführt sind.

Elementaranalyse (EA): Die Elementaranalysen wurden von Herrn W. Kirsch (Departement Chemie, Universität Basel) unter Verwendung eines *Leco* CHN-900 (CHN-Analyse) und gegebenenfalls eines *Leco* RO-478 (O-Analyse) durchgeführt.

Schmelzpunkt (T_M): Die Schmelzpunkte wurden mittels einer *Büchi* 535-Apparatur bestimmt und nicht weiter korrigiert.

Spezifische Rotation ($[\alpha]_D^{20}$): Die jeweiligen Drehwerte chiraler Verbindungen wurden mit einem *Perkin Elmer* Polarimeter 314 unter Verwendung einer Natriumlampe bei 20 °C gemessen. Die Länge der Küvette betrug dabei 1.0 dm. Die Konzentrationen sind in $\text{g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ angegeben.

Gaschromatographie (GC): Die Gaschromatographischen Trennungen wurden auf den Geräten GC 8000 Top, HRGC 5300 Mega Series MFC 500 und HRGC 8533 Mega2 Series MFC 800 der Firma *Carlo Erba Instruments* durchgeführt. Zur Umsatzbestimmung wurden die achiralen Säulen *Restek Rtx 1701* oder *Macherey-Nagel Optima 5-Amin* sowie zur Evaluierung der Enantiomerenüberschüsse die chiralen Säulen *ChiralDEX Gamma Cyclodextrin Trifluoracetyl G-TA* oder *Brechbühler Beta Cyclodextrin DETButSil SE54* herangezogen.

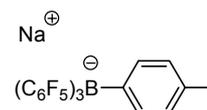
Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC): Für die HPLC-Analysen kam ein System der Firma *Shimadzu* zum Einsatz, bestehend aus System Controller SCL-10A_{VP}, Säulenofen CTO-10AC_{VP}, Pumpensystem LC10-AD_{VP}, Entgaser DGU-14A, Autosampler SIL-10AD_{VP} sowie Diodenarraydetektor SDP-M10A_{VP}. Dabei wurden chirale Säulen von *Daicell Chemical Industries* verwendet (*Chiracel OD-H, OB-H, AD-H* oder *OJ*, jeweils 4.6 × 250 mm).

Dünnschichtchromatographie (DC): Die analytische Dünnschichtchromatographie wurde mittels Kieselgelfertigfolien der Schichtdicke 0.2 mm mit Fluoreszenzindikator von *Macherey-Nagel* (Polygram SIL G/UV₂₅₄) durchgeführt. Die Visualisierung der jeweiligen Verbindungen erfolgte durch UV-Licht und seltener Färbereagenzien wie Cerammoniummolybdat-, basische Kaliumpermanganat- oder Ninhydrinlösung.

9.2 Boratbausteine

9.2.1 Borate mit Benzyllinker

Natrium-[tris(pentafluorphenyl)-*para*-tolyl-borat] (**33**)



Zu $B(C_6F_5)_3$ (256 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (5 mL) wurde *p*TolMgBr in Et_2O (1 M, 0.600 mL, 0.600 mmol, 1.20 Äq.) langsam bei RT getropft. Nachdem die resultierende klare, gelbe Lösung 23 h lang bei RT gerührt worden war, wurde sie im HV auf ein Volumen von ca. 2 mL eingeeengt und mit abs. Pentan (9 mL) versetzt. Das erhaltene Zweiphasensystem wurde 30 min kräftig bei RT gerührt und der klare, farblose Überstand entfernt. Der gelbe, ölige Rückstand wurde mit weiterem abs. Pentan (2 × 3 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Der so gewonnene farblose, schaumige Feststoff wurde in Et_2O (20 mL) aufgenommen und in eine Lösung von Na_2CO_3 (1.60 g) in H_2O (20 mL) gegeben. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Et_2O (3 × 30 mL) extrahiert sowie die vereinigten organischen Extrakte über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Somit konnte Borat **33** als gelblicher Feststoff erhalten werden, der laut 1H -NMR-Spektroskopie jedoch noch größere Mengen an THF und Et_2O enthielt (352 mg).

$C_{25}H_7BF_{15}Na$ (626.10 g·mol⁻¹):

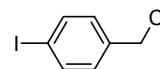
1H -NMR (400.1 MHz, CD_3COCD_3 , 300 K): δ = 2.15 (s, 3 H, -CH₃), 6.77 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 2 H, Ar-*m*-H), 7.15 (br d, $^3J_{H,H}$ = 6.6 Hz, 2 H, Ar-*o*-H) ppm.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.5 MHz, CD_3COCD_3 , 300 K): δ = -167.7 (br t, $^3J_{F,F}$ = 18 Hz, 6 F, C_6F_5 -*m*-F), -165.0 (t, $^3J_{F,F}$ = 20 Hz, 3 F, C_6F_5 -*p*-F), -129.0 (br d, $^3J_{F,F}$ = 21 Hz, 6 F, C_6F_5 -*o*-F) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): δ = -12.1 ppm.

MS (–ESI, CH₂Cl₂, 100 °C): m/z (%) = 603 ([M–Na][–], 100), 167 (C₆F₅[–], 99).

1-Chlormethyl-4-iodbenzol (36)



para-Brombenzylchlorid (**35**, 822 mg, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in abs.

THF (20 mL) vorgelegt und auf –100 °C abgekühlt. Zu der klaren, farblosen Lösung wurde bei dieser Temperatur *n*BuLi in Hexan (1.6 M, 2.75 mL, 4.40 mmol, 1.10 Äq.) unter Rühren innerhalb von 18 min getropft. Nachdem die nun gelbe Mischung weitere 45 min lang bei –100 °C gerührt worden war, wurde sie unter Rühren innerhalb von 18 min mit I₂ (1.27 g, 5.00 mmol, 1.25 Äq.) in abs. THF (10 mL) versetzt. Nach weiterem halbstündigen Rühren bei –100 °C wurde die orangerote Suspension innerhalb von 30 min auf RT aufgewärmt. Die jetzt klare, rote Lösung wurde in Na₂S₂O₃-Lösung (5 %ig, 40 mL) gegossen und die resultierende Mischung mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Der zurückbleibende gelbliche Feststoff wurde durch Chromatographie an Kieselgel (4 × 12 cm, Hexan/ EtOAc 20:1, F9-14) gereinigt. Somit konnte Aryliodid **36** als farbloses Öl isoliert werden, das allmählich zu einem farblosen Feststoff erstarrte (931 mg, 3.69 mmol, 92 %).

C₇H₆ClI (252.48 g·mol^{–1}):

R_F = 0.47 (SiO₂, Hexan/ EtOAc 20:1).

T_M = 51–52.5 °C.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 4.52 (s, 2 H, –CH₂Cl), 7.13 (d, ³ $J_{H,H}$ = 8.3 Hz, 2 H, Ar-*o*-H), 7.70 (d, ³ $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 2 H, Ar-*m*-H) ppm.

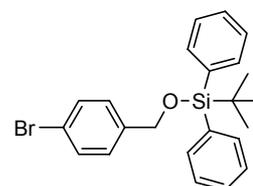
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 45.6 (–CH₂Cl), 94.3 (Ar-*p*-C), 130.6 (Ar-*o*-CH), 137.2 (Ar-*i*-C), 138.0 (Ar-*m*-CH) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3053w, 2962w, 2866w, 1903w, 1786w, 1657w, 1581m, 1478m, 1441m, 1395m, 1262m, 1208w, 1144w, 1098m, 1054m, 1004s, 956w, 829s, 798s, 719s, 660s, 598w, 487m cm^{–1}.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 252 (M⁺, 44), 217 ([M–Cl]⁺, 100), 90 (C₇H₆⁺, 25), 63 (7).

EA: ber. C 33.30 %, H 2.40 %; gef. C 33.29 %, H 2.30 %.

(4-Brombenzyloxy)-*tert*-butyldiphenylsilan (**38**)^[77]



Analog der Darstellung von **54** wurde *para*-Brombenzylalkohol (**37**, 3.74 g, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) mit abs. NEt₃ (4.18 mL, 3.04 g, 30.0 mmol, 1.50 Äq.) und TBDPSCI (5.89 mL, 6.32 g, 23.0 mmol, 1.15 Äq.) in abs. DMF (55 mL) zunächst 30 min bei 0 °C und nachher 19 h lang bei RT umgesetzt. Hierbei wurden abweichend zur Synthese von **54** die vereinigten organischen Phasen nacheinander mit H₂O (40 mL) und halbges. NaHCO₃-Lösung (40 mL) gewaschen. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (7 × 13 cm, Pentan/ Et₂O 50:1 → 20:1, F33-63) gereinigt. Somit konnte Silyl-ether **38** als farbloses, viskoses Öl erhalten werden, das allmählich zu einem wachsartigen Feststoff erstarrte (8.17 g, 19.2 mmol, 96 %).

C₂₃H₂₅BrOSi (425.43 g·mol^{–1}):

R_F = 0.51 (SiO₂, Pentan/ Et₂O 20:1).

T_M = 46–47.5 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.09 (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.71 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.21 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, 2 H, Ar-*o*-H), 7.35-7.41 (m, 4 H, Ar-*m*-H und Ph-*p*-H), 7.44 (m_c, 4 H, Ph-*m*-H), 7.68 (m_c, 4 H, Ph-*o*-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 19.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 65.1 ($-\text{CH}_2\text{O}-$), 120.7 (Ar-*p*-C), 127.8 (Ar-*o*-CH), 127.9 (Ph-*m*-CH), 129.9 (Ph-*p*-CH), 131.4 (Ar-*m*-CH), 133.4 (Ph-*i*-C), 135.7 (Ph-*o*-CH), 140.2 (Ar-*i*-C) ppm.

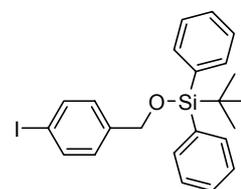
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3067w, 3041w, 2929m, 2854m, 1964w, 1899w, 1829w, 1662w, 1588w, 1482m, 1465m, 1424m, 1403w, 1368m, 1301w, 1257w, 1202w, 1109s, 1004m, 939w, 828m, 790m, 743m, 703s, 632w, 606m, 495s cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 369 ($[\text{M}-t\text{Bu}]^+$, 100), 339 (17), 289 (9), 261 (9), 197 (13), 183 (33), 169 (4-Br $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+$, 42), 90 (C_7H_6^+ , 13).

EA: ber. C 64.93 %, H 5.92 %; gef. C 64.75 %, H 5.92 %.

***tert*-Butyl-(4-iodbenzyloxy)-diphenylsilan (39)**

Analog der Darstellung von **36** wurde Arylbromid **38** (1.29 g, 3.03 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*BuLi in Hexan (1.6 M, 2.08 mL, 3.33 mmol, 1.10 Äq.) und I_2 (961 mg, 3.79 mmol, 1.25 Äq.) in abs. THF (insgesamt 23 mL) umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **36** der Halogen-Metall-Austausch 80 min lang bei -78°C durchgeführt und auch das Elektrophil bei dieser Temperatur zugegeben. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (4 × 18 cm, Pentan/ Et_2O 50:1, F19-27) gereinigt. Somit konnte Aryliodid **39** als farbloses, viskoses Öl erhalten werden, das allmählich zu einem wachsartigen Feststoff erstarrte (1.40 g, 2.95 mmol, 98 %).



$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{IOSi}$ (472.43 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

R_F = 0.27 (SiO₂, Pentan/ Et_2O 50:1).

T_M = 55-57 $^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.09 (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.70 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.09 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.5 Hz, 2 H, Ar-*o*-H), 7.38 (m_c, 4 H, Ph-*m*-H), 7.44 (m_c, 2 H, Ph-*p*-H), 7.63-7.70 (m, 6 H, Ar-*m*-H und Ph-*o*-H) ppm.

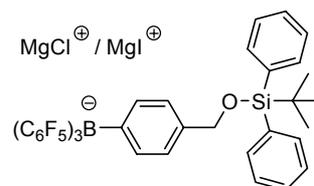
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 19.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 65.1 ($-\text{CH}_2\text{O}-$), 92.2 (Ar-*p*-C), 127.9 (Ph-*m*-CH), 128.1 (Ar-*o*-CH), 129.9 (Ph-*p*-CH), 133.4 (Ph-*i*-C), 135.7 (Ph-*o*-CH), 137.4 (Ar-*m*-CH), 140.9 (Ar-*i*-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3066w, 2931m, 2888w, 2853m, 1959w, 1897w, 1824w, 1774w, 1700m, 1658w, 1585m, 1467m, 1424m, 1400m, 1367m, 1300w, 1265w, 1205m, 1080s, 1002s, 939w, 833s, 795s, 738m, 700s, 630m, 605m, 503s, 440m cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 415 ($[\text{M}-t\text{Bu}]^+$, 100), 385 (18), 289 (11), 217 (4-IC₆H₄CH₂⁺, 28), 183 (14), 90 (C_7H_6^+ , 11).

EA: ber. C 58.47 %, H 5.33 %; gef. C 58.75 %, H 5.32 %.

Chloromagnesium-{{4-(*tert*-butyldiphenylsilanyloxymethyl)-phenyl}-tris(pentafluorphenyl)borat} und Iodmagnesium-{{4-(*tert*-butyldiphenylsilanyloxymethyl)-phenyl}-tris(pentafluorphenyl)borat} (40)



Aryliodid **39** (484 mg, 1.02 mmol, 1.00 Äq.) wurde in abs. THF (5 mL) bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt und tropfenweise mit *i*PrMgCl in THF (2.0 M, 538 μL , 1.08 mmol, 1.05 Äq.) versetzt. Nachdem die resultierende klare, farblose Lösung 3 h bei dieser Temperatur gerührt worden war, wurde $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (524 mg, 1.02 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (6 mL) zugetropft und die nun schwach gelbliche Mischung 24 h lang bei RT gerührt. Das erhaltene Gemisch wurde im HV auf ein Volumen von ca. 3 mL eingengt und das zurückbleibende viskose, gelbliche Öl unter starkem Rühren mit abs. Pentan (15 mL) versetzt. Das Zweiphasensystem wurde 30 min bei RT heftig gerührt und dann der klare, farblose Überstand entfernt. Das nun farblose Öl wurde nochmals mit abs. Pentan ($2 \times 3\text{ mL}$) gewaschen und anschließend im HV getrocknet. Dadurch konnte Borat **40** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden.

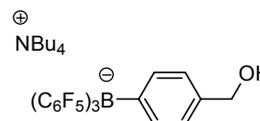
$\text{C}_{41}\text{H}_{25}\text{BClF}_{15}\text{MgOSi}$ bzw. $\text{C}_{41}\text{H}_{25}\text{BClF}_{15}\text{IMgOSi}$ ($917.27\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $1008.72\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3COCD_3 , 300 K): $\delta = 1.05$ (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.70 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.01 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2\text{ Hz}$, 2 H, Ar-*m*-H), 7.27 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5\text{ Hz}$, 2 H, Ar-*o*-H), 7.36-7.48 (m, 6 H, Ph-*m*-H und Ph-*p*-H), 7.72 (m_c, 4 H, Ph-*o*-H) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.5 MHz, CD_3COCD_3 , 300 K): $\delta = -167.6$ (br t, $^3J_{\text{F,F}} = 18\text{ Hz}$, 6 F, C_6F_5 -*m*-F), -164.9 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20\text{ Hz}$, 3 F, C_6F_5 -*p*-F), -129.0 (br d, $^3J_{\text{F,F}} = 22\text{ Hz}$, 6 F, C_6F_5 -*o*-F) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): $\delta = -12.1$ ppm.

Tetrabutylammonium-[tris(pentafluorphenyl)-(4-hydroxymethylphenyl)-borat] (41)



Das ungereinigte Borat **40** wurde in abs. THF (6 mL) aufgenommen und mit $\text{TBAF}\cdot 3\text{ H}_2\text{O}$ (631 mg, 2.00 mmol, ca. 2.00 Äq.) versetzt. Nachdem die resultierende schwach trübe, gelbliche Lösung 20 h lang (über Nacht) bei RT gerührt worden war, war so gut wie kein Umsatz zu verzeichnen. Deswegen wurden weiteres $\text{TBAF}\cdot 3\text{ H}_2\text{O}$ (947 mg, 3.00 mmol, ca. 3.00 Äq.) sowie abs. THF (2 mL) zugegeben und die Mischung noch einmal 19 h bei RT gerührt. Die nun leicht orange Lösung wurde in halbges. NaCl -Lösung (20 mL) gegossen und das Gemisch mit CH_2Cl_2 ($4 \times 20\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Das zurückbleibende farblose Öl wurde an basischem Aluminiumoxid ($3 \times 18\text{ cm}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{F22} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH } 20:1$, F30-38) gereinigt. Dabei konnte Hydroxyborat **41** in stark verunreinigter Form als gelbes, viskoses Öl erhalten werden.

$\text{C}_{41}\text{H}_{43}\text{BF}_{15}\text{NO}$ ($861.57\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

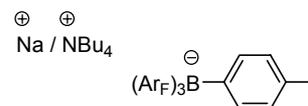
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3COCD_3 , 300 K): $\delta = 0.98$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4\text{ Hz}$, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 1.43 (sext, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4\text{ Hz}$, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 1.82 (m_c, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 3.51 (m_c, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 4.45 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4\text{ Hz}$, 2 H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 6.97 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7\text{ Hz}$, 2 H, Ar-*m*-H), 7.23 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4\text{ Hz}$, 2 H, Ar-*o*-H) ppm. (Das Signal für $-\text{CH}_2\text{OH}$ konnte nicht detektiert werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.5 MHz, CD_3COCD_3 , 300 K): $\delta = -167.6$ (br t, $^3J_{\text{F,F}} = 18\text{ Hz}$, 6 F, C_6F_5 -*m*-F), -164.9 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20\text{ Hz}$, 3 F, C_6F_5 -*p*-F), -129.0 (br d, $^3J_{\text{F,F}} = 20\text{ Hz}$, 6 F, C_6F_5 -*o*-F) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): $\delta = -12.1$ ppm.

MS (– ESI, CH₂Cl₂): m/z (%) = 619 ([M–NBu₄][–], 100), 529 ([M–NBu₄–C₇H₆][–], 9).

Natrium-**{tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-*para*-tolylborat}** (**43a**) und Tetrabutylammonium-**{tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-*para*-tolylborat}** (**43b**)



Aus Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (3.02 mL, 5.13 g, 17.5 mmol, 3.50 Äq.), Magnesiumspänen (437 mg, 18.0 mmol, 3.60 Äq.) und wenig I₂ wurde in abs. Et₂O (30 mL) die entsprechende Grignardverbindung hergestellt. Nachdem das Arylbromid zugetropft worden war, wurde die Mischung zur Vervollständigung der Reaktion noch 4 h lang bei RT gerührt. Die nun braune Lösung wurde mit abs. Et₂O (20 mL) verdünnt und K[*p*TolBF₃] (**42**, 990 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) bei RT portionsweise zugegeben. Das Gemisch wurde 69 h lang bei RT gerührt, die resultierende hellbraune Suspension mit Et₂O (150 mL) verdünnt und in eine Lösung von Na₂CO₃ (16.0 g) in H₂O (200 mL) gegossen. Das Zweiphasensystem wurde 30 min lang bei RT kräftig gerührt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile am RV abgezogen. Das zurückbleibende braune Öl wurde portionsweise mit Benzol (25 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Der so erhaltene braune, klebrige Feststoff wurde weitestmöglich zerkleinert, mit kaltem CH₂Cl₂ (15 mL) sowie Pentan (30 mL) gewaschen und getrocknet. Derart konnte das Natriumborat **43a** als hellbraunes Pulver isoliert werden (507 mg, 0.663 mmol, 13 %). Die vereinigten Waschlösungen wurden am RV eingeeengt, das zurückbleibende Öl in CH₂Cl₂ (20 mL) gelöst und mit NBu₄Br (1.61 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (10 mL) versetzt. Die gebildete Suspension wurde 10 min lang bei RT gerührt, filtriert und das klare, orangebraune Filtrat erneut am RV eingeeengt. Das resultierende viskose Öl wurde an basischem Aluminiumoxid (4 × 16 cm, CH₂Cl₂/ Et₂O 1:1 —F31→ CH₂Cl₂, F8-40) chromatographiert. Somit konnte das Tetrabutylammoniumborat **43b** in Form eines gelben Öles isoliert werden, das langsam zu einem wachsartigen Feststoff erstarrte (2.39 g, 2.43 mmol, 49 %).

C₃₁H₁₆BF₁₈Na **43a** bzw. C₄₇H₅₂BF₁₈N **43b** (764.23 g·mol^{–1} bzw. 983.71 g·mol^{–1}):

$R_F \leq 0.78$ (Al₂O₃ neutral, CH₂Cl₂, **43b**).

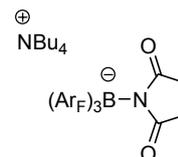
¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K, **43b**): δ = 0.91 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 12 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.26 (sext, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.45 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 2.28 (s, 3 H, –CH₃), 2.87 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 6.97 (d, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 2 H, Ar-*m*-H), 7.11 (br d, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 2 H, Ar-*o*-H), 7.48 (s, 3 H, Ar_F-*p*-H), 7.79 (s, 6 H, Ar_F-*o*-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K, **43b**): δ = 13.3 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 19.6 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 21.3 (–CH₃), 23.7 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 59.0 (t, ¹J_{C,N} = 3 Hz, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 117.0 (sept, ³J_{C,F} = 4 Hz, Ar_F-*p*-CH), 124.9 (q, ¹J_{C,F} = 273 Hz, –CF₃), 127.7 (Ar-*m*-CH), 128.4 (q, ²J_{C,F} = 31 Hz, Ar_F-*m*-C), 132.3 (Ar-*p*-C), 135.2 (Ar_F-*o*-CH), 135.3 (Ar-*o*-CH), 154.7 (q, ¹J_{C,B} = 50 Hz, Ar-*i*-C), 164.0 (q, ¹J_{C,B} = 49 Hz, Ar_F-*i*-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K, **43b**): δ = –62.3 ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K, **43b**): δ = –6.9 ppm.

MS (– ESI, CH₂Cl₂, **43b**): m/z (%) = 741 ([M–NBu₄][–], 100).

Tetrabutylammonium- $\{$ tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]- $\}$ (pyrrolidin-2,5-dion-1-yl)-borat $\}$ (44)

Tetrabutylammoniumborat **43b** (1.48 g, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) und NBS (267 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) wurden in CCl_4 (40 mL) vorgelegt. Nachdem AIBN (12.3 mg, 0.0750 mmol, 0.0500 Äq.) zugegeben worden war, wurde die erhaltene gelbliche Suspension 4 h lang unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Gemisch eingengt und der daraus resultierende gelbe, klebrige Feststoff chromatographisch an basischem Aluminiumoxid (3×19 cm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 1:3 —F7→ 1:1 —F29→ CH_2Cl_2 , F13-45) aufgereinigt. Dadurch konnte Borat **44** in Form eines farblosen Feststoffes isoliert werden (880 mg, 0.888 mmol, 59 %).

$\text{C}_{44}\text{H}_{49}\text{BF}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (990.65 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.08$ (Al_2O_3 neutral, CH_2Cl_2).

$T_M = 136\text{--}137$ °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.90$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 1.19 (sext, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 1.42 (mc, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 2.53 (s, 4 H, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$), 2.90 (mc, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 7.49 (s, 3 H, $\text{Ar}_F\text{-}p\text{-H}$), 7.72 (s, 6 H, $\text{Ar}_F\text{-}o\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 13.4$ ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 19.6 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 23.7 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 30.4 ($-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$), 58.6 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 117.7 (sept, $^3J_{\text{C,F}} = 4$ Hz, $\text{Ar}_F\text{-}p\text{-CH}$), 124.7 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 272$ Hz, $-\text{CF}_3$), 128.6 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 32$ Hz, $\text{Ar}_F\text{-}m\text{-C}$), 133.7 ($\text{Ar}_F\text{-}o\text{-CH}$), 157.5 (br, $\text{Ar}_F\text{-}i\text{-C}$), 183.6 ($-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$) ppm.

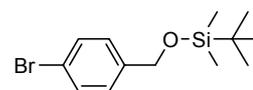
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -62.5$ ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -4.7$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2971\text{m}$, 2882w, 1750w, 1671s, 1613w, 1469m, 1357s, 1280s, 1200m, 1123s, 1023w, 892m, 833m, 753w, 712m, 678m, 575w, 455w cm^{-1} .

MS (–ESI, CH_2Cl_2): m/z (%) = 748 ($[\text{M}-\text{NBu}_4]^-$, 100).

EA: ber. C 53.35 %, H 4.99 %, N 2.83 %; gef. C 53.30 %, H 4.91 %, N 2.73 %.

(4-Brombenzyloxy)-tert-butyltrimethylsilan (45)

Analog der Darstellung von **53** wurde *para*-Brombenzylalkohol (**37**, 935 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Imidazol (511 mg, 7.50 mmol, 1.50 Äq.) und TBDMSCl (904 mg, 6.00 mmol, 1.20 Äq.) in abs. CH_2Cl_2 (insgesamt 27 mL) zunächst 10 min bei 0 °C und nachher 45 min lang bei RT umgesetzt. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (4×18 cm, Pentan/ Et_2O 9:1, F10-15) gereinigt. Somit konnte Silylether **45** als farbloses Öl erhalten werden (1.46 g, 4.86 mmol, 97 %).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{BrOSi}$ (301.29 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.62$ (SiO_2 , Pentan/ Et_2O 9:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.09$ (s, 6 H, $-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$), 0.94 (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.68 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.20 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 2 H, $\text{Ar-}o\text{-H}$), 7.45 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 2 H, $\text{Ar-}m\text{-H}$) ppm.

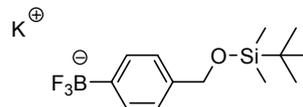
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -5.1$ ($-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$), 18.5 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.1 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 64.5 ($-\text{CH}_2\text{O}-$), 120.7 ($\text{Ar-}p\text{-C}$), 127.9 ($\text{Ar-}o\text{-CH}$), 131.4 ($\text{Ar-}m\text{-CH}$), 140.6 ($\text{Ar-}i\text{-C}$) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2953m, 2932m, 2888w, 2858m, 1593w, 1466m, 1405w, 1368w, 1255m, 1205w, 1090s, 1010m, 939w, 842s, 799w, 777m cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 245 ($[\text{M}-t\text{Bu}]^+$, 100), 213 (19), 169 ($4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+$, 49), 90 (C_7H_6^+ , 13).

EA: ber. C 51.82 %, H 7.02 %; gef. C 51.96 %, H 6.94 %.

Kalium- $\{4\text{-}(tert\text{-butyldimethylsilanyloxymethyl})\text{-phenyl}\}$ -trifluoroborat} (46)



Analog der Darstellung von **59** wurde Arylbromid **45** (1.01 g, 3.37 mmol, 1.00 Äq.) mit $n\text{BuLi}$ in Hexan (1.6 M, 2.31 mL, 3.70 mmol, 1.10 Äq.) und $\text{B}(\text{O}i\text{Pr})_3$ (1.17 mL, 951 mg, 5.06 mmol, 1.50 Äq.) in abs. THF (15 mL) zunächst 60 min bei -78°C und nachher 80 min lang bei RT sowie anschließend mit KHF_2 (1.58 g, 20.2 mmol, 6.00 Äq.) in H_2O (6 mL) 2 h lang bei RT umgesetzt. Abweichend zur bei **59** beschriebenen Aufarbeitung wurde hier das Rohprodukt mit Et_2O (3×20 mL) extrahiert, die vereinigten Extrakte über einen Membranfilter filtriert und am RV bis zur Trockene eingengt. Auf diesem Wege konnte Aryltrifluoroborat **46** als farbloser Feststoff isoliert werden (753 mg, 2.29 mmol, 68 %).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{BF}_3\text{KOSi}$ (328.30 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): δ = 0.09 (s, 6 H, $-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$), 0.93 (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.68 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.09 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 2 H, Ar-*m*-H), 7.45 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2 H, Ar-*o*-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): δ = -5.0 ($-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$), 18.9 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.3 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 66.2 ($-\text{CH}_2\text{O}-$), 125.4 (Ar-*m*-CH), 132.3 (q, $^3J_{\text{C,F}} = 2$ Hz, Ar-*o*-CH), 138.8 (Ar-*p*-C), 148.1 (br, Ar-*i*-C) ppm.

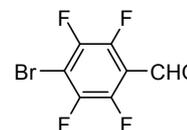
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.5 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): δ = -141.5 (br) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): δ = 4.4 ppm.

MS ($-\text{ESI}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$): m/z (%) = 289 ($[\text{M}-\text{K}]^-$, 100).

9.2.2 Borate mit fluoriertem Benzyl linker

4-Brom-2,3,5,6-tetrafluorbenzaldehyd (**51**)^[82]



Pentafluorbenzaldehyd (**50**, 11.2 mL, 17.7 g, 90.3 mmol, 1.00 Äq.) sowie getrocknetes LiBr (8.90 g, 102 mmol, 1.14 Äq.) wurden in abs. NMP (50 mL) vorgelegt und die resultierende klare, orange Lösung 3 h lang bei 160°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die nun bräunliche Suspension über Celite filtriert und das Filtrat in H_2O (200 mL) gegossen. Der gebildete bräunliche Feststoff wurde abfiltriert, mit H_2O (3×20 mL) gewaschen und als erste Fraktion an Rohprodukt im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Das wässrige Filtrat wurde mit Et_2O (5×100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV bis zur Trockene eingengt. Der zurückbleibende klebrige Feststoff wurde mit H_2O (3×10 mL) gewaschen und getrocknet, wodurch man eine zweite Fraktion an braunem Feststoff erhielt. Die vereinigten Rohprodukte wurden portionsweise mit Et_2O (60 mL) gewaschen und getrocknet, wodurch **51** als blassgelber Feststoff erhalten wurde (11.8 g). Aufarbeitung der vereinigten

Waschlösungen lieferte wenig weiteres, lediglich schwach verunreinigtes Produkt (1.83 g). Dadurch konnte Aldehyd **51** als gelbliches Pulver isoliert werden (13.7 g, 53.2 mmol, 59 %).

C_7HBrF_4O (256.98 $g \cdot mol^{-1}$):

$R_F = 0.47$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 3:1).

$T_M = 107-108.5$ °C (Lit.: 105-108 °C).^[82]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 10.30$ (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 107.5$ (tt, ² $J_{C,F} = 22$ Hz, ³ $J_{C,F} = 2$ Hz, Ar-*p*-C), 114.6 (t, ² $J_{C,F} = 10$ Hz, Ar-*i*-C), 145.3 (dm_c, ¹ $J_{C,F} = 251$ Hz, Ar-C), 146.8 (dm_c, ¹ $J_{C,F} = 264$ Hz, Ar-C), 182.1 (m_c, -CHO) ppm.

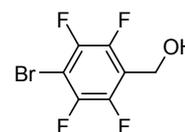
¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -144.2$ (m_c, 2 F, Ar-*o*-F), -131.5 (m_c, 2 F, Ar-*m*-F) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2915w, 1702s, 1636m, 1587w, 1485s, 1415m, 1389m, 1306w, 1273m, 1070w, 1035s, 970s, 831m, 777m, 625s, 584w$ cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 257 ([M-H]⁺, 100), 229 ([M-CHO]⁺, 16), 149 (C₆F₄H⁺, 41), 99 (28), 79 (10).

EA: ber. C 32.72 %, H 0.39 %; gef. C 32.67 %, H 0.46 %.

(4-Brom-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-methanol (**52**)^[82]



Aldehyd **51** (18.4 g, 71.6 mmol, 1.00 Äq.) wurde in abs. MeOH (150 mL) vorgelegt und die erhaltene gelbliche Lösung auf 0 °C abgekühlt. Nachdem NaBH₄ (2.71 g, 71.6 mmol, 1.00 Äq.) innerhalb von 40 min portionsweise zugegeben worden war, wurde die Mischung noch weitere 60 min bei 0 °C und nachher 3 h lang bei RT gerührt. Das unverändert klare, gelbe Gemisch wurde in kalte HCl-Lösung (3 %ig, 600 mL) gegossen und die resultierende Suspension einige Zeit im Eisbad gekühlt. Der sich dabei abscheidende gelbe Feststoff wurde abgesaugt, mit H₂O (4 × 20 mL) gewaschen und im Exsikkator über P₂O₅ getrocknet (10.2 g). Das klare, gelbliche Filtrat wurde am RV auf ein Volumen von ca. 100 mL eingengt, das erneut ausgefallene Produkt abfiltriert, mit H₂O (3 × 10 mL) gewaschen und getrocknet (4.06 g). Dadurch konnte Benzylalkohol **52** als farbloses Pulver erhalten werden (14.3 g, 55.1 mmol, 77 %).

$C_7H_3BrF_4O$ (259.00 $g \cdot mol^{-1}$):

$R_F = 0.24$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 3:1).

$T_M = 65-66$ °C (Lit.: 60-62 °C).^[82]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.96$ (t, ³ $J_{H,H} = 6.6$ Hz, 1 H, -CH₂OH), 4.82 (d, ³ $J_{H,H} = 6.4$ Hz, 2 H, -CH₂OH) ppm.

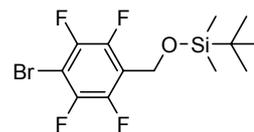
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 53.0$ (-CH₂OH), 100.2 (t, ² $J_{C,F} = 23$ Hz, Ar-*p*-C), 118.2 (t, ² $J_{C,F} = 18$ Hz, Ar-*i*-C), 144.9 (dm_c, ¹ $J_{C,F} = 250$ Hz, Ar-C), 145.3 (dm_c, ¹ $J_{C,F} = 251$ Hz, Ar-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -143.4$ (m_c, 2 F, Ar-*o*-F), -133.3 (m_c, 2 F, Ar-*m*-F) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3347m, 2980w, 2954w, 2894w, 1637m, 1476s, 1406m, 1370m, 1270s, 1223m, 1044s, 1029s, 1003s, 901s, 830s, 751m, 662m, 577m, 437w$ cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 258 (M⁺, 100), 239 ([M-F]⁺, 74), 210 (33), 179 ([M-Br]⁺, 14), 162 (30), 150 (44), 130 (23), 99 (17), 81 (13).

EA: ber. C 32.46 %, H 1.17 %; gef. C 32.49 %, H 1.23 %.

(4-Brom-2,3,5,6-tetrafluorbenzyloxy)-tert-butyltrimethylsilan (53)

Benzylalkohol **52** (1.83 g, 7.05 mmol, 1.00 Äq.) sowie Imidazol (959 mg, 14.1 mmol, 2.00 Äq.) wurden bei 0 °C in abs. CH₂Cl₂ (20 mL) vorgelegt und die resultierende klare, gelbliche Lösung langsam mit TBDMSCl (1.59 g, 10.6 mmol, 1.50 Äq.) in abs. CH₂Cl₂ (10 mL) versetzt. Die nun farblose Suspension wurde 21 h lang (über Nacht) bei RT gerührt und danach in HCl-Lösung (1 M, 50 mL) gegossen. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 × 40 mL) extrahiert sowie die vereinigten organischen Extrakte mit ges. NaHCO₃-Lösung (20 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Das zurückbleibende gelbliche Öl wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (4 × 24 cm, Hexan/ EtOAc 15:1, F13-20) gereinigt. Dadurch konnte Silylether **53** als farbloses, viskoses Öl isoliert werden, das bei -22 °C zu einem wachsartigen Feststoff erstarrte (2.57 g, 6.89 mmol, 98 %).

C₁₃H₁₇BrF₄OSi (373.26 g*⁻¹):

$R_F = 0.57$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 15:1).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.12$ (s, 6 H, -Si(C(CH₃)₃)(CH₃)₂), 0.90 (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 4.77 (t, ⁴J_{H,F} = 1.7 Hz, 2 H, -CH₂O-) ppm.

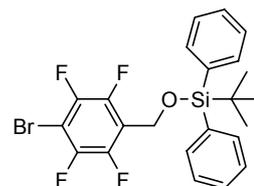
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -5.4$ (-Si(C(CH₃)₃)(CH₃)₂), 18.5 (-C(CH₃)₃), 25.9 (-C(CH₃)₃), 53.4 (-CH₂O-), 99.7 (m_c, Ar-*p*-C), 118.7 (t, ²J_{C,F} = 18 Hz, Ar-*i*-C), 144.9 (dm_c, ¹J_{C,F} = 243 Hz, Ar-C), 145.4 (dm_c, ¹J_{C,F} = 250 Hz, Ar-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -142.9$ (m_c, 2 F, Ar-*o*-F), -133.9 (m_c, 2 F, Ar-*m*-F) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 2955\text{m}, 2935\text{m}, 2891\text{w}, 2860\text{m}, 1637\text{w}, 1487\text{s}, 1261\text{m}, 1100\text{s}, 1051\text{m}, 917\text{m}, 837\text{s}, 780\text{m}, 717\text{w cm}^{-1}$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 317 ([M-*t*Bu]⁺, 100), 241 (4-BrC₆F₄CH₂⁺, 15), 236 (10), 221 (13), 77 (45).

EA: ber. C 41.83 %, H 4.59 %; gef. C 41.76 %, H 4.54 %.

(4-Brom-2,3,5,6-tetrafluorbenzyloxy)-tert-butyl-diphenylsilan (54)

Benzylalkohol **52** (5.18 g, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) sowie abs. NEt₃ (4.18 mL, 3.04 g, 30.0 mmol, 1.50 Äq.) wurden bei 0 °C in abs. DMF (40 mL) vorgelegt und zu der resultierenden klaren, gelblichen Lösung langsam TBDPSCl (6.14 mL, 6.60 g, 24.0 mmol, 1.20 Äq.) getropft. Die nun schwach trübe Mischung wurde 26 h lang bei RT gerührt. Die erhaltene schmutzig gelbe Suspension wurde mit Et₂O (150 mL) verdünnt und in HCl-Lösung (0.4 M, 80 mL) gegossen. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Et₂O (3 × 70 mL) extrahiert sowie die vereinigten organischen Extrakte mit ges. NaHCO₃-Lösung (40 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Das zurückbleibende Öl wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (7 × 16 cm, Hexan/ EtOAc 10:1, F25-42) gereinigt. Dadurch konnte Silylether **54**, neben einer beachtlichen Menge an reisolierbarem Edukt **52** (1.39 g, 5.36 mmol, 27 %), als farbloses, viskoses Öl isoliert werden (7.14 g, 14.3 mmol, 72 %).

C₂₃H₂₁BrF₄OSi (497.40 g*⁻¹):

$R_F = 0.51$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 10:1).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.05$ (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 4.78 (s, 2 H, -CH₂O-), 7.41 (m_c, 4 H, Ph-*m*-H), 7.46 (m_c, 2 H, Ph-*p*-H), 7.69 (m_c, 4 H, Ph-*o*-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 19.4$ ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.8 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 54.2 ($-\text{CH}_2\text{O}-$), 99.8 (m_c , Ar-*p*-C), 118.4 (t, $^2J_{\text{C,F}} = 18$ Hz, Ar-*i*-C), 128.0 (Ph-*m*-CH), 130.1 (Ph-*p*-CH), 132.8 (Ph-*i*-C), 135.7 (Ph-*o*-CH), 144.8 (dm_c , $^1J_{\text{C,F}} = 248$ Hz, Ar-C), 145.4 (dm_c , $^1J_{\text{C,F}} = 252$ Hz, Ar-C) ppm.

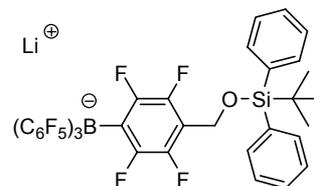
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -142.3$ (m_c , 2 F, Ar-*o*-F), -134.0 (m_c , 2 F, Ar-*m*-F) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3071w$, 2936w, 2893w, 2860w, 1638w, 1487s, 1428w, 1387w, 1270m, 1107m, 1051w, 916m, 818m, 703m cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 441 ($[\text{M}-t\text{Bu}]^+$, 100), 254 (10), 201 (18).

EA: ber. C 55.54 %, H 4.26 %; gef. C 55.70 %, H 4.15 %.

Lithium- $\{4-(tert\text{-butyldiphenylsilyloxy)methyl}\}$ -2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-tris(pentafluorphenyl)borat} (56)



Arylbromid **54** (3.89 g, 7.82 mmol, 1.00 Äq.) wurde in abs. Et_2O (30 mL) vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. Zu der resultierenden klaren, farblosen Lösung wurde $n\text{BuLi}$ in Hexan (1.6 M, 4.89 mL, 7.82 mmol, 1.00 Äq.) innerhalb von 18 min getropft und die gelbliche Mischung weitere 60 min bei -78 °C gerührt. (Vorsicht, *ortho*-fluorierte Aryllithiumverbindungen sind potentiell explosiv!) Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf -50 °C aufgewärmt und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (4.00 g, 7.82 mmol, 1.00 Äq.) in abs. Et_2O (135 mL) innerhalb von 45 min zugetropft. Nachdem die nun farblose Lösung zunächst weitere 15 min bei -50 °C und dann 16 h lang (über Nacht) bei RT gerührt worden war, wurde sie im HV auf ein Volumen von ca. 20 mL eingengt. Das erhaltene gelbliche, viskose Öl wurde unter Rühren mit abs. Pentan (100 mL) versetzt und das Zweiphasensystem 50 min lang bei RT heftig gerührt. Der klare, farblose Überstand wurde entfernt und das zurückbleibende Öl mit weiterem abs. Pentan (2×20 mL) gewaschen, wobei es zu einem Feststoff erstarrte, der im HV getrocknet wurde. Somit konnte ein farbloses Pulver isoliert werden, das ein Gemisch aus Produkt **56** und $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (9:1 laut ^{19}F -NMR-Spektroskopie) darstellte.

$\text{C}_{41}\text{H}_{21}\text{BF}_{19}\text{LiOSi}$ (936.41 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

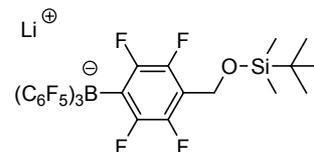
^1H -NMR (400.1 MHz, CD_3COCD_3 , 300 K): $\delta = 1.00$ (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.79 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.37-7.49 (m, 6 H, Ph-*m*-H und Ph-*p*-H), 7.70 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 4 H, Ph-*o*-H) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CD_3COCD_3 , 300 K): $\delta = -167.7$ (m_c , 6 F, C_6F_5 -*m*-F), -164.0 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20$ Hz, 2 F, C_6F_5 -*p*-F), -163.9 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20$ Hz, 1 F, C_6F_5 -*p*-F), -149.0 (p dd, $J_{\text{F,F}} = 23$, 13 Hz, 2 F, Ar-*m*-F), -133.2 (m_c , 2 F, Ar^F-*o*-F), -132.3 (m_c , 2 F, Ar^F-*o*-F), -131.9 (m_c , 2 F, Ar^F-*o*-F), -131.6 (m_c , 2 F, Ar^F-*o*-F) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): $\delta = -15.8$ ppm.

MS (−ESI, CH_2Cl_2 , 45 °C): m/z (%) = 929 ($[\text{M}-\text{Li}]^-$, 100).

Lithium- $\{4-(tert\text{-butyldimethylsilyloxy)methyl}\}$ -2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-tris(pentafluorphenyl)borat} (55)



Analog der Darstellung von **56** wurde TBDMS-Ether **53** (1.01 g, 2.71 mmol, 1.00 Äq.) mit $n\text{BuLi}$ in Hexan (1.6 M, 1.69 mL, 2.71 mmol, 1.00 Äq.) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1.39 g, 2.71 mmol, 1.00 Äq.) in abs. Et_2O (insgesamt 70 mL) zunächst 15 min bei -50 °C und nachher 17 h lang

bei RT umgesetzt. Somit konnte ein farbloser, schaumiger Feststoff isoliert werden, der laut ^{19}F -NMR-Spektroskopie das erwünschte Produkt **55** und $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in einem Verhältnis von 13:1 enthielt.

$\text{C}_{31}\text{H}_{17}\text{BF}_{19}\text{LiOSi}$ (812.27 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

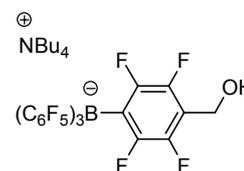
^1H -NMR (400.1 MHz, CD_3COCD_3 , 300 K): $\delta = 0.07$ (s, 6 H, $-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$), 0.87 (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.77 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{O}-$) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CD_3COCD_3 , 300 K): $\delta = -167.8$ (m_c , 6 F, C_6F_5 -*m*-F), -164.0 (t, $^3J_{F,F} = 18$ Hz, 2 F, C_6F_5 -*p*-F), -163.9 (t, $^3J_{F,F} = 18$ Hz, 1 F, C_6F_5 -*p*-F), -149.6 (p dd, $J_{F,F} = 23$, 13 Hz, 2 F, Ar-*m*-F), -133.3 (m_c , 2 F, Ar^F-*o*-F), -132.3 (m_c , 2 F, Ar^F-*o*-F), -132.0 (m_c , 2 F, Ar^F-*o*-F), -131.7 (m_c , 2 F, Ar^F-*o*-F) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): $\delta = -15.8$ ppm.

MS (–ESI, CH_2Cl_2 , 45 °C): m/z (%) = 805 ($[\text{M}-\text{Li}]^-$, 100).

Tetrabutylammonium-[(2,3,5,6-tetrafluor-4-hydroxymethylphenyl)-tris(pentafluorophenyl)borat] (**57**)



Das ungereinigte Borat **56** wurde in abs. THF (60 mL) vorgelegt und bei RT mit TBAF*3 H₂O (8.64 g, 27.4 mmol, ca. 3.50 Äq.) versetzt. Die resultierende gelbe, schwach trübe Lösung wurde 22 h lang bei RT gerührt und anschließend am RV eingengt. Das zurückbleibende viskose Öl wurde in Et₂O (200 mL) und H₂O (150 mL) aufgenommen und nach erfolgter Phasentrennung die wässrige Phase mit Et₂O (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit H₂O (40 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile am RV entfernt. Das hierdurch erhaltene gelbe Öl wurde durch Chromatographie an Kieselgel (7 × 14 cm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{F71} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 10:1, F69-126) gereinigt. Dadurch konnte Benzylalkohol **57** als farbloser, schaumiger Feststoff isoliert werden (5.93 g, 6.35 mmol, 81 % über zwei Stufen). Weiterhin konnte das Nebenprodukt $\text{NBu}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ als farbloses, viskoses Öl gewonnen werden (742 mg, 0.805 mmol, 10 % über zwei Stufen, $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{BF}_{20}\text{N}$, 921.50 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $R_F = 0.61$ (SiO_2 , CH_2Cl_2)).

Auf analoge Art und Weise konnte **57** durch Umsetzung des TBDMS-Ethers **55** in 87 %iger Ausbeute über zwei Stufen erhalten werden, wobei jedoch in diesem Falle die Zugabe von TBAF*3 H₂O bei 0 °C erfolgte und die Reaktionszeit 17 h betrug.

$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{BF}_{19}\text{NO}$ (933.54 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.15$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

$T_M = 53$ -56 °C.

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_3COCD_3 , 300 K): $\delta = 0.98$ (t, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 1.44 (sext, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 1.84 (m_c , 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 3.46 (m_c , 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 4.29 (t, $^3J_{H,H} = 6.1$ Hz, 1 H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 4.64 (dt, $^3J_{H,H} = 6.1$ Hz, $^4J_{H,F} = 1.4$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2\text{OH}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): $\delta = 13.8$ ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 20.4 (t, $^3J_{C,N} = 1$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 24.4 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 52.4 ($-\text{CH}_2\text{OH}$), 59.4 (t, $^1J_{C,N} = 3$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 116.2 (t, $^2J_{C,F} = 19$ Hz, Ar-*p*-C), 125.5 (br, C_6F_5 -*i*-C und Ar-*i*-C), 137.0 (dm_c, $^1J_{C,F} = 244$ Hz, C_6F_5 -*m*-C), 139.0 (dm_c, $^1J_{C,F} = 244$ Hz, C_6F_5 -*p*-C), 144.9 (dd, $^1J_{C,F} = 244$ Hz, $^2J_{C,F} = 18$ Hz, Ar-*m*-C), 148.9 (dd, $^1J_{C,F} = 239$ Hz, $^2J_{C,F} = 13$ Hz, Ar-*o*-C), 149.1 (dm_c, $^1J_{C,F} = 241$ Hz, C_6F_5 -*o*-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CD_3COCD_3 , 300 K): $\delta = -168.0$ - -167.6 (m, 6 F, C_6F_5 -*m*-F), -164.0 (t, $^3J_{F,F} = 20$ Hz, 2 F, C_6F_5 -*p*-F), -163.9 (t, $^3J_{F,F} = 19$ Hz, 1 F, C_6F_5 -*p*-F), -150.0 (p dd,

$J_{F,F} = 22, 14 \text{ Hz}$, 2 F, Ar-*m*-F), -133.5 (m_c, 2 F, Ar^F-*o*-F), -132.3 (m_c, 2 F, Ar^F-*o*-F), -131.9 (m_c, 2 F, Ar^F-*o*-F), -131.7 (m_c, 2 F, Ar^F-*o*-F) ppm.

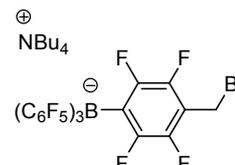
¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CD₃COCD₃, 295 K): $\delta = -15.8$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3626\text{w}, 3423\text{m}, 2971\text{m}, 2882\text{w}, 1644\text{m}, 1515\text{s}, 1461\text{s}, 1380\text{m}, 1257\text{m}, 1089\text{s}, 977\text{s}, 924\text{w}, 885\text{m}, 766\text{m}, 694\text{w}, 661\text{m}, 626\text{w}, 609\text{w}, 575\text{w} \text{ cm}^{-1}$.

MS (–ESI, CH₂Cl₂, 45 °C): m/z (%) = 691 ([M–NBu₄][–], 100).

EA: ber. C 52.75 %, H 4.21 %, N 1.50 %; gef. C 52.86 %, H 4.24 %, N 1.52 %.

Tetrabutylammonium-[(4-bromomethyl-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-tris(pentafluorphenyl)borat] (48)



Hydroxyborat **57** (4.67 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde bei 0 °C in abs. CH₂Cl₂ (35 mL) vorgelegt und tropfenweise mit PBr₃ (305 µL, 880 mg, 3.25 mmol, 0.650 Äq.) versetzt. Nachdem die resultierende klare, gelbliche Lösung 2 h lang bei 0 °C gerührt worden war, wurde getrocknetes NBu₄Br (2.42 g, 7.50 mmol, 1.50 Äq.) zugegeben und die Mischung zunächst weitere 3.5 h bei 0 °C sowie nachher 14 h lang (über Nacht) bei RT gerührt. Die nun farblose Lösung wurde mit Et₂O (300 mL) verdünnt und nacheinander mit H₂O (50 mL), halbges. NaHCO₃-Lösung (50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Extrakte wurde mit Et₂O (2 × 80 mL) reextrahiert sowie die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Das zurückbleibende farblose Rohprodukt wurde an Kieselgel (4 × 11 cm, CH₂Cl₂, F6-14) chromatographiert, wodurch Benzylbromid **48** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten wurde (4.85 g, 4.86 mmol, 97 %).

C₄₁H₃₈BBBrF₁₉N (996.43 g·mol^{–1}):

$R_F \leq 0.71$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

$T_M = 54\text{--}59$ °C (sehr unscharf).

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃COCD₃, 300 K): $\delta = 0.98$ (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 12 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.43 (sext, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.84 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 3.46 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 4.63 (s, 2 H, –CH₂Br) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃COCD₃, 295 K): $\delta = 13.8$ (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 19.1 (–CH₂Br), 20.4 (t, ³J_{C,N} = 1 Hz, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 24.4 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 59.4 (t, ¹J_{C,N} = 3 Hz, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 113.4 (t, ²J_{C,F} = 17 Hz, Ar-*p*-C), 125.0 (br, C₆F₅-*i*-C und Ar-*i*-C), 137.1 (dm_c, ¹J_{C,F} = 250 Hz, C₆F₅-*m*-C), 139.0 (dm_c, ¹J_{C,F} = 247 Hz, C₆F₅-*p*-C), 144.5 (dd, ¹J_{C,F} = 247 Hz, ²J_{C,F} = 19 Hz, Ar-*m*-C), 149.0 (dm_c, ¹J_{C,F} = 238 Hz, C₆F₅-*o*-C und Ar-*o*-C) ppm.

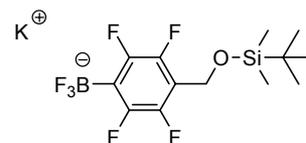
¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CD₃COCD₃, 300 K): $\delta = -167.8\text{--}-167.5$ (m, 6 F, C₆F₅-*m*-F), -163.7 (t, ³J_{F,F} = 20 Hz, 2 F, C₆F₅-*p*-F), -163.5 (t, ³J_{F,F} = 20 Hz, 1 F, C₆F₅-*p*-F), -148.2 (p dd, $J_{F,F} = 22, 13 \text{ Hz}$, 2 F, Ar-*m*-F), -132.6 (m_c, 2 F, Ar^F-*o*-F), -132.3 (m_c, 2 F, Ar^F-*o*-F), -132.0 (m_c, 2 F, Ar^F-*o*-F), -131.8 (m_c, 2 F, Ar^F-*o*-F) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CD₃COCD₃, 295 K): $\delta = -15.8$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2971\text{m}, 2881\text{m}, 1645\text{m}, 1515\text{s}, 1483\text{s}, 1380\text{m}, 1268\text{s}, 1219\text{w}, 1159\text{w}, 1090\text{s}, 979\text{s}, 883\text{m}, 766\text{m}, 694\text{m}, 665\text{m}, 613\text{m}, 549\text{w} \text{ cm}^{-1}$.

MS (–ESI, CH₂Cl₂, 45 °C): m/z (%) = 753 ([M–NBu₄][–], 100).

EA: ber. C 49.42 %, H 3.84 %, N 1.41 %; gef. C 49.55 %, H 3.85 %, N 1.48 %.

Kalium-}{4-(*tert*-butyldimethylsilanyloxymethyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-trifluorborat} (58)


Arylbromid **53** (1.43 g, 3.82 mmol, 1.00 Äq.) wurde bei RT in abs. Et₂O (9 mL) vorgelegt und *i*PrMgCl in THF (2.0 M, 1.91 mL, 3.82 mmol, 1.00 Äq.) innerhalb von 9 min zugetropft. Die erhaltene klare, gelbliche Lösung wurde 2.5 h lang bei RT gerührt, wobei sie sich zu einer farblosen Suspension trübte. Diese wurde mit abs. Et₂O (10 mL) verdünnt, auf –78 °C abgekühlt und schnell mit B(O*i*Pr)₃ (1.76 mL, 1.44 g, 7.64 mmol, 2.00 Äq.) versetzt. Nachdem das Gemisch 22 h lang (über Nacht) bei RT gerührt worden war, wurde die resultierende viskose, farblose Suspension nach Zugabe von wenig MeOH am RV eingeeengt. Der zurückbleibende farblose, klebrige Feststoff wurde in einem Plastikgefäß in Et₂O (30 mL) suspendiert und bei RT unter Rühren KHF₂ (2.54 g, 32.5 mmol, 8.50 Äq.) in H₂O (15 mL) zugetropft. Das erhaltene Zweiphasensystem wurde 60 min lang bei RT kräftig gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile bei 40 °C am RV entfernt. Der daraus resultierende farblose Feststoff wurde mit Aceton (5 × 10 mL) extrahiert, die vereinigten Extrakte über einen Membranfilter filtriert und am RV eingeeengt. Das Rohprodukt wurde in CH₂Cl₂ (6 mL) suspendiert und die gelartige Mischung 35 min lang bei RT gerührt. Nach erfolgter Filtration wurde der Feststoff mit CH₂Cl₂ (2 × 2 mL) gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Somit konnte ein farbloses Pulver isoliert werden, das laut ¹⁹F-NMR-Spektroskopie aus dem erwünschten Produkt **58** und Difluorborat **59** in einem Verhältnis von 10:1 bestand (1.22 g, ca. 2.61 mmol, ca. 68 %). Reines Aryltrifluorborat **58** konnte unter erheblichem Substanzverlust durch mehrmaliges Waschen dieses Gemisches mit Et₂O, der vorher mit H₂O gesättigt worden war, erhalten werden.

C₁₃H₁₇BF₇KOSi (400.26 g*mol⁻¹):

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃COCD₃, 295 K): δ = 0.11 (s, 6 H, -Si(C(CH₃)₃)(CH₃)₂), 0.88 (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 4.78 (t, ⁴J_{H,F} = 1.4 Hz, 2 H, -CH₂O-) ppm.

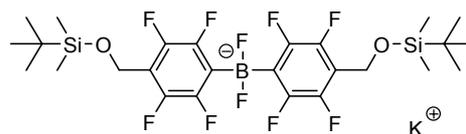
¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃COCD₃, 295 K): δ = –5.3 (-Si(C(CH₃)₃)(CH₃)₂), 18.8 (-C(CH₃)₃), 26.1 (-C(CH₃)₃), 53.9 (-CH₂O-), 116.2 (t, ²J_{C,F} = 18 Hz, Ar-*p*-C), 145.1 (dm_c, ¹J_{C,F} = 243 Hz, Ar-*m*-C), 148.9 (dm_c, ¹J_{C,F} = 244 Hz, Ar-*o*-C) ppm. (Das Signal für Ar-*i*-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CD₃COCD₃, 300 K): δ = –149.0 (p dd, J_{F,F} = 24, 15 Hz, 2 F, Ar-*m*-F), –135.9 (m_c, 2 F, Ar-*o*-F), –134.9 (br q, ¹J_{F,B} = 41 Hz, 3 F, -BF₃⁻) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CD₃COCD₃, 295 K): δ = 2.5 (q, ¹J_{B,F} = 43 Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2954m, 2934m, 2890w, 2859m, 1654w, 1620w, 1456s, 1393m, 1281s, 1080s, 1037s, 979m, 906s, 842s, 809m, 781m, 719w, 678w, 638m, 599w cm⁻¹.

MS (–ESI, Aceton, 50 °C): *m/z* (%) = 361 ([M–K]⁺, 100).

Kalium-}{bis[4-(*tert*-butyldimethylsilanyloxymethyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-difluorborat} (59)


Arylbromid **53** (1.34 g, 3.58 mmol, 1.00 Äq.) wurde in abs. Et₂O (15 mL) bei –78 °C vorgelegt und *n*BuLi in Hexan (1.6 M, 2.24 mL, 3.58 mmol, 1.00 Äq.) innerhalb von 10 min zugetropft. (Vorsicht, *ortho*-fluorierte Aryllithiumverbindungen sind potentiell explosiv!) Die erhaltene klare, gelbliche Lösung wurde 90 min lang bei –78 °C gerührt, wobei sie sich zu einer Suspension trübte, und dann innerhalb von 5 min tropfenweise mit B(O*i*Pr)₃ (620 μL, 505 mg, 2.69 mmol, 0.750 Äq.) versetzt. Nachdem das resultierende Gemisch zunächst weitere 90 min bei –78 °C und nachher 2 h lang bei RT gerührt worden war, wurde es in ein Plastikgefäß

überführt und bei RT unter Rühren KHF_2 (1.12 g, 14.3 mmol, 4.00 Äq.) in H_2O (7 mL) zuge-
tropft. Das erhaltene Zweiphasensystem wurde 80 min lang bei RT kräftig gerührt und
anschließend alle flüchtigen Bestandteile bei 40 °C am RV entfernt. Der dadurch erhaltene
farblose Feststoff wurde mit Aceton (5×10 mL) extrahiert, die vereinigten Extrakte über
einen Membranfilter filtriert und am RV eingengt. Das Rohprodukt wurde in CH_2Cl_2 (5 mL)
suspendiert und die gelartige Mischung 30 min lang bei RT gerührt. Nach erfolgter Filtration
wurde der Feststoff mit CH_2Cl_2 (2×2 mL) gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Somit
konnte Diaryldifluorborat **59** als farbloses Pulver erhalten werden (656 mg, 0.972 mmol,
54 %).

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{BF}_{10}\text{KO}_2\text{Si}_2$ (674.61 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): $\delta = 0.10$ (s, 12 H, $-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$), 0.88 (s,
18 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.77 (t, $^4J_{\text{H,F}} = 1.4$ Hz, 4 H, $-\text{CH}_2\text{O}-$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): $\delta = -5.3$ ($-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$), 18.8
($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.1 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 53.9 ($-\text{CH}_2\text{O}-$), 116.1 (t, $^2J_{\text{C,F}} = 18$ Hz, Ar-*p*-C), 145.1 (dd, $^1J_{\text{C,F}} =$
 246 Hz, $^2J_{\text{C,F}} = 19$ Hz, Ar-*m*-C), 148.7 (dt, $^1J_{\text{C,F}} = 238$ Hz, $J_{\text{C,F}} = 13$ Hz, Ar-*o*-C) ppm. (Das
Signal für Ar-*i*-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

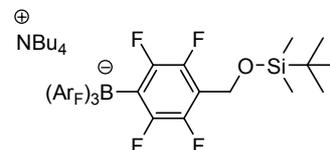
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.5 MHz, CD_3COCD_3 , 300 K): $\delta = -149.1$ (p dd, $J_{\text{F,F}} = 24$, 13 Hz, 4 F, Ar-
m-F), -147.8 (br m, 2 F, BF_2^-), -136.7 (mc, 4 F, Ar-*o*-F) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): $\delta = 5.0$ (br t, $^1J_{\text{B,F}} = 60$ Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2956\text{m}$, 2933m , 2891m , 2860m , 1624w , 1587w , 1455s , 1390m , 1266s ,
 1104m , 1061s , 968w , 896m , 841s , 779m , 741m , 703w , 608w cm^{-1} .

MS (–ESI, Aceton, 40 °C): m/z (%) = 635 ($[\text{M-K}]^-$, 100).

Tetrabutylammonium- $\{[4-(tert\text{-butyldimethylsilanyloxymethyl})-2,3,5,6\text{-tetrafluorphenyl}]\text{-tris}[3,5\text{-bis}(\text{trifluormethyl})\text{-phenyl}]\text{borat}\}$ (63**)**



Zu Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (1.82 mL, 3.09 g,
10.5 mmol, 6.50 Äq.) in abs. THF (9 mL) wurde bei 0 °C

*i*PrMgCl in THF (2.0 M, 4.86 mL, 9.72 mmol, 6.00 Äq.) innerhalb von 6 min getropft. Die
resultierende bräunlich-gelbe Lösung wurde zunächst 60 min bei 0 °C und dann weitere
60 min lang bei RT gerührt. Die derart hergestellte Grignardverbindung wurde bei RT zu
einer farblosen Suspension von Aryltrifluorborat **58** (649 mg, 1.62 mmol, 1.00 Äq.) in abs.
 Et_2O (28 mL) gegeben und die erhaltene farblose, fast klare Lösung 135 h lang bei RT
gerührt. Die nun bräunliche Mischung wurde in eine Lösung von Na_2CO_3 (4.40 g) in H_2O
(55 mL) gegossen und das Zweiphasensystem 30 min lang bei RT kräftig gerührt. Nach
erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Et_2O (3×50 mL) extrahiert sowie die
vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Bestand-
teile am RV entfernt. Das zurückbleibende gelbbraune Öl wurde in CH_2Cl_2 (30 mL) aufge-
nommen und mit NBU_4Br (627 mg, 1.94 mmol, 1.20 Äq.) in CH_2Cl_2 (10 mL) versetzt. Die
farblose Suspension wurde 30 min lang bei RT gerührt, filtriert und das klare, gelbe Filtrat am
RV eingengt. Das so erhaltene goldgelbe Öl wurde an Kieselgel (4×11 cm, $\text{Et}_2\text{O} \rightarrow \text{F13} \rightarrow$
 CH_2Cl_2 , F19-26) chromatographisch gereinigt. Dadurch konnte Borat **63** als farbloser Fest-
stoff erhalten werden (1.73 g, 1.46 mmol, 90 %).

$\text{C}_{53}\text{H}_{62}\text{BF}_{22}\text{NOSi}$ (1185.93 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F \leq 0.75$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

$T_M = 89.5\text{-}91$ °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 0.09$ (s, 6 H, $-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$), 0.87 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 0.89 (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.22 (sext, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 1.45 (m_c, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 2.90 (m_c, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 4.75 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.49 (s, 3 H, $\text{Ar}_\text{F-p-H}$), 7.77 (s, 6 H, $\text{Ar}_\text{F-o-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -5.4$ ($-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$), 13.2 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 18.6 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 19.5 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 23.6 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 25.9 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 53.7 ($-\text{CH}_2\text{O}-$), 58.9 (t, $^1J_{\text{C,N}} = 3$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 114.8 (t, $^2J_{\text{C,F}} = 18$ Hz, Ar-p-C), 117.3 (sept, $^3J_{\text{C,F}} = 4$ Hz, $\text{Ar}_\text{F-p-CH}$), 124.7 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 272$ Hz, $-\text{CF}_3$), 128.8 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 31$ Hz, $\text{Ar}_\text{F-m-C}$), 134.1 ($\text{Ar}_\text{F-o-CH}$), 145.1 (dd, $^1J_{\text{C,F}} = 246$ Hz, $^2J_{\text{C,F}} = 17$ Hz, Ar-m-C), 148.2 (dt, $^1J_{\text{C,F}} = 238$ Hz, $J_{\text{C,F}} = 12$ Hz, Ar-o-C), 160.8 (br m_c, $\text{Ar}_\text{F-i-C}$) ppm. (Das Signal für Ar-i-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -147.6$ (p dd, $J_{\text{F,F}} = 25, 14$ Hz, 2 F, Ar-m-F), -127.2 (p dd, $J_{\text{F,F}} = 24, 14$ Hz, 2 F, Ar-o-F), -62.5 (s, 18 F, $-\text{CF}_3$) ppm.

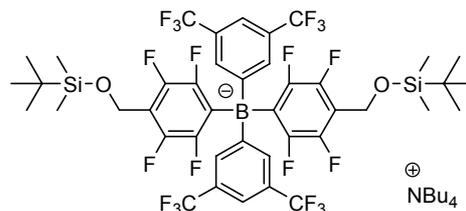
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -8.5$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2968\text{m}, 2885\text{m}, 1612\text{m}, 1440\text{s}, 1359\text{s}, 1281\text{s}, 1128\text{s}, 1037\text{m}, 941\text{m}, 888\text{m}, 842\text{s}, 785\text{m}, 728\text{m}, 681\text{m}, 624\text{w}, 586\text{w}, 448\text{w cm}^{-1}$.

MS (–ESI, CH_2Cl_2 , 50 °C): m/z (%) = 943 ($[\text{M-NBu}_4]^-$, 100).

EA: ber. C 53.68 %, H 5.27 %, N 1.18 %; gef. C 53.83 %, H 5.23 %, N 1.22 %.

Tetrabutylammonium- $\{$ bis[4-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)methyl]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl $\}$ -bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat $\}$ (64**)**



Analog der Darstellung von **63** wurde Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (792 μL , 1.35 g, 4.59 mmol, 4.50 Äq.) mit *i*PrMgCl in THF (2.0 M, 2.04 mL, 4.08 mmol, 4.00 Äq.) und Diaryldifluorborat **59** (689 mg, 1.02 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (4 mL) und abs. Et_2O (12 mL) 135 h lang bei RT sowie nach der wässrigen Aufarbeitung mit NBu_4Br (395 mg, 1.22 mmol, 1.20 Äq.) in CH_2Cl_2 (25 mL) 30 min lang bei RT umgesetzt. Das gelbe Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (3 \times 12 cm, Et_2O —F8— CH_2Cl_2 , F12-17) gereinigt. Somit konnte Borat **64** als farbloser, klebriger Schaum erhalten werden (1.16 g, 0.919 mmol, 90 %).

$\text{C}_{58}\text{H}_{76}\text{BF}_{20}\text{NO}_2\text{Si}_2$ (1266.18 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F \leq 0.74$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 0.07$ (s, 12 H, $-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$), 0.88 (s, 18 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 1.24 (sext, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 1.47 (m_c, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 2.93 (m_c, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 4.70 (s, 4 H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.47 (s, 2 H, $\text{Ar}_\text{F-p-H}$), 7.88 (s, 4 H, $\text{Ar}_\text{F-o-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -5.4$ ($-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$), 13.3 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 18.6 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 19.6 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 23.7 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 26.0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 53.7 ($-\text{CH}_2\text{O}-$), 58.9 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 113.9 (t, $^2J_{\text{C,F}} = 18$ Hz, Ar-p-C), 117.3 (sept, $^3J_{\text{C,F}} = 4$ Hz, $\text{Ar}_\text{F-p-CH}$), 124.8 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 273$ Hz, $-\text{CF}_3$), 128.6 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 31$ Hz, $\text{Ar}_\text{F-m-C}$), 133.3 ($\text{Ar}_\text{F-o-CH}$), 144.7 (dd, $^1J_{\text{C,F}} = 245$ Hz, $^2J_{\text{C,F}} = 17$ Hz, Ar-m-C), 147.7 (dt, $^1J_{\text{C,F}} = 237$ Hz, $J_{\text{C,F}} = 12$ Hz, Ar-o-C), 159.3 (br, $\text{Ar}_\text{F-i-C}$) ppm. (Das Signal für Ar-i-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

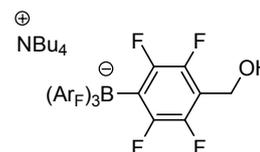
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -148.3$ (p dd, $J_{F,F} = 24$, 13 Hz, 4 F, Ar-*m*-F), -130.0 (p dd, $J_{F,F} = 24$, 13 Hz, 4 F, Ar-*o*-F), -62.3 (s, 12 F, $-\text{CF}_3$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -10.6$ ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 2962\text{m}$, 2885m , 1612w , 1443s , 1359m , 1277s , 1128s , 1038m , 937w , 886m , 841m , 778m , 735w , 679m cm^{-1} .

MS (– ESI, CH_2Cl_2 , 50 °C): m/z (%) = 1023 ($[\text{M}-\text{NBu}_4]^-$, 100).

Tetrabutylammonium-{(2,3,5,6-tetrafluor-4-hydroxymethylphenyl)-tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat} (60)



Analog der Darstellung von **57** wurde TBDMS-Ether **63** (1.56 g, 1.31 mmol, 1.00 Äq.) mit TBAF*3 H₂O (830 mg, 2.63 mmol, 2.00 Äq.) in abs. THF (15 mL) 14 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei erfolgte abweichend zur Synthese von **57** die Zugabe von TBAF*3 H₂O bei 0 °C. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (3 × 8 cm, Et₂O —F11→ CH₂Cl₂, F13-21) gereinigt. Somit konnte Benzylalkohol **60** als farbloser, klebriger Schaum erhalten werden, der allmählich glasartig erstarrte (1.26 g, 1.18 mmol, 90 %).

$\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{BF}_{22}\text{NO}$ (1071.67 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.24$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

$T_M = 120\text{-}121$ °C.

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.90$ (t, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 1.26 (sext, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 1.48 (m_c, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 1.88 (br s, 1 H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 2.93 (m_c, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 4.75 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 7.49 (s, 3 H, Ar_F-*p*-H), 7.79 (s, 6 H, Ar_F-*o*-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 13.2$ ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 19.5 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 23.6 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 53.2 ($-\text{CH}_2\text{OH}$), 58.9 (t, $^1J_{C,N} = 3$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 114.4 (t, $^2J_{C,F} = 18$ Hz, Ar-*p*-C), 117.3 (sept, $^3J_{C,F} = 4$ Hz, Ar_F-*p*-CH), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 272$ Hz, $-\text{CF}_3$), 128.8 (q, $^2J_{C,F} = 31$ Hz, Ar_F-*m*-C), 134.0 (Ar_F-*o*-CH), 145.0 (dd, $^1J_{C,F} = 247$ Hz, $^2J_{C,F} = 18$ Hz, Ar-*m*-C), 148.2 (dt, $^1J_{C,F} = 239$ Hz, $J_{C,F} = 13$ Hz, Ar-*o*-C), 160.7 (br m_c, Ar_F-*i*-C) ppm. (Das Signal für Ar-*i*-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -148.3$ (p dd, $J_{F,F} = 24$, 14 Hz, 2 F, Ar-*m*-F), -126.7 (p dd, $J_{F,F} = 24$, 14 Hz, 2 F, Ar-*o*-F), -62.5 (s, 18 F, $-\text{CF}_3$) ppm.

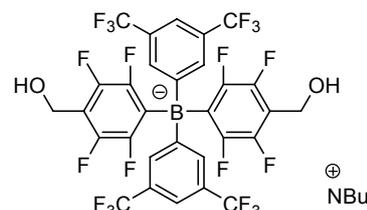
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -8.4$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3636\text{w}$, 3421m , 2973m , 2883m , 1780w , 1612m , 1444s , 1359s , 1281s , 1128s , 1004m , 940m , 887m , 839m , 799w , 714m , 681m , 657w , 620w , 585w , 450w cm^{-1} .

MS (– ESI, CH_2Cl_2 , 50 °C): m/z (%) = 829 ($[\text{M}-\text{NBu}_4]^-$, 100).

EA: ber. C 52.68 %, H 4.51 %, N 1.31 %; gef. C 52.73 %, H 4.42 %, N 1.37 %.

Tetrabutylammonium-{bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-hydroxymethylphenyl)-bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat} (61)



Analog der Darstellung von **57** wurde Borat **64** (1.11 g, 0.878 mmol, 1.00 Äq.) mit TBAF*3 H₂O (1.11 g, 3.51 mmol, 4.00 Äq.) in abs. THF (10 mL) 18 h lang (über

Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei erfolgte abweichend zur Synthese von **57** die Zugabe von TBAF*3 H₂O bei 0 °C. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (3 × 12 cm, CH₂Cl₂ —F16→ CH₂Cl₂/ MeOH 10:1, F24-29) gereinigt. Somit konnte Diol **61** als farbloser, schaumiger Feststoff isoliert werden (787 mg, 0.758 mmol, 86 %).

C₄₆H₄₈BF₂₀NO₂ (1037.66 g*mol⁻¹):

R_F = 0.33 (SiO₂, CH₂Cl₂/ MeOH 10:1).

T_M = 67-70 °C (sehr unscharf).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 12 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.25 (sext, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.48 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.92 (br s, 2 H, -CH₂OH), 2.95 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 4.68 (s, 4 H, -CH₂OH), 7.48 (s, 2 H, Ar_F-*p*-H), 7.91 (s, 4 H, Ar_F-*o*-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 13.3 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 19.5 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 23.7 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 53.2 (-CH₂OH), 58.9 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 113.5 (t, ²J_{C,F} = 18 Hz, Ar-*p*-C), 117.5 (sept, ³J_{C,F} = 4 Hz, Ar_F-*p*-CH), 124.7 (q, ¹J_{C,F} = 272 Hz, -CF₃), 128.7 (q, ²J_{C,F} = 31 Hz, Ar_F-*m*-C), 133.2 (Ar_F-*o*-CH), 134.3 (br, Ar-*i*-C), 144.5 (dd, ¹J_{C,F} = 246 Hz, ²J_{C,F} = 19 Hz, Ar-*m*-C), 147.6 (dt, ¹J_{C,F} = 237 Hz, ²J_{C,F} = 14 Hz, Ar-*o*-C), 159.0 (br, Ar_F-*i*-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -149.0 (p dd, J_{F,F} = 24, 13 Hz, 4 F, Ar-*m*-F), -129.7 (p dd, J_{F,F} = 25, 13 Hz, 4 F, Ar-*o*-F), -62.4 (s, 12 F, -CF₃) ppm.

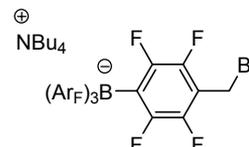
¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = -10.6 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3627w, 3386m, 2971m, 2883w, 1612w, 1447s, 1361s, 1279s, 1128s, 1005m, 934w, 886m, 839w, 722m, 679m, 628w cm⁻¹.

MS (-ESI, Aceton, 40 °C): *m/z* (%) = 795 ([M-NBu₄]⁻, 100).

EA: ber. C 53.25 %, H 4.66 %, N 1.35 %; gef. C 53.13 %, H 4.62 %, N 1.36 %.

Tetrabutylammonium-{(4-bromomethyl-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat} (**49**)



Analog der Darstellung von **48** wurde Borat **60** (6.13 g, 5.72 mmol, 1.00 Äq.) mit PBr₃ (403 µL, 1.16 g, 4.29 mmol, 0.750 Äq.) sowie NBu₄Br (2.40 g, 7.44 mmol, 1.30 Äq.) in abs. CH₂Cl₂ (50 mL) zunächst insgesamt 3 h bei 0 °C und nachher 13 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Das farblose Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (5 × 14 cm, CH₂Cl₂, F11-20) gereinigt. Somit konnte Benzylbromid **49** als farbloser, glasig erstarrter Feststoff isoliert werden (5.97 g, 5.25 mmol, 92 %).

C₄₇H₄₇BBBrF₂₂N (1134.56 g*mol⁻¹):

R_F ≤ 0.73 (SiO₂, CH₂Cl₂).

T_M = 89-90 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 12 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.25 (sext, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.48 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 2.94 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 4.52 (s, 2 H, -CH₂Br), 7.49 (s, 3 H, Ar_F-*p*-H), 7.78 (s, 6 H, Ar_F-*o*-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 13.2 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 18.5 (-CH₂Br), 19.6 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 23.7 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 58.9 (t, ¹J_{C,N} = 3 Hz, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 112.2 (t, ²J_{C,F} = 17 Hz, Ar-*p*-C), 117.3 (sept, ³J_{C,F} = 4 Hz, Ar_F-*p*-CH), 124.5 (q, ¹J_{C,F} = 272 Hz, -CF₃), 128.7 (q, ²J_{C,F} = 31 Hz, Ar_F-*m*-C), 133.9 (Ar_F-*o*-CH), 135.5

(br, Ar-*i*-C), 144.7 (dd, $^1J_{C,F} = 249$ Hz, $^2J_{C,F} = 19$ Hz, Ar-*m*-C), 148.2 (dt, $^1J_{C,F} = 238$ Hz, $J_{C,F} = 12$ Hz, Ar-*o*-C), 160.5 (br m_c, Ar_F-*i*-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -146.1$ (p dd, $J_{F,F} = 23, 13$ Hz, 2 F, Ar-*m*-F), -126.2 (p dd, $J_{F,F} = 23, 13$ Hz, 2 F, Ar-*o*-F), -62.5 (s, 18 F, -CF₃) ppm.

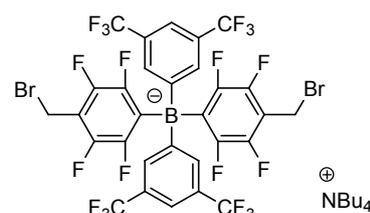
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = -8.4$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2973\text{m}, 2881\text{w}, 1782\text{w}, 1612\text{m}, 1446\text{s}, 1359\text{s}, 1281\text{s}, 1161\text{s}, 1127\text{s}, 970\text{m}, 889\text{m}, 839\text{m}, 733\text{m}, 713\text{m}, 681\text{m}, 656\text{w}, 610\text{w}$ cm⁻¹.

MS (–ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 891 ([M–NBu₄][–], 100).

EA: ber. C 49.76 %, H 4.18 %, N 1.23 %; gef. C 49.63 %, H 4.09 %, N 1.34 %.

Tetrabutylammonium- $\{$ bis(4-bromomethyl-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat $\}$ (62)



Analog der Darstellung von **48** wurde Borat **61** (2.21 g, 2.13 mmol, 1.00 Äq.) mit PBr₃ (260 μ L, 750 mg, 2.77 mmol, 1.30 Äq.) sowie NBu₄Br (1.71 g, 5.33 mmol, 2.50 Äq.) in abs. CH₂Cl₂ (25 mL) zunächst insgesamt 3.5 h bei 0 °C und nachher 15 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (4 \times 10 cm, CH₂Cl₂, F6-13) gereinigt. Somit konnte Dibromid **62** als farbloser, schaumiger Feststoff isoliert werden (2.29 g, 1.97 mmol, 92 %).

C₄₆H₄₆BBr₂F₂₀N (1163.45 g \cdot mol⁻¹):

$R_F \leq 0.72$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

$T_M = 57\text{--}62$ °C (sehr unscharf).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.90$ (t, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, 12 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.28 (sext, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.51 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 2.98 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 4.49 (s, 4 H, -CH₂Br), 7.50 (s, 2 H, Ar_F-*p*-H), 7.89 (s, 4 H, Ar_F-*o*-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 13.3$ (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 18.8 (-CH₂Br), 19.6 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 23.7 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 59.1 (t, $^1J_{C,N} = 2$ Hz, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 111.5 (t, $^2J_{C,F} = 17$ Hz, Ar-*p*-C), 117.7 (sept, $^3J_{C,F} = 4$ Hz, Ar_F-*p*-CH), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 272$ Hz, -CF₃), 128.8 (q, $^2J_{C,F} = 31$ Hz, Ar_F-*m*-C), 133.3 (Ar_F-*o*-CH), 135.4 (br, Ar-*i*-C), 144.2 (dd, $^1J_{C,F} = 249$ Hz, $^2J_{C,F} = 19$ Hz, Ar-*m*-C), 147.7 (dt, $^1J_{C,F} = 238$ Hz, $J_{C,F} = 12$ Hz, Ar-*o*-C), 158.5 (br, Ar_F-*i*-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -146.7$ (p dd, $J_{F,F} = 22, 11$ Hz, 4 F, Ar-*m*-F), -129.3 (p dd, $J_{F,F} = 24, 13$ Hz, 4 F, Ar-*o*-F), -62.4 (s, 12 F, -CF₃) ppm.

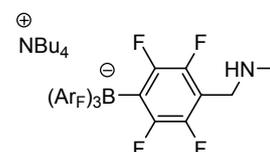
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = -10.5$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2971\text{m}, 2881\text{w}, 1645\text{w}, 1612\text{w}, 1576\text{w}, 1448\text{s}, 1360\text{s}, 1277\text{s}, 1127\text{s}, 971\text{m}, 888\text{m}, 840\text{w}, 725\text{m}, 680\text{m}, 610\text{m}, 544\text{w}$ cm⁻¹.

MS (–ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 921 ([M–NBu₄][–], 100).

EA: ber. C 47.49 %, H 3.98 %, N 1.20 %; gef. C 47.46 %, H 4.00 %, N 1.27 %.

Tetrabutylammonium- $\{$ (2,3,5,6-tetrafluor-4-methylaminomethylphenyl)-tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat $\}$ (65)



Zu MeNH₂ in THF (2.0 M, 2.00 mL, 4.00 mmol, 5.00 Äq.), verdünnt mit weiterem THF (3 mL), wurde bei 0 °C Benzylbromid **49**

(908 mg, 0.800 mmol, 1.00 Äq.) unter Rühren gegeben. Die resultierende farblose Suspension wurde 4 h lang bei RT gerührt und dann in ges. NH₄Cl-Lösung (20 mL) gegossen. Die erhaltene Mischung wurde mit Et₂O (4 × 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Das farblose Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (3 × 14 cm, CH₂Cl₂ —F6→ CH₂Cl₂/ MeOH 10:1, F15-16) gereinigt. Dadurch konnte das schwach verunreinigte Amin **65** als gelbliches, viskoses Öl erhalten werden (615 mg, ca. 0.567 mmol, ca. 71 %).

C₄₈H₅₁BF₂₂N₂ (1084.71 g*⁻¹, bezüglich weiterer analytischer Daten siehe die Masterarbeit von Dominik Frank):^[157]

R_F = 0.36 (SiO₂, CH₂Cl₂/ MeOH 10:1).

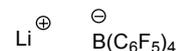
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.87 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 12 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.24 (sext, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.47 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 2.38 (s, 3 H, -CH₂NH(CH₃)), 2.82 (br s, 1 H, -CH₂NH(CH₃)), 2.92 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 3.82 (s, 2 H, -CH₂NH(CH₃)), 7.48 (s, 3 H, Ar_F-*p*-H), 7.77 (s, 6 H, Ar_F-*o*-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 13.2 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 19.5 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 23.6 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 34.8 (-CH₂NH(CH₃)), 42.2 (-CH₂NH(CH₃)), 58.9 (t, ¹J_{C,N} = 2 Hz, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 112.0 (br, Ar-*p*-C), 117.4 (sept, ³J_{C,F} = 4 Hz, Ar_F-*p*-CH), 124.7 (q, ¹J_{C,F} = 272 Hz, -CF₃), 128.8 (q, ²J_{C,F} = 31 Hz, Ar_F-*m*-C), 134.0 (Ar_F-*o*-CH), 160.5 (br, Ar_F-*i*-C) ppm. (Die Signale für Ar-*i*-C, Ar-*o*-C und Ar-*m*-C konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -147.5 (p dd, J_{F,F} = 25, 14 Hz, 2 F, Ar-*m*-F), -126.5 (p dd, J_{F,F} = 24, 14 Hz, 2 F, Ar-*o*-F), -62.6 (s, 18 F, -CF₃) ppm.

MS (-ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): *m/z* (%) = 842 ([M-NBu₄]⁻, 100).

Lithium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (**66**)^[87]



Analog der Darstellung von **56** wurde C₆F₅Br (**68**, 105 μL, 209 mg, 0.846 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*BuLi in Hexan (1.6 M, 555 μL, 0.888 mmol, 1.05 Äq.) und B(C₆F₅)₃ (433 mg, 0.846 mmol, 1.00 Äq.) in abs. Et₂O (insgesamt 22 mL) zunächst 90 min bei -78 °C und nachher 20 h lang bei RT umgesetzt. Somit konnte Borat **66** als farbloses Pulver isoliert werden, das laut ¹H-NMR-Spektroskopie erhebliche Mengen an H₂O und Et₂O enthielt (670 mg, ca. 0.772 mmol, ca. 91 %).

C₂₄BF₂₀Li (685.98 g*⁻¹):

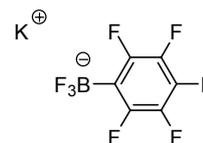
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 136.5 (dm_c, ¹J_{C,F} = 248 Hz, C₆F₅-*m*-C), 138.3 (dm_c, ¹J_{C,F} = 251 Hz, C₆F₅-*p*-C), 148.2 (dm_c, ¹J_{C,F} = 246 Hz, C₆F₅-*o*-C) ppm. (Das Signal für C₆F₅-*i*-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -167.1 (t, ³J_{F,F} = 18 Hz, 8 F, C₆F₅-*m*-F), -163.2 (t, ³J_{F,F} = 21 Hz, 4 F, C₆F₅-*p*-F), -133.1 (br s, 8 F, C₆F₅-*o*-F) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = -17.0 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1645w, 1624m, 1516s, 1464s, 1375w, 1273m, 1090s, 979s, 772m, 685w, 663m, 607w, 572w, 508m cm⁻¹.

MS (-ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): *m/z* (%) = 679 ([M-Li]⁻, 100).

Kalium-pentafluorphenyltrifluorborat (69)^[85a]

C_6F_5Br (**68**, 2.49 mL, 4.94 g, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) wurde mit Magnesiumspänen (510 mg, 21.0 mmol, 1.05 Äq.) und etwas I_2 in abs. Et_2O (40 mL) umgesetzt. Nach dem Zutropfen des Arylbromides wurde die Mischung noch 2 h lang unter Rückfluss gerührt. Die derart bereitete Grignardverbindung wurde bei 0 °C zu $B(OiPr)_3$ (9.23 mL, 7.52 g, 40.0 mmol, 2.00 Äq.) in abs. Et_2O (20 mL) gegeben sowie die resultierende dunkelbraune Lösung 20 h lang bei RT gerührt und anschließend in ein Plastikgefäß überführt. Nach der Zugabe von KHF_2 (13.3 g, 170 mmol, 8.50 Äq.) in H_2O (50 mL) wurde das erhaltene Zweiphasensystem 65 min lang bei RT heftig gerührt und dann alle flüchtigen Bestandteile bei 40 °C am RV entfernt. Der zurückbleibende bräunliche Feststoff wurde mit Aceton (5×40 mL) extrahiert, die vereinigten Extrakte über einen Membranfilter filtriert und am RV eingengt. Somit konnte ein Rohprodukt erhalten werden, das laut ^{19}F -NMR-Spektroskopie ein Gemisch, bestehend aus dem Produkt **69** und dem entsprechenden Diaryldifluorborat im Verhältnis 6:1, darstellte. Umkristallisation dieser Mischung aus siedendem MeCN (16 mL), Absaugen des hierbei gebildeten Kristallisates bei RT, Waschen desselben mit MeCN (5 mL) und Et_2O (10 mL) sowie Trocknung im HV lieferte das reine Aryltrifluorborat **69** in Form eines gräulichen Pulvers (2.99 g, 10.9 mmol, 55 %).

C_6BF_8K (273.96 $g \cdot mol^{-1}$):

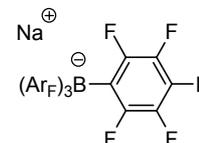
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): $\delta = 136.5$ (dm_c , $^1J_{C,F} = 240$ Hz, C_6F_5 -*m*-C), 138.7 (dm_c , $^1J_{C,F} = 257$ Hz, C_6F_5 -*p*-C), 148.1 (dm_c , $^1J_{C,F} = 243$ Hz, C_6F_5 -*o*-C) ppm. (Das Signal für C_6F_5 -*i*-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.5 MHz, CD_3COCD_3 , 300 K): $\delta = -167.0$ (m_c , 2 F, C_6F_5 -*m*-F), -162.9 (t, $^3J_{F,F} = 20$ Hz, 1 F, C_6F_5 -*p*-F), -134.7 (m_c , 3 F, $-BF_3^-$), -134.5 (p dt, $J_{F,F} = 42$, 12 Hz, 2 F, C_6F_5 -*o*-F) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): $\delta = 2.4$ (q, $^1J_{B,F} = 41$ Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1657m$, 1611w, 1533s, 1464s, 1390m, 1314m, 1144s, 1007s, 956s, 757m, 636m, 585w, 493m, 448w cm^{-1} .

MS (–ESI, Aceton, 50 °C): m/z (%) = 235 ($[M-K]^+$, 100).

Natrium-{tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-pentafluorphenylborat} (67)

Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (6.90 mL, 11.7 g, 40.0 mmol, 5.00 Äq.) wurde mit Magnesiumspänen (1.02 g, 42.0 mmol, 5.25 Äq.) und etwas I_2 in abs. Et_2O (85 mL) umgesetzt. Nach dem Zutropfen des Arylbromides wurde die Mischung noch 2 h lang unter Rückfluss gerührt. Zu der derart bereiteten Grignardverbindung wurde Aryltrifluorborat **69** (2.19 g, 8.00 mmol, 1.00 Äq.) bei 0 °C gegeben, die resultierende Suspension 64 h lang bei RT gerührt und anschließend in eine kalte Lösung von Na_2CO_3 (11.0 g) in H_2O (140 mL) gegossen. Das erhaltene Zweiphasensystem wurde 60 min lang bei RT kräftig gerührt und filtriert. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Et_2O (4×50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile am RV entfernt. Das zurückbleibende braune Öl wurde mit Toluol (30 mL) gewaschen und erneut getrocknet, wodurch ein brauner Feststoff gewonnen werden konnte. Dieser wurde nacheinander mit kaltem CH_2Cl_2 (10 mL) und Hexan (4×10 mL) gewaschen sowie im HV getrocknet. Dadurch konnte Borat **67** in Form eines beigen Pulvers isoliert werden (4.51 g, 5.37 mmol, 67 %).

$C_{30}H_9BF_{23}Na$ (840.16 $g \cdot mol^{-1}$):

1H -NMR (500.1 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): $\delta = 7.61$ (s, 3 H, Ar_F -*p*-H), 7.90 (s, 6 H, Ar_F -*o*-H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): $\delta = 118.1$ (sept, $^3J_{C,F} = 4$ Hz, Ar_F -*p*-CH), 125.4 (q, $^1J_{C,F} = 272$ Hz, $-CF_3$), 129.8 (q, $^2J_{C,F} = 32$ Hz, Ar_F -*m*-C), 134.6 (Ar_F -*o*-CH), 138.1 (dm_c, $^1J_{C,F} = 248$ Hz, C_6F_5 -*m*-C), 139.5 (dm_c, $^1J_{C,F} = 245$ Hz, C_6F_5 -*p*-C), 149.0 (dm_c, $^1J_{C,F} = 238$ Hz, C_6F_5 -*o*-C), 161.6 (q, $^1J_{C,B} = 51$ Hz, Ar_F -*i*-C) ppm. (Das Signal für C_6F_5 -*i*-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.5 MHz, CD_3COCD_3 , 300 K): $\delta = -165.3$ (m_c, 2 F, C_6F_5 -*m*-F), -161.8 (t, $^3J_{F,F} = 20$ Hz, 1 F, C_6F_5 -*p*-F), -126.2 (p dd, $J_{F,F} = 24$, 9 Hz, 2 F, C_6F_5 -*o*-F), -62.4 (s, 18 F, $-CF_3$) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): $\delta = -7.5$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1619m, 1514m, 1456m, 1362s, 1284s, 1116s, 973m, 888m, 838w, 806w, 728m, 680m, 579w$ cm^{-1} .

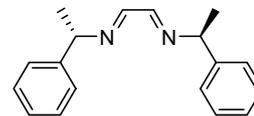
MS (–ESI, Aceton, 50 °C): m/z (%) = 817 ($[M-Na]^-$, 100).

EA: ber. für $C_{30}H_9BF_{23}Na \cdot 1.5 H_2O$ C 41.55 %, H 1.39 %; gef. C 41.55 %, H 1.50 %.

9.3 Phosphanimidazolin-Iridiumkomplexe

9.3.1 Von unterschiedlichen Diaminen abgeleitete Präkatalysatoren

(1*S*,1*S*)-*N,N'*-Bis(1-phenylethyl)ethandiimin (**109**)^[111]



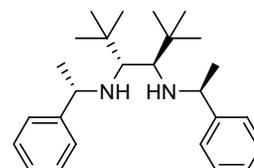
Wässriges Glyoxal (40 %ig, 11.6 g, 80.0 mmol, 1.00 Äq.) wurde in abs. CH_2Cl_2 (150 mL) mit $MgSO_4$ (46.0 g) versetzt und 5 min bei RT gerührt. Nach der Zugabe von (*S*)- α -Methylbenzylamin (**108**, 21.1 ml, 19.9 g, 164 mmol, 2.05 Äq.) und HCO_2H (85 %ig, 620 μL) wurde die resultierende zähe, farblose Suspension 2.5 h lang bei RT gerührt. Die hellbraune Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel am RV entfernt. Das erhaltene rotbraune Öl wurde in Cyclohexan (150 mL) gelöst, die Mischung über Na_2SO_4 getrocknet und erneut filtriert. Nach Einengen des Filtrates am RV konnte Bisimin **109** als rotbraunes, viskoses Öl isoliert werden (18.5 g, 69.9 mmol, 87 %).

$C_{18}H_{20}N_2$ (264.36 $g \cdot mol^{-1}$):

1H -NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 1.58$ (d, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 6 H, $=NCH(CH_3)-$), 4.51 (q, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 2 H, $=NCH(CH_3)-$), 7.21-7.29 (m, 2 H, Ph-*p*-H), 7.29-7.38 (m, 8 H, Ph-*o*-H und Ph-*m*-H), 8.05 (s, 2 H, $-NCHCHN-$) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 24.1$ ($=NCH(CH_3)-$), 69.8 ($=NCH(CH_3)-$), 126.8 (Ph-*o*-CH), 127.4 (Ph-*p*-CH), 128.7 (Ph-*m*-CH), 143.7 (Ph-*i*-C), 160.8 ($-NCHCHN-$) ppm.

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 265 ($[M+H]^+$, 17), 105 (PhCHMe⁺, 100).

(1'S,1'S,3R,4R)-3,4-Diamino-2,2,5,5-tetramethyl-N,N'-bis(1'-phenylethyl)hexan (110)^[111]

Eine graue Suspension von *t*BuMgCl in Et₂O (2 M, 122 mL, 244 mmol, 3.50 Äq.) und abs. Hexan (1000 mL) wurde auf 50 °C Ölbadtemperatur erwärmt und 20 min bei dieser Temperatur gerührt.

Danach wurde eine Lösung des Bisimins **109** (18.5 g, 69.8 mmol, 1.00 Äq.) in abs. Hexan innerhalb von 90 min zugetropft. Nachdem die nun hellbraune Suspension weitere 50 min bei 50 °C gerührt worden war, wurde selbige auf RT abgekühlt und mit Et₂O (300 mL) sowie ges. NH₄Cl-Lösung (300 mL) versetzt. Das resultierende Zweiphasensystem wurde 30 min lang bei RT heftig gerührt. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Et₂O (3 × 200 mL) extrahiert sowie die vereinigten organischen Extrakte über K₂CO₃ getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Das dabei erhaltene bräunliche Öl wurde durch Chromatographie an Kieselgel (7 × 16 cm, Et₂O, F23-40) aufgereinigt. Hierdurch konnte Diamin **110** als honigfarbenes, viskoses Öl erhalten werden (19.6 g, 51.6 mmol, 74 %).

C₂₆H₄₀N₂ (380.61 g*⁻¹):

$R_F \leq 0.75$ (SiO₂, Et₂O).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.80$ (s, 18 H, -C(CH₃)₃), 1.25 (d, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 6 H, -NHCH(CH₃-), 1.70 (br s, 2 H, -NHCH(CH₃-), 2.37 (s, 2 H, -NHCH(C(CH₃)₃-), 3.73 (q, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2 H, -NHCH(CH₃-), 7.16-7.23 (m, 10 H, Ph-H) ppm.

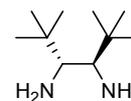
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 23.7$ (-NHCH(CH₃-), 28.4 (-C(CH₃)₃), 36.0 (-C(CH₃)₃), 57.1 (-NHCH(C(CH₃)₃-), 62.3 (-NHCH(CH₃-), 126.6 (Ph-*p*-CH), 126.9 (Ph-*o*-CH), 128.3 (Ph-*m*-CH), 148.0 (Ph-*i*-C) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3300w, 3061w, 3026m, 2958s, 2868w, 1602w, 1476m, 1452m, 1390m, 1367m, 1306w, 1198m, 1122m, 1080w, 1057w, 1026m, 909m, 761m, 700s$ cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 381 ([M+H]⁺, 67), 190 (29), 105 (PhCHMe⁺, 100), 86 (*t*BuCHNH₂⁺, 37).

$[\alpha]_D^{20} = +64.2$ ($c = 1.08$, CH₂Cl₂) (Lit.: +31.6 ($c = 0.364$, CHCl₃)).^[111]

EA: ber. C 82.05 %, H 10.59 %, N 7.36 %; gef. C 81.86 %, H 10.40 %, N 7.45 %.

(3R,4R)-3,4-Diamino-2,2,5,5-tetramethylhexan (101)^[111]

Diamin **110** (5.59 g, 14.7 mmol, 1.00 Äq.) wurde in abs. EtOH (140 mL) gelöst und mit Pd(OH)₂/C (20 %ig, 1.45 g) sowie NH₄HCO₂ (5.55 g, 88.1 mmol, 6.00 Äq.) versetzt. Die resultierende schwarze Suspension wurde unter heftigem Rühren 2 h lang unter Rückfluss erhitzt, wobei anfangs eine starke Gasentwicklung zu verzeichnen war. Nach dem Abkühlen der Mischung auf RT wurde diese über Celite filtriert und am RV eingeeengt. Das erhaltene gelborange Öl wurde in Et₂O (75 mL) aufgenommen und 30 min lang bei RT über K₂CO₃ gerührt. Nach erfolgter Filtration wurde das Lösungsmittel am RV entfernt und das Rohprodukt im HV destilliert ($T_B = 41-42$ °C, $p = 0.1$ mbar). Hierdurch konnte Diamin **101** als farblose Flüssigkeit erhalten werden (1.73 g, 10.1 mmol, 69 %).

C₁₀H₂₄N₂ (172.31 g*⁻¹):

$T_B = 41-42$ °C ($p = 0.1$ mbar) (Lit.: 240 °C).^[111]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.89$ (s, 18 H, -C(CH₃)₃), 1.04 (br s, 4 H, -CH(NH₂-), 2.54 (s, 2 H, -CH(NH₂-) ppm.

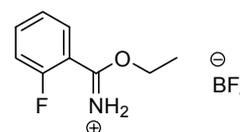
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 26.8$ ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.5 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 57.4 ($-\text{CH}(\text{NH}_2)-$) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3402\text{w}$, 3329w, 2957s, 2868m, 1602m, 1476m, 1393m, 1364m, 1203m, 1062w, 1012w, 894m, 827m, 761m, 719m cm^{-1} .

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 173 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 86 ($t\text{BuCHNH}_2^+$, 30).

$[\alpha]_D^{20} = -28.8$ ($c = 0.146$, CH_2Cl_2) (Lit.: -15 ($c = 0.145$, CH_2Cl_2)).^[111]

2-Fluorethylbenzimidat-tetrafluoroborat (**89**)^[101c,109]



Meerweinsalz (OEt_3BF_4) wurde unter Argon mehrmals mit abs. Et_2O gewaschen und im HV getrocknet. Das resultierende farblose Pulver (12.1 g, 63.9 mmol, 1.00 Äq.) wurde in abs. CH_2Cl_2 (40 mL) gelöst und bei RT zu einer Suspension von *ortho*-Fluorbenzamid (**88**, 8.88 g, 63.9 mmol, 1.00 Äq.) in abs. CH_2Cl_2 (100 mL) innerhalb von 20 min getropft. Die erhaltene klare, gelbliche Lösung wurde 19 h lang (über Nacht) bei RT gerührt, wodurch eine farblose Suspension erhalten wurde. Diese wurde filtriert sowie der hierbei gewonnene Feststoff portionsweise mit Et_2O (150 mL) gewaschen und im HV getrocknet (14.4 g). Aufarbeitung des Filtrates lieferte eine weitere Fraktion an Produkt (1.09 g). Somit konnte Imidat **89** als farbloses, feines Pulver isoliert werden (15.5 g, 60.6 mmol, 95 %).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BF}_5\text{NO}$ (254.99 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$T_M = 130\text{--}131$ °C (Lit.: $128\text{--}131$ °C).^[101c]

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_3SOCD_3 , 300 K): $\delta = 1.46$ (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 3 H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 4.59 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 2 H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 7.48 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1 H, Ar-5-H), 7.53 (dd, $^3J_{\text{H,F}} = 11.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1 H, Ar-3-H), 7.80-7.89 (m, 2 H, Ar-4-H und Ar-6-H), 11.47 (br s, 2 H, $-\text{C}(\text{NH}_2^+)\text{O}-$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3SOCD_3 , 300 K): $\delta = 13.4$ ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 69.9 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 115.6 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 11$ Hz, Ar-1-C), 117.1 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 21$ Hz, Ar-3-CH), 125.3 (d, $^4J_{\text{C,F}} = 4$ Hz, Ar-5-CH), 131.2 (Ar-6-CH), 136.9 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 9$ Hz, Ar-4-CH), 159.7 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 257$ Hz, Ar-2-C), 169.0 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 2$ Hz, $-\text{C}(\text{NH}_2^+)\text{O}-$) ppm.

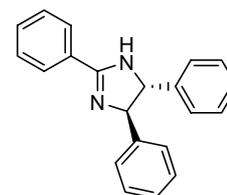
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CD_3SOCD_3 , 300 K): $\delta = -148.0$ (4 F, BF_4^-), -111.2 (1 F, Ar-F) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3362\text{m}$, 3217m, 2890m, 1696m, 1622s, 1503s, 1462s, 1388m, 1364m, 1274w, 1234m, 1075s, 862w, 839m, 777m, 747m, 522w, 506w cm^{-1} .

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 168 ($[\text{M}-\text{BF}_4]^+$, 100), 140 ($[\text{M}-\text{BF}_4-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 14).

EA: ber. C 42.39 %, H 4.35 %, N 5.49 %, O 6.27 %; gef. C 42.45 %, H 4.26 %, N 5.42 %, O 6.48 %.

(4*R*,5*R*)-2,4,5-Triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**84**)^[107]



Ethylbenzimidat-hydrochlorid (**82**) wurde unter Argon mehrmals mit abs. Et_2O gewaschen und im HV getrocknet. Das erhaltene farblose Pulver (643 mg, 3.46 mmol, 1.00 Äq.) wurde anschließend analog der Darstellung von **103** mit (1*R*,2*R*)-1,2-Diamino-1,2-diphenylethan (**83**, 735 mg, 3.46 mmol, 1.00 Äq.) in abs. EtOH (11 mL) zunächst 90 min bei RT und danach weitere 4 h lang unter Rückfluss umgesetzt. Abweichend von der Synthese von **103** wurde hier auf eine Rückextraktion der wässrigen Phase verzichtet. Das

gelbliche Rohprodukt wurde aus siedendem Toluol (8 mL) umkristallisiert. Die bei 5 °C erhaltenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Hexan (10 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Somit konnte Imidazolin **84** als farbloses Pulver erhalten werden (802 mg, 2.69 mmol, 78 %).

$C_{21}H_{18}N_2$ (298.38 g* mol^{-1}):

$R_F = 0.33$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 5:1 + 5 Vol% NEt₃).

$T_M = 177-178$ °C (Lit.: 183-185 °C).^[107]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 4.91$ (br s, 2 H, Im-4-H und Im-5-H), 5.45 (br s, 1 H, NH), 7.27-7.39 (m, 10 H, Im-4-Ph-H und Im-5-Ph-H), 7.46 (m_c, 2 H, Im-2-Ph-*m*-H), 7.52 (m_c, 1 H, Im-2-Ph-*p*-H), 7.95 (m_c, 2 H, Im-2-Ph-*o*-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃ + CF₃CO₂H, 300 K): $\delta = 69.6$ (Im-4-CH und Im-5-CH), 121.9 (Im-2-Ph-*i*-C), 126.1 (Ph-CH), 129.1 (Ph-CH), 129.3 (Ph-CH), 129.3 (Ph-CH), 129.4 (Ph-CH), 134.9 (Ph-CH), 138.7 (Im-4-Ph-*i*-C und Im-5-Ph-*i*-C), 164.6 (Im-2-C) ppm.

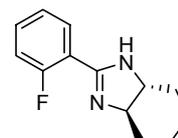
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3149m, 3058m, 3024m, 2923w, 2789w, 1624s, 1599s, 1576m, 1501m, 1458s, 1452s, 1331m, 1280m, 1196m, 1174m, 1128m, 1073m, 1025m, 1015m, 924m, 800w, 762s, 705s, 693s, 643m, 545m, 501m$ cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 298 (M⁺, 18), 193 (100), 90 (12).

$[\alpha]_D^{20} = +35.4$ ($c = 1.02$, CH₂Cl₂) (Lit.: +43 ($c = 4.2$, Pyridin)).^[107]

EA: ber. C 84.53 %, H 6.08 %, N 9.39 %; gef. C 84.51 %, H 6.01 %, N 9.25 %.

(3a*R*,7a*R*)-2-(2'-Fluorphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzimidazol (102)^[101b]



Imidat **89** (7.24 g, 28.4 mmol, 1.00 Äq.) und (1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan (**100**, 3.24 g, 28.4 mmol, 1.00 Äq.) wurden in abs. CH₂Cl₂ (70 mL) suspendiert und bei RT langsam unter Rühren mit abs. NEt₃ (9.09 mL, 6.61 g, 65.3 mmol, 2.30 Äq.) versetzt, wobei zwischendurch eine klare, farblose Lösung erhalten wurde. Das Gemisch wurde 64 h lang bei RT gerührt und die resultierende farblose Suspension in H₂O (70 mL) gegossen. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 × 50 mL) extrahiert sowie die vereinigten organischen Extrakte mit NH₄Cl-Lösung (2 %ig, 50 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nachdem das Filtrat am RV bis zur Trockene eingeeengt worden war, wurde der zurückbleibende gelbliche Feststoff aus siedendem Hexan/ EtOAc (30:1, 93 mL) umkristallisiert. Das bei -22 °C erhaltene Kristallinat wurde abgesaugt, mit Pentan (25 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Dadurch konnte Imidazolin **102** in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle erhalten werden (5.27 g, 24.1 mmol, 85 %).

$C_{13}H_{15}FN_2$ (218.27 g* mol^{-1}):

$R_F = 0.25$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 2:1 + 5 Vol% NEt₃).

$T_M = 111.5-112.5$ °C (Lit.: 110-112 °C).^[101b]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.35$ (m_c, 2 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.55 (m_c, 2 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 1.84 (m_c, 2 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 2.30 (d, $J_{H,H} = 11.1$ Hz, 2 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.11 (m_c, 2 H, -CH(N-)CH₂CH₂-), 5.67 (br s, 1 H, NH), 7.09 (ddd, $^3J_{H,F} = 12.1$ Hz, $^3J_{H,H} = 8.3$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.1$ Hz, 1 H, Ar-3'-H), 7.18 (td, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.1$ Hz, 1 H, Ar-5'-H), 7.40 (dddd, $^3J_{H,H} = 8.3$, 7.3 Hz, $^4J_{H,F} = 5.3$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.9$ Hz, 1 H, Ar-4'-H), 8.10 (td, $^3J_{H,H} = ^4J_{H,F} = 7.8$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.9$ Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 25.1$ (-CH(N-)CH₂CH₂-), 30.9 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 69.2 (br, -CH(N-)CH₂CH₂-), 116.2 (d, $^2J_{C,F} = 23$ Hz, Ar-3'-CH), 118.4 (d, $^2J_{C,F} = 10$ Hz, Ar-1'-C), 124.6 (d, $^4J_{C,F} = 3$ Hz, Ar-5'-CH), 130.9 (d, $^3J_{C,F} = 3$ Hz, Ar-6'-

CH), 132.4 (d, $^3J_{C,F} = 9$ Hz, Ar-4'-CH), 161.0 (d, $^1J_{C,F} = 250$ Hz, Ar-2'-C), 162.2 (d, $^3J_{C,F} = 3$ Hz, Im-2-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -114.8$ ppm.

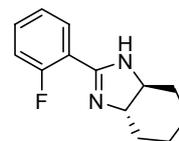
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3186\text{m}, 2938\text{s}, 2861\text{s}, 2822\text{w}, 1623\text{s}, 1595\text{s}, 1570\text{m}, 1490\text{m}, 1459\text{s}, 1440\text{s}, 1351\text{s}, 1297\text{m}, 1260\text{m}, 1219\text{s}, 1137\text{m}, 1117\text{m}, 1104\text{s}, 1078\text{m}, 1037\text{m}, 944\text{m}, 930\text{m}, 870\text{w}, 825\text{w}, 762\text{s}, 746\text{s}, 701\text{m}, 660\text{m}, 634\text{m}, 557\text{m}, 536\text{w cm}^{-1}$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 218 (M^+ , 57), 189 (22), 175 (100), 163 (25), 122 (25), 102 (14).

$[\alpha]_D^{20} = +116$ ($c = 1.00$, CH_2Cl_2) (Lit.: $+109$ ($c = 0.27$, CH_2Cl_2)).^[101b]

EA: ber. C 71.53 %, H 6.93 %, N 12.83 %; gef. C 71.58 %, H 6.92 %, N 12.74 %.

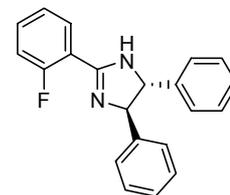
(3a*S*,7a*S*)-2-(2'-Fluorphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzimidazol (*ent*-102)



Analog der Darstellung von **102** wurde (1*S*,2*S*)-1,2-Diaminocyclohexan (*ent*-**100**, 799 mg, 7.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Imidat **89** (1.79 g, 7.00 mmol, 1.00 Äq.) und abs. NEt_3 (2.24 mL, 1.63 g, 16.1 mmol, 2.30 Äq.) in abs. CH_2Cl_2 (18 mL) 47 h lang bei RT umgesetzt. Nach entsprechender Umkristallisation konnte Imidazol *ent*-**102** in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle isoliert werden (1.21 g, 5.56 mmol, 79 %).

$[\alpha]_D^{20} = -117$ ($c = 1.00$, CH_2Cl_2).

(4*R*,5*R*)-2-(2'-Fluorphenyl)-4,5-diphenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (87**)**^[101b]



Analog der Darstellung von **102** wurde (1*R*,2*R*)-1,2-Diamino-1,2-diphenylethan (**83**, 4.25 g, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) mit Imidat **89** (5.10 g, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) und abs. NEt_3 (6.40 mL, 4.65 g, 46.0 mmol, 2.30 Äq.) in abs. CH_2Cl_2 (50 mL) 40 h lang bei RT umgesetzt. Das farblose Rohprodukt wurde aus siedendem Hexan/ EtOAc (5:1, 120 mL) umkristallisiert. Die bei 5 °C erhaltenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Pentan (40 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Somit konnte Imidazol **87** als farbloser Feststoff isoliert werden (4.77 g, 15.1 mmol, 75 %).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{FN}_2$ (316.37 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.35$ (SiO_2 , Pentan/ Et_2O 1:1 + 5 Vol% NEt_3).

$T_M = 120.5\text{-}121.5$ °C (Lit.: 119 °C).^[101b]

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 4.92$ (s, 2 H, Im-4-H und Im-5-H), 5.95 (br s, 1 H, NH), 7.17 (ddd, $^3J_{H,F} = 12.0$ Hz, $^3J_{H,H} = 8.3$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.1$ Hz, 1 H, Ar-3'-H), 7.24-7.40 (m, 11 H, Ph-H und Ar-5'-H), 7.48 (m_c, 1 H, Ar-4'-H), 8.31 (td, $^3J_{H,H} = ^4J_{H,F} = 7.8$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.8$ Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 74.8$ (br, Im-4-CH und Im-5-CH), 116.3 (d, $^2J_{C,F} = 23$ Hz, Ar-3'-CH), 117.9 (d, $^2J_{C,F} = 10$ Hz, Ar-1'-C), 124.8 (d, $^4J_{C,F} = 3$ Hz, Ar-5'-CH), 126.8 (Ph-*o*-CH), 127.7 (Ph-*p*-CH), 128.9 (Ph-*m*-CH), 131.6 (d, $^3J_{C,F} = 3$ Hz, Ar-6'-CH), 132.7 (d, $^3J_{C,F} = 9$ Hz, Ar-4'-CH), 143.6 (Ph-*i*-C), 159.5 (d, $^3J_{C,F} = 2$ Hz, Im-2-C), 161.2 (d, $^1J_{C,F} = 250$ Hz, Ar-2'-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -114.0$ ppm.

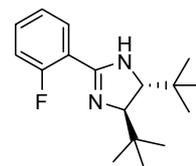
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3082m, 3031w, 2917m, 2798w, 1625s, 1601s, 1576m, 1509s, 1491s, 1474m, 1452s, 1332m, 1267m, 1229m, 1192w, 1135w, 1094m, 1076w, 1027w, 1010m, 946m, 820m, 755s, 700s, 606m, 538w, 518w, 493w, 455w, 429w cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 316 (M^+ , 23), 211 (100), 90 (15).

$[\alpha]_D^{20}$ = +50.8 (c = 1.00, CH_2Cl_2) (Lit.: +55 (c = 0.104, CH_2Cl_2)).^[101b]

EA: ber. C 79.92 %, H 5.42 %, N 8.85 %; gef. C 79.77 %, H 5.38 %, N 8.70 %.

(4*R*,5*R*)-4,5-Di-*tert*-butyl-2-(2'-fluorphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (103)^[101b]



Imidat **89** (5.10 g, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) sowie Diamin **101** (3.45 g, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) wurden in abs. EtOH (50 mL) vorgelegt. Die resultierende farblose Lösung wurde zunächst 60 min bei RT und dann weitere 91 h lang unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen der Mischung auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile am RV entfernt, das erhaltene gelbe, viskose Öl in CH_2Cl_2 (50 mL) aufgenommen und mit Na_2CO_3 -Lösung (5 %ig, 100 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (4 × 50 mL) rückextrahiert sowie die vereinigten organischen Extrakte über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Nachdem das Filtrat am RV eingengt worden war, wurde der zurückbleibende gelbliche Feststoff aus siedendem Hexan (90 mL) umkristallisiert. Das bei 5 °C erhaltene Kristallinat wurde abgesaugt, mit kaltem Pentan (10 mL) gewaschen und im HV getrocknet (3.05 g). Die Aufarbeitung der Mutterlauge lieferte weiteres Produkt als schwach gelblichen Feststoff (495 mg). Somit konnte Imidazol **103** in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle erhalten werden (3.54 g, 12.8 mmol, 64 %). Alternativ kann das Produkt auch durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (4 × 16 cm, EtOAc/Hexan 7:1, F15-48) isoliert werden.

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{FN}_2$ (276.39 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F \leq 0.17$ (SiO_2 , EtOAc/Hexan 7:1).

$T_M = 164.5\text{--}165.5$ °C (Lit.: 155–156 °C).^[101b]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0.86 (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.94 (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.29 (s, 1 H, Im-5-H), 3.58 (s, 1 H, Im-4-H), 5.61 (s, 1 H, NH), 7.09 (ddd, $^3J_{\text{H,F}} = 11.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1 H, Ar-3'-H), 7.19 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz, 1 H, Ar-5'-H), 7.39 (dddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$, 7.3 Hz, $^4J_{\text{H,F}} = 5.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 1 H, Ar-4'-H), 8.09 (td, $^3J_{\text{H,H}} = ^4J_{\text{H,F}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 25.3 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.2 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.6 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 66.5 (Im-5-CH), 75.8 (Im-4-CH), 116.1 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 23$ Hz, Ar-3'-CH), 118.4 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 11$ Hz, Ar-1'-C), 124.6 (d, $^4J_{\text{C,F}} = 3$ Hz, Ar-5'-CH), 131.4 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 3$ Hz, Ar-6'-CH), 132.0 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 9$ Hz, Ar-4'-CH), 157.9 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 2$ Hz, Im-2-C), 160.9 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 249$ Hz, Ar-2'-C) ppm.

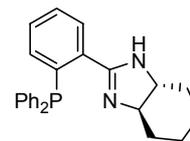
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -115.4 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3147s, 2962s, 2905s, 2866m, 1624s, 1600s, 1574m, 1505s, 1478s, 1391m, 1362s, 1331m, 1306w, 1268m, 1226s, 1155w, 1132m, 1097m, 1032w, 988m, 929w, 822m, 758s, 615w, 569m, 534m, 470w cm^{-1} .

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 277 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 219 ($[\text{M}-t\text{Bu}]^+$, 11), 163 ($[\text{M}-2\cdot t\text{Bu}+\text{H}]^+$, 28).

$[\alpha]_D^{20}$ = +148 (c = 1.03, CH_2Cl_2) (Lit.: -130 (c = 0.071, CH_2Cl_2) für *ent*-**103**).^[101b]

EA: ber. C 73.87 %, H 9.12 %, N 10.14 %; gef. C 73.90 %, H 8.93 %, N 10.14 %.

(3aR,7aR)-2-(2'-Diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzoimidazol (104)^[101b]

PHIM **104** wurde nach einer verbesserten Literaturvorschrift synthetisiert.^[101b] Hierzu wurde Imidazolin **102** (2.18 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (10 mL) vorgelegt und zu der klaren, farblosen Lösung KPP₂ in THF (0.5 M, 22.0 mL, 11.0 mmol, 1.10 Äq.) bei 0 °C langsam getropft. Die resultierende leuchtend rote Mischung wurde 2.5 h lang bei RT gerührt und nachher mit H₂O (50 mL) versetzt. Das Zweiphasensystem wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 70 mL) sowie die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das mittels Einengen des gelblichen Filtrates erhaltene beige Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (5 × 20 cm, Hexan/ EtOAc 2:1 + 5 Vol% NEt₃ —F39→ 1:1 + 5 Vol% NEt₃, F34-64) gereinigt. Dadurch konnte PHIM **104** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (3.72 g, 9.67 mmol, 97 %).

C₂₅H₂₅N₂P (384.45 g·mol⁻¹):

$R_F = 0.30$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 1:1 + 5 Vol% NEt₃).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.21$ (br s, 2 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.33 (br s, 2 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 1.73 (br dd, ³J_{H,H} = 7.8, 1.7 Hz, 2 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 2.12 (br s, 2 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.75 (br s, 2 H, -CH(N-)CH₂CH₂-), 5.24 (br s, 1 H, NH), 6.88 (dddd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ³J_{H,P} = 4.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.5 Hz, 1 H, Ar-3'-H), 7.26 (tdd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, $J = 1.5, 0.6$ Hz, 1 H, Ar-H), 7.28-7.38 (m, 11 H, Ar-H), 7.65 (dddd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,P} = 3.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.5 Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 25.1$ (-CH(N-)CH₂CH₂-), 30.8 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 69.7 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 128.6-129.5 (diverse Ar-CH), 129.8 (Ar-CH), 133.3 (d, ²J_{C,P} = 1 Hz, Ar-3'-CH), 134.1 (d, ²J_{C,P} = 20 Hz, PPh₂-o-CH), 134.4 (d, ²J_{C,P} = 21 Hz, PPh₂-o-CH), 136.3-137.2 (diverse Ar-C), 166.5 (Im-2-C) ppm.

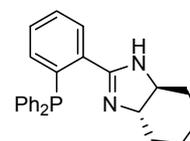
³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -9.3$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3375w, 3186w, 3049m, 2832s, 2856m, 1604m, 1577m, 1477m, 1434s, 1364w, 1345m, 1332m, 1257m, 1223m, 1139m, 1101m, 1055m, 1027w, 999w, 924w, 772m, 742s, 696s, 604m, 541w, 503m$ cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 384 (M⁺, 13), 307 ([M-Ph]⁺, 100), 301 (46).

$[\alpha]_D^{20} = +57.8$ ($c = 1.02$, CH₂Cl₂) (Lit.: +55 ($c = 0.071$, CH₂Cl₂)).^[101b]

EA: ber. C 78.10 %, H 6.55 %, N 7.29 %; gef. C 78.04 %, H 6.66 %, N 7.22 %.

(3aS,7aS)-2-(2'-Diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzoimidazol (ent-104)

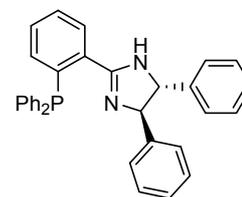
Analog der Darstellung von **104** wurde Imidazolin *ent-102* (437 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) mit KPP₂ in THF (0.5 M, 4.40 mL, 2.20 mmol, 1.10 Äq.) in abs. THF (insgesamt 7 mL) 70 min lang bei RT umgesetzt. Das beige Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 16 cm, Et₂O/ Pentan 1:1 + 5 Vol% NEt₃, F29-55) gereinigt. Dadurch konnte PHIM *ent-104* in Form eines farblosen, schaumigen Feststoffes isoliert werden (712 mg, 1.85 mmol, 93 %).

$R_F = 0.19$ (SiO₂, Et₂O/ Pentan 1:1 + 5 Vol% NEt₃).

$[\alpha]_D^{20} = -57.9$ ($c = 1.01$, CH₂Cl₂).

HPLC (OD-H, *n*-Heptan/ *i*PrOH 98.5:1.5, 0.7 ml*min⁻¹, 40 °C, 220 nm): $t_R = 16.4$ (*R,R*), 18.7 (*S,S*) min.

(4*R*,5*R*)-4,5-Diphenyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (85)^[101b]



PHIM **85** wurde nach der Originalvorschrift hergestellt.^[101b] Dazu wurde KPPH₂ in THF (0.5 M, 26.4 mL, 13.2 mmol, 1.10 Äq.) auf 60 °C Ölbadtemperatur erwärmt und Imidazolin **87** (3.80 g, 12.0 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (15 mL) langsam zugetropft. Die resultierende gelbbraune Lösung wurde 2 h lang unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen der nun schwarzen Mischung auf RT wurde diese mit H₂O (30 mL) versetzt und das erhaltene Zweiphasensystem mit CH₂Cl₂ (3 × 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Das gelbe, ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch unter Argon an Kieselgel (7 × 20 cm, Hexan/ EtOAc 5:1 + 5 Vol% NEt₃, F95-157) gereinigt. Somit konnte PHIM **85** als farbloser Feststoff erhalten werden (5.10 g, 10.6 mmol, 88 %)

C₃₃H₂₇N₂P (482.55 g*mol⁻¹):

$R_F = 0.24$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 5:1 + 5 Vol% NEt₃).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 4.56$ (d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 1 H, Im-5-H), 4.88 (d, ³J_{H,H} = 9.2 Hz, 1 H, Im-4-H), 5.94 (s, 1 H, NH), 6.93 (dddd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ³J_{H,P} = 4.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.4 Hz, 1 H, Ar-3'-H), 6.96 (br s, 2 H, Ar-H), 7.16-7.47 (m, 20 H, Ar-H), 7.98 (dddd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,P} = 3.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.4 Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃ + CF₃CO₂H, 300 K): $\delta = 70.3$ (Im-4-CH und Im-5-CH), 126.6 (Ar-CH), 127.7 (d, ¹J_{C,P} = 23 Hz, Ar-C), 129.2-129.5 (diverse Ar-CH), 129.9 (Ar-CH), 130.0 (Ar-CH), 130.1 (Ar-CH), 131.5 (d, ¹J_{C,P} = 4 Hz, Ar-CH), 133.6-134.5 (diverse Ar-CH und Ar-C), 137.7 (d, ¹J_{C,P} = 21 Hz, Ar-C), 137.9 (Ph-*i*-C), 166.2 (Im-2-C) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -10.3$ ppm.

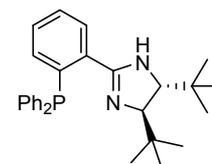
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3052m, 3026m, 2864w, 1610m, 1577m, 1488m, 1474m, 1448m, 1433s, 1276m, 1194w, 1092w, 1061w, 1027m, 914w, 761m, 743s, 697s, 607w, 543w, 502m$ cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 482 (M⁺, 13), 405 ([M-Ph]⁺, 21), 403 (58), 301 (100).

$[\alpha]_D^{20} = -24.8$ ($c = 0.995$, CH₂Cl₂) (Lit.: -23 ($c = 0.079$, CH₂Cl₂)).^[101b]

EA: ber. C 82.14 %, H 5.64 %, N 5.81 %; gef. C 82.25 %, H 5.66 %, N 5.57 %.

(4*R*,5*R*)-4,5-Di-*tert*-butyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (105)^[101b]



Analog der Darstellung von **104** wurde Imidazolin **103** (2.76 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) 4 h lang bei RT umgesetzt. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (5 × 20 cm, Hexan/ EtOAc 4:1 + 5 Vol% NEt₃, F21-36) gereinigt. Dadurch konnte PHIM **105** als farbloser Feststoff isoliert werden (4.10 g, 9.25 mmol, 93 %).

$C_{29}H_{35}N_2P$ (442.58 $g \cdot mol^{-1}$):

$R_F = 0.32$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 4:1 + 5 Vol% NEt₃).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.80$ (br s, 18 H, -C(CH₃)₃), 3.38 (br s, 2 H, Im-4-H und Im-5-H), 5.75 (br s, 1 H, NH), 6.93 (dddd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ³J_{H,P} = 4.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.4 Hz, 1 H, Ar-3'-H), 7.16-7.27 (m, 4 H, Ar-H), 7.28-7.36 (m, 7 H, Ar-H), 7.39 (td, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1 H, Ar-H), 8.02 (br dd, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, ⁴J_{H,P} = 3.5 Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 25.9$ (-C(CH₃)₃), 35.0 (-C(CH₃)₃), 67.0 (Im-4-CH und Im-5-CH), 128.7-128.9 (diverse Ar-CH), 129.1 (Ar-CH), 130.1 (Ar-CH), 131.0 (d, *J*_{C,P} = 6 Hz, Ar-CH), 133.9 (d, ²*J*_{C,P} = 20 Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.0 (d, ²*J*_{C,P} = 20 Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.6 (Ar-3'-CH), 135.4 (d, *J*_{C,P} = 21 Hz, Ar-C), 136.9-137.2 (diverse Ar-C), 162.6 (Im-2-C) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -11.3$ ppm.

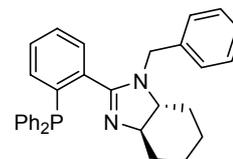
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3430m, 3224m, 3050m, 2949s, 2895s, 2864m, 1612s, 1584m, 1473s, 1452m, 1432s, 1390m, 1361m, 1310m, 1266w, 1237m, 1199w, 1113w, 1089w, 1063w, 1026w, 986m, 907w, 772w, 744s, 696s, 503m$ cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): *m/z* (%) = 443 ([M+H]⁺, 100), 385 ([M-*t*Bu]⁺, 10), 365 ([M-Ph]⁺, 31), 251 (13), 57 (13).

$[\alpha]_D^{20} = +146$ (*c* = 0.965, CHCl₃) (Lit.: -150 (*c* = 0.02, CH₂Cl₂) für *ent*-**105**).^[101b]

EA: ber. C 78.70 %, H 7.97 %, N 6.33 %; gef. C 78.56 %, H 7.97 %, N 6.31 %.

(3a*R*,7a*R*)-1-Benzyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzoimidazol (106**)**



KH (66.2 mg, 1.65 mmol, 1.10 Äq.) wurde in der Glovebox eingewogen, in abs. THF (15 mL) suspendiert und PHIM **104** (577 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) bei 0 °C unter Rühren zugegeben. Die nun gelbliche Suspension wurde bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 2 h) bei RT gerührt, wobei eine fast klare, gelbe Lösung erhalten wurde. Daraufhin wurde BnBr (196 μ L, 282 mg, 1.65 mmol, 1.10 Äq.) bei RT zugetropft und die resultierende orangerote Suspension 4 h lang bei RT gerührt. Nach der Zugabe von einer Spatelspitze NBu₄I wurde das Gemisch weitere 15 h lang (über Nacht) bei RT gerührt. Die entstandene gelbe Suspension wurde mit Na₂S₂O₃-Lösung (5 %ig, 20 mL) versetzt und das Zweiphasensystem mit CH₂Cl₂ (4 \times 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 \times 18 cm, Et₂O/ Pentan 1:1 + 5 Vol% NEt₃, F33-69) gereinigt. Dabei konnte Ligand **106** als farbloser Feststoff isoliert werden (519 mg, 1.09 mmol, 73 %).

$C_{32}H_{31}N_2P$ (474.58 $g \cdot mol^{-1}$):

$R_F = 0.24$ (SiO₂, Et₂O/ Pentan 1:1 + 5 Vol% NEt₃).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.99$ -1.42 (m, 4 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.52 (dd, *J*_{H,H} = 11.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 3.0 Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.61 (d, *J*_{H,H} = 12.9 Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.72 (d, *J*_{H,H} = 12.8 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.24 (dd, *J*_{H,H} = 11.8 Hz, ³*J*_{H,H} = 3.1 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.44 (ddd, ³*J*_{H,H} = 14.2, 11.3, 3.4 Hz, 1 H, Im-7a-H), 2.94 (m_c, 1 H, Im-3a-H), 3.58 (d, ²*J*_{H,H} = 15.7 Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.30 (d, ²*J*_{H,H} = 15.7 Hz, 1 H, Bn-CHH), 7.02 (m_c, 1 H, Ar-3'-H), 7.17-7.41 (m, 18 H, Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 24.8$ (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.7 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 30.6 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 31.2 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 52.0 (d, ⁵*J*_{C,P} = 3 Hz,

Bn-CH₂), 71.6 (Im-CH), 71.9 (Im-CH), 127.1 (Bn-*p*-CH), 127.5 (Bn-*o*-CH), 128.3 (Bn-*m*-CH), 128.5-128.9 (diverse Ar-CH), 129.1 (Ar-CH), 133.7 (Ar-3'-CH), 134.3 (d, ²J_{C,P} = 20 Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.5 (d, ²J_{C,P} = 20 Hz, PPh₂-*o*-CH), 136.9 (d, J_{C,P} = 12 Hz, Ar-C), 137.6 (d, J_{C,P} = 11 Hz, Ar-C), 137.9 (Ar-C), 138.1 (Ar-C), 139.1 (Ar-C), 167.6 (Im-2-C) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -10.2 ppm.

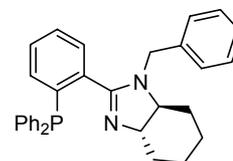
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3052m, 3027w, 2933s, 2858m, 1601m, 1574m, 1494m, 1477m, 1453m, 1434s, 1395w, 1361m, 1344m, 1331m, 1298w, 1261w, 1246m, 1225w, 1181w, 1115m, 1095m, 1069w, 1056m, 1027m, 974m, 919w, 768m, 742s, 695s, 504m cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): *m/z* (%) = 475 ([M+H]⁺, 74), 397 ([M-Ph]⁺, 15), 383 ([M-Bn]⁺, 56), 188 (20), 91 (Bn⁺, 100).

[α]_D²⁰ = +42.1 (*c* = 1.02, CH₂Cl₂).

EA: ber. C 80.99 %, H 6.58 %, N 5.90 %; gef. C 80.85 %, H 6.59 %, N 5.68 %.

(3*aS*,7*aS*)-1-Benzyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-3*a*,4,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-benzimidazol (*ent*-106)

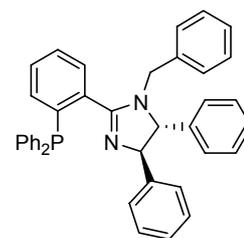


Analog der Darstellung von **106** wurde PHIM *ent*-**104** (384 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (44.1 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) und BnBr (131 µl, 188 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) in abs. THF (10 mL) insgesamt 19 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt. Dadurch konnte Ligand *ent*-**106** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (215 mg, 0.453 mmol, 45 %).

[α]_D²⁰ = -43.0 (*c* = 1.01, CH₂Cl₂).

HPLC (AD-H, *n*-Heptan/ *i*PrOH 93:7, 0.5 ml*min⁻¹, 20 °C, 230 nm): *t_R* = 15.9 (*S,S*), 22.4 (*R,R*) min.

(4*R*,5*R*)-1-Benzyl-4,5-diphenyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (90**)**



Analog der Darstellung von **106** wurde PHIM **85** (583 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (44.1 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) und BnBr (131 µl, 188 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) in abs. THF (10 mL) insgesamt 19 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Imidazolin **85** als Lösung in abs. THF zuge- tropft. Das farblose Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (3 × 21 cm, Pentan/ Et₂O 2:1 + 5 Vol% NEt₃, F34-71) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **90** als farbloser Feststoff isoliert werden (547 mg, 0.955 mmol, 96 %).

C₄₀H₃₃N₂P (572.68 g*mol⁻¹):

R_F = 0.22 (SiO₂, Pentan/ Et₂O 2:1 + 5 Vol% NEt₃).

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 3.75 (d, ²J_{H,H} = 15.6 Hz, 1 H, Bn-*CHH*), 4.32 (d, ²J_{H,H} = 15.5 Hz, 1 H, Bn-*CHH*), 4.36 (d, ³J_{H,H} = 9.8 Hz, 1 H, Im-5-H), 4.98 (d, ³J_{H,H} = 9.7 Hz, 1 H, Im-4-H), 7.00 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 2 H, Bn-*o*-H), 7.15-7.23 (m, 7 H, Ar-H), 7.23-7.28 (m, 2 H, Ar-H), 7.29-7.44 (m, 16 H, Ar-H), 7.48 (td, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.0 Hz, 1 H, Ar-5'-H), 7.76 (dd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,P} = 3.6 Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.9 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 49.3$ (d, $^5J_{C,P} = 4$ Hz, Bn- CH_2), 72.8 (Im-5-CH), 78.7 (Im-4-CH), 126.9 (Ar-CH), 127.1 (Ar-CH), 127.4 (Ar-CH), 127.8 (Ar-CH), 128.1-128.3 (diverse Ar-CH), 128.5-128.7 (diverse Ar-CH), 128.9 (Ar-CH), 129.2 (Ar-CH), 129.7 (Ar-CH), 130.0 (d, $J_{C,P} = 6$ Hz, Ar-CH), 133.6 (d, $^2J_{C,P} = 19$ Hz, PPh_2 -*o*-CH), 134.3 (d, $^2J_{C,P} = 20$ Hz, PPh_2 -*o*-CH), 134.9 (Ar-3'-CH), 136.5 (d, $J_{C,P} = 11$ Hz, Ar-C), 136.6 (Bn-*i*-C), 137.0 (d, $J_{C,P} = 18$ Hz, Ar-C), 137.6-137.9 (diverse Ar-C), 141.4 (Ph-*i*-C), 144.0 (Ph-*i*-C), 165.1 (d, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, Im-2-C) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -12.1$ ppm.

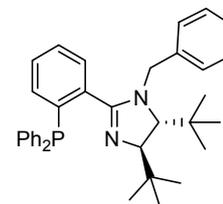
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3053\text{w}$, 3023m, 2893w, 1601s, 1580m, 1560w, 1492m, 1470m, 1452w, 1442m, 1434m, 1414m, 1353m, 1278w, 1258w, 1133m, 1025m, 944w, 754s, 699s, 614w, 592w, 525w, 500m, 489m cm^{-1} .

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 573 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 76), 495 ($[\text{M}-\text{Ph}]^+$, 10), 481 ($[\text{M}-\text{Bn}]^+$, 27), 392 (13), 91 (Bn^+ , 100).

$[\alpha]_D^{20} = +24.3$ ($c = 1.04$, CH_2Cl_2).

EA: ber. C 83.89 %, H 5.81 %, N 4.89 %; gef. C 83.68 %, H 5.91 %, N 4.85 %.

(4*R*,5*R*)-1-Benzyl-4,5-di-*tert*-butyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (107)



KH (66.2 mg, 1.65 mmol, 1.10 Äq.) wurde in der Glovebox eingewogen, in abs. THF (15 mL) suspendiert und PHIM **105** (664 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) bei 0 °C unter Rühren zugegeben. Die nun schwach gelbliche Suspension wurde einige Zeit bei RT gerührt, wobei jedoch lediglich eine verschwindend geringe Gasentwicklung festgestellt werden konnte. Deswegen wurde die Mischung mit abs. DMF (0.75 mL) versetzt und bis zum Ende der nun beachtlichen Gasentwicklung (ca. 2 h) bei RT gerührt. Zu der erhaltenen gelborangen, fast klaren Lösung wurde BnBr (232 μl , 334 mg, 1.95 mmol, 1.30 Äq.) getropft und die resultierende annähernd farblose Suspension 18 h lang (über Nacht) bei RT gerührt. Nach der Zugabe von einer Spatelspitze NBu_4I wurde das Gemisch weitere 3 h bei RT gerührt. Die entstandene gelbe Suspension wurde mit H_2O (0.5 mL) versetzt und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde in CH_2Cl_2 (30 mL) und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (5 %ig, 30 mL) aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 \times 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Das zurückbleibende gelbe Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 \times 18 cm, Et_2O / Pentan 4:1 + 5 Vol% NEt_3 , F12-29) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **107** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (668 mg, 1.25 mmol, 84 %).

$\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{P}$ (532.70 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.36$ (SiO_2 , Pentan/ Et_2O 4:1 + 5 Vol% NEt_3).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.61$ (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.00 (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.04 (d, $^3J_{H,H} = 4.3$ Hz, 1 H, Im-5-H), 3.48 (d, $^3J_{H,H} = 4.3$ Hz, 1 H, Im-4-H), 4.14 (d, $^2J_{H,H} = 15.0$ Hz, 1 H, Bn-*CHH*), 4.34 (d, $^2J_{H,H} = 15.0$ Hz, 1 H, Bn-*CHH*), 7.12-7.20 (m, 5 H, Ar-H), 7.20-7.24 (m, 3 H, Ar-H), 7.24-7.30 (m, 3 H, Ar-H), 7.30-7.40 (m, 6 H, Ar-H), 7.44 (td, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.3$ Hz, 1 H, Ar-5'-H), 7.71 (ddd, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, $^4J_{H,P} = 3.8$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.2$ Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 27.0$ (d, $J = 3$ Hz, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.4 (d, $J = 3$ Hz, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.7 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.1 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 53.0 (d, $^5J_{C,P} = 3$ Hz, Bn- CH_2), 67.7 (Im-

5-CH), 77.3 (Im-4-CH), 127.6 (Bn-*p*-CH), 128.3 (Ar-CH), 128.5-128.6 (diverse Ar-CH), 129.2 (Ar-CH), 129.4 (Ar-CH), 130.2 (d, $J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-CH), 131.1 (d, $J_{C,P} = 7$ Hz, Ar-CH), 133.6 (d, $^2J_{C,P} = 19$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.4 (d, $^2J_{C,P} = 20$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 135.8 (d, $^2J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-3'-CH), 136.7-137.0 (diverse Ar-C), 137.1 (Bn-*i*-C), 138.9 (d, $J_{C,P} = 14$ Hz, Ar-C), 139.7 (d, $J_{C,P} = 32$ Hz, Ar-C), 164.5 (d, $^3J_{C,P} = 2$ Hz, Im-2-C) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -14.0$ ppm.

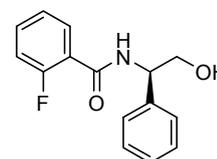
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3053\text{m}, 3028\text{w}, 2949\text{s}, 2900\text{s}, 2866\text{m}, 1612\text{s}, 1584\text{m}, 1476\text{s}, 1434\text{s}, 1392\text{s}, 1360\text{m}, 1304\text{m}, 1234\text{m}, 1203\text{w}, 1160\text{w}, 1134\text{w}, 1116\text{w}, 1080\text{w}, 1059\text{m}, 1028\text{w}, 1001\text{w}, 941\text{w}, 824\text{w}, 780\text{w}, 744\text{s}, 697\text{s}, 648\text{w}, 597\text{w}, 501\text{m cm}^{-1}$.

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 533 ([M+H]⁺, 100), 307 (7).

$[\alpha]_D^{20} = +82.5$ ($c = 0.990$, CHCl₃).

EA: ber. C 81.17 %, H 7.76 %, N 5.26 %; gef. C 81.02 %, H 7.74 %, N 5.10 %.

(1'*R*)-(2-Fluor-*N*-(2'-hydroxy-1'-phenylethyl)-benzamid (94)



(*R*)-Phenylglycinol (**91**, 686 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) sowie abs. NEt₃ (696 μL , 506 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) wurden in abs. MeOH (25 mL) vorgelegt. Zu der klaren, farblosen Lösung wurde bei 0 °C *ortho*-Fluorbenzoylchlorid (**93**, 652 μL , 872 mg, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) getropft und die resultierende Mischung zunächst 2.5 h lang bei 0 °C und dann weitere 4.5 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden am RV entfernt und der erhaltene farblose Feststoff in EtOAc/ H₂O (1:1, 60 mL) aufgenommen. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit EtOAc (2 \times 25 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte mit Na₂CO₃-Lösung (5 %ig, 10 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nachdem das Filtrat am RV bis zur Trockene eingeeengt worden war, wurde der zurückbleibende Feststoff portionsweise mit Et₂O (30 mL) gewaschen. Somit konnte Amid **94** als farbloses Pulver isoliert werden (1.14 g, 4.40 mmol, 88 %).

C₁₅H₁₄FNO₂ (259.28 g \cdot mol⁻¹):

$R_F = 0.22$ (SiO₂, EtOAc/ Hexan 1:1).

$T_M = 117$ -118 °C.

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 2.53$ (br s, 1 H, -CH₂OH), 3.98 (d, $^3J_{H,H} = 4.8$ Hz, 2 H, -CH₂OH), 5.32 (mc, 1 H, -CH(NH-)CH₂OH), 7.13 (ddd, $^3J_{H,F} = 12.2$ Hz, $^3J_{H,H} = 8.3$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.0$ Hz, 1 H, Ar-3-H), 7.23-7.34 (m, 2 H, Ph-*p*-H und Ar-5-H), 7.35-7.42 (m, 4 H, Ph-*o*-H und Ph-*m*-H), 7.44-7.53 (m, 2 H, Ar-4-H und -CONH-), 8.08 (td, $^3J_{H,H} = ^4J_{H,F} = 7.9$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.8$ Hz, 1 H, Ar-6-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 56.4$ (-CH(NH-)CH₂OH), 66.8 (-CH₂OH), 116.2 (d, $^2J_{C,F} = 25$ Hz, Ar-3-CH), 120.9 (d, $^2J_{C,F} = 11$ Hz, Ar-1-C), 125.0 (d, $^4J_{C,F} = 3$ Hz, Ar-5-CH), 126.8 (Ph-*o*-CH), 128.1 (Ph-*p*-CH), 129.1 (Ph-*m*-CH), 132.2 (d, $^3J_{C,F} = 2$ Hz, Ar-6-CH), 133.7 (d, $^3J_{C,F} = 9$ Hz, Ar-4-CH), 139.0 (Ph-*i*-C), 160.9 (d, $^1J_{C,F} = 247$ Hz, Ar-2-C), 163.7 (d, $^3J_{C,F} = 3$ Hz, -CONH-) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -113.4$ ppm.

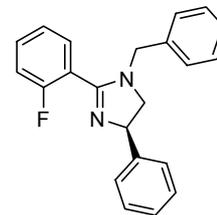
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3365\text{m}, 3080\text{w}, 3034\text{w}, 3010\text{w}, 2932\text{w}, 2889\text{w}, 1633\text{s}, 1577\text{w}, 1518\text{s}, 1481\text{s}, 1452\text{m}, 1351\text{m}, 1329\text{w}, 1300\text{m}, 1214\text{m}, 1189\text{m}, 1161\text{w}, 1143\text{w}, 1100\text{m}, 1072\text{m}, 1029\text{m}, 876\text{m}, 842\text{w}, 809\text{w}, 786\text{m}, 757\text{s}, 704\text{m}, 641\text{w}, 534\text{m cm}^{-1}$.

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 260 ([M+H]⁺, 100), 228 ([M-CH₂OH]⁺, 18), 140 (63), 123 (2-FC₆H₄CO⁺, 78).

$[\alpha]_D^{20} = +22.1$ ($c = 1.01$, CH₂Cl₂).

EA: ber. C 69.49 %, H 5.44 %, N 5.40 %, O 12.34 %; gef. C 69.59 %, H 5.44 %, N 5.36 %, O 12.56 %.

(4R)-1-Benzyl-2-(2'-fluorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (95)



Hydroxyamid **94** (778 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde mit SOCl_2 (870 μL , 1.43 g, 12.0 mmol, 4.00 Äq.) versetzt, wobei eine starke Gasentwicklung einsetzte, und die klare, farblose Lösung 4 h lang unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen der Mischung auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das resultierende gelbliche Öl in abs. Et_2O (7 mL) sowie abs. NEt_3 (1.39 mL, 1.01 g, 10.0 mmol, 3.33 Äq.) aufgenommen. Nach der tropfenweisen Zugabe von Benzylamin (360 μL , 354 mg, 3.30 mmol, 1.10 Äq.) wurde die Mischung 16 h lang (über Nacht) bei RT gerührt. Die erhaltene farblose Suspension wurde mit NaOH -Lösung (2 M, 15 mL) versetzt und nach erfolgter Phasentrennung die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 \times 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit NH_4Cl -Lösung (2 %ig, 10 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Das zurückbleibende farblose Öl wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (4 \times 16 cm, Hexan/ EtOAc 2:1 + 5 Vol% NEt_3) gereinigt. Dadurch konnte Imidazol **95** als farbloser Feststoff erhalten werden (530 mg, 1.60 mmol, 53 %, F22-49). Weiterhin wurde β -Chloramid **97** als bedeutendes Nebenprodukt in Form eines ebenfalls farblosen Feststoffes isoliert (122 mg, 0.439 mmol, 15 %, F14-16).

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{FN}_2$ (330.40 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.23$ (SiO_2 , Hexan/ EtOAc 2:1 + 5 Vol% NEt_3).

$T_M = 87.5\text{-}89^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 3.24$ (t, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 9.3$ Hz, 1 H, Im-5-H), 3.82 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.9$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, 1 H, Im-5-H), 4.13 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15.1$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.31 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15.1$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 5.24 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.9$, 9.2 Hz, 1 H, Im-4-H), 7.16 (t, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,F}} = 9.1$ Hz, 1 H, Ar-3'-H), 7.21-7.29 (m, 5 H, Ar-H), 7.30-7.40 (m, 6 H, Ar-H), 7.44 (m_c, 1 H, Ar-4'-H), 7.66 (td, $^3J_{\text{H,H}} = ^4J_{\text{H,F}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 52.3$ (d, $^5J_{\text{C,F}} = 2$ Hz, Bn-CH₂), 58.0 (Im-5-CH₂), 68.3 (Im-4-CH), 116.2 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 21$ Hz, Ar-3'-CH), 119.7 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 15$ Hz, Ar-1'-C), 124.7 (d, $^4J_{\text{C,F}} = 4$ Hz, Ar-5'-CH), 126.8 (Ph-*o*-CH), 127.1 (Ph-*p*-CH), 127.6 (Ph-*p*-CH), 127.7 (Ph-*o*-CH), 128.7 (Ph-*m*-CH), 128.8 (Ph-*m*-CH), 131.2 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 3$ Hz, Ar-6'-CH), 131.9 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 8$ Hz, Ar-4'-CH), 137.4 (Bn-*i*-C), 144.4 (Ph-*i*-C), 160.1 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 250$ Hz, Ar-2'-C), 162.6 (Im-2-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -112.8$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3065\text{w}$, 3023m, 2925m, 2879w, 2839w, 1619s, 1600s, 1496s, 1477m, 1457s, 1405m, 1366m, 1339m, 1320m, 1267m, 1247m, 1223m, 1154w, 1137m, 1099m, 1074m, 1053m, 1026m, 947m, 829m, 769s, 733s, 707s, 622w, 540m, 496m, 457m cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 330 (M^+ , 15), 211 (100), 136 (9), 91 (Bn^+ , 35).

$[\alpha]_D^{20} = +139$ ($c = 0.990$, CH_2Cl_2).

EA: ber. C 79.97 %, H 5.80 %, N 8.48 %; gef. C 79.74 %, H 5.88 %, N 8.32 %.

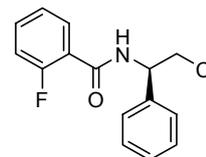
(1'R)-N-(2'-Chlor-1'-phenylethyl)-2-fluorbenzamid (97)C₁₅H₁₃ClFNO (277.72 g·mol⁻¹):*R_F* = 0.41 (SiO₂, Hexan/ EtOAc 2:1 + 5 Vol% NEt₃).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 3.95 (dd, ²J_{H,H} = 11.3 Hz, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 1 H, -CHHCl), 4.00 (dd, ²J_{H,H} = 11.3 Hz, ³J_{H,H} = 5.0 Hz, 1 H, -CHHCl), 5.60 (m_c, 1 H, -CH(NH-)CH₂Cl), 7.16 (ddd, ³J_{H,F} = 12.2 Hz, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.0 Hz, 1 H, Ar-3-H), 7.28 (td, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.1 Hz, 1 H, Ar-5-H), 7.30-7.47 (m, 6 H, Ph-H und -CONH-), 7.50 (m_c, 1 H, Ar-4-H), 8.11 (td, ³J_{H,H} = ⁴J_{H,F} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1 H, Ar-6-H) ppm.

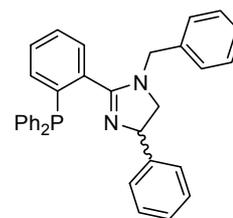
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 47.9 (-CH₂Cl), 54.3 (-CH(NH-)CH₂Cl), 116.2 (d, ²J_{C,F} = 25 Hz, Ar-3-CH), 120.6 (d, ²J_{C,F} = 11 Hz, Ar-1-C), 125.1 (d, ⁴J_{C,F} = 3 Hz, Ar-5-CH), 126.8 (Ph-*o*-CH), 128.3 (Ph-*p*-CH), 129.0 (Ph-*m*-CH), 132.3 (d, ³J_{C,F} = 2 Hz, Ar-6-CH), 133.8 (d, ³J_{C,F} = 9 Hz, Ar-4-CH), 138.5 (Ph-*i*-C), 160.9 (d, ¹J_{C,F} = 247 Hz, Ar-2-C), 162.9 (d, ³J_{C,F} = 3 Hz, -CONH-) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -113.4 ppm.

MS (FAB, NBA): *m/z* (%) = 278 ([M+H]⁺, 100), 140 (33), 123 (2-FC₆H₄CO⁺, 68), 77 (Ph⁺, 22), 39 (21).

**1-Benzyl-4-phenyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (96)**

Analog der Darstellung von **85** wurde Imidazolin **95** (396 mg, 1.20 mmol, 1.00 Äq.) mit KPPH₂ in THF (0.5 M, 2.64 mL, 1.32 mmol, 1.10 Äq.) in abs. THF (insgesamt 7 mL) 2.5 h lang unter Rückfluss umgesetzt. Das gelbe Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 18 cm, Hexan/ EtOAc 2:1 + 5 Vol% NEt₃, F20-38) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **96** als farbloser Feststoff isoliert werden (498 mg, 1.00 mmol, 84 %).

C₃₄H₂₉N₂P (496.58 g·mol⁻¹):*R_F* = 0.30 (SiO₂, Hexan/ EtOAc 2:1 + 5 Vol% NEt₃).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 3.05 (dd, ³J_{H,H} = 10.7 Hz, ²J_{H,H} = 9.2 Hz, 1 H, Im-5-H), 3.68 (dd, ³J_{H,H} = 10.5 Hz, ²J_{H,H} = 9.4 Hz, 1 H, Im-5-H), 3.87 (d, ²J_{H,H} = 15.0 Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.15 (d, ²J_{H,H} = 15.0 Hz, 1 H, Bn-CHH), 5.09 (t, ³J_{H,H} = 10.7 Hz, 1 H, Im-4-H), 7.10 (ddd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ³J_{H,P} = 3.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 0.8 Hz, 1 H, Ar-3'-H), 7.15-7.39 (m, 21 H, Ar-H), 7.42 (td, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 1 H, Ar-H), 7.58 (ddd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,P} = 3.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.0 Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 52.2 (d, ⁵J_{C,P} = 4 Hz, Bn-CH₂), 58.1 (Im-5-CH₂), 68.6 (Im-4-CH), 126.7 (Ar-CH), 127.1 (d, *J*_{C,P} = 2 Hz, Ar-CH), 127.5 (Ar-CH), 127.7 (Ar-CH), 128.3 (Ar-CH), 128.6-128.8 (diverse Ar-CH), 129.1 (Ar-CH), 129.2 (d, *J*_{C,P} = 6 Hz, Ar-CH), 129.6 (Ar-CH), 134.0 (d, ²*J*_{C,P} = 20 Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.3 (d, ²*J*_{C,P} = 20 Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.3 (Ar-3'-CH), 136.7 (d, *J*_{C,P} = 11 Hz, Ar-C), 137.3-137.7 (diverse Ar-C), 138.0 (Bn-*i*-C), 144.4 (Ph-*i*-C), 166.1 (d, ³*J*_{C,P} = 3 Hz, Im-2-C) ppm.

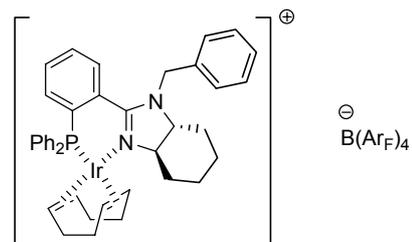
³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -11.3 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3051m, 3027m, 2924w, 2836m, 1608m, 1577m, 1494m, 1479m, 1452m, 1433s, 1395m, 1357w, 1315m, 1278w, 1241m, 1179w, 1135m, 1120m, 1089w, 1069m, 1027m, 997w, 944m, 742s, 698s, 614w, 544m, 501m cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): *m/z* (%) = 497 ([M+H]⁺, 62), 405 ([M-Bn]⁺, 31), 91 (Bn⁺, 100).

[α]_D²⁰ = -1.0 (*c* = 0.990, CH₂Cl₂).

(3aR,7aR)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-benzyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzoimidazol}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (98**)**



[Ir(COD)Cl]₂ (73.9 mg, 0.110 mmol, 0.550 Äq.) wurde in einem Younggefäß in abs. CH₂Cl₂ (3 mL) vorgelegt. Zu der resultierenden orangen Lösung wurde Ligand **106** (94.9 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) in abs. CH₂Cl₂ (2 mL) langsam unter Rühren bei RT getropft. Das Gefäß wurde verschlossen und die nun dunkelrote Lösung 2 h lang bei 50 °C Ölbadtemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen des Gemisches auf RT wurde NaB(Ar_F)₄ (230 mg, 0.260 mmol, 1.30 Äq.) zugegeben, die nun schwach trübe Mischung 5 min gerührt und dann mit H₂O (5 mL) versetzt. Nachdem das Zweiphasensystem 30 min lang bei RT heftig gerührt worden war, wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV bis zur Trockene eingeeengt. Das zurückbleibende schmutzig rote Rohprodukt wurde unter Argon säulenchromatographisch an Kieselgel (4 × 18 cm, CH₂Cl₂, F10-16) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **98** als ziegelroter Feststoff isoliert werden (335 mg, quantitativ).

C₇₂H₅₅BF₂₄IrN₂P (1638.18 g·mol⁻¹):

$R_F \leq 0.66$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.94 (m_c, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.19-1.35 (m, 3 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.41 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.55 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.62-1.73 (m, 2 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.82 (m_c, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.91-2.03 (m, 3 H, Im-7a-H und COD-CHH), 2.21-2.37 (m, 3 H, COD-CH₂), 2.43 (m_c, 1 H, COD-CHH), 2.58 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.17 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.35 (m_c, 1 H, Im-3a-H), 3.58 (d, ²J_{H,H} = 16.9 Hz, 1 H, Bn-CHH), 3.94 (br s, 1 H, COD-CH), 4.45 (d, ²J_{H,H} = 16.8 Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.58 (quint, ³J_{H,P} = ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1 H, COD-CH), 5.34 (br s, 1 H, COD-CH), 7.07 (m_c, 2 H, Bn-*o*-H), 7.14 (m_c, 2 H, PPh₂-*o*-H), 7.27-7.36 (m, 3 H, Bn-*m*-H und Bn-*p*-H), 7.41 (dd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ³J_{H,P} = 3.4 Hz, 1 H, Ar-3'-H), 7.45-7.63 (m, 15 H, Ar-H und Ar_F-*p*-H), 7.71 (br s, 8 H, Ar_F-*o*-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 24.1 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.1 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.8 (d, ³J_{C,P} = 2 Hz, COD-CH₂), 28.2 (COD-CH₂), 30.1 (-CH(N-)CH₂CH₂-) 33.7 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 34.6 (COD-CH₂), 37.1 (d, ³J_{C,P} = 5 Hz, COD-CH₂), 53.3 (Bn-CH₂), 62.1 (COD-CH), 65.1 (COD-CH), 69.8 (Im-3a-CH), 73.6 (Im-7a-CH), 85.9 (d, ²J_{C,P} = 16 Hz, COD-CH), 95.3 (d, ²J_{C,P} = 10 Hz, COD-CH), 117.6 (sept, ³J_{C,F} = 4 Hz, Ar_F-*p*-CH), 121.6 (d, ¹J_{C,P} = 52 Hz, PPh₂-*i*-C), 124.7 (q, ¹J_{C,F} = 273 Hz, -CF₃), 125.6 (d, ¹J_{C,P} = 48 Hz, Ar-2'-C), 126.0 (Bn-*o*-CH), 128.3 (Bn-*p*-CH), 128.6-129.9 (diverse Ar-CH, PPh₂-*i*-C und Ar_F-*m*-C), 131.0 (d, ⁴J_{C,P} = 2 Hz, PPh₂-*p*-CH), 132.0 (d, ¹J_{C,P} = 4 Hz, Ar-CH), 132.2 (d, ²J_{C,P} = 13 Hz, Ar-1'-C), 132.3 (d, ¹J_{C,P} = 2 Hz, Ar-CH), 132.6 (d, ¹J_{C,P} = 7 Hz, Ar-CH), 132.7 (d, ³J_{C,P} = 2 Hz, Ar-4'-CH), 133.6 (d, ²J_{C,P} = 10 Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.9 (Ar_F-*o*-CH), 135.7 (Bn-*i*-C), 161.9 (q, ¹J_{C,B} = 50 Hz, Ar_F-*i*-C), 166.2 (d, ³J_{C,P} = 6 Hz, Im-2-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -62.7 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 24.3 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3065w, 2948w, 2875w, 2022w, 1610m, 1534w, 1485w, 1437m, 1355s, 1277s, 1123s, 999w, 887m, 839m, 775w, 744m, 713m, 696m, 682m, 668m, 538m cm⁻¹.

MS (+ ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 775 ([M-B(Ar_F)₄]⁺, 100), 665 ([M-B(Ar_F)₄-COD-H₂]⁺, 7).

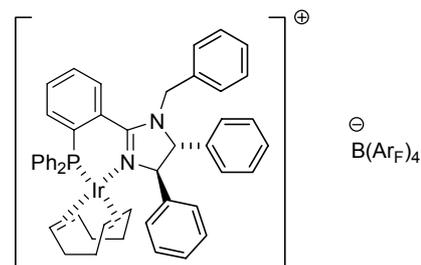
[α]_D²⁰ = +186 (c = 0.215, CH₂Cl₂).

EA: ber. C 52.79 %, H 3.38 %, N 1.71 %; gef. C 52.63 %, H 3.23 %, N 1.68 %.

Zur kristallographischen Untersuchung wurde der entsprechende PF₆-Komplex **98c** hergestellt. Hierfür wurde [Ir(COD)Cl]₂ mit Ligand **106** wie oben beschrieben umgesetzt. Abweichend dazu wurde jedoch nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf RT eine Lösung von NH₄PF₆ (65.2 mg, 0.400 mmol, 2.00 Äq.) in H₂O (5 mL) zugegeben. Das nach der wässrigen Aufarbeitung erhaltene rotbraune Rohprodukt wurde in abs. THF (4 mL) gelöst und mit abs. Et₂O (15 mL) überschichtet. Nach der vollständigen Durchmischung der Phasen bei RT konnte der PF₆-Komplex **98c** in Form roter Kristalle erhalten werden, die teilweise für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (146 mg, 0.147 mol, 73 %, C₄₀H₄₃F₆IrN₂P₂*C₄H₁₀O, 994.06 g*⁻¹mol).

Zur Freisetzung des Liganden wurde der PF₆-Komplex **98c** (48.0 mg, 52.2 µmol, 1.00 Äq.) in abs. CH₂Cl₂ (2 mL) vorgelegt, die resultierende klare rote Lösung mit *n*BuSH (168 µL, 141 mg, 1.57 mmol, 30.0 Äq.) versetzt und die Mischung 20 h lang (über Nacht) bei RT gerührt. Die nun rotbraune Lösung wurde bis zur Trockene eingeeengt und der erhaltene braune Rückstand unter Argon säulenchromatographisch an Kieselgel (1.5 × 18 cm, Hexan/EtOAc 1:1 + 5 Vol% NEt₃, F3-5, R_F = 0.38) gereinigt. Dadurch konnte der freie Ligand **106** als farbloses Öl mit einem Enantiomerenüberschuss von > 99 % (3*aR*,7*aR*) isoliert werden (23.0 mg, 48.5 µmol, 93 %).

(4*R*,5*R*)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{1-benzyl-4,5-diphenyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (81**)**



Ligand **90** (115 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 17 cm, CH₂Cl₂, F10-17) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **81** als roter Feststoff erhalten werden (330 mg, 0.190 mmol, 95 %).

C₈₀H₅₇BF₂₄IrN₂P (1736.29 g*⁻¹mol):

R_F ≤ 0.76 (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.54 (br s, 3 H, COD-CH₂), 1.84 (br s, 2 H, COD-CH₂), 2.03 (br s, 2 H, COD-CH₂), 2.28 (br s, 1 H, COD-CHH), 2.83 (br s, 1 H, COD-CH), 3.14 (br s, 1 H, COD-CH), 3.94 (d, ²J_{H,H} = 15.5 Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.14 (br s, 1 H, Im-5-H), 4.68 (quint, ³J_{H,H} = ⁴J_{H,P} = 6.4 Hz, 1 H, COD-CH), 4.80 (br d, ²J_{H,H} = 14.0 Hz, 1 H, Bn-CHH), 5.02 (br d, ³J_{H,H} = 4.3 Hz, 1 H, Im-4-H), 5.07 (br s, 1 H, COD-CH), 6.58 (br s, 2 H, Ar-H), 6.75 (br s, 2 H, Ar-H), 7.01 (br s, 2 H, Ar-H), 7.09-7.81 (m, 34 H, Ar-H und Ar_F-H), 7.92 (br s, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 52.1 (br, Bn-CH₂), 61.3 (COD-CH), 71.9 (br, Im-CH), 93.1 (br, COD-CH), 96.2 (COD-CH), 117.6 (sept, ³J_{C,F} = 4 Hz, Ar_F-*p*-CH), 124.7 (q, ¹J_{C,F} = 273 Hz, -CF₃), 125.6 (br, Ar-CH), 126.3 (Ar-CH), 127.5 (br, Ar-CH), 128.6-129.4 (diverse Ar-CH und Ar-C), 129.5 (br, Ar-CH), 129.7 (Ar-CH), 130.2 (Ar-CH), 131.5 (d, J_{C,P} = 2 Hz, Ar-CH), 131.8 (d, J_{C,P} = 14 Hz, Ar-C), 132.4 (br, Ar-CH), 132.7 (Ar-CH), 132.9 (d, ³J_{C,P} = 7 Hz, Ar-6'-CH), 133.3 (Bn-*i*-C), 134.0 (br, Ar-C), 135.0 (Ar_F-*o*-CH), 138.5

(br, Ar-C), 142.1 (Ph-*i*-C), 161.9 (q, $^1J_{C,B} = 50$ Hz, Ar_F-*i*-C), 165.0 (br, Im-2-C) ppm. (Die fehlenden Signale konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -62.7$ ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 16.2$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3067\text{w}, 3032\text{w}, 2929\text{w}, 2890\text{w}, 2838\text{w}, 1610\text{m}, 1590\text{w}, 1577\text{w}, 1534\text{m}, 1497\text{m}, 1454\text{m}, 1437\text{m}, 1355\text{s}, 1279\text{s}, 1122\text{s}, 1000\text{w}, 886\text{m}, 839\text{m}, 779\text{w}, 760\text{w}, 744\text{m}, 713\text{m}, 698\text{m}, 682\text{s}, 668\text{m}, 541\text{m}, 520\text{m}, 493\text{w}, 448\text{w}$ cm⁻¹.

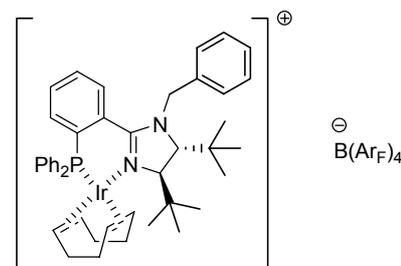
MS (+ ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 873 ([M-B(Ar_F)₄]⁺, 100), 793 (10), 763 ([M-B(Ar_F)₄-COD-H₂]⁺, 13).

$[\alpha]_D^{20} = +173$ ($c = 0.205$, CH₂Cl₂).

EA: ber. C 55.34 %, H 3.31 %, N 1.61 %; gef. C 55.06 %, H 3.14 %, N 1.60 %.

Die wie für **98c** beschriebene Herstellung des entsprechenden PF₆-Komplexes **81a** lieferte nach erfolgter Umkristallisation aus abs. THF/ Et₂O (1:3, 12 mL) bei RT selbigen in Form dunkelroter Kristalle, von denen einige für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (153 mg, 0.150 mmol, 75 %, C₄₈H₄₅F₆IrN₂P₂, 1018.04 g*⁻¹mol).

(4*R*,5*R*)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{1-benzyl-4,5-di-*tert*-butyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (99**)**



Ligand **107** (107 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 19 cm, CH₂Cl₂, F9-14) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **99** als rotoranges Pulver isoliert werden (334 mg, 0.197 mmol, 98 %). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, würfelförmige Einkristalle konnten durch Umkristallisation eines Teiles von **99** aus abs. Et₂O/ CH₂Cl₂/ Pentan (1:1:2, 12 mL) bei RT erhalten werden.

C₇₆H₆₅BF₂₄IrN₂P (1696.31 g*⁻¹mol):

$R_F \leq 0.81$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 0.37$ (s, 9 H, Im-4-C(CH₃)₃), 1.02 (s, 9 H, Im-5-C(CH₃)₃), 1.26 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.49 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.83 (dt, $^2J_{H,H} = 13.8$ Hz, $^3J_{H,H} = 9.4$ Hz, 1 H, COD-CHH), 1.92 (dt, $^2J_{H,H} = 13.8$ Hz, $^3J_{H,H} = 9.3$ Hz, 1 H, COD-CHH), 2.06 (dd, $^2J_{H,H} = 15.3$ Hz, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1 H, COD-CHH), 2.17 (dd, $^2J_{H,H} = 15.3$ Hz, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1 H, COD-CHH), 2.26 (m_c, 1 H, COD-CHH), 2.36 (m_c, 1 H, COD-CHH), 2.77 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.23 (d, $^3J_{H,H} = 3.1$ Hz, 1 H, Im-5-H), 3.68 (d, $^3J_{H,H} = 3.1$ Hz, 1 H, Im-4-H), 4.09 (m_c, 1 H, COD-CH), 4.35 (quint, $^3J_{H,P} = ^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 1 H, COD-CH), 4.43 (d, $^2J_{H,H} = 14.8$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.80 (d, $^2J_{H,H} = 14.8$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 5.41 (m_c, 1 H, COD-CH), 6.66 (m_c, 2 H, Bn-*o*-H), 6.98 (br s, 2 H, PPh₂-*o*-H), 7.06 (t, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, 2 H, Bn-*m*-H), 7.18 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1 H, Bn-*p*-H), 7.38-7.48 (m, 5 H, Ar-H), 7.51 (s, 4 H, Ar_F-*p*-H), 7.53-7.61 (m, 5 H, Ar-H), 7.68-7.75 (m, 9 H, Ar_F-*o*-H und Ar-5'-H), 7.92 (ddd, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, $^4J_{H,P} = 3.8$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.1$ Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 24.8$ (d, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, COD-CH₂), 26.8 (-C(CH₃)₃), 26.9 (-C(CH₃)₃), 27.4 (COD-CH₂), 34.0 (Im-4-C(CH₃)₃), 36.1 (COD-CH₂), 37.2 (Im-5-C(CH₃)₃), 37.4 (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, COD-CH₂), 55.2 (Bn-CH₂), 64.9 (COD-CH), 65.9

(COD-CH), 67.6 (Im-5-CH), 75.5 (Im-4-CH), 82.9 (d, $^2J_{C,P} = 18$ Hz, COD-CH), 92.2 (d, $^2J_{C,P} = 8$ Hz, COD-CH), 117.6 (sept, $^3J_{C,F} = 4$ Hz, Ar_F-*p*-CH), 124.6 (d, $^1J_{C,P} = 55$ Hz, PPh₂-*i*-C), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 273$ Hz, -CF₃), 127.6 (d, $^1J_{C,P} = 48$ Hz, Ar-2'-C), 128.6-129.4 (diverse Ar-CH und Ar_F-*m*-C), 129.8 (d, $^1J_{C,P} = 46$ Hz, PPh₂-*i*-C), 129.9 (br, Ar-CH), 130.3 (Bn-*o*-CH), 131.2 (d, $^4J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-5'-CH), 131.9 (d, $^4J_{C,P} = 2$ Hz, PPh₂-*p*-CH), 132.4-132.7 (diverse Ar-CH und Ar-1'-C), 133.1 (d, $^3J_{C,P} = 9$ Hz, Ar-6'-CH), 133.4 (Bn-*i*-C), 133.8 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 135.0 (Ar_F-*o*-CH), 135.2 (d, $^4J_{C,P} = 2$ Hz, PPh₂-*p*-CH), 161.9 (q, $^1J_{C,B} = 50$ Hz, Ar_F-*i*-C), 162.5 (d, $^3J_{C,P} = 6$ Hz, Im-2-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -62.6$ ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 17.1$ ppm.

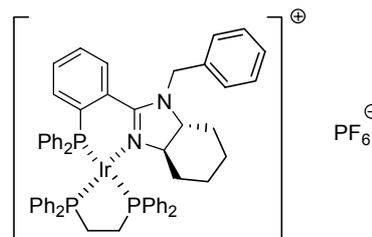
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3061\text{w}, 2966\text{m}, 2884\text{w}, 2835\text{w}, 1611\text{w}, 1579\text{w}, 1544\text{m}, 1488\text{m}, 1433\text{m}, 1356\text{s}, 1277\text{s}, 1129\text{s}, 1001\text{w}, 928\text{w}, 888\text{m}, 839\text{m}, 744\text{m}, 704\text{m}, 676\text{m}, 541\text{m}, 493\text{w}, 449\text{w}$ cm⁻¹.

MS (+ ESI, CH₂Cl₂, 200 °C): m/z (%) = 833 ([M-B(Ar_F)₄]⁺, 100), 723 ([M-B(Ar_F)₄-COD-H₂]⁺, 6).

$[\alpha]_D^{20} = +362$ ($c = 0.235$, CHCl₃).

EA: ber. C 53.81 %, H 3.86 %, N 1.65 %; gef. C 53.80 %, H 3.84 %, N 1.65 %.

(3aR,7aR)-[1-Benzyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzimidazol]-1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethan-iridium(I)-hexafluorophosphat (174)



PF₆-Präkatalysator **98c** (92.0 mg, 0.100 mmol, 1.00 Äq.) und DPPE (51.8 mg, 0.130 mmol, 1.30 Äq.) wurden in abs. CH₂Cl₂ (3 mL) gelöst. Nachdem die resultierende klare, rote Mischung 21 h lang (über Nacht) bei RT gerührt worden war, wurde sie bis zur Trockene eingengt. Nach mehreren erfolglosen Umkristallisationsversuchen wurde das rotorange Rohprodukt in abs. THF (3 mL) gelöst und der Komplex durch Zugabe von abs. Pentan (5 mL) wieder ausgefällt. Das Präzipitat wurde isoliert, mit Et₂O (4 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Somit konnte **174** in Form eines blassorangenen Pulvers erhalten werden (62.4 mg, 51.6 mmol, 52 %).

C₅₈H₅₅F₆IrN₂P₄ (1210.17 g* mol⁻¹):

^1H -NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): $\delta = 1.07$ (m_c, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.23-1.37 (m, 2 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.62 (m_c, 2 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.82 (m_c, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 2.07 (m_c, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.21 (ddd, $^3J_{H,H} = 15.3, 11.5, 3.1$ Hz, 1 H, Im-7a-H), 2.31-2.56 (m, 2 H, Ph₂PCH₂CH₂PPh₂), 2.74 (m_c, 1 H, Ph₂PCH₂CHHPPPh₂), 3.07 (d, $^2J_{H,H} = 17.3$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 3.17 (m_c, 1 H, Ph₂PCH₂CHHPPPh₂), 3.72 (ddd, $^3J_{H,H} = 15.4, 11.0, 2.9$ Hz, 1 H, Im-3a-H), 3.83 (d, $^2J_{H,H} = 17.4$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.15 (dd, $J_{H,H} = 13.1, 3.0$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 6.74-6.89 (m, 4 H, Ar-H), 6.92-7.40 (m, 25 H, Ar-H), 7.46 (m_c, 2 H, PPh₂-*m*-H), 7.50-7.65 (m, 6 H, Ar-H), 7.79 (dd, $^3J_{H,P} = 12.0$ Hz, $^3J_{H,H} = 8.3$ Hz, 2 H, PPh₂-*o*-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): $\delta = 24.3$ (-CH(N-)CH₂CH₂-), 26.3 (dd, $^1J_{C,P} = 42$ Hz, $^2J_{C,P} = 8$ Hz, Ph₂PCH₂CH₂PPh₂), 27.2 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 30.6 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 31.6 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 32.0 (dd, $^1J_{C,P} = 40$ Hz, $^2J_{C,P} = 6$ Hz, Ph₂PCH₂CH₂PPh₂), 55.9 (Bn-CH₂), 72.0 (Im-7a-CH), 76.8 (Im-3a-CH), 125.9 (d, $^1J_{C,P} = 57$ Hz, Ar-C), 126.4 (Bn-*o*-CH), 126.9 (d, $^1J_{C,P} = 62$ Hz, Ar-C), 127.8-128.0 (diverse Ar-CH), 128.5 (m_c, Ar-C), 128.9 (m_c, Ar-CH), 129.1-129.8 (diverse Ar-CH), 130.0 (d, $J_{C,P} = 10$ Hz, Ar-CH), 130.4 (d, $J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-

CH), 130.7 (d, $J_{C,P} = 3$ Hz, Ar-CH), 130.7 (dd, $^1J_{C,P} = 58$ Hz, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, Ar-C), 131.3-131.9 (diverse Ar-CH und Ar-C), 132.0 (d, $J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-CH), 132.5 (d, $J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-CH), 132.6 (d, $^2J_{C,P} = 9$ Hz, PPh₂-o-CH), 132.9-133.5 (diverse Ar-C), 134.0 (m_c, Ar-CH), 134.7 (d, $^2J_{C,P} = 12$ Hz, PPh₂-o-CH), 136.3 (dd, $^1J_{C,P} = 55$ Hz, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, Ar-C), 137.3 (Bn-*i*-C), 168.7 (dd, $^3J_{C,P} = 6, 3$ Hz, Im-2-C) ppm.

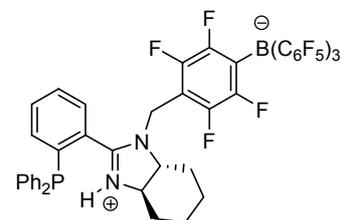
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -73.3$ (d, $^1J_{F,P} = 714$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): $\delta = -143.8$ (sept, $^1J_{P,F} = 711$ Hz, PF₆), -4.3 (dd, $^2J_{P,P} = 15, 12$ Hz), 19.1 (dd, $^2J_{P,P} = 15, 9$ Hz), 21.5 (dd, $^2J_{P,P} = 11, 9$ Hz) ppm.

MS (+ ESI, CH₂Cl₂): m/z (%) = 1097 ([M-PF₆+O₂]⁺, 100), 1065 ([M-PF₆]⁺, 7), 1021 (9), 989 (6).

9.3.2 Betaine mit Boratgegenionen

(3a'*R*,7a'*R*)-{2,3,5,6-Tetrafluor-4-[2'-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-3a',4',5',6',7',7a'-hexahydro-benzoimidazolium-1'-ylmethyl]-phenyl}-tris(pentafluorophenyl)borat (**125**)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHIM **104** (384 mg, 1.00 mmol, 1.11 Äq.) mit KH (44.1 mg, 1.10 mmol, 1.22 Äq.) und Borat **48** (897 mg, 0.900 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF

(10 mL) 18 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben und kein NBu₄I verwendet. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 19 cm, CH₂Cl₂, F12-22) gereinigt. Dadurch konnte der protonierte Ligand **125** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (918 mg, 0.867 mmol, 96 %). Das in CD₃COCD₃ gelöste Borat weist bei 272 K laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie zwei Konformere in einem Verhältnis von 2:1 auf.

C₅₀H₂₇BF₁₉N₂P (1058.52 g*mol⁻¹):

$R_F = 0.54$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

^1H -NMR (500.1 MHz, CD₃COCD₃, 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 1.36$ -1.62 (m, 3 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.71 (m_c, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 1.85-1.99 (m, 2 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 2.20 (br d, $J_{H,H} = 10.9$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.38 (br d, $^3J_{H,H} = 9.4$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.94 (br s, 2 H, Im-3a'-H und Im-7a'-H), 4.73 (d, $^2J_{H,H} = 15.4$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.94 (d, $^2J_{H,H} = 15.4$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 7.31 (br dd, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, $^4J_{H,P} = 3.8$ Hz, 1 H, Ar-6''-H), 7.36-7.57 (m, 12 H, PPh₂-H, Ar-3''-H und Ar-4''-H), 7.68 (t, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, 1 H, Ar-5''-H), 10.02 (br s, 1 H, NH⁺) ppm.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD₃COCD₃, 295 K, charakteristische Signale des Nebenkonformers): $\delta = 3.37$ (br t, $^3J_{H,H} = 12.9$ Hz, 1 H, Im-7a'-H), 3.67 (br t, $^3J_{H,H} = 12.9$ Hz, 1 H, Im-3a'-H), 4.45 (d, $^2J_{H,H} = 15.7$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.60 (d, $^2J_{H,H} = 15.2$ Hz, 1 H, Bn-CHH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD₃COCD₃, 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 24.4$ (-CH(N-)CH₂CH₂-), 24.5 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 28.3 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 29.3 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 39.3 (Bn-CH₂), 65.2 (Im-7a'-CH), 71.9 (Im-3a'-CH), 129.6-131.1 (diverse Ar-CH und Ar-C), 133.7 (Ar-CH), 134.3-134.7 (diverse Ar-CH), 135.4 (Ar-CH), 135.5 (Ar-CH), 137.1 (dm_c, $^1J_{C,F} = 250$ Hz, C₆F₅-*m*-C), 139.0 (dm_c, $^1J_{C,F} = 244$ Hz, C₆F₅-*p*-C), 139.1-139.2 (diverse Ar-C), 149.0 (dm_c, $^1J_{C,F} = 239$ Hz, C₆F₆-*o*-C und Bn-*o*-C), 171.0 (Im-2'-C) ppm. (Die fehlenden Signale konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CD_3COCD_3 , 300 K): $\delta = -167.9$ - -167.4 (m, 6 F, C_6F_5 -*m*-F), -163.7 - -163.4 (m, 3 F, C_6F_6 -*p*-F), -146.8 - -146.2 (m, 2 F, Bn-*m*-F), -132.6 - -131.5 (m, 8 F, C_6F_5 -*o*-F und Bn-*o*-F) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_3COCD_3 , 272 K): $\delta = -11.6$ und -11.4 ppm (im Verhältnis 2:1).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_3COCD_3 , 315 K): $\delta = -10.7$ ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): $\delta = -15.9$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3680\text{w}$, 3418m , 3193w , 3063w , 2952m , 2874w , 1644m , 1515s , 1462s , 1372m , 1311w , 1266s , 1162w , 1090s , 977s , 759m , 694m , 663w , 606w , 574w , 544w , 505m cm^{-1} .

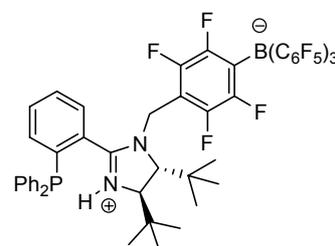
MS (–ESI, CH_2Cl_2 + 2 Vol% NEt_3 , 50 °C): m/z (%) = 1057 ($[\text{M}-\text{H}]^-$, 100).

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 1059 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 6), 891 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{F}_5]^+$, 51), 743 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{F}_5-\text{C}_6\text{F}_4]^+$, 30), 383 ($[\text{M}-(\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$, 53), 184 (57), 81 (100).

$[\alpha]_D^{20} = +32.1$ ($c = 1.05$, CHCl_3).

EA: ber. C 56.73 %, H 2.57 %, N 2.65 %; gef. C 56.50 %, H 2.77 %, N 2.57 %.

(4*R*,5*R*)-{4-[4',5'-Di-*tert*-butyl-2'-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-4',5'-dihydroimidazolium-1'-ylmethyl]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}-tris(pentafluorphenyl)borat (126)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHIM **105** (243 mg, 0.550 mmol, 1.10 Äq.) mit KH (24.1 mg, 0.600 mmol, 1.20 Äq.) und Borat **48** (498 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF/ DMF (20:1, 7.5 mL) 18 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben, kein NBu_4I verwendet, die Extraktion der wässrigen Phase mit Et_2O (5 × 20 mL) durchgeführt und die vereinigten organischen Phasen abschließend mit H_2O (10 mL) gewaschen. Das farblose Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 21 cm, CH_2Cl_2 , F13-21) gereinigt. Dadurch konnte der protonierte Ligand **126** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (482 mg, 0.432 mmol, 86 %). Das in CDCl_3 gelöste Borat weist bei 295 K laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie zwei Konformere in einem Verhältnis von 1:1 auf.

$\text{C}_{54}\text{H}_{37}\text{BF}_{19}\text{N}_2\text{P}$ (1116.64 $\text{g}^*\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.57$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 0.65$ (br s, 9 H, Im-4'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.15 (s, 9 H, Im-5'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.56 (br s, 1 H, Im-5'-H), 3.71 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz, 1 H, Im-4'-H), 4.78 (br s, 2 H, Bn- CH_2), 6.57 (br s, 1 H, NH^+), 6.97-7.25 (br m, 4 H, PPh_2 -H), 7.27-7.48 (m, 7 H, Ar-H), 7.59 (br s, 1 H, Ar-H), 7.63 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1 H, Ar-H), 7.69 (t, $J = 8.1$ Hz, 1 H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 24.5$ (Im-4'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.2 (Im-5'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.3 (Im-4'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.8 (Im-5'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 41.9 (Bn- CH_2), 68.1 (br, Im-5'-CH), 70.5 (br, Im-4'-CH), 105.5 (br, Bn-*p*-C), 123.4 (br, C_6F_5 -*i*-C und Bn-*i*-C), 126.8 (br, Ar-C), 129.4 (d, $J_{\text{C,P}} = 7$ Hz, Ar-CH), 129.9-131.0 (br, diverse Ar-CH), 133.3 (br, Ar-CH), 134.9 (Ar-CH), 136.4 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 247$ Hz, C_6F_5 -*m*-C), 138.4 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 256$ Hz, C_6F_5 -*p*-C), 143.8 (dd, $^1J_{\text{C,F}} = 244$ Hz, $^2J_{\text{C,F}} = 18$ Hz, Bn-*m*-C), 148.3 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 239$ Hz, C_6F_5 -*o*-C und Bn-*o*-C), 168.2 (Im-2'-C) ppm. (Die fehlenden Signale für Ar-C konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -167.2$ (m_c, 2 F, C_6F_5 -*m*-F), -167.0 - -166.2 (br m, 4 F, C_6F_5 -*m*-F), -163.1 (br s, 1 F, C_6F_5 -*p*-F), -162.9 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20$ Hz, 1 F, C_6F_5 -*p*-F),

-162.8 (t, $^3J_{F,F} = 20$ Hz, 1 F, C₆F₅-*p*-F), -144.9- -143.8 (br m, 2 F, Bn-*m*-F), -133.5- -129.4 (br m, 8 F, C₆F₅-*o*-F und Bn-*o*-F) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = -14.4$ (br) und -13.8 (br) ppm (im Verhältnis 1:1).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = -16.9$ ppm.

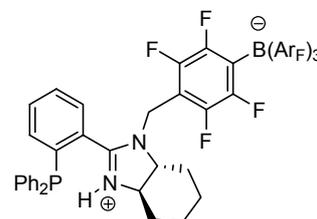
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3680\text{w}, 3435\text{m}, 3223\text{w}, 3061\text{w}, 2971\text{m}, 1644\text{m}, 1568\text{s}, 1514\text{s}, 1463\text{s}, 1404\text{w}, 1373\text{m}, 1259\text{s}, 1181\text{w}, 1089\text{s}, 1019\text{w}, 978\text{s}, 753\text{m}, 697\text{m}, 660\text{m}, 604\text{w}, 573\text{w}, 507\text{m cm}^{-1}$.

MS (FAB, NBA + KCl): m/z (%) = 1155 ([M+K]⁺, 9), 1117 ([M+H]⁺, 3), 949 ([M-C₆F₅]⁺, 50), 801 ([M-C₆F₅-C₆F₄]⁺, 29), 603 ([M-H-B(C₆F₅)₃]⁺, 10), 441 ([M-H-(CH₂C₆F₄)B(C₆F₅)₃]⁺, 19), 365 (18), 251 (40), 183 (20), 174 (17), 57 (*t*Bu⁺, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +95.3$ ($c = 0.515$, CHCl₃).

EA: ber. C 58.08 %, H 3.34 %, N 2.51 %; gef. C 57.93 %, H 3.22 %, N 2.61 %.

(3a'*R*,7a'*R*)-{2,3,5,6-Tetrafluor-4-[2'-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-3a',4',5',6',7',7a'-hexahydro-benzoimidazolium-1'-ylmethyl]-phenyl}-tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (127)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHIM **104** (384 mg, 1.00 mmol, 1.11 Äq.) mit KH (44.1 mg, 1.10 mmol, 1.22 Äq.) und Borat **49** (1.02 g, 0.900 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (10 mL) 17 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben und kein NBu₄I verwendet. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kiesegel (4 × 21 cm, CH₂Cl₂, F12-20) gereinigt. Dadurch konnte der protonierte Ligand **127** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (1.05 g, 0.876 mmol, 97 %).

C₅₆H₃₆BF₂₂N₂P (1196.65 g*⁻¹):

$R_F = 0.60$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 1.30$ (br s, 2 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.48 (br m_c, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 1.64 (br s, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 1.94 (br d, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.99 (br s, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 2.09 (d, $J_{H,H} = 11.8$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.26 (br d, $^3J_{H,H} = 8.6$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.10 (br s, 1 H, Im-7a'-H), 3.51 (br s, 1 H, Im-3a'-H), 4.27 (br s, 1 H, Bn-CHH), 4.52 (d, $^2J_{H,H} = 14.5$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 6.31 (br s, 1 H, NH⁺), 7.18 (br s, 2 H, PPh₂-*o*-H), 7.27-7.41 (br m, 5 H, Ar-H), 7.41-7.50 (m, 6 H, Ar-H), 7.51 (s, 3 H, Ar_F-*p*-H), 7.55 (t, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, 1 H, Ar-H), 7.71 (s, 6 H, Ar_F-*o*-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 23.6$ (-CH(N-)CH₂CH₂-), 27.5 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 28.6 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 38.6 (br, Bn-CH₂), 65.8 (br, Im-CH), 68.0 (br, Im-CH), 105.2 (br, Bn-*p*-C), 117.7 (sept, $^3J_{C,F} = 4$ Hz, Ar_F-*p*-CH), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 272$ Hz, -CF₃), 126.3 (br d, $^1J_{C,P} = 29$ Hz, Ar-2''-C), 128.1 (Ar-CH), 129.0 (q, $^2J_{C,F} = 32$ Hz, Ar_F-*m*-C), 129.6-129.7 (diverse Ar-CH), 129.9 (Ar-CH), 130.7 (Ar-CH), 130.9 (Ar-CH), 133.8-134.7 (diverse Ar-CH), 138.8 (d, $J_{C,P} = 18$ Hz, Ar-C), 144.5 (dd, $^1J_{C,F} = 249$ Hz, $^2J_{C,F} = 20$ Hz, Bn-*m*-C), 148.4 (dt, $^1J_{C,F} = 241$ Hz, $J_{C,F} = 13$ Hz, Bn-*o*-C), 159.7 (br, Ar_F-*i*-C), 170.9 (br, Im-2'-C) ppm. (Das fehlende Signal für Bn-*i*-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -145.4$ und -145.2 (jeweils br s, insgesamt 2 F, Bn-*m*-F), -124.5 und -123.8 (jeweils br s, insgesamt 2 F, Bn-*o*-F), -62.7 (s, 18 F, $-\text{CF}_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -10.9$ (br) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -8.4$ ppm.

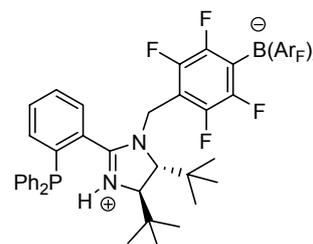
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3427\text{m}$, 3071w , 2956m , 2876w , 1611m , 1562w , 1530m , 1444s , 1358s , 1278s , 1128s , 1010m , 942w , 888m , 839m , 745m , 707w , 680m , 584w , 503m cm^{-1} .

MS (– ESI, CH_2Cl_2 + 2 Vol% NEt_3 , 50 °C): m/z (%) = 1195 ($[\text{M}-\text{H}]^-$, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +22.6$ ($c = 0.955$, CHCl_3).

EA: ber. C 56.21 %, H 3.03 %, N 2.34 %; gef. C 56.00 %, H 3.10 %, N 2.41 %.

(4'*R*,5'*R*)-{4-[4',5'-Di-*tert*-butyl-2'-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-4',5'-dihydro-imidazolium-1'-ylmethyl]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}-tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (128)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHIM **105** (246 mg, 0.556 mmol, 1.11 Äq.) mit KH (24.5 mg, 0.611 mmol, 1.22 Äq.) und Borat **49** (567 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF/ DMF (20:1, 7.5 mL) 18 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben und kein NBu_4I verwendet. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4×24 cm, CH_2Cl_2 , F13-20) gereinigt. Dadurch konnte der protonierte Ligand **128** als farbloser, schaumiger Feststoff isoliert werden (558 mg, 0.445 mmol, 89 %). Das in CDCl_3 gelöste Borat weist bei 295 K laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie zwei Konformere in einem Verhältnis von 2:1 auf.

$\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{BF}_{22}\text{N}_2\text{P}$ (1254.77 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.62$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 0.68$ (br s, 9 H, Im-4'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.16 (s, 9 H, Im-5'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.56 (br s, 1 H, Im-5'-H), 3.78 (s, 1 H, Im-4'-H), 4.84 (br s, 1 H, Bn-*CHH*), 4.94 (br s, 1 H, Bn-*CHH*), 6.54 (br s, 1 H, NH^+), 7.13 (br s, 4 H, Ar-H), 7.28-7.35 (m, 3 H, Ar-H), 7.38 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1 H, Ar-H), 7.41-7.46 (m, 3 H, Ar-H), 7.50 (s, 3 H, Ar_F -*p*-H), 7.54-7.71 (br m, 3 H, Ar-H), 7.77 (s, 6 H, Ar_F -*o*-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 24.4$ (Im-4'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.2 (Im-5'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.5 (Im-4'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.8 (Im-5'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 41.9 (Bn- CH_2), 68.2 (br, Im-5'-CH), 69.9 (Im-4'-CH), 106.4 (br, Bn-*p*-C), 117.6 (sept, $^3J_{\text{C,F}} = 4$ Hz, Ar_F -*p*-CH), 124.6 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 273$ Hz, $-\text{CF}_3$), 129.1 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 32$ Hz, Ar_F -*m*-C), 129.4 (d, $J_{\text{C,P}} = 7$ Hz, Ar-CH), 130.0-130.6 (br, diverse Ar-CH), 133.1 (br, Ar-C), 133.8 (Ar_F -*o*-CH), 133.9 (Ar-CH), 134.4 (br, Ar-C), 135.0 (Ar-CH), 137.3 (Ar-CH), 144.7 (dd, $^1J_{\text{C,F}} = 251$ Hz, $^2J_{\text{C,F}} = 19$ Hz, Bn-*m*-C), 148.6 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 243$ Hz, Bn-*o*-C), 159.8 (br, Ar_F -*i*-C), 168.2 (Im-2'-C) ppm. (Das fehlende Signal für Bn-*i*-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -142.3$ (br s, 2 F, Bn-*m*-F), -123.8 - -122.6 (br m, 2 F, Bn-*o*-F), -62.6 (s, 18 F, $-\text{CF}_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -14.1$ (br) und -13.1 (br) ppm (im Verhältnis 1:2).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -8.4$ ppm.

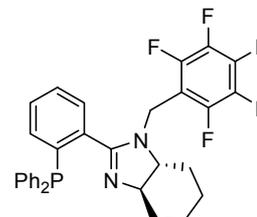
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3450\text{m}$, 3067w , 2973m , 1611w , 1569m , 1444m , 1358s , 1279s , 1129s , 1019m , 997m , 949w , 889m , 839w , 746m , 705w , 682m , 579w , 505m cm^{-1} .

MS (FAB, NBA + KCl): m/z (%) = 1293 ($[M+K]^+$, 12), 1041 ($[M-Ar_F]^+$, 66), 847 ($[M-2*Ar_F+F]^+$, 100), 605 ($[M-B(Ar_F)_3+H]^+$, 18), 441 ($[M-H-(CH_2C_6F_4)B(Ar_F)_3]^+$, 29), 365 (47), 251 (85), 183 (38), 77 (Ph^+ , 30), 57 (tBu^+ , 68).

$[\alpha]_D^{20} = +85.3$ ($c = 0.990$, $CHCl_3$).

EA: ber. C 57.43 %, H 3.69 %, N 2.23 %; gef. C 57.24 %, H 3.69 %, N 2.05 %.

(3aR,7aR)-1-Pentafluorphenylmethyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzoimidazol (135)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHIM **104** mit $C_6F_5CH_2Br$ (272 μ L, 470 mg, 1.80 mmol, 1.20 Äq.) zunächst 2.5 h lang bei 0 °C und nachher 18 h (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben und kein NBu_4I verwendet. Das gelbe Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 \times 19 cm, Hexan/ EtOAc 2:1 + 5 Vol% NEt_3 , F14-23) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **135** als farbloser, schaumiger Feststoff isoliert werden (369 mg, 0.654 mmol, 44 %).

$C_{32}H_{26}F_5N_2P$ (564.53 $g \cdot mol^{-1}$):

$R_F = 0.31$ (SiO_2 , Hexan/ EtOAc 2:1 + 5 Vol% NEt_3).

1H -NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 1.13$ -1.39 (m, 4 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.65-1.86 (br m, 3 H, -CH(N-)CHHCHH-), 2.18 (br d, $J_{H,H} = 10.0$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH $_2$ -), 2.68 (br s, 1 H, Im-7a-H), 2.88 (br s, 1 H, Im-3a-H), 3.93 (br d, $^2J_{H,H} = 11.7$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.33 (d, $^2J_{H,H} = 14.7$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 7.06 (dd, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, $^3J_{H,P} = 4.0$ Hz, 1 H, Ar-3'-H), 7.27-7.42 (m, 13 H, Ar-H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 24.8$ (-CH(N-)CH $_2$ CH $_2$ -), 25.5 (-CH(N-)CH $_2$ CH $_2$ -), 29.7 (-CH(N-)CH $_2$ CH $_2$ -), 31.0 (-CH(N-)CH $_2$ CH $_2$ -), 39.5 (br, Bn-CH $_2$), 71.9 (br, Im-CH), 112.4 (br, Bn-*i*-C), 128.6-129.0 (diverse Ar-CH), 129.5 (br, Ar-CH), 132.1 (br, Ar-C), 133.5 (Ar-3'-CH), 134.3 (d, $^2J_{C,P} = 20$ Hz, PPh $_2$ -*o*-CH), 136.0-138.7 (diverse Ar-C), 145.5 (dm $_c$, $^1J_{C,F} = 251$ Hz, Bn-*o*-C), 166.6 (br, Im-2-C) ppm.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.5 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = -162.4$ (br s, 2 F, Bn-*m*-F), -155.2 (br s, 1 F, Bn-*p*-F), -141.7 (br s, 2 F, Bn-*o*-F) ppm.

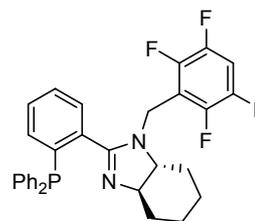
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = -10.6$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3056m$, 2935m, 2860m, 1962w, 1891w, 1825w, 1654m, 1607m, 1578m, 1505s, 1436m, 1330m, 1303w, 1250m, 1122s, 1015s, 963m, 938m, 745m, 696m, 668w, 543m, 507m, 418w cm^{-1} .

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 565 ($[M+H]^+$, 84), 487 ($[M-Ph]^+$, 12), 383 ($[M-CH_2C_6F_5]^+$, 100), 278 (45), 181 ($C_6F_5CH_2^+$, 56), 81 (30).

$[\alpha]_D^{20} = -13.2$ ($c = 0.555$, $CHCl_3$).

EA: ber. C 68.08 %, H 4.64 %, N 4.96 %; gef. C 68.35 %, H 5.00 %, N 4.52 %.

(3aR,7aR)-1-(2',3',5',6'-Tetrafluorbenzyl)-2-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzimidazol (136)

Analog der Darstellung von **106** wurde PHIM **104** (384 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (44.1 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) und 4- $\text{HC}_6\text{F}_4\text{CH}_2\text{Br}$ (292 mg, 1.20 mmol, 1.20 Äq.) in abs. THF (10 mL) 24 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben und kein NBu_4I verwendet. Das gelbe Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 21 cm, Hexan/ EtOAc 2:1 + 5 Vol% NEt_3 , F18-28) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **136** als farblos, schaumiger Feststoff erhalten werden (182 mg, 0.333 mmol, 33 %).

$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{F}_4\text{N}_2\text{P}$ (546.54 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.26$ (SiO_2 , Hexan/ EtOAc 2:1 + 5 Vol% NEt_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.12\text{-}1.39$ (m, 4 H, $-\text{CH}(\text{N})\text{CHHCHH}-$), 1.63-1.87 (br m, 3 H, $-\text{CH}(\text{N})\text{CHHCHH}-$), 2.18 (d, $J_{\text{H,H}} = 10.3$ Hz, 1 H, $-\text{CH}(\text{N})\text{CHHCH}_2-$), 2.66 (br s, 1 H, Im-7a-H), 2.89 (br s, 1 H, Im-3a-H), 3.94 (br d, $^2J_{\text{H,H}} = 13.2$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.35 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14.8$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 6.97 (tt, $^3J_{\text{H,F}} = 9.5$ Hz, $^4J_{\text{H,F}} = 7.4$ Hz, 1 H, Bn-*p*-H), 7.05 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 4.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1 H, Ar-3''-H), 7.27-7.44 (m, 13 H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 24.8$ ($-\text{CH}(\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 25.5 ($-\text{CH}(\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 29.7 ($-\text{CH}(\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 31.1 ($-\text{CH}(\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 39.9 (br, Bn- CH_2), 71.9 (br, Im-CH), 105.4 (br, Bn-*p*-CH), 128.6-129.4 (diverse Ar-CH), 132.1 (br, Ar-C), 133.5 (Ar-3''-CH), 134.4 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 20$ Hz, PPh $_2$ -*o*-CH), 136.2-138.1 (diverse Ar-C), 145.2 (dmc, $^1J_{\text{C,F}} = 237$ Hz, Bn-C), 145.8 (dmc, $^1J_{\text{C,F}} = 251$ Hz, Bn-C), 166.7 (br, Im-2-C) ppm. (Das Signal für Bn-*i*-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

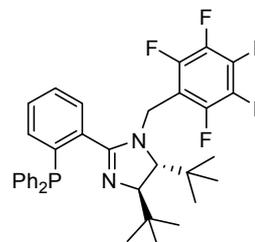
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -142.3$ (br s, 2 F, Bn-*m*-F), -139.6 (br s, 2 F, Bn-*o*-F) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -10.6$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3056\text{m}, 2935\text{m}, 2860\text{m}, 1960\text{w}, 1877\text{w}, 1828\text{w}, 1607\text{m}, 1578\text{m}, 1506\text{s}, 1436\text{m}, 1389\text{w}, 1331\text{m}, 1257\text{s}, 1173\text{m}, 1121\text{m}, 1094\text{m}, 1002\text{m}, 924\text{m}, 888\text{m}, 845\text{m}, 745\text{m}, 697\text{m}, 636\text{w}, 543\text{m}, 507\text{m}$ cm^{-1} .

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 547 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 82), 469 ($[\text{M}-\text{Ph}]^+$, 9), 383 ($[\text{M}-4\text{-HC}_6\text{F}_4\text{CH}_2]^+$, 100), 260 (36), 183 (11), 163 ($4\text{-HC}_6\text{F}_4\text{CH}_2^+$, 37), 81 (29).

$[\alpha]_D^{20} = -11.6$ ($c = 0.450$, CHCl_3).

(4R,5R)-4,5-Di-tert-butyl-1-pentafluorphenylmethyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (137)

Analog der Darstellung von **106** wurde PHIM **105** (443 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (44.1 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) und $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{Br}$ (181 μl , 313 mg, 1.20 mmol, 1.20 Äq.) in abs. THF/DMF (20:1, 10.5 mL) 17 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben, kein NBu_4I zugegeben und die vereinigten organischen Phasen abschließend mit H_2O (2 × 10 mL) gewaschen. Das bräunliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 19 cm, Hexan/ EtOAc 6:1 + 5 Vol% NEt_3 —F14→ 3:1 +

5 Vol% NEt₃, F10-17) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **137** als farbloser, schaumiger Feststoff isoliert werden (360 mg, 0.578 mmol, 58 %).

C₃₆H₃₆F₅N₂P (622.65 g·mol⁻¹):

R_F = 0.42 (SiO₂, Hexan/ EtOAc 6:1 + 5 Vol% NEt₃).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.71 (s, 9 H, Im-4-C(CH₃)₃), 0.93 (s, 9 H, Im-5-C(CH₃)₃), 2.96 (br s, 1 H, Im-5-H), 3.52 (d, ³J_{H,H} = 3.4 Hz, 1 H, Im-4-H), 4.39 (d, ²J_{H,H} = 15.1 Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.51 (d, ²J_{H,H} = 15.7 Hz, 1 H, Bn-CHH), 7.10-7.20 (m, 3 H, Ar-H), 7.22-7.38 (m, 9 H, Ar-H), 7.43 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1 H, Ar-H), 7.76 (dd, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, ⁴J_{H,P} = 3.5 Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 26.5 (-C(CH₃)₃), 26.6 (-C(CH₃)₃), 34.1 (-C(CH₃)₃), 36.8 (-C(CH₃)₃), 40.6 (Bn-CH₂), 68.7 (Im-5-CH), 77.7 (Im-4-CH), 111.5 (t, ²J_{C,F} = 20 Hz, Bn-*i*-C), 128.3-128.5 (diverse Ar-CH), 128.9 (Ar-CH), 129.7 (Ar-CH), 130.9 (br, Ar-CH), 133.7 (d, ²J_{C,P} = 20 Hz, PPh₂-*o*-CH), 133.8 (d, ²J_{C,P} = 19 Hz, PPh₂-*o*-CH), 136.0 (d, ²J_{C,P} = 2 Hz, Ar-3'-CH), 136.3-139.3 (diverse Ar-C), 145.8 (dm_c, ¹J_{C,F} = 248 Hz, Bn-*o*-C), 164.0 (Im-2-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -161.9 (m_c, 2 F, Bn-*m*-F), -154.2 (t, ³J_{F,F} = 21 Hz, 1 F, Bn-*p*-F), -139.2 (m_c, 2 F, Bn-*o*-F) ppm.

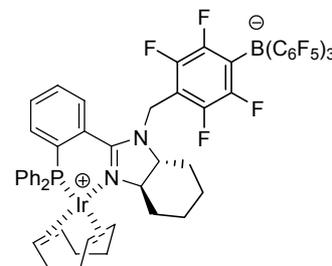
³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -13.1 (t, *J* = 10 Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3056m, 2959s, 2909w, 2871w, 1653w, 1619m, 1585w, 1505s, 1434m, 1395m, 1362m, 1305m, 1238w, 1182m, 1118m, 1068m, 1020s, 995m, 954m, 894w, 781m, 747m, 696m, 648w, 602w, 565w, 505m cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): *m/z* (%) = 623 ([M+H]⁺, 100), 545 ([M-Ph]⁺, 10), 441 ([M-CH₂C₆F₅]⁺, 96), 251 (19), 181 (25), 57 (*t*Bu⁺, 53).

[α]_D²⁰ = +90.7 (*c* = 0.735, CHCl₃).

(3a'R,7a'R)-(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-[2,3,5,6-tetrafluor-4-[2'-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-3a',4',5',6',7',7a'-hexahydro-1H-benzoimidazol-1'-ylmethyl]-phenyl]-tris(pentafluorophenyl)borat]-iridium(I) (121**)**



[Ir(COD)Cl]₂ (111 mg, 0.165 mmol, 0.550 Äq.) wurde in einem Younggefäß in abs. CH₂Cl₂ (5 mL) vorgelegt. Zu der resultierenden orangenen Lösung wurde zunächst abs. NEt₃Pr₂ (153 µL, 116 mg, 0.900 mmol, 3.00 Äq.) gegeben und nachher Ligand **125** (318 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äq.) in abs. CH₂Cl₂ (3 mL) langsam bei RT unter Rühren getropft. Das Gefäß wurde verschlossen und das nun dunkelrote Gemisch 2 h lang bei 50 °C Ölbadtemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen der Mischung auf RT wurde diese mit ges. NaHCO₃-Lösung (6 mL) sowie H₂O (2 mL) versetzt und das erhaltene Zweiphasensystem 30 min lang bei RT heftig gerührt. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV bis zur Trockene eingeeengt. Das zurückbleibende schmutzig rote Rohprodukt wurde unter Argon säulenchromatographisch an Kieselgel (4 × 22 cm, CH₂Cl₂, F10-14) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **121** als leuchtend roter, schaumiger Feststoff isoliert werden (397 mg, 0.292 mmol, 97 %).

C₅₈H₃₈BF₁₉IrN₂P (1357.91 g·mol⁻¹):

R_F = 0.77 (SiO₂, CH₂Cl₂).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 1.02$ (m_c , 1 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CHH-}$), 1.15-1.34 (m , 3 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CHHCHH-}$), 1.39 (m_c , 1 H, COD- CHH), 1.54 (m_c , 1 H, COD- CHH), 1.71-1.89 (m , 3 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CHHCHH-}$), 1.90-2.04 (m , 2 H, COD- CHH), 2.08 (t , $^3J_{\text{H,H}} = 12.8$ Hz, 1 H, Im-7a'-H), 2.22-2.50 (m , 4 H, COD- CH_2), 2.58 (br d , $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 1 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CHHCH}_2-$), 3.07 (br s , 1 H, COD- CH), 3.26 (t , $^3J_{\text{H,H}} = 11.8$ Hz, 1 H, Im-3a'-H), 3.84 (br s , 1 H, COD- CH), 4.01 (d , $^2J_{\text{H,H}} = 15.3$ Hz, 1 H, Bn- CHH), 4.33 (d , $^2J_{\text{H,H}} = 15.4$ Hz, 1 H, Bn- CHH), 4.54 (m_c , 1 H, COD- CH), 5.29 (br s , 1 H, COD- CH), 7.11 (t , $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,P}} = 9.0$ Hz, 2 H, PPh_2 - o -H), 7.40-7.73 (m , 12 H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 24.3$ ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 25.3 ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 25.8 (COD- CH_2), 28.2 (COD- CH_2), 29.7 ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 34.0 ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 34.6 (COD- CH_2), 37.2 (d , $^3J_{\text{C,P}} = 4$ Hz, COD- CH_2), 41.4 (Bn- CH_2), 61.9 (COD- CH), 64.5 (COD- CH), 69.9 (Im-3a'- CH), 72.0 (Im-7a'- CH), 85.5 (d , $^2J_{\text{C,P}} = 16$ Hz, COD- CH), 94.8 (d , $^2J_{\text{C,P}} = 9$ Hz, COD- CH), 107.7 (t , $^2J_{\text{C,F}} = 16$ Hz, Bn- p -C), 122.1 (d , $^1J_{\text{C,P}} = 52$ Hz, PPh_2 - i -C), 123.8 (br , C_6F_5 - i -C und Bn- i -C), 125.0 (d , $^1J_{\text{C,P}} = 50$ Hz, Ar-2''-C), 128.9 (d , $^1J_{\text{C,P}} = 53$ Hz, PPh_2 - i -C), 129.0 (d , $J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, Ar- CH), 129.6 (br , Ar- CH), 130.4 (br , Ar- CH), 130.9 (Ar- CH), 132.0 (Ar- CH), 132.3 (d , $J_{\text{C,P}} = 8$ Hz, Ar- CH), 132.7 (d , $^2J_{\text{C,P}} = 13$ Hz, Ar-1''-C), 132.9 (Ar- CH), 133.7 (d , $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, PPh_2 - o - CH), 136.4 (dm_c , $^1J_{\text{C,F}} = 249$ Hz, C_6F_5 - m -C), 138.4 (dm_c , $^1J_{\text{C,F}} = 250$ Hz, C_6F_5 - p -C), 143.7 (dm_c , $^1J_{\text{C,F}} = 248$ Hz, Bn- m -C), 148.3 (dm_c , $^1J_{\text{C,F}} = 241$ Hz, C_6F_5 - o -C und Bn- o -C), 165.2 (d , $^3J_{\text{C,P}} = 5$ Hz, Im-2'-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -167.4$ (br s , 2 F, C_6F_5 - m -F), -167.2 (m_c , 2 F, C_6F_5 - m -F), -166.8 (br s , 2 F, C_6F_5 - m -F), -163.3 (t , $^3J_{\text{F,F}} = 21$ Hz, 1 F, C_6F_5 - p -F), -163.2 (t , $^3J_{\text{F,F}} = 21$ Hz, 2 F, C_6F_5 - p -F), -146.7 (m_c , 2 F, Bn- m -F), -133.2 (br s , 2 F, Ar^F- o -F), -132.8 (br s , 2 F, Ar^F- o -F), -132.6 (br s , 2 F, Ar^F- o -F), -131.8 (br s , 1 F, Ar^F- o -F), -131.3 (br s , 1 F, Ar^F- o -F) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 24.1$ ppm.

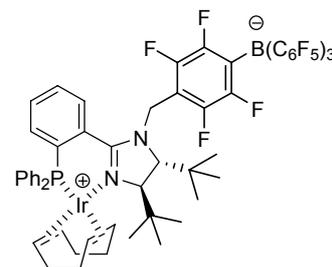
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -16.9$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3061\text{w}$, 2941m , 2883w , 1643m , 1513s , 1462s , 1364m , 1260m , 1090s , 978s , 894w , 770m , 695m , 664w , 539m , 564w cm^{-1} .

$[\alpha]_D^{20} = +233$ ($c = 0.250$, CHCl_3).

EA: ber. C 51.30 %, H 2.82 %, N 2.06 %; gef. C 51.41 %, H 2.93 %, N 2.21 %.

**(4'*R*,5'*R*)-(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-[4-[4',5'-di-*tert*-butyl-2'-
(2''-diphenylphosphanylphenyl)-4',5'-dihydro-1H-imidazol-
1'-ylmethyl]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-tris(pentafluorphenyl)
borat]-iridium(I) (**122**)**



Ligand **126** (223 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **121** mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (73.9 mg, 0.110 mmol, 0.550 Äq.) und abs. NEt_2Pr_2 (102 μL , 77.6 mg, 0.600 mmol, 3.00 Äq.) in abs. CH_2Cl_2 (5 mL) umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 \times 20 cm, CH_2Cl_2 , F9-13) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **122** als rotes Pulver isoliert werden (302 mg, quantitativ). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Verdunsten einer konzentrierten Lösung von **122** in CDCl_3 bei RT erhalten werden.

$\text{C}_{62}\text{H}_{48}\text{BF}_{19}\text{IrN}_2\text{P}$ (1416.03 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.77$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 0.35 (br s, 9 H, Im-4'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.03 (s, 9 H, Im-5'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.26 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.49 (br m_c, 1 H, COD-CHH), 1.81 (dt, $^2J_{\text{H,H}} = 13.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, 1 H, COD-CHH), 1.95 (dt, $^2J_{\text{H,H}} = 13.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 9.3$ Hz, 1 H, COD-CHH), 2.08 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = 15.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1 H, COD-CHH), 2.21 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = 15.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1 H, COD-CHH), 2.26-2.48 (m, 2 H, COD-CHH), 2.69 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.20 (s, 1 H, Im-5'-H), 3.68 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1 H, Im-4'-H), 4.05 (br s, 1 H, COD-CH), 4.42 (quint, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,P}} = 7.1$ Hz, 1 H, COD-CH), 4.59 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15.1$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.91 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15.1$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 5.44 (br s, 1 H, COD-CH), 6.97 (br s, 2 H, PPh_2 -*o*-H), 7.33-7.46 (m, 5 H, Ar-H), 7.50 (br s, 2 H, Ar-H), 7.54-7.62 (m, 3 H, Ar-H), 7.71 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = ^5J_{\text{H,P}} = 1.1$ Hz, 1 H, Ar-5''-H), 7.88 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H,P}} = 3.6$ Hz, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 24.9 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, COD- CH_2), 26.1 (Im-4'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.4 (Im-5'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.4 (COD- CH_2), 33.7 (Im-4'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.9 (COD- CH_2), 36.8 (Im-5'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.4 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 5$ Hz, COD- CH_2), 42.1 (Bn- CH_2), 64.2 (COD-CH), 65.2 (COD-CH), 66.7 (Im-5'-CH), 75.9 (Im-4'-CH), 83.2 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 17$ Hz, COD-CH), 92.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 9$ Hz, COD-CH), 107.4 (t, $^2J_{\text{C,F}} = 19$ Hz, Bn-*p*-C), 123.8 (br, C_6F_5 -*i*-C und Bn-*i*-C), 125.8 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 55$ Hz, PPh_2 -*i*-C), 127.4 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 49$ Hz, Ar-2''-C), 128.4 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 34$ Hz, PPh_2 -*i*-C), 128.5 (br, Ar-CH), 130.7 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, Ar-5''-CH), 131.5 (d, $J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, Ar-CH), 132.3-132.5 (diverse Ar-CH und Ar-1''-C), 132.8 (Ar-4''-CH), 133.9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, PPh_2 -*o*-CH), 135.8 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, Ar-3''-CH), 136.4 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 248$ Hz, C_6F_5 -*m*-C), 138.4 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 252$ Hz, C_6F_5 -*p*-C), 143.7 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 244$ Hz, Bn-*m*-C), 144.1 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 244$ Hz, Bn-*m*-C), 147.9 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 242$ Hz, Ar^F-*o*-C), 148.6 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 240$ Hz, Ar^F-*o*-C), 162.7 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, Im-2'-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -167.6 (br m_c, 1 F, C_6F_5 -*m*-F), -167.4- -166.9 (m, 3 F, C_6F_5 -*m*-F), -166.6 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 19$ Hz, 1 F, C_6F_5 -*m*-F), -166.4 (br m_c, 1 F, C_6F_5 -*m*-F), -163.8 (br s, 1 F, C_6F_5 -*p*-F), -163.4 - -163.0 (m, 2 F, C_6F_5 -*p*-F), -145.0 (br s, 2 F, Bn-*m*-F), -133.7 (br s, 2 F, Ar^F-*o*-F), -133.4 (br s, 1 F, Ar^F-*o*-F), -132.1 (br s, 1 F, Ar^F-*o*-F), -131.7 (br s, 3 F, Ar^F-*o*-F), -129.8 (br s, 1 F, Ar^F-*o*-F) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 17.3 ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = -17.0 ppm.

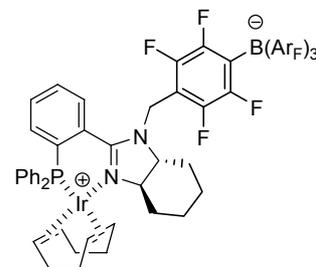
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061w, 2966m, 2885w, 2840w, 1643m, 1544w, 1513s, 1462s, 1398w, 1369m, 1258m, 1180w, 1090s, 979s, 897w, 755m, 697m, 659w, 604w, 569w, 540m cm^{-1} .

MS (-ESI, CH_2Cl_2 , 200 °C): m/z (%) = 1451 ($[\text{M}+\text{Cl}]^-$, 42), 1115 ($[\text{M}-\text{Ir}-\text{COD}]^-$, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +480$ ($c = 0.250$, CHCl_3).

EA: ber. C 52.59 %, H 3.42 %, N 1.98 %; gef. C 52.60 %, H 3.43 %, N 2.17 %.

(3a'*R*,7a'*R*)-(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-[2,3,5,6-tetrafluor-4-[2''-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-3a',4',5',6',7',7a'-hexahydro-1H-benzimidazol-1'-ylmethyl]-phenyl]-tris{3,5-bis(trifluormethyl)phenyl}borat]-iridium(I) (123)



Ligand **127** (359 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **121** umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 22 cm, CH_2Cl_2 , F10-14) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **123** als roter Feststoff isoliert werden (453 mg, quantitativ). Für die Röntgenstrukturanalyse bedingt geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten Lösung von **123** in $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ mit abs. Hexan bei RT erhalten werden.

$C_{64}H_{47}BF_{22}IrN_2P$ (1496.04 $g \cdot mol^{-1}$):

$R_F = 0.78$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 295 K): $\delta = 1.02$ (m_c , 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.18-1.35 (m, 3 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.39 (m_c , 1 H, COD-CHH), 1.54 (m_c , 1 H, COD-CHH), 1.77 (d, $J_{H,H} = 13.6$ Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.87 (d, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, 2 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.90-2.01 (m, 2 H, COD-CHH), 2.06 (t, $^3J_{H,H} = 13.5$ Hz, 1 H, Im-7a'-H), 2.20-2.50 (m, 4 H, COD-CH₂), 2.59 (d, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.09 (br s, 1 H, COD-CH), 3.27 (t, $^3J_{H,H} = 11.7$ Hz, 1 H, Im-3a'-H), 3.87 (br s, 1 H, COD-CH), 4.06 (d, $^2J_{H,H} = 15.3$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.41 (d, $^2J_{H,H} = 15.3$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.54 (m_c , 1 H, COD-CH), 5.29 (br s, 1 H, COD-CH), 7.10 (t, $^3J_{H,H} = ^3J_{H,P} = 9.0$ Hz, 2 H, PPh₂-o-H), 7.40 (br s, 2 H, Ar-H), 7.44-7.58 (m, 11 H, Ar-H und Ar_F-p-H), 7.62 (t, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, 1 H, Ar-5''-H), 7.68-7.76 (m, 7 H, Ar_F-o-H und Ar-6''-H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 295 K): $\delta = 24.2$ (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.3 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.8 (COD-CH₂), 28.1 (COD-CH₂), 29.8 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 34.0 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 34.6 (COD-CH₂), 37.2 (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, COD-CH₂), 41.5 (Bn-CH₂), 62.0 (COD-CH), 64.8 (COD-CH), 70.0 (Im-3a'-CH), 71.9 (Im-7a'-CH), 85.5 (d, $^2J_{C,P} = 16$ Hz, COD-CH), 94.8 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, COD-CH), 108.3 (t, $^2J_{C,F} = 17$ Hz, Bn-p-C), 117.6 (sept, $^3J_{C,F} = 4$ Hz, Ar_F-p-CH), 122.0 (d, $^1J_{C,P} = 49$ Hz, PPh₂-i-C), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 273$ Hz, -CF₃), 125.2 (d, $^1J_{C,P} = 49$ Hz, Ar-2''-C), 128.5-129.3 (Ar_F-m-C, PPh₂-i-C und Ar-CH), 129.5 (br d, $J_{C,P} = 10$ Hz, Ar-CH), 130.3 (d, $J_{C,P} = 7$ Hz, Ar-CH), 131.0 (Ar-CH), 132.1-132.3 (diverse Ar-CH), 132.7 (d, $^2J_{C,P} = 13$ Hz, Ar-1''-C), 132.8 (Ar-CH), 133.7 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, PPh₂-o-CH), 134.1 (Ar_F-o-CH), 136.3 (br, Bn-i-C), 144.7 (dd, $^1J_{C,F} = 247$ Hz, $^2J_{C,F} = 19$ Hz, Bn-m-C), 148.2 (dt, $^1J_{C,F} = 241$ Hz, $J_{C,F} = 12$ Hz, Bn-o-C), 160.1 (br, Ar_F-i-C), 165.2 (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, Im-2'-C) ppm.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.5 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = -144.7$ (p dd, $J_{F,F} = 23, 13$ Hz, 2 F, Bn-m-F), -124.8 (p dd, $J_{F,F} = 24, 13$ Hz, 2 F, Bn-o-F), -62.7 (s, 18 F, -CF₃) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.5 MHz, $CDCl_3$, 295 K): $\delta = 24.1$ ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, $CDCl_3$, 295 K): $\delta = -8.5$ ppm.

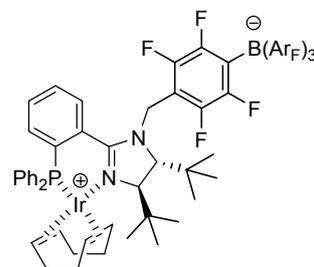
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3064w, 2951m, 2884w, 1612m, 1535m, 1484w, 1442s, 1358s, 1278s, 1127s, 1006m, 947w, 888m, 839m, 776w, 747w, 706m, 681m, 537m, 493m, 462w$ cm^{-1} .

MS (-ESI, CH_2Cl_2 , 200 °C): m/z (%) = 1609 (65), 1531 ([M+Cl]⁻, 63), 1195 ([M-Ir-COD]⁻, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +352$ ($c = 0.205$, CH_2Cl_2).

EA: ber. C 51.38 %, H 3.17 %, N 1.87 %; gef. C 51.37 %, H 3.16 %, N 2.15 %.

(4'R,5'R)-(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-[4-[4',5'-di-tert-butyl-2'-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-4',5'-dihydro-1H-imidazol-1'-ylmethyl]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-tris{3,5-bis(trifluormethyl)phenyl}borat]-iridium(I) (**124**)



Ligand **128** (251 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **121** mit [Ir(COD)Cl]₂ (73.9 mg, 0.110 mmol, 0.550 Äq.) und abs. NEt₂Pr₂ (102 µL, 77.6 mg, 0.600 mmol, 3.00 Äq.) in abs. CH_2Cl_2 (5 mL) umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 20 cm, CH_2Cl_2 , F9-13) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **124** als roter Feststoff isoliert werden (318 mg, quantitativ).

$C_{68}H_{57}BF_{22}IrN_2P$ (1554.16 $g \cdot mol^{-1}$):

$R_F = 0.77$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 295 K): $\delta = 0.42$ (s, 9 H, Im-4'-C(CH_3) $_3$), 1.02 (s, 9 H, Im-5'-C(CH_3) $_3$), 1.26 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.50 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.83 (dt, $^2J_{H,H} = 13.7$ Hz, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, 1 H, COD-CHH), 1.96 (dt, $^2J_{H,H} = 13.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 9.2$ Hz, 1 H, COD-CHH), 2.09 (dd, $^2J_{H,H} = 15.1$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.9$ Hz, 1 H, COD-CHH), 2.21 (dd, $^2J_{H,H} = 15.1$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.9$ Hz, 1 H, COD-CHH), 2.32 (m_c, 1 H, COD-CHH), 2.42 (m_c, 1 H, COD-CHH), 2.73 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.29 (d, $^3J_{H,H} = 2.3$ Hz, 1 H, Im-5'-H), 3.69 (d, $^3J_{H,H} = 2.7$ Hz, 1 H, Im-4'-H), 4.04 (br s, 1 H, COD-CH), 4.43 (quint, $^3J_{H,H} = ^3J_{H,P} = 7.2$ Hz, 1 H, COD-CH), 4.63 (d, $^2J_{H,H} = 15.1$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.95 (d, $^2J_{H,H} = 15.2$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 5.42 (br s, 1H, COD-CH), 6.96 (br s, 2 H, PPh_2 -o-H), 7.28-7.47 (m, 7 H, Ar-H), 7.50-7.68 (m, 12 H, Ar_F-H und Ar-H), 7.73 (t, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, 1 H, Ar-5''-H), 7.91 (dd, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^4J_{H,P} = 3.7$ Hz, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 295 K): $\delta = 25.0$ (d, $^3J_{C,P} = 2$ Hz, COD-CH $_2$), 26.0 (Im-4'-C(CH_3) $_3$), 26.5 (Im-5'-C(CH_3) $_3$), 27.4 (COD-CH $_2$), 33.7 (Im-4'-C(CH_3) $_3$), 35.9 (COD-CH $_2$), 36.8 (Im-5'-C(CH_3) $_3$), 37.4 (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, COD-CH $_2$), 42.2 (Bn-CH $_2$), 64.2 (COD-CH), 65.0 (COD-CH), 67.3 (Im-5'-CH), 75.7 (Im-4'-CH), 83.2 (d, $^2J_{C,P} = 17$ Hz, COD-CH), 92.0 (d, $^2J_{C,P} = 9$ Hz, COD-CH), 108.6 (t, $^2J_{C,F} = 19$ Hz, Bn-*p*-C), 117.7 (sept, $^3J_{C,F} = 4$ Hz, Ar_F-*p*-CH), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 273$ Hz, -CF $_3$), 125.3 (d, $^1J_{C,P} = 55$ Hz, PPh_2 -*i*-C), 127.3 (d, $^1J_{C,P} = 49$ Hz, Ar-2''-C), 128.2 (d, $^1J_{C,P} = 48$ Hz, PPh_2 -*i*-C), 128.6 (br, Ar-CH), 128.8 (q, $^2J_{C,F} = 31$ Hz, Ar_F-*m*-C), 130.8 (d, $^4J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-5''-CH), 131.6 (d, $J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-CH), 132.3-132.6 (diverse Ar-CH und Ar-1''-C), 133.9 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, PPh_2 -*o*-CH), 134.1 (Ar_F-*o*-CH), 135.8 (d, $^2J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-3''-CH), 144.8 (dd, $^1J_{C,F} = 247$ Hz, $^2J_{C,F} = 19$ Hz, Bn-*m*-C), 148.2 (dt, $^1J_{C,F} = 241$ Hz, $J_{C,F} = 13$ Hz, Bn-*o*-C), 159.9 (br, Ar_F-*i*-C), 162.8 (d, $^3J_{C,P} = 6$ Hz, Im-2'-C) ppm. (Das Signal für Bn-*i*-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.5 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = -143.2$ (br s, 2 F, Bn-*m*-F), -124.5 (br s, 2 F, Bn-*o*-F), -62.6 (s, 18 F, -CF $_3$) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.5 MHz, $CDCl_3$, 295 K): $\delta = 17.3$ ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, $CDCl_3$, 295 K): $\delta = -8.6$ ppm.

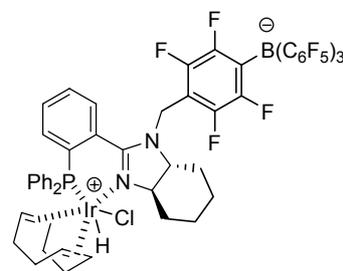
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2967m, 2887w, 1612w, 1546m, 1442s, 1398w, 1358s, 1278s, 1129s, 997m, 940w, 889m, 839m, 781w, 748w, 705m, 680m, 540m, 448w$ cm^{-1} .

MS (–ESI, CH_2Cl_2 , 200 °C): m/z (%) = 1589 ([M+Cl] $^-$, 15), 1253 ([M–Ir–COD] $^-$, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +428$ ($c = 0.185$, $CHCl_3$).

EA: ber. C 52.55 %, H 3.70 %, N 1.80 %; gef. C 52.53 %, H 3.73 %, N 1.99 %.

(3a'*R*,7a'*R*)-(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-[2,3,5,6-tetrafluor-4-[2'-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-3a',4',5',6',7',7a'-hexahydro-1H-benzimidazol-1'-ylmethyl]-phenyl]-tris(pentafluorophenyl)borat]-chloro-hydrido-iridium(III) (**129**)



Ligand **125** (52.9 mg, 50.0 μ mol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** mit $[Ir(COD)Cl]_2$ (18.5 mg, 27.5 μ mol, 0.550 Äq.) umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **98** kein Anionenaustausch mit $NaB(Ar_F)_4$ durchgeführt sondern nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf RT lediglich ges. $NaHCO_3$ -Lösung (4 mL) zugegeben und das resultierende Zweiphasensystem 30 min lang kräftig gerührt. Das schmutzig rote Rohprodukt enthielt laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie **121** und **129** in einem Verhältnis von 2:1. Dieses wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (3 \times 19 cm, Et_2O/CH_2Cl_2 2:1 —F9—

CH₂Cl₂) aufgereinigt. Dadurch konnte neben der Iridium(I)spezies **121** (40.9 mg, 30.1 μmol, 60 %, F7-9) Komplex **129** in mäßig mit **121** verunreinigter Form als farbloser Feststoff isoliert werden (11.8 mg, 8.69 μmol, 17 %, F14-16).

C₅₈H₃₉BClF₁₉IrN₂P (1394.37 g*mol⁻¹):

$R_F = 0.36$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = -13.56 (d, ²J_{H,P_{cis}} = 6.6 Hz, 1 H, Ir-H), 0.95-1.13 (m, 2 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.22-1.43 (m, 2 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.57 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.69-1.88 (m, 2 H, -CH(N-)CH₂CHH- und COD-CHH), 1.93 (d, J_{H,H} = 13.1 Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 2.03 (d, J_{H,H} = 11.7 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.35 (t, ³J_{H,H} = 13.0 Hz, 1 H, Im-3a'-H), 2.38-2.56 (m, 4 H, COD-CH₂ und -CH(N-)CHHCH₂-), 2.79 (m_c, 1 H, COD-CHH), 2.94 (t, ³J_{H,H} = 12.6 Hz, 1 H, Im-7a'-H), 3.18 (dd, ²J_{H,H} = 14.9 Hz, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1 H, COD-CHH), 3.29 (m_c, 1 H, COD-CHH), 3.57 (m_c, 1 H, COD-CH), 4.04 (m_c, 1 H, COD-CH), 4.42 (d, ²J_{H,H} = 15.2 Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.69 (d, ²J_{H,H} = 15.4 Hz, 1 H, Bn-CHH), 5.50 (br s, 1 H, COD-CH), 5.58 (br s, 1 H, COD-CH), 6.70 (br s, 1 H, PPh₂-o-H), 7.25 (dd, ³J_{H,P} = 11.3 Hz, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1 H, Ar-3''-H), 7.33-7.86 (m, 11 H, Ar-H), 7.92 (br s, 1 H, PPh₂-o-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 24.6 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.5 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 26.7 (COD-CH₂), 27.3 (COD-CH₂), 29.6 (COD-CH₂), 30.1 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 36.7 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 39.2 (COD-CH₂), 40.6 (Bn-CH₂), 70.5 (Im-3a'-CH), 71.9 (Im-7a'-CH), 75.6 (COD-CH), 80.9 (COD-CH), 101.2 (d, ²J_{C,P} = 11 Hz, COD-CH), 106.3 (br, Bn-p-C), 110.6 (d, ²J_{C,P} = 13 Hz, COD-CH), 123.4 (d, ¹J_{C,P} = 59 Hz, Ar-C), 124.4 (d, ¹J_{C,P} = 65 Hz, Ar-C), 126.5 (d, ¹J_{C,P} = 66 Hz, Ar-C), 129.2 (br, Ar-CH), 130.9-131.1 (diverse Ar-CH), 131.4 (d, J_{C,P} = 2 Hz, Ar-CH), 132.6 (d, ²J_{C,P} = 10 Hz, Ar-1''-C), 133.1-134.1 (diverse Ar-CH), 136.4 (dm_c, ¹J_{C,F} = 256 Hz, C₆F₅-m-C), 138.4 (dm_c, ¹J_{C,F} = 246 Hz, C₆F₅-p-C), 143.5 (dm_c, ¹J_{C,F} = 244 Hz, Bn-m-C), 148.3 (dm_c, ¹J_{C,F} = 239 Hz, C₆F₅-o-C und Bn-o-C), 166.4 (d, ³J_{C,P} = 5 Hz, Im-2'-C) ppm. (Die Signale für C₆F₅-i-C und Bn-i-C konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

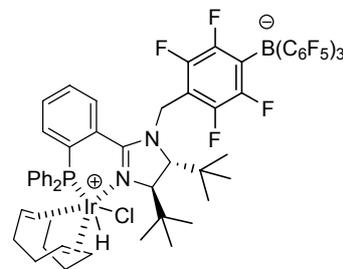
¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -167.6 (t, ³J_{F,F} = 20 Hz, 1 F, C₆F₅-m-F), -167.4 (t, ³J_{F,F} = 22 Hz, 1 F, C₆F₅-m-F), -167.2 (t, ³J_{F,F} = 20 Hz, 1 F, C₆F₅-m-F), -167.0 (t, ³J_{F,F} = 21 Hz, 1 F, C₆F₅-m-F), -166.7 (m_c, 2 F, C₆F₅-m-F), -163.4 (t, ³J_{F,F} = 21 Hz, 1 F, C₆F₅-p-F), -163.1 (m_c, 2 F, C₆F₅-p-F), -146.0 (p dd, J_{F,F} = 24, 13 Hz, 1 F, Bn-m-F), -145.6 (p dd, J_{F,F} = 22, 11 Hz, 1 F, Bn-m-F), -133.4 (br s, 1 F, Ar^F-o-F), -133.2 (br s, 1 F, Ar^F-o-F), -133.0- -132.4 (br m, 4 F, Ar^F-o-F), -131.0 (br s, 2 F, Ar^F-o-F) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 6.2 ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = -17.0 ppm.

(4'*R*,5'*R*)-(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-[4-[4',5'-di-*tert*-butyl-2'-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-4',5'-dihydroimidazol-1'-ylmethyl]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-tris(pentafluorphenyl)-borat]-chloro-hydrido-iridium(III) (**130**)

Ligand **126** (55.8 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.) sowie [Ir(COD)Cl]₂ (16.8 mg, 25.0 μmol, 0.500 Äq.) wurden unter Argon vorgelegt und bei RT unter Rühren mit einer Mischung aus abs. CH₂Cl₂ (4 mL) und HCl in Et₂O (2 M, 125 μL, 0.250 mmol, 5.00 Äq.) versetzt. Nachdem das resultierende tiefgelbe Gemisch 30 min lang bei RT gerührt worden war, wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der zurückbleibende gelborange Feststoff wurde in abs. CH₂Cl₂ (3 mL) aufgenommen und die erhaltene orangegelbe Lösung



17 d bei RT gelagert. Innerhalb dieses Zeitraumes wurde der Fortgang der Isomerisierung in regelmäßigen Abständen mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt, und es konnte die Bildung eines farblosen Pulvers in geringer Menge beobachtet werden. Zu der nun gelben Mischung wurde abs. Pentan (10 mL) gegeben und der Überstand von dem erhaltenen Präzipitat abdekantiert. Letzteres wurde portionsweise mit abs. Pentan (8 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Somit konnte Komplex **130** in nur schwach verunreinigter Form als blaugelber Feststoff isoliert werden (25.6 mg, 17.6 μmol , 35 %).

$\text{C}_{62}\text{H}_{49}\text{BClF}_{19}\text{IrN}_2\text{P}$ (1452.49 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = -12.93$ (d, $^2J_{\text{H,Pcis}} = 9.1$ Hz, 1 H, Ir-H), 0.30 (s, 9 H, Im-4'-C(CH₃)₃), 1.06 (s, 9 H, Im-5'-C(CH₃)₃), 1.49 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.73 (m_c, 1 H, COD-CHH), 2.38 (m_c, 2 H, COD-CHH), 2.53 (m_c, 1 H, COD-CHH), 2.77 (m_c, 1 H, COD-CHH), 3.17 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = 15.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 1 H, COD-CHH), 3.20-3.32 (m, 2 H, Im-4'-H und COD-CHH), 3.35 (s, 1 H, Im-5'-H), 3.58 (td, $J = 8.7, 4.9$ Hz, 1 H, COD-CH), 4.09 (br s, 1 H, COD-CH), 4.67 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15.1$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 5.27 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15.1$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 5.50 (m_c, 1 H, COD-CH), 5.80 (br s, 1 H, COD-CH), 6.84 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 11.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1 H, PPh₂-o-H), 7.13 (ddd, $^3J_{\text{H,P}} = 12.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1 H, Ar-3''-H), 7.33 (m_c, 1 H, PPh₂-m-H), 7.47 (tdd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H,P}} = 3.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 1 H, PPh₂-m-H), 7.52 (m_c, 1 H, PPh₂-p-H), 7.59 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = ^4J_{\text{H,P}} = 1.2$ Hz, 1 H, Ar-4''-H), 7.70 (br t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 1 H, PPh₂-p-H), 7.78 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = ^5J_{\text{H,P}} = 1.4$ Hz, 1 H, Ar-5''-H), 7.87 (m_c, 1 H, PPh₂-o-H), 8.00 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,P}} = 4.0$ Hz, 1 H, Ar-6''-H) ppm. (Die *ortho*- und *meta*-Protonen des zweiten PPh₂-Phenylsubstituenten liegen als stark verbreiterte Struktur unter den restlichen Arylsignalen.)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 26.4$ (COD-CH₂), 27.0 (-C(CH₃)₃), 27.1 (-C(CH₃)₃), 27.3 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, COD-CH₂), 30.1 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, COD-CH₂), 35.9 (Im-4'-C(CH₃)₃), 37.2 (Im-5'-C(CH₃)₃), 39.4 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 4$ Hz, COD-CH₂), 42.6 (Bn-CH₂), 67.9 (Im-5'-CH), 74.8 (Im-4'-CH), 76.0 (COD-CH), 80.4 (COD-CH), 103.2 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, COD-CH), 108.0 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 14$ Hz, COD-CH), 108.8 (t, $^2J_{\text{C,F}} = 19$ Hz, Bn-*p*-C), 124.0 (br, C₆F₅-*i*-C und Bn-*i*-C), 124.5 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 59$ Hz, PPh₂-*i*-C), 126.6 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 64$ Hz, Ar-C), 126.8 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 62$ Hz, Ar-C), 129.3 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 11$ Hz, PPh₂-*m*-CH), 129.4 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, PPh₂-*m*-CH), 130.4 (br, PPh₂-*m*-CH), 131.7 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 9$ Hz, Ar-4''-CH), 131.9 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, Ar-5''-CH), 133.2 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, PPh₂-*p*-CH), 133.6 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, Ar-1''-C), 133.7 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 11$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 133.9-134.1 (PPh₂-*o*-CH, PPh₂-*p*-CH und Ar-6''-CH), 134.3 (br, PPh₂-*o*-CH), 136.3 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, Ar-3''-CH), 136.8 (br d, $^1J_{\text{C,F}} = 245$ Hz, C₆F₅-*m*-C), 138.8 (br d, $^1J_{\text{C,F}} = 251$ Hz, C₆F₅-*p*-C), 144.6 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 244$ Hz, Bn-*m*-C), 148.3 (br d, $^1J_{\text{C,F}} = 236$ Hz, Ar^F-*o*-C), 149.0 (br d, $^1J_{\text{C,F}} = 238$ Hz, Ar^F-*o*-C), 166.2 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 5$ Hz, Im-2'-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = -168.2$ (br t, $^3J_{\text{F,F}} = 22$ Hz, 1 F, C₆F₅-*m*-F), -167.8 (m_c, 3 F, C₆F₅-*m*-F), -167.4 (br t, $^3J_{\text{F,F}} = 22$ Hz, 1 F, C₆F₅-*m*-F), -166.9 (br s, 1 F, C₆F₅-*m*-F), -164.1 (br t, $^3J_{\text{F,F}} = 20$ Hz, 1 F, C₆F₅-*p*-F), -163.8 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20$ Hz, 1 F, C₆F₅-*p*-F), -163.7 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20$ Hz, 1 F, C₆F₅-*p*-F), -146.0 (br s, 1 F, Bn-*m*-F), -145.4 (br s, 1 F, Bn-*m*-F), -134.2 (m_c, 1 F, Ar^F-*o*-F), -133.9 (br s, 1 F, Ar^F-*o*-F), -133.7 (br s, 1 F, Ar^F-*o*-F), -132.9 (br s, 1 F, Ar^F-*o*-F), -132.3 (br s, 2 F, Ar^F-*o*-F), -132.1 (br s, 1 F, Ar^F-*o*-F), -131.0 (br s, 1 F, Ar^F-*o*-F) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = -0.7$ ppm.

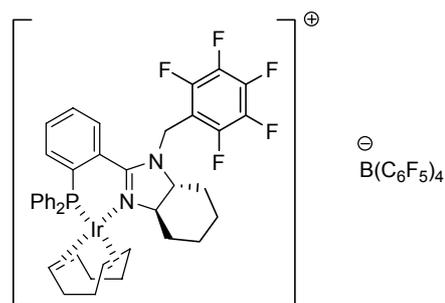
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = -17.0$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3064\text{w}, 2965\text{m}, 1643\text{m}, 1515\text{m}, 1463\text{s}, 1400\text{w}, 1369\text{m}, 1313\text{w}, 1273\text{m}, 1170\text{w}, 1091\text{m}, 980\text{m}, 898\text{w}, 755\text{m}, 696\text{m}, 603\text{w}, 543\text{m}, 524\text{w}$ cm^{-1} .

MS (-ESI, CH_2Cl_2 , 200 °C): m/z (%) = 1451 ([M-H]⁻, 16), 1413 (19), 1377 (22), 1115 ([M-Ir-COD-HCl]⁻, 100).

$[\alpha]_D^{20} = 17.9$ ($c = 0.190$, CHCl_3).

(3a*R*,7a*R*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-pentafluorophenylmethyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-benzimidazol}-iridium(*I*)]-tetrakis(pentafluorophenyl)borat (130**)**



Ligand **135** (113 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** unter Verwendung des Borates **66** (192 mg, 0.280 mmol, 1.40 Äq.) umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 23 cm, CH₂Cl₂, F12-17) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **130** als roter Feststoff isoliert werden (253 mg, 0.164 mmol, 82 %).

C₆₄H₃₈BF₂₅IrN₂P (1543.96 g·mol⁻¹):

$R_F \leq 0.65$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.05 (m_c, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.17-1.47 (m, 4 H, -CH(N-)CHHCHH- und COD-CHH), 1.56 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.70 (d, $J_{H,H}$ = 11.4 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 1.77 (d, $J_{H,H}$ = 13.7 Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.87 (d, $J_{H,H}$ = 12.9 Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.90-2.04 (m, 3 H, COD-CHH und Im-7a-H), 2.21-2.48 (m, 4 H, COD-CH₂), 2.65 (d, $J_{H,H}$ = 11.1 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.09 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.30 (t, $^3J_{H,H}$ = 12.6 Hz, 1 H, Im-3a-H), 3.88 (d, $^2J_{H,H}$ = 15.5 Hz, 1 H, Bn-CHH), 3.93 (br s, 1 H, COD-CH), 4.46 (d, $^2J_{H,H}$ = 15.6 Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.52 (quint, $^3J_{H,H}$ = $^3J_{H,P}$ = 7.1 Hz, 1 H, COD-CH), 5.35 (br s, 1 H, COD-CH), 7.13 (dd, $^3J_{H,P}$ = 10.7 Hz, $^3J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 2 H, PPh₂-o-H), 7.44-7.68 (m, 11 H, Ar-H), 7.70 (dd, $^3J_{H,H}$ = 7.5 Hz, $^4J_{H,P}$ = 3.4 Hz, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 24.3 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.1 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.7 (COD-CH₂), 28.1 (COD-CH₂), 29.9 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 33.8 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 34.6 (COD-CH₂), 37.2 (d, $^3J_{C,P}$ = 5 Hz, COD-CH₂), 41.6 (Bn-CH₂), 63.0 (COD-CH), 65.7 (COD-CH), 70.2 (Im-3a-CH), 72.4 (Im-7a-CH), 86.0 (d, $^2J_{C,P}$ = 16 Hz, COD-CH), 95.7 (d, $^2J_{C,P}$ = 9 Hz, COD-CH), 108.4 (t, $^2J_{C,F}$ = 19 Hz, Bn-*i*-C), 121.5 (d, $^1J_{C,P}$ = 52 Hz, PPh₂-*i*-C), 124.1 (br, C₆F₅-*i*-C), 125.6 (d, $^1J_{C,P}$ = 49 Hz, Ar-2'-C), 129.2 (d, $J_{C,P}$ = 10 Hz, Ar-CH), 129.5 (d, $^1J_{C,P}$ = 52 Hz, PPh₂-*i*-C), 129.5 (d, $J_{C,P}$ = 11 Hz, Ar-CH), 130.0 (br d, $^3J_{C,P}$ = 7 Hz, Ar-6'-CH), 131.2 (Ar-CH), 132.2-132.3 (diverse Ar-CH und Ar-1'-C), 132.7 (d, $J_{C,P}$ = 7 Hz, Ar-CH), 132.8 (d, $J_{C,P}$ = 2 Hz, Ar-CH), 133.7 (d, $^2J_{C,P}$ = 10 Hz, PPh₂-*o*-CH), 136.3 (dm_c, $^1J_{C,F}$ = 244 Hz, C₆F₅-*m*-C), 137.7 (dm_c, $^1J_{C,F}$ = 253 Hz, Bn-*m*-C), 138.3 (dm_c, $^1J_{C,F}$ = 244 Hz, C₆F₅-*p*-C), 141.7 (dm_c, $^1J_{C,F}$ = 257 Hz, Bn-*p*-C), 145.3 (dm_c, $^1J_{C,F}$ = 250 Hz, Bn-*o*-C), 148.3 (dm_c, $^1J_{C,F}$ = 241 Hz, C₆F₅-*o*-C), 165.6 (d, $^3J_{C,P}$ = 6 Hz, Im-2-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -167.2 (br s, 8 F, C₆F₅-*m*-F), -163.5 (t, $^3J_{F,F}$ = 20 Hz, 4 F, C₆F₅-*p*-F), -160.0 (m_c, 2 F, Bn-*m*-F), -151.4 (t, $^3J_{F,F}$ = 21 Hz, 1 F, Bn-*p*-F), -141.3 (m_c, 2 F, Bn-*o*-F), -132.9 (br s, 8 F, C₆F₅-*o*-F) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 23.8 ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = -17.0 ppm.

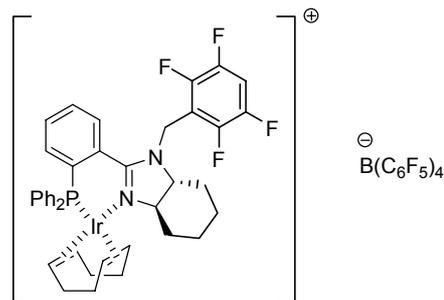
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3062w, 2946m, 2884w, 1644m, 1513s, 1463s, 1366m, 1306w, 1272m, 1090s, 1021w, 980s, 774m, 753m, 695m, 663m, 606w, 571w, 539m, 492w cm⁻¹.

MS (+ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 865 ([M-B(C₆F₅)₄]⁺, 100).

$[\alpha]_D^{20}$ = +209 (c = 0.230, CHCl₃).

EA: ber. C 49.79 %, H 2.48 %, N 1.81 %; gef. C 49.68 %, H 2.62 %, N 1.84 %.

(3aR,7aR)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-(2',3',5',6'-tetrafluorbenzyl)-2-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzoimidazol}-iridium(I)]-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (131)



Ligand **136** (82.0 mg, 0.150 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (55.4 mg, 82.5 μmol , 0.550 Äq.) und Borat **66** (144 mg, 0.210 mmol, 1.40 Äq.) umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 \times 22 cm, CH_2Cl_2 , F12-15) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **131** als roter Feststoff isoliert werden (180 mg, 0.118 mmol, 79 %).

$\text{C}_{64}\text{H}_{39}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{P}$ (1525.97 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F \leq 0.67$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 1.03 (m_c , 1 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CHH-}$), 1.17-1.38 (m , 3 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CHHCHH-}$), 1.41 (m_c , 1 H, COD- CHH), 1.56 (m_c , 1 H, COD- CHH), 1.68 (d , $J_{H,H} = 11.2$ Hz, 1 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CHHCH}_2-$), 1.75 (d , $J_{H,H} = 14.2$ Hz, 1 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CHH-}$), 1.85 (m_c , 1 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CHH-}$), 1.90-2.04 (m , 3 H, COD- CHH und Im-7a-H), 2.22-2.48 (m , 4 H, COD- CH_2), 2.63 (d , $J_{H,H} = 10.2$ Hz, 1 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CHHCH}_2-$), 3.13 (m_c , 1 H, COD- CH), 3.29 (t , $^3J_{H,H} = 12.6$ Hz, 1 H, Im-3a-H), 3.86 (d , $^2J_{H,H} = 15.6$ Hz, 1 H, Bn- CHH), 3.95 ($br\ s$, 1 H, COD- CH), 4.46-4.57 (m , 2 H, COD- CH und Bn- CHH), 5.34 ($br\ s$, 1 H, COD- CH), 7.06 (tt , $^3J_{H,F} = 9.3$ Hz, $^4J_{H,F} = 7.6$ Hz, 1 H, Bn- p -H), 7.13 (dd , $^3J_{H,P} = 10.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 2 H, PPh_2 - o -H), 7.44-7.69 (m , 11 H, Ar-H), 7.73 (dd , $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, $^4J_{H,P} = 3.2$ Hz, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 24.3 ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 25.1 ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 25.8 (COD- CH_2), 28.1 (COD- CH_2), 29.9 ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 33.7 ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 34.6 (COD- CH_2), 37.2 (d , $^3J_{C,P} = 5$ Hz, COD- CH_2), 42.3 (Bn- CH_2), 62.7 (COD- CH), 65.6 (COD- CH), 70.2 (Im-3a- CH), 72.7 (Im-7a- CH), 85.9 (d , $^2J_{C,P} = 16$ Hz, COD- CH), 95.5 (d , $^2J_{C,P} = 9$ Hz, COD- CH), 107.2 (t , $^2J_{C,F} = 22$ Hz, Bn- p - CH), 114.2 (d , $^2J_{C,F} = 16$ Hz, Bn- i - C), 121.5 (d , $^1J_{C,P} = 52$ Hz, PPh_2 - i - C), 124.1 (br , C_6F_5 - i - C), 125.6 (d , $^1J_{C,P} = 48$ Hz, Ar-2''- C), 129.2 (d , $J_{C,P} = 10$ Hz, Ar- CH), 129.6 (d , $J_{C,P} = 11$ Hz, Ar- CH), 130.1 (br , Ar-6''- CH), 131.2 (Ar- CH), 132.1-132.3 (diverse Ar- CH und Ar- C), 132.6 (d , $J_{C,P} = 7$ Hz, Ar- CH), 132.9 (Ar- CH), 133.7 (d , $^2J_{C,P} = 10$ Hz, PPh_2 - o - CH), 136.4 (dm_c , $^1J_{C,F} = 243$ Hz, C_6F_5 - m - C), 138.3 (dm_c , $^1J_{C,F} = 244$ Hz, C_6F_5 - p - C), 144.9 (dm_c , $^1J_{C,F} = 243$ Hz, Bn- o - C), 146.0 (dm_c , $^1J_{C,F} = 250$ Hz, Bn- m - C), 148.3 (dm_c , $^1J_{C,F} = 242$ Hz, C_6F_5 - o - C), 165.7 (d , $^3J_{C,P} = 5$ Hz, Im-2- C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -167.2 ($br\ t$, $^3J_{F,F} = 17$ Hz, 8 F, C_6F_5 - m -F), -163.6 (t , $^3J_{F,F} = 21$ Hz, 4 F, C_6F_5 - p -F), -142.1 ($p\ dd$, $J_{F,F} = 21$, 13 Hz, 2 F, Bn- m -F), -137.2 ($p\ dd$, $J_{F,F} = 21$, 13 Hz, 2 F, Bn- o -F), -132.9 ($br\ s$, 8 F, C_6F_5 - o -F) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 24.0 ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = -17.0 ppm.

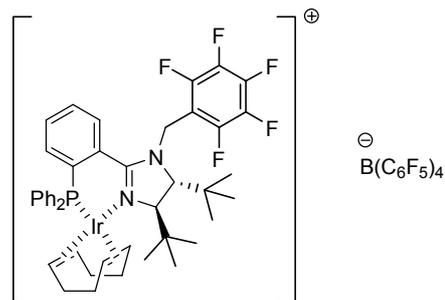
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3075w, 2950m, 2882w, 1643m, 1512s, 1463s, 1365m, 1263m, 1175w, 1099s, 980s, 892w, 853w, 774m, 753m, 696m, 663m, 606w, 571w, 538m, 493w cm^{-1} .

MS (+ESI, CH_2Cl_2 , 50 $^\circ\text{C}$): m/z (%) = 847 ($[\text{M}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^+$, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +347$ ($c = 0.260$, CHCl_3).

EA: ber. C 50.38 %, H 2.58 %, N 1.84 %; gef. C 50.36 %, H 2.68 %, N 1.92 %.

(4*R*,5*R*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{4,5-di-*tert*-butyl-1-pentafluorphenylmethyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol}-iridium(I)]-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (132)



Ligand **137** (125 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** unter Verwendung des Borates **66** (192 mg, 0.280 mmol, 1.40 Äq.) umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 21 cm, CH₂Cl₂, F10-14) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **132** als rotoranges Pulver isoliert werden (311 mg, 0.194 mmol, 97 %).

C₆₈H₄₈BF₂₅IrN₂P (1602.08 g·mol⁻¹):

$R_F \leq 0.74$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.51 (s, 9 H, Im-4-C(CH₃)₃), 1.02 (s, 9 H, Im-5-C(CH₃)₃), 1.27 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.53 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.83 (dt, ²J_{H,H} = 13.7 Hz, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, 1 H, COD-CHH), 1.95 (dt, ²J_{H,H} = 13.8 Hz, ³J_{H,H} = 9.2 Hz, 1 H, COD-CHH), 2.11 (dd, ²J_{H,H} = 15.4 Hz, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1 H, COD-CHH), 2.21 (dd, ²J_{H,H} = 15.3 Hz, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1 H, COD-CHH), 2.27-2.45 (m, 2 H, COD-CHH), 2.76 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.14 (d, ³J_{H,H} = 2.3 Hz, 1 H, Im-5-H), 3.76 (d, ³J_{H,H} = 2.8 Hz, 1 H, Im-4-H), 4.10 (br s, 1 H, COD-CH), 4.41 (quint, ³J_{H,H} = ³J_{H,P} = 7.2 Hz, 1 H, COD-CH), 4.66 (d, ²J_{H,H} = 15.4 Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.94 (d, ²J_{H,H} = 15.5 Hz, 1 H, Bn-CHH), 5.48 (br s, 1 H, COD-CH), 6.97 (br s, 2 H, PPh₂-*o*-H), 7.40 (br t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 2 H, PPh₂-*m*-H), 7.43-7.49 (m, 3 H, PPh₂-H und Ar-3'-H), 7.49-7.64 (m, 5 H, PPh₂-H und Ar-4'-H), 7.69 (tt, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,H} = ⁵J_{H,P} = 1.3 Hz, 1 H, Ar-5'-H), 7.90 (ddd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,P} = 3.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 0.9 Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 24.9 (d, ³J_{C,P} = 3 Hz, COD-CH₂), 26.3 (Im-5-C(CH₃)₃), 26.4 (Im-4-C(CH₃)₃), 27.3 (COD-CH₂), 33.8 (Im-4-C(CH₃)₃), 35.9 (COD-CH₂), 36.8 (Im-5-C(CH₃)₃), 37.4 (d, ³J_{C,P} = 5 Hz, COD-CH₂), 41.3 (Bn-CH₂), 64.9 (COD-CH), 66.1 (COD-CH), 67.6 (Im-5-CH), 75.7 (Im-4-CH), 83.8 (d, ²J_{C,P} = 17 Hz, COD-CH), 93.1 (d, ²J_{C,P} = 8 Hz, COD-CH), 108.5 (t, ²J_{C,F} = 19 Hz, Bn-*i*-C), 124.0 (br, C₆F₅-*i*-C), 125.0 (d, ¹J_{C,P} = 56 Hz, PPh₂-*i*-C), 127.0 (d, ¹J_{C,P} = 49 Hz, Ar-2'-C), 128.7 (br, Ar-CH), 129.3 (d, ¹J_{C,P} = 47 Hz, PPh₂-*i*-C), 129.7 (br, Ar-CH), 131.3 (d, ⁴J_{C,P} = 2 Hz, Ar-5'-CH), 131.8-131.9 (Ar-3'-CH und Ar-1'-C), 132.3 (d, ³J_{C,P} = 9 Hz, Ar-6'-CH), 132.7 (d, ³J_{C,P} = 2 Hz, Ar-CH), 133.1 (d, ³J_{C,P} = 7 Hz, Ar-4'-CH), 133.9 (d, ²J_{C,P} = 10 Hz, PPh₂-*o*-CH), 135.9 (d, ²J_{C,P} = 2 Hz, Ar-3'-CH), 136.4 (dm_c, ¹J_{C,F} = 245 Hz, C₆F₅-*m*-C), 137.6 (dm_c, ¹J_{C,F} = 256 Hz, Bn-*m*-C), 138.3 (dm_c, ¹J_{C,F} = 244 Hz, C₆F₅-*p*-C), 142.0 (dm_c, ¹J_{C,F} = 257 Hz, Bn-*p*-C), 145.5 (dm_c, ¹J_{C,F} = 249 Hz, Bn-*o*-C), 148.3 (dm_c, ¹J_{C,F} = 240 Hz, C₆F₅-*o*-C), 162.8 (d, ³J_{C,P} = 6 Hz, Im-2-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -167.2 (br t, ³J_{F,F} = 17 Hz, 8 F, C₆F₆-*m*-F), -163.5 (t, ³J_{F,F} = 21 Hz, 4 F, C₆F₅-*p*-F), -159.5 (m_c, 2 F, Bn-*m*-F), -150.1 (t, ³J_{F,F} = 21 Hz, 1 F, Bn-*p*-F), -139.2 (dd, ³J_{F,F} = 22 Hz, ⁴J_{F,F} = 6 Hz, 2 F, Bn-*o*-F), -132.9 (br s, 8 F, C₆F₅-*o*-F) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 16.8 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2969m, 2885w, 1644m, 1513s, 1463s, 1370m, 1311w, 1273m, 1186w, 1089s, 980s, 899w, 774m, 756m, 696m, 663m, 606w, 571w, 540m cm⁻¹.

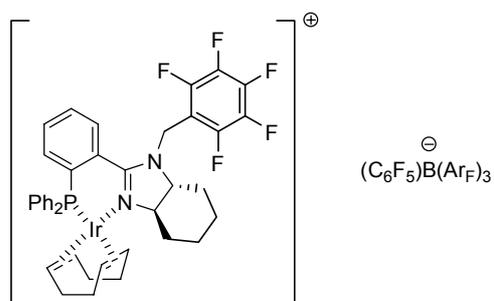
MS (+ESI, CH₂Cl₂, 200 °C): m/z (%) = 1101 (21), 923 ([M-B(C₆F₅)₄]⁺, 100), 803 (6).

$[\alpha]_D^{20}$ = +350 (c = 0.220, CHCl₃).

EA: ber. C 50.98 %, H 3.02 %, N 1.75 %; gef. C 51.21 %, H 3.21 %, N 2.02 %.

Der entsprechende PF_6 -Komplex **132a** wurde wie für **98c** beschrieben aus $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (18.5 mg, 27.5 μmol , 0.550 Äq.), Ligand **137** (31.1 mg, 50.0 μmol , 1.00 Äq.) und NH_4PF_6 (16.3 mg, 0.100 mmol, 2.00 Äq.) hergestellt. Nach Umkristallisation aus abs. THF/ Pentan (1:3, 12 mL) bei RT konnte dieser in Form eines roten Feststoffes erhalten werden, der auch einige für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle enthielt (44.9 mg, 42.0 μmol , 84 %, $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{F}_{11}\text{IrN}_2\text{P}_2$, $1068.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

(3aR,7aR)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-pentafluorphenylmethyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzoimidazol}-iridium(I)]-{tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-pentafluorphenyl-borat} (133**)**



Ligand **135** (113 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** unter Verwendung des Borates **67** (235 mg, 0.280 mmol, 1.40 Äq.) umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel ($4 \times 21 \text{ cm}$, CH_2Cl_2 , F11-15) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **133** als rotes Pulver isoliert werden (251 mg, 0.149 mmol, 75 %).

$\text{C}_{70}\text{H}_{47}\text{BF}_{28}\text{IrN}_2\text{P}$ ($1682.09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F \leq 0.73$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 1.02$ (m_c , 1 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CHH-}$), 1.18-1.46 (m, 4 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CHHCHH-}$ und COD-CHH), 1.54 (m_c , 1 H, COD-CHH), 1.65 (d, $J_{H,H} = 11.0 \text{ Hz}$, 1 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CHHCH}_2-$), 1.73 (d, $J_{H,H} = 13.7 \text{ Hz}$, 1 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CHH-}$), 1.84 (d, $J_{H,H} = 13.0 \text{ Hz}$, 1 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CHH-}$), 1.88-2.05 (m, 3 H, COD-CHH und Im-7a-H), 2.18-2.35 (m, 3 H, COD-CH_2), 2.40 (m_c , 1 H, COD-CHH), 2.63 (d, $J_{H,H} = 11.4 \text{ Hz}$, 1 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CHHCH}_2-$), 3.10 (m_c , 1 H, COD-CH), 3.28 (t, $^3J_{H,H} = 12.7 \text{ Hz}$, 1 H, Im-3a-H), 3.81 (d, $^2J_{H,H} = 15.6 \text{ Hz}$, 1 H, Bn-CHH), 3.94 (br s, 1 H, COD-CH), 4.45 (d, $^2J_{H,H} = 15.7 \text{ Hz}$, 1 H, Bn-CHH), 4.50 (quint, $^3J_{H,H} = ^3J_{H,P} = 7.0 \text{ Hz}$, 1 H, COD-CH), 5.33 (br s, 1 H, COD-CH), 7.11 (dd, $^3J_{H,P} = 10.6 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{PPh}_2\text{-o-H}$), 7.43-7.64 (m, 14 H, Ar-H und $\text{Ar}_F\text{-p-H}$), 7.67 (br m_c , 1 H, Ar-6'-H), 7.79 (s, 6 H, $\text{Ar}_F\text{-o-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 24.2$ ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 25.0 ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 25.7 (COD-CH_2), 28.0 (COD-CH_2), 29.9 ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 33.7 ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 34.6 (COD-CH_2), 37.2 (d, $^3J_{C,P} = 5 \text{ Hz}$, COD-CH_2), 41.8 (Bn-CH_2), 63.0 (COD-CH), 65.8 (COD-CH), 70.2 (Im-3a-CH), 72.6 (Im-7a-CH), 86.0 (d, $^2J_{C,P} = 16 \text{ Hz}$, COD-CH), 95.6 (d, $^2J_{C,P} = 9 \text{ Hz}$, COD-CH), 108.4 (t, $^2J_{C,F} = 15 \text{ Hz}$, Bn-i-C), 117.4 (sept, $^3J_{C,F} = 4 \text{ Hz}$, $\text{Ar}_F\text{-p-CH}$), 121.3 (d, $^1J_{C,P} = 52 \text{ Hz}$, $\text{PPh}_2\text{-i-C}$), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 273 \text{ Hz}$, $-\text{CF}_3$), 125.7 (d, $^1J_{C,P} = 48 \text{ Hz}$, Ar-2'-C), 128.4-129.6 (diverse Ar-CH , $\text{Ar}_F\text{-m-C}$ und $\text{PPh}_2\text{-i-C}$), 129.9 (br, Ar-6'-CH), 131.1 (Ar-CH), 132.1-132.3 (diverse Ar-CH und Ar-1'-C), 132.7 (d, $J_{C,P} = 7 \text{ Hz}$, Ar-CH), 132.9 (d, $J_{C,P} = 2 \text{ Hz}$, Ar-CH), 133.6 (d, $^2J_{C,P} = 10 \text{ Hz}$, $\text{PPh}_2\text{-o-CH}$), 133.9 ($\text{Ar}_F\text{-o-CH}$), 137.2 (dm_c , $^1J_{C,F} = 247 \text{ Hz}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{-m-C}$), 137.7 (dm_c , $^1J_{C,F} = 255 \text{ Hz}$, Bn-m-C), 138.5 (dm_c , $^1J_{C,F} = 246 \text{ Hz}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{-p-C}$), 141.7 (dm_c , $^1J_{C,F} = 257 \text{ Hz}$, Bn-p-C), 145.3 (dm_c , $^1J_{C,F} = 250 \text{ Hz}$, Bn-o-C), 148.2 (dm_c , $^1J_{C,F} = 235 \text{ Hz}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{-o-C}$), 160.6 (br, $\text{Ar}_F\text{-i-C}$), 165.6 (d, $^3J_{C,P} = 6 \text{ Hz}$, Im-2-C) ppm. (Das Signal für $\text{C}_6\text{F}_5\text{-i-C}$ konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -165.1$ (m_c , 2 F, $\text{C}_6\text{F}_5\text{-m-F}$), -162.0 (t, $^3J_{F,F} = 20 \text{ Hz}$, 1 F, $\text{C}_6\text{F}_5\text{-p-F}$), -159.9 (m_c , 2 F, Bn-m-F), -151.2 (t, $^3J_{F,F} = 21 \text{ Hz}$, 1 F, Bn-p-F),

-141.4 (dd, $^3J_{F,F} = 21$ Hz, $^4J_{F,F} = 5$ Hz, 2 F, Bn-*o*-F), -126.1 (dd, $^3J_{F,F} = 25$ Hz, $^4J_{F,F} = 9$ Hz, 2 F, C₆F₅-*o*-F), -62.6 (s, 18 F, -CF₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 23.9$ ppm.

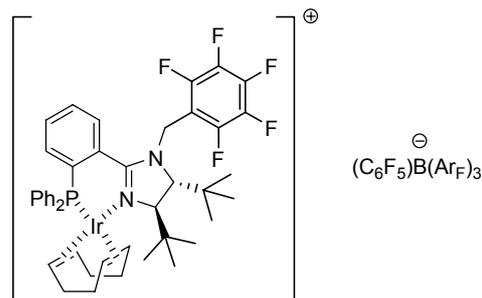
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2955\text{m}, 2886\text{w}, 1612\text{w}, 1512\text{m}, 1451\text{m}, 1358\text{s}, 1278\text{s}, 1127\text{s}, 1020\text{m}, 974\text{m}, 888\text{m}, 839\text{m}, 777\text{w}, 680\text{m}, 539\text{m}, 491\text{w}$ cm⁻¹.

MS (+ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 865 ([M-(C₆F₅)B(Ar_F)₃]⁺, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +333$ ($c = 0.205$, CHCl₃).

EA: ber. C 49.98 %, H 2.82 %, N 1.67 %; gef. C 50.00 %, H 2.88 %, N 1.89 %.

(4*R*,5*R*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{4,5-di-*tert*-butyl-1-pentafluorphenylmethyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol}-iridium(I)]-{tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-pentafluorphenyl-borat} (**134**)



Ligand **137** (62.3 mg, 0.100 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** mit [Ir(COD)Cl]₂ (36.9 mg, 55.0 μmol , 0.550 Äq.) und Borat **67**

(118 mg, 0.140 mmol, 1.40 Äq.) umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 \times 21 cm, CH₂Cl₂, F11-15) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **134** als rotoranges Pulver isoliert werden (144 mg, 82.7 μmol , 83 %).

C₇₄H₅₇BF₂₈IrN₂P (1740.22 g \cdot mol⁻¹):

$R_F \leq 0.71$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 0.50$ (s, 9 H, Im-4-C(CH₃)₃), 1.00 (s, 9 H, Im-5-C(CH₃)₃), 1.26 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.51 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.82 (dt, $^2J_{H,H} = 13.7$ Hz, $^3J_{H,H} = 9.3$ Hz, 1 H, COD-CHH), 1.94 (dt, $^2J_{H,H} = 13.8$ Hz, $^3J_{H,H} = 9.2$ Hz, 1 H, COD-CHH), 2.09 (dd, $^2J_{H,H} = 15.4$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.9$ Hz, 1 H, COD-CHH), 2.18 (dd, $^2J_{H,H} = 15.1$ Hz, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1 H, COD-CHH), 2.28 (m_c, 1 H, COD-CHH), 2.38 (m_c, 1 H, COD-CHH), 2.76 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.14 (d, $^3J_{H,H} = 2.2$ Hz, 1 H, Im-5-H), 3.75 (d, $^3J_{H,H} = 2.7$ Hz, 1 H, Im-4-H), 4.10 (br s, 1 H, COD-CH), 4.39 (quint, $^3J_{H,H} = ^3J_{H,P} = 7.2$ Hz, 1 H, COD-CH), 4.65 (d, $^2J_{H,H} = 15.5$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.92 (d, $^2J_{H,H} = 15.6$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 5.45 (br s, 1 H, COD-CH), 6.95 (br s, 2 H, PPh₂-*o*-H), 7.35-7.61 (m, 13 H, Ar-H und Ar_F-*p*-H), 7.63 (t, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, 1 H, Ar-5'-H), 7.80 (s, 6 H, Ar_F-*o*-H), 7.86 (dd, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^4J_{H,P} = 3.7$ Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 24.8$ (d, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, COD-CH₂), 26.2 (Im-5-C(CH₃)₃), 26.4 (Im-4-C(CH₃)₃), 27.3 (COD-CH₂), 33.8 (Im-4-C(CH₃)₃), 35.9 (COD-CH₂), 36.8 (Im-5-C(CH₃)₃), 37.4 (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, COD-CH₂), 41.4 (Bn-CH₂), 65.1 (COD-CH), 66.2 (COD-CH), 67.6 (Im-5-CH), 75.8 (Im-4-CH), 83.8 (d, $^2J_{C,P} = 17$ Hz, COD-CH), 93.0 (d, $^2J_{C,P} = 8$ Hz, COD-CH), 108.4 (t, $^2J_{C,F} = 20$ Hz, Bn-*i*-C), 117.4 (sept, $^3J_{C,F} = 4$ Hz, Ar_F-*p*-CH), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 272$ Hz, -CF₃), 124.9 (d, $^1J_{C,P} = 56$ Hz, PPh₂-*i*-C), 127.2 (d, $^1J_{C,P} = 49$ Hz, Ar-2'-C), 128.7 (Ar-CH), 128.9 (q, $^2J_{C,F} = 31$ Hz, Ar_F-*m*-C), 129.2 (d, $^1J_{C,P} = 47$ Hz, PPh₂-*i*-C), 129.7 (br, Ar-CH), 131.2 (d, $^4J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-5'-CH), 131.8 (d, $^2J_{C,P} = 13$ Hz, Ar-1'-C), 131.9 (Ar-CH), 132.2 (d, $^3J_{C,P} = 9$ Hz, Ar-6'-CH), 132.7 (d, $J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-CH), 133.0 (d, $^3J_{C,P} = 7$ Hz, Ar-4'-CH), 133.8 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.0 (Ar_F-*o*-CH), 135.9 (d, $^2J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-3'-CH), 136.3 (dm_c, $^1J_{C,F} = 245$ Hz, C₆F₅-*m*-C), 137.6 (dm_c, $^1J_{C,F} = 257$ Hz, Bn-*m*-C), 138.3 (dm_c, $^1J_{C,F} = 244$ Hz, C₆F₅-*p*-C), 142.0 (dm_c, $^1J_{C,F} = 258$ Hz, Bn-*p*-C), 145.5 (dm_c, $^1J_{C,F} = 252$ Hz, Bn-*o*-C), 148.3 (dm_c, $^1J_{C,F} = 237$ Hz, C₆F₅-*o*-C), 160.7 (br, Ar_F-*i*-C),

162.8 (d, $^3J_{C,P} = 6$ Hz, Im-2-C) ppm. (Das Signal für C₆F₅-i-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -165.1$ (m_c, 2 F, C₆F₅-m-C), -162.0 (t, $^3J_{F,F} = 21$ Hz, 1 F, C₆F₅-p-F), -159.3 (m_c, 2 F, Bn-m-F), -149.8 (t, $^3J_{F,F} = 21$ Hz, 1 F, Bn-p-F), -139.1 (dd, $^3J_{F,F} = 22$ Hz, $^4J_{F,F} = 6$ Hz, 2 F, Bn-o-F), -126.1 (dd, $^3J_{F,F} = 24$ Hz, $^4J_{F,F} = 8$ Hz, 2 F, C₆F₅-o-F), -62.6 (s, 18 F, -CF₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 16.9$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2969$ m, 1614w, 1512m, 1452m, 1358s, 1278s, 1128s, 1024w, 974m, 890m, 840w, 781w, 679m, 540m cm⁻¹.

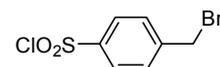
MS (+ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 1101 (4), 923 ([M-(C₆F₅)B(Ar_F)₃]⁺, 100), 803 (5).

$[\alpha]_D^{20} = +319$ ($c = 0.200$, CHCl₃).

EA: ber. C 51.08 %, H 3.30 %, N 1.61 %; gef. C 50.93 %, H 3.20 %, N 1.82 %.

9.3.3 Zwitterionische Derivate mit anderen Anionen

4-Brommethyl-benzolsulfonylchlorid (**143**)^[114d]



TsCl (5.72 g, 30.0 mmol, 1.00 Äq.) und NBS (5.34 g, 30.0 mmol, 1.00 Äq.) wurden in CCl₄ (30 mL) vorgelegt. Nach der Zugabe von Dibenzoylperoxid (75 %ig, 388 mg, 1.20 mmol, 0.0400 Äq.) wurde die resultierende farblose Suspension 2.5 h lang unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Mischung filtriert und am RV eingengt. Das erhaltene gelbe Öl wurde portionsweise mit siedendem Heptan (70 mL) extrahiert, die vereinigten Extrakte bei 5 °C gekühlt und der dabei gebildete Feststoff abgesaugt. Letzterer wurde durch Chromatographie an Kieselgel (7 × 24 cm, Hexan/ EtOAc 10:1 —F141→ 4:1, F87-176) weiter aufgereinigt. Dadurch konnte lediglich schwach verunreinigtes Benzylbromid **143** als farbloser Feststoff isoliert werden (3.42 g, 12.7 mmol, 42 %). Analysenreines Produkt in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle konnte durch abschließende Umkristallisation aus siedendem Hexan erhalten werden.

C₇H₆BrClO₂S (269.54 g*mol⁻¹):

$R_F = 0.20$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 10:1).

$T_M = 73-74.5$ °C (Lit.: 74-76 °C).^[114d]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 4.52$ (s, 2 H, -CH₂Br), 7.64 (d, $^3J_{H,H} = 8.7$ Hz, 2 H, Ar-m-H), 8.02 (d, $^3J_{H,H} = 8.7$ Hz, 2 H, Ar-o-H) ppm.

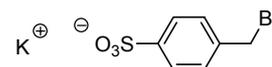
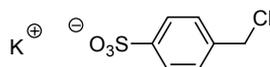
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 30.9$ (-CH₂Br), 127.7 (Ar-o-CH), 130.4 (Ar-m-CH), 144.0 (Ar-i-C), 145.6 (Ar-p-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3054$ w, 1930w, 1592m, 1488w, 1443w, 1406m, 1377s, 1307m, 1229m, 1185s, 1168s, 1077m, 1014m, 847m, 820m, 727w, 665s, 608s, 577s, 538s, 477m cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 270 (M⁺, 5), 235 ([M-Cl]⁺, 7), 189 ([M-Br]⁺, 100), 169 ([M-SO₂Cl]⁺, 11), 125 (15), 90 (C₇H₆⁺, 33), 63 (11).

EA: ber. C 31.19 %, H 2.24 %, O 11.87 %; gef. C 31.02 %, H 2.15 %, O 11.78 %.

Kalium-(4-chlormethyl-benzolsulfonat) und Kalium-(4-brommethyl-benzolsulfonat) (140)^[14a]



Sulfonylchlorid **143** (1.62 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in abs. EtOH (5 mL) suspendiert und mit H₂O (114 µL, 114 mg, 6.30 mmol, 1.05 Äq.) versetzt. Die resultierende farblose Suspension wurde 3 h lang unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die farblose, viskose Lösung filtriert und am RV eingeeengt. Das zurückbleibende farblose Öl wurde in H₂O (20 mL) gelöst und gepulvertes KOH (337 mg, 6.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Nachdem diese Mischung 10 min lang bei RT gerührt und anschließend lyophilisiert worden war, wurde das erhaltene farblose Rohprodukt in MeOH (60 mL) gelöst und bei RT mit Et₂O (60 mL) versetzt. Der gebildete Feststoff wurde abgesaugt, mit Et₂O (25 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Dadurch konnte ein farbloses Pulver erhalten werden, das eine 3:1-Mischung, bestehend aus dem Benzylchlorid und dem entsprechenden Benzylbromid, darstellte (903 mg, ca. 3.48 mmol, ca. 58 %).

C₇H₆ClKO₃S bzw. C₇H₆BrKO₃S (244.74 g*⁻¹ bzw. 289.19 g*⁻¹):

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃OD, 300 K, Benzylchlorid): δ = 4.67 (s, 2 H, -CH₂Cl), 7.48 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2 H, Ar-*m*-H), 7.82 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2 H, Ar-*o*-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₃OD, 300 K, Benzylchlorid): δ = 46.1 (-CH₂Cl), 127.4 (Ar-*o*-CH), 129.6 (Ar-*m*-CH), 141.5 (Ar-*i*-C), 146.2 (Ar-*p*-C) ppm.

MS (– ESI, MeOH, 200 °C, Benzylchlorid): *m/z* (%) = 205 ([M–K][–], 100), 170 ([M–K–Cl][–], 43).

1-Brom-4-brommethyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol (145)



Benzylalkohol **52** (777 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in abs. CH₂Cl₂ (15 mL) vorgelegt und bei 0 °C tropfenweise mit PBr₃ (211 µL, 609 mg, 2.25 mmol, 0.750 Äq.) versetzt. Nachdem die resultierende gelbliche Lösung 2.5 h lang bei 0 °C gerührt worden war, wurde sie mit Et₂O (100 mL) verdünnt. Die Mischung wurde nacheinander mit H₂O (20 mL), halbg. NaHCO₃-Lösung (20 mL) sowie ges. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Et₂O (2 × 20 mL) reextrahiert sowie die vereinigten organischen Extrakte abschließend über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das durch Einengen des farblosen Filtrates am RV erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (3 × 18 cm, Hexan/ EtOAc 10:1, F7-10) aufgereinigt. Somit konnte Benzylbromid **145** als farblose Flüssigkeit erhalten werden (491 mg, 1.53 mmol, 51 %).

C₇H₂Br₂F₄ (321.89 g*⁻¹):

R_F = 0.46 (SiO₂, Hexan/ EtOAc 10:1).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 4.50 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 16.4 (m_c, -CH₂Br), 101.1 (t, ²J_{C,F} = 22 Hz, Ar-*i*-C), 116.7 (t, ²J_{C,F} = 17 Hz, Ar-*p*-C), 145.0 (dm_c, ¹J_{C,F} = 251 Hz, Ar-*o*-C und Ar-*m*-C) ppm.

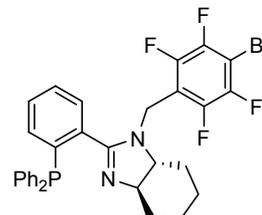
¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = –141.5 (m_c, 2 F, Ar-*m*-F), –132.7 (m_c, 2 F, Ar-*o*-F) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 1637m, 1492s, 1407m, 1275m, 1218m, 1167m, 1123w, 1045w, 977s, 860m, 828m cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 322 (M^+ , 10), 241 ($[M-Br]^+$, 100), 162 ($[M-2*Br]^+$, 35), 143 (15), 112 (8).

EA: ber. C 26.12 %, H 0.63 %; gef. C 26.12 %, H 0.78 %.

(3a*R*,7a*R*)-1-(4'-Brom-2',3',5',6'-tetrafluorbenzyl)-2-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzoimidazol (146)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHIM **104** (418 mg, 1.09 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (48.0 mg, 1.20 mmol, 1.10 Äq.) und Benzylbromid **145** (420 mg, 1.30 mmol, 1.20 Äq.) in abs. THF (10 mL) zunächst 2 h lang bei 0 °C und nachher 16 h (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das in abs. THF gelöste Elektrophil bei 0 °C zugegeben und kein NBu₄I verwendet. Das rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (3 × 19 cm, Hexan/ EtOAc 2:1 + 5 Vol% NEt₃, F9-14) gereinigt. Dadurch konnte Arylbromid **146** in stärker verunreinigter Form als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (217 mg, ca. 0.347 mmol, ca. 32 %).

C₃₂H₂₆BrF₄N₂P (625.43 g·mol⁻¹):

R_F = 0.24 (SiO₂, Hexan/ EtOAc 2:1 + 5 Vol% NEt₃).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.07-1.39 (m, 4 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.65-1.85 (m, 3 H, -CH(N-)CHHCHH-), 2.17 (d, $J_{H,H}$ = 10.1 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.68 (m_c, 1 H, Im-7a-H), 2.88 (br s, 1 H, Im-3a-H), 3.93 (br d, $^2J_{H,H}$ = 14.4 Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.33 (d, $^2J_{H,H}$ = 14.8 Hz, 1 H, Bn-CHH), 7.05 (m_c, 1 H, Ar-3''-H), 7.27-7.41 (m, 13 H, Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 24.8 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.5 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 29.8 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 31.1 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 39.9 (br, Bn-CH₂), 71.8 (Im-CH), 128.6-129.0 (diverse Ar-CH), 129.4 (Ar-CH), 132.1 (br, Ar-CH), 133.5 (Ar-3''-CH), 134.4 (d, $^2J_{C,P}$ = 20 Hz, PPh₂-o-CH), 136.1-138.1 (diverse Ar-C), 166.6 (d, $^3J_{C,P}$ = 2 Hz, Im-2-C) ppm. (Die fehlenden Signale konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

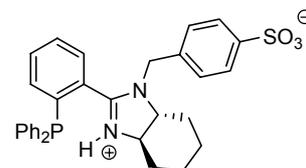
¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -140.5 (br s, 2 F, Bn-o-F), -133.9 (m_c, 2 F, Bn-m-F) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -10.6 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3056w, 2934m, 2860m, 1961w, 1825w, 1642m, 1607m, 1578m, 1484s, 1438w, 1393w, 1331m, 1260m, 1198m, 1118m, 1009m, 927w, 829m, 745m, 696m, 623w, 542m, 506m, 417w cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 625 ($[M+H]^+$, 23), 547 ($[M+2*H-Br]^+$, 16), 383 ($[M-4-BrC_6F_4CH_2]^+$, 100), 81 (16).

(3a'*R*,7a'*R*)-4-[2'-(2''-Diphenylphosphanylphenyl)-3a',4',5',6',7',7a'-hexahydro-benzoimidazol-1'-ylmethyl]-phenylsulfonsäure (141)



KH (44.1 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) wurde in der Glovebox eingewogen, in abs. THF (12 mL) suspendiert und bei 0 °C unter Rühren mit PHIM **104** (384 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) versetzt. Die nun gelbliche Suspension

wurde bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 2.5 h) bei RT gerührt, wobei eine fast klare, gelbe Lösung erhalten wurde. Daraufhin wurde Sulfonat **140** (307 mg, ca. 1.18 mmol, ca. 1.18 Äq.) zugegeben und die resultierende gelbe Suspension 18 h lang (über Nacht) bei RT gerührt. Nach dem Zusatz von wenig H₂O (100 µL) wurde die Mischung mit THF (15 mL) verdünnt, über Celite filtriert und am RV eingeeengt. Der erhaltene farblose, glasartige Feststoff wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 16 cm, CH₂Cl₂/ MeOH 9:1 —F13→ 5:1, F27-57) gereinigt. Dadurch konnte der protonierte Ligand **141** als farbloser Feststoff isoliert werden (439 mg, 0.792 mmol, 79 %). Das in CDCl₃ gelöste Sulfonat liegt bei 295 K laut NMR-Spektroskopie als ein unsymmetrisches dimeres Aggregat vor.

C₃₂H₃₁N₂O₃PS (554.64 g·mol⁻¹):

$R_F = 0.28$ (SiO₂, CH₂Cl₂/ MeOH 5:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K, dimeres Aggregat): $\delta = 0.97$ -1.10 (m, 2 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.10-1.29 (m, 5 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.34 (m_c, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 1.64-1.83 (m, 5 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.96 (d, $J_{H,H} = 10.0$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.29-2.45 (m, 3 H, -CH(N-)CHHCH₂- und Im-3a'-H), 3.03 (t, $^3J_{H,H} = 13.5$ Hz, 1 H, Im-7a'-H), 3.22 (t, $^3J_{H,H} = 12.2$ Hz, 1 H, Im-7a'-H), 3.82 (t, $^3J_{H,H} = 11.1$ Hz, 1 H, Im-3a'-H), 4.09 (d, $^2J_{H,H} = 16.0$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.14 (d, $^2J_{H,H} = 15.5$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.59 (d, $^2J_{H,H} = 16.2$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.71 (d, $^2J_{H,H} = 15.7$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 6.86 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 2 H, Bn-*m*-H), 7.02 (m_c, 1 H, Ar-3''-H), 7.07 (d, $^3J_{H,H} = 7.9$ Hz, 2 H, Bn-*m*-H), 7.11 Hz, (br dd, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, $^3J_{H,P} = 3.8$ Hz, 1 H, Ar-3''-H), 7.28 (m_c, 2 H, PPh₂-*o*-H), 7.32-7.53 (m, 22 H, Ar-H), 7.58 (m_c, 1 H, Ar-6''-H), 7.75 (d, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 5 H, Bn-*o*-H und Ar-6''-H), 11.02 (s, 1 H, NH⁺), 11.50 (s, 1 H, NH⁺) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K, dimeres Aggregat): $\delta = 23.8$ (-CH(N-)CH₂CH₂-), 24.0 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 24.1 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 27.7 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 28.6 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 28.9 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 49.4 (d, $^5J_{C,P} = 12$ Hz, Bn-CH₂), 49.9 (d, $^5J_{C,P} = 10$ Hz, Bn-CH₂), 64.4 (Im-3a'-CH), 65.1 (Im-3a'-CH), 65.9 (Im-7a'-CH), 70.0 (Im-7a'-CH), 126.5 (Bn-*m*-CH), 126.9 (d, $^1J_{C,P} = 22$ Hz, Ar-2''-C), 127.1 (Bn-*o*-CH), 127.3 (Bn-*o*-CH), 127.6 (Bn-*m*-CH), 128.2 (d, $^1J_{C,P} = 28$ Hz, Ar-2''-C), 129.2-129.4 (diverse Ar-CH), 129.6-129.9 (diverse Ar-CH), 130.1 (br, Ar-CH), 130.4 (Ar-CH), 132.7 (Ar-4''-CH), 133.1 (Bn-*p*-C), 133.8 (d, $^2J_{C,P} = 9$ Hz, Ar-1''-C), 134.0-134.5 (PPh₂-*o*-CH und Ar-3''-CH), 135.2 (d, $^2J_{C,P} = 22$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 135.5 (Bn-*p*-C), 138.1-138.5 (PPh₂-*i*-C), 146.9 (Bn-*i*-C), 147.2 (Bn-*i*-C), 169.9 (d, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, Im-2'-C), 170.0 (Im-2'-C) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K, dimeres Aggregat): $\delta = -10.2$ und -6.3 ppm (im Verhältnis 1:1).

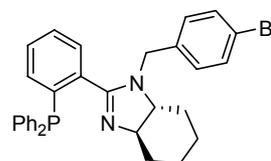
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3444$ m, 3051m, 2940m, 2862m, 1636w, 1592w, 1530m, 1460w, 1435m, 1405w, 1372m, 1309m, 1224s, 1185s, 1119m, 1033m, 1008m, 919m, 825m, 746m, 694s, 611m, 562m, 503m, 439w cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 555 ([M+H]⁺, 100), 474 ([M-SO₃]⁺, 7), 383 ([M-4-HO₃SC₆H₄CH₂]⁺, 14), 304 (16), 268 (31), 137 (47), 77 (Ph⁺, 56), 39 (64).

$[\alpha]_D^{20} = +12.9$ ($c = 0.925$, CHCl₃).

(3a*R*,7a*R*)-1-(4'-Brombenzyl)-2-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzimidazol (147)

Analog der Darstellung von **106** wurde PHIM **104** (769 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (88.2 mg, 2.20 mmol, 1.10 Äq.) und 4-BrC₆H₄CH₂Br (550 mg, 2.20 mmol, 1.10 Äq.) in abs. THF



(20 mL) insgesamt 19 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Das gelbe Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 20 cm, Hexan/ EtOAc 1:1 + 5 Vol% NEt₃, F17-31) gereinigt. Dadurch konnte Arylbromid **147** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (957 mg, 1.73 mmol, 86 %).

C₃₂H₃₀BrN₂P (553.47 g·mol⁻¹):

R_F = 0.39 (SiO₂, Hexan/ EtOAc + 5 Vol% NEt₃).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.01-1.42 (m, 4 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.51 (d, *J*_{H,H} = 11.5 Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.63 (d, *J*_{H,H} = 13.1 Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.73 (d, *J*_{H,H} = 12.8 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.25 (dd, *J*_{H,H} = 11.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 2.9 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.46 (t, ³*J*_{H,H} = 12.2 Hz, 1 H, Im-7a-H), 2.95 (t, ³*J*_{H,H} = 12.5 Hz, 1 H, Im-3a-H), 3.55 (d, ²*J*_{H,H} = 15.5 Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.25 (d, ²*J*_{H,H} = 15.8 Hz, 1 H, Bn-CHH), 7.02 (m_c, 1 H, Ar-3''-H), 7.06 (d, ³*J*_{H,H} = 8.2 Hz, 2 H, Bn-*o*-H), 7.27 (m_c, 1 H, Ar-H), 7.30-7.39 (m, 14 H, Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 24.8 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.6 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 30.7 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 31.2 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 51.6 (d, ⁵*J*_{C,P} = 3 Hz, Bn-CH₂), 71.6 (Im-CH), 72.3 (Im-CH), 120.8 (Bn-*p*-C), 128.5-128.9 (diverse Ar-CH), 129.2 (Bn-*o*-CH), 131.4 (Bn-*m*-CH), 133.8 (Ar-3''-CH), 134.3 (d, ²*J*_{C,P} = 20 Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.4 (d, ²*J*_{C,P} = 21 Hz, PPh₂-*o*-CH), 136.7 (d, *J*_{C,P} = 12 Hz, Ar-C), 137.4-138.2 (diverse Ar-C), 167.5 (d, ³*J*_{C,P} = 1 Hz, Im-2-C) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -10.5 ppm.

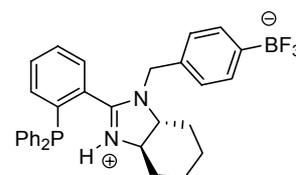
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050m, 2931s, 2857m, 1601m, 1574m, 1484s, 1433s, 1390m, 1330s, 1298w, 1247m, 1227w, 1180w, 1115m, 1093m, 1069m, 1010m, 976m, 916w, 802w, 769m, 743s, 696s, 543w, 505m, 480m, 414w cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): *m/z* (%) = 553 ([M+H]⁺, 62), 475 ([M-Ph]⁺, 7), 391 (16), 383 ([M-4-BrC₆H₄CH₂]⁺, 100), 305 (10), 266 (14), 183 (10), 171 (4-BrC₆H₄CH₂⁺, 47), 149 (45), 113 (12).

[α]_D²⁰ = +28.1 (*c* = 1.03, CHCl₃).

EA: ber. C 69.44 %, H 5.46 %, N 5.06 %; gef. C 69.11 %, H 5.48 %, N 5.07 %.

(3a'*R*,7a'*R*)-{4-[2'-(2''-Diphenylphosphanylphenyl)-3a',4',5',6',7',7a'-hexahydro-benzoimidazolium-1'-ylmethyl]-phenyl}-trifluoroborat (148)



Analog der Darstellung von **59** wurde Arylbromid **147** (553 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*BuLi in Hexan (1.6 M, 625 μ L, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und B(O*i*Pr)₃ (300 μ L, 245 mg, 1.30 mmol, 1.30 Äq.) in abs. THF (10 mL) zunächst 60 min bei -78 °C und nachher 90 min lang bei RT sowie anschließend mit KHF₂ (414 mg, 5.30 mmol, 5.30 Äq.) in H₂O (3 mL) 2 h lang bei RT umgesetzt. Abweichend zur Synthese von **59** wurde hier das Elektrophil möglichst schnell bei -78 °C zugegeben. Das aus dem Einengen der vereinigten Acetonextrakte resultierende gelbliche Rohprodukt wurde in Pentan/ CH₂Cl₂ (5:1, 5 mL) aufgenommen, die Suspension filtriert, der Feststoff mit Pentan/ CH₂Cl₂ (5:1, 2 × 5 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Auf diesem Wege konnte das laut IR-Spektroskopie weitestgehend protonierte Aryltrifluoroborat **148** in starker verunreinigter Form als blassgelbes Pulver isoliert werden (529 mg, ca. 0.975 mmol, ca. 98 %). Der Versuch, den in CH₂Cl₂ gelösten Liganden **148** mit einem Überschuss wässriger KOH-Lösung zu deprotonieren, führte zur sofortigen Bildung eines gelblichen Feststoffes. Dieser wurde bestmöglich isoliert und mit Pentan/ CH₂Cl₂ (2:1, 3 × 2.5 mL) gewaschen. Diese Pro-

zedur bewirkte neben der Deprotonierung zum entsprechenden Kaliumsalz jedoch eine nur geringe Aufreinigung von **148** bei gleichzeitiger erheblicher Oxidation des Phosphanes und wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

$C_{32}H_{31}BF_3N_2P$ (542.38 g* mol^{-1}):

1H -NMR (500.1 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): δ = 1.14-1.39 (m, 3 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.46 (m_c, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 1.72 (br s, 2 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.94-2.07 (m, 2 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.34 (m_c, 2 H, Im-3a'-H und Im-7a'-H), 4.19 (d, $^2J_{H,H}$ = 15.3 Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.26 (br d, $^2J_{H,H}$ = 15.7 Hz, 1 H, Bn-CHH), 6.90 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 2 H, Bn-*m*-H), 7.26 (m_c, 1 H, Ar-3''-H), 7.37-7.55 (m, 12 H, PPh₂-H und Bn-*o*-H), 7.57-7.64 (m, 2 H, Ar-4''-H und Ar-5''-H), 7.66 (m_c, 1 H, Ar-6''-H) ppm. (Das Signal für NH^+ konnte nicht detektiert werden.)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): δ = 24.5 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 24.7 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 29.2 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 29.6 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 50.9 (d, $^5J_{C,P}$ = 5 Hz, Bn-CH₂), 66.4 (Im-3a'-CH), 69.5 (br, Im-7a'-CH), 126.4 (Bn-*m*-CH), 129.9-130.1 (diverse Ar-CH), 130.5-130.7 (diverse Ar-CH), 130.9 (br, Ar-1''-C), 131.2 (br, Bn-*p*-C), 132.9 (Ar-4''-CH), 133.1 (Bn-*o*-CH), 134.8 (d, $^2J_{C,P}$ = 20 Hz, PPh₂-*o*-CH), 135.0 (Ar-3''-CH), 135.3 (d, $^2J_{C,P}$ = 21 Hz, PPh₂-*o*-CH), 135.5 (d, $^1J_{C,P}$ = 9 Hz, PPh₂-*i*-C), 136.1 (d, $^1J_{C,P}$ = 9 Hz, PPh₂-*i*-C), 139.2 (d, $^1J_{C,P}$ = 19 Hz, Ar-2''-C), 169.9 (d, $^3J_{C,P}$ = 3 Hz, Im-2'-C) ppm. (Das fehlende Signal für Bn-*i*-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.5 MHz, CD_3COCD_3 , 300 K): δ = -141.7 (br) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): δ = -10.5 ppm.

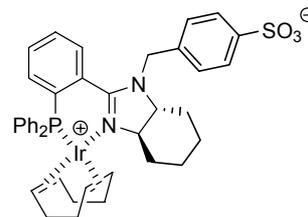
$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3COCD_3 , 295 K): δ = 4.0 (br) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3448m, 3217m, 3054m, 2940s, 2863m, 1966w, 1827w, 1533s, 1437m, 1371m, 1308w, 1263m, 1213s, 1184s, 1120m, 953s, 816m, 746s, 698s, 603w, 543m, 505m, 413w cm^{-1} .

MS (FAB, NBA + KCl): m/z (%) = 581 ([M+K]⁺, 16), 523 ([M-F]⁺, 30), 475 ([M+H-BF₃]⁺, 27), 383 ([M-H-4-F₃BC₆H₄CH₂]⁺, 37), 305 (24), 236 (18), 188 (15), 139 (24), 91 (Bn⁺, 68), 77 (Ph⁺, 29), 39 (100).

$[\alpha]_D^{20}$ = +30.3 (c = 0.815, CHCl₃).

(3a'*R*,7a'*R*)-(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{4-[2'-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-3a',4',5',6',7',7a'-hexahydro-benzoimidazol-1'-ylmethyl]-phenylsulfonat}-iridium(I) (139**)**



Ligand **141** (111 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **121** mit [Ir(COD)Cl]₂ (73.9 mg, 0.110 mmol, 0.550 Äq.) und abs. NEt₂Pr₂ (102 μ L, 77.6 mg, 0.600 mmol, 3.00 Äq.) in abs. CH₂Cl₂ (5 mL) umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde in abs. CH₂Cl₂ (4 mL) gelöst und mit abs. Et₂O (20 mL) überschichtet. Nach der vollständigen Durchmischung der Phasen bei RT wurde die Mutterlauge vom gebildeten roten, öligen Feststoff abdekantiert, Letzterer trockengezogen und abschließend portionsweise mit Et₂O (15 mL) gewaschen. Dadurch konnte Präkatalysator **139** in Form eines ziegelroten Pulvers erhalten werden (118 mg, 0.138 mmol, 69 %).

$C_{40}H_{42}IrN_2O_3PS$ (854.03 g* mol^{-1}):

R_F = 0.16 (SiO₂, CH₂Cl₂/ MeOH 9:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.99 (m_c, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.20 (m_c, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 1.27-1.45 (m, 3 H, -CH(N-)CHHCHH- und COD-CHH), 1.55 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.72 (m_c, 2 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.82 (d, $J_{H,H}$ = 13.3 Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.91-2.07 (m, 3 H, COD-CHH und Im-7a'-H), 2.26 (dd, $^2J_{H,H}$ = 15.1 Hz, $^3J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1 H, COD-CHH), 2.30-2.48 (m, 3 H, COD-CH₂), 2.55 (d, $J_{H,H}$ = 11.3 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.08 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.41-3.50 (m, 1 H, Im-3a'-H), 3.79-3.90 (m, 2 H, COD-CH und Bn-CHH), 4.32 (d, $^2J_{H,H}$ = 17.0 Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.64 (quint, $^3J_{H,H}$ = $^3J_{H,P}$ = 7.0 Hz, 1 H, COD-CH), 5.47 (br s, 1 H, COD-CH), 6.83 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 2 H, Bn-*m*-H), 7.12 (dd, $^3J_{H,P}$ = 10.6 Hz, $^3J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 2 H, PPh₂-*o*-H), 7.39-7.66 (m, 11 H, Ar-H), 7.70 (m_c, 1 H, Ar-4''-H), 7.88 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 2 H, Bn-*o*-H) ppm.

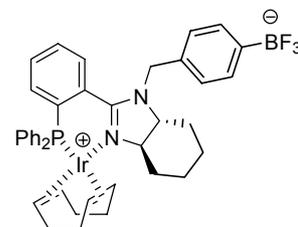
¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 24.2 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.3 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.9 (COD-CH₂), 28.3 (COD-CH₂), 29.8 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 33.8 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 34.6 (COD-CH₂), 37.2 (d, $^3J_{C,P}$ = 4 Hz, COD-CH₂), 52.3 (Bn-CH₂), 61.3 (COD-CH), 64.0 (COD-CH), 69.6 (Im-3a'-CH), 72.6 (Im-7a'-CH), 85.8 (d, $^2J_{C,P}$ = 16 Hz, COD-CH), 95.6 (d, $^2J_{C,P}$ = 10 Hz, COD-CH), 122.2 (d, $^1J_{C,P}$ = 51 Hz, PPh₂-*i*-C), 125.0 (d, $^1J_{C,P}$ = 49 Hz, Ar-2''-C), 125.8 (Bn-*m*-CH), 127.4 (Bn-*o*-CH), 129.0 (d, $J_{C,P}$ = 10 Hz, Ar-CH), 129.2 (d, $^1J_{C,P}$ = 53 Hz, PPh₂-*i*-C), 129.9 (br, Ar-CH), 130.4 (d, $^3J_{C,P}$ = 7 Hz, Ar-6''-CH), 131.5 (PPh₂-*p*-CH), 131.8 (d, $J_{C,P}$ = 4 Hz, Ar-CH), 132.0 (d, $^4J_{C,P}$ = 2 Hz, PPh₂-*p*-CH), 132.5 (d, $J_{C,P}$ = 7 Hz, Ar-CH), 132.6 (d, $^2J_{C,P}$ = 13 Hz, Ar-1''-C), 133.0 (d, $^3J_{C,P}$ = 2 Hz, Ar-4''-CH), 133.7 (d, $^2J_{C,P}$ = 10 Hz, PPh₂-*o*-CH), 135.7 (Bn-*p*-C), 147.6 (Bn-*i*-C), 165.8 (d, $^3J_{C,P}$ = 6 Hz, Im-2'-C) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 24.3 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3054w, 2929m, 1967m, 1634m, 1530m, 1484m, 1435m, 1361m, 1304w, 1226s, 1120s, 1033m, 1008m, 872w, 826w, 778w, 748m, 695s, 617m, 541m, 469w cm⁻¹.

$[\alpha]_D^{20}$ = +166 (c = 0.115, CH₂Cl₂).

(3a'*R*,7a'*R*)-(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-[trifluoro-{4-[2'-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-3a',4',5',6',7',7a'-hexahydro-benzoimidazol-1'-ylmethyl]-phenyl}-borat]-iridium(I) (149)



[Ir(COD)Cl]₂ (67.2 mg, 0.100 mmol, ca. 0.467 Äq.) wurde in einem Younggefäß in abs. CH₂Cl₂ (3 mL) vorgelegt. Zu der resultierenden orangenen Lösung wurde zunächst abs. NEt₃Pr₂ (51.3 µL, 39.0 mg, 0.300 mmol, 1.40 Äq.) gegeben und nachher Ligand **148** (116 mg, ca. 0.214 mmol, ca. 1.00 Äq.) in abs. CH₂Cl₂ (2 mL) langsam unter Rühren bei RT getropft. Das Gefäß wurde verschlossen und das nun dunkelrote Gemisch 2 h lang bei 50 °C Ölbadtemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen der Mischung auf RT wurde diese mit ges. NaHCO₃-Lösung (4 mL) sowie H₂O (5 mL) versetzt und das erhaltene Zweiphasensystem 30 min lang bei RT heftig gerührt. Das Gemisch wurde mit CH₂Cl₂ (20 mL) verdünnt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit H₂O (10 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV bis zur Trockene eingengt. Das zurückbleibende schmutzig rote Rohprodukt wurde aus abs. CH₂Cl₂/ THF/ Pentan (1:2:4, 28 mL) bei RT umkristallisiert. Nach dem Abdekantieren der Mutterlauge wurde der gebildete Feststoff portionsweise mit Et₂O (20 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Dadurch konnte Präkatalysator **149** in schwach verunreinigter Form als rote Kristalle isoliert werden (115 mg, ca. 0.137 mmol, ca. 64 %).

$C_{40}H_{42}BF_3IrN_2P$ (841.77 g \cdot mol $^{-1}$):

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 295 K): δ = 0.98 (m_c, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.15 (m_c, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 1.21-1.60 (m, 4 H, -CH(N-)CHHCHH- und COD-CHH), 1.68 (d, $J_{H,H}$ = 14.6 Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.77-1.89 (m, 2 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.97 (br s, 2 H, COD-CHH), 2.09 (ddd, $^3J_{H,H}$ = 15.2, 11.8, 2.6 Hz, 1 H, Im-7a'-H), 2.36 (br s, 4 H, COD-CH₂), 2.52 (d, $J_{H,H}$ = 10.1 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.07 (br s, 1 H, COD-CH), 3.33 (ddd, $^3J_{H,H}$ = 15.2, 11.0, 1.8 Hz, 1 H, Im-3a'-H), 3.79 (br s, 1 H, COD-CH), 3.88 (d, $^2J_{H,H}$ = 16.3 Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.20 (d, $^2J_{H,H}$ = 16.1 Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.60 (br s, 1 H, COD-CH), 5.35 (br s, 1 H, COD-CH), 6.59 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 2 H, Bn-*m*-H), 7.10 (m_c, 2 H, PPh₂-*o*-H), 7.39-7.68 (m, 14 H, Ar-H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 295 K): δ = 24.1 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.2 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.4 (br, COD-CH₂), 28.2 (br, COD-CH₂), 29.8 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 33.8 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 34.6 (br, COD-CH₂), 37.1 (br, COD-CH₂), 52.3 (Bn-CH₂), 61.1 (br, COD-CH), 63.8 (br, COD-CH), 69.5 (Im-3a'-CH), 71.7 (Im-7a'-CH), 85.4 (COD-CH), 94.9 (COD-CH), 122.3 (d, $^1J_{C,P}$ = 51 Hz, PPh₂-*i*-C), 124.8 (d, $^1J_{C,P}$ = 49 Hz, Ar-2''-C), 125.1 (Bn-*m*-CH), 128.9 (d, $^1J_{C,P}$ = 54 Hz, PPh₂-*i*-C), 129.0 (d, $J_{C,P}$ = 10 Hz, Ar-CH), 129.8 (br, Ar-CH), 130.5 (d, $^3J_{C,P}$ = 7 Hz, Ar-6''-CH), 131.2 (Bn-*p*-C), 131.2 (d, $^4J_{C,P}$ = 2 Hz, PPh₂-*p*-CH), 131.9 (d, $J_{C,P}$ = 3 Hz, Ar-CH), 132.3 (d, $J_{C,P}$ = 7 Hz, Ar-CH), 132.7 (Bn-*o*-CH), 132.9 (d, $^2J_{C,P}$ = 12 Hz, Ar-1''-C), 133.7 (d, $^2J_{C,P}$ = 10 Hz, PPh₂-*o*-CH), 135.1 (br, Ar-CH), 149.7 (br, Bn-*i*-C), 165.5 (d, $^3J_{C,P}$ = 6 Hz, Im-2'-C) ppm.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.5 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = -145.0 (br) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.5 MHz, $CDCl_3$, 295 K): δ = 24.4 ppm.

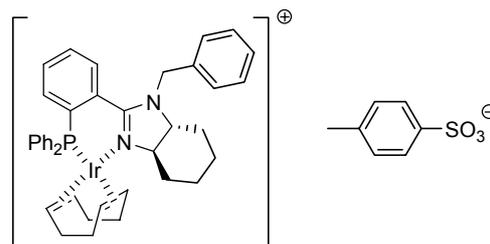
$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, $CDCl_3$, 295 K): δ = 3.2 (br) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3055w, 2934m, 2873m, 1631m, 1487m, 1434s, 1361m, 1304w, 1257m, 1212m, 1177m, 1100m, 951s, 817m, 782m, 749m, 700m, 638w, 539m, 467w cm $^{-1}$.

MS (FAB, NBA + KCl): m/z (%) = 881 ([M+K] $^+$, 7), 823 ([M-F] $^+$, 16), 775 ([M+H-BF₃] $^+$, 11), 136 (15), 77 (Ph $^+$, 22), 39 (100).

$[\alpha]_D^{20}$ = +603 (c = 0.175, $CHCl_3$).

(3*aR*,7*aR*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-benzyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-3*a*,4,5,6,7,7*a*-hexahydro-1H-benzoimidazol}-iridium(I)]-*para*-toluolsulfonat (**98a**)



Ligand **106** wurde analog der Darstellung von **98** unter Verwendung von NaOTs (77.7 mg, 0.400 mmol, 2.00 Äq.) umgesetzt. Hierbei wurden abweichend zur Synthese von **98** die vereinigten organischen Phasen abschließend mit halbgew. NaHCO₃-Lösung (10 mL) und H₂O (10 mL) gewaschen. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde aus abs. CH₂Cl₂/ Et₂O (1:5, 24 mL) bei RT umkristallisiert und der so erhaltene Feststoff portionsweise mit Et₂O (15 mL) sowie abschließend Pentan (10 mL) gewaschen. Dadurch konnte Präkatalysator **98a** in Form dunkelroter Kristalle isoliert werden, von denen einige für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (151 mg, 0.146 mmol, 73 %).

$C_{47}H_{50}IrN_2O_3PS\cdot CH_2Cl_2$ (1031.10 g \cdot mol $^{-1}$):

$R_F \leq 0.26$ (SiO₂, CH₂Cl₂/ MeOH 9:1).

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 295 K): δ = 0.96 (m_c, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.22 (m_c, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 1.27-1.43 (m, 2 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.47 (m_c, 2 H, COD-CHH),

1.63-1.74 (m, 2 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.83 (d, $J_{H,H} = 13.6$ Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.93-2.05 (m, 3 H, COD-CHH und Im-7a-H), 2.23-2.45 (m, 7 H, COD-CH₂ und OTs-CH₃), 2.57 (dd, $J_{H,H} = 11.8$ Hz, $^3J_{H,H} = 2.0$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.46 (m_c, 1 H, Im-3a-H), 3.79 (d, $^2J_{H,H} = 17.0$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.48 (d, $^2J_{H,H} = 16.9$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 7.02-7.09 (m, 4 H, Bn-*o*-H und OTs-*m*-H), 7.14 (dd, $^3J_{H,P} = 10.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 2 H, PPh₂-*o*-H), 7.23-7.32 (m, 3 H, Bn-*m*-H und Bn-*p*-H), 7.45-7.67 (m, 11 H, Ar-H), 7.70 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1 H, Ar-4'-H), 7.88 (d, $^3J_{H,H} = 8.3$ Hz, 2 H, OTs-*o*-H) ppm. (Die fehlenden Signale für COD-CH konnten als stark verbreiterte Struktur bei 3.0-5.5 ppm detektiert werden.)

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 21.4$ (OTs-CH₃), 24.2 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.2 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 27.1 (br, COD-CH₂), 29.9 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 33.8 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 35.8 (COD-CH₂), 53.0 (Bn-CH₂), 69.6 (Im-3a-CH), 73.1 (Im-7a-CH), 122.0 (d, $^1J_{C,P} = 51$ Hz, PPh₂-*i*-C), 125.0 (d, $^1J_{C,P} = 49$ Hz, Ar-2'-C), 126.5 (Bn-*o*-CH), 126.6 (OTs-*o*-CH), 128.0 (Bn-*p*-CH), 128.2 (OTs-*m*-CH), 129.1 (Bn-*m*-CH), 129.1 (d, $J_{C,P} = 12$ Hz, Ar-CH), 129.6 (d, $^1J_{C,P} = 53$ Hz, PPh₂-*i*-C), 129.8 (d, $J_{C,P} = 9$ Hz, Ar-CH), 130.4 (d, $^3J_{C,P} = 7$ Hz, Ar-6'-CH), 131.4 (d, $^4J_{C,P} = 2$ Hz, PPh₂-*p*-CH), 131.9 (d, $J_{C,P} = 4$ Hz, Ar-CH), 132.1 (d, $^4J_{C,P} = 2$ Hz, PPh₂-*p*-CH), 132.4 (d, $^2J_{C,P} = 13$ Hz, Ar-1'-C), 132.7 (d, $J_{C,P} = 7$ Hz, Ar-CH), 132.8 (d, $^3J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-4'-CH), 133.7 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 135.1 (br, Ar-CH), 136.0 (Bn-*i*-C), 137.9 (OTs-*p*-C), 145.3 (OTs-*i*-C), 165.9 (d, $^3J_{C,P} = 6$ Hz, Im-2-C) ppm. (Die Signale für COD-CH konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

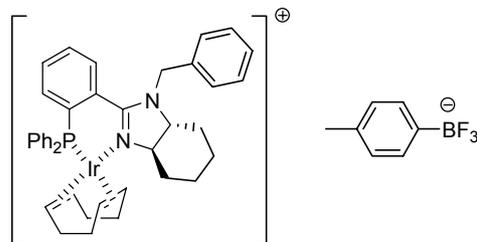
³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 24.2$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3052m, 2932m, 2874m, 2831w, 1639w, 1593m, 1546m, 1486m, 1433m, 1365m, 1303w, 1259m, 1207s, 1121m, 1100w, 1034m, 1008m, 887m, 813m, 734s, 700s, 679s, 633w, 563m, 539m, 495m, 463m, 419w$ cm⁻¹.

MS (+ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 775 ([M-OTs]⁺, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +571$ ($c = 0.255$, CHCl₃).

(3a*R*,7a*R*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-benzyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-benzoimidazol}-iridium(I)]-(trifluoro-*para*-tolylborat) (98b)



Ligand **106** wurde analog der Darstellung von **98** unter Verwendung von K[*p*TolBF₃] (51.5 mg, 0.260 mmol, 1.30 Äq.) umgesetzt. Hierbei wurden abweichend zur Synthese von **98** zum Anionenaustausch sowohl H₂O (2 mL) als auch ges. NaHCO₃-Lösung (4 mL) zugegeben. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde aus abs. CH₂Cl₂/Et₂O (1:5, 24 mL) bei RT umkristallisiert und der so erhaltene Feststoff portionsweise mit Et₂O (20 mL) sowie abschließend Pentan (20 mL) gewaschen. Dadurch konnte Präkatalysator **98b** in Form dunkelroter, würfelförmiger Kristalle isoliert werden, von denen einige für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (109 mg, 0.107 mmol, 53 %).

C₄₇H₅₀BF₃IrN₂P*CH₂Cl₂ (1018.84 g*mol⁻¹):

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 0.95$ (m_c, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.15-1.45 (m, 4 H, -CH(N-)CHHCHH- und COD-CHH), 1.54 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.66 (m_c, 2 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.82 (d, $J_{H,H} = 13.1$ Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.91-2.05 (m, 3 H, COD-CHH und Im-7a-H), 2.23 (s, 3 H, *p*Tol-CH₃), 2.26 (dd, $^2J_{H,H} = 15.2$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, 1 H, COD-CHH), 2.29-2.50 (m, 3 H, COD-CH₂), 2.55 (dd, $J_{H,H} = 11.7$ Hz, $^3J_{H,H} = 2.4$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.10 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.42 (ddd, $^3J_{H,H} = 15.1, 10.9, 2.3$ Hz, 1 H, Im-3a-H), 3.72 (d, $^2J_{H,H} = 17.0$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 3.86 (br s, 1 H, COD-CH), 4.45 (d, $^2J_{H,H} =$

17.0 Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.61 (quint, $^3J_{H,H} = ^3J_{H,P} = 7.1$ Hz, 1 H, COD-CH), 5.44 (br s, 1 H, COD-CH), 6.97 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 2 H, *p*Tol-*m*-H), 7.07 (d, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, 2 H, Bn-*o*-H), 7.15 (m_c, 2 H, PPh₂-*o*-H), 7.23-7.32 (m, 3 H, Bn-*m*-H und Bn-*p*-H), 7.44-7.65 (m, 13 H, Ar-H), 7.68 (m_c, 1 H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 21.6$ (*p*Tol-CH₃), 24.2 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.2 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.9 (COD-CH₂), 28.3 (COD-CH₂), 29.9 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 33.8 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 34.6 (COD-CH₂), 37.2 (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, COD-CH₂), 53.0 (Bn-CH₂), 61.4 (COD-CH), 64.2 (COD-CH), 69.5 (Im-3a-CH), 73.1 (Im-7a-CH), 86.0 (d, $^2J_{C,P} = 16$ Hz, COD-CH), 95.7 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, COD-CH), 122.1 (d, $^1J_{C,P} = 51$ Hz, PPh₂-*i*-C), 125.1 (d, $^1J_{C,P} = 49$ Hz, Ar-2'-C), 126.5 (Bn-*o*-CH), 127.4 (*p*Tol-*m*-CH), 127.9 (Bn-*p*-CH), 129.1 (Bn-*m*-CH), 129.1 (d, $J_{C,P} = 12$ Hz, Ar-CH), 129.6 (d, $^1J_{C,P} = 53$ Hz, PPh₂-*i*-C), 129.8 (d, $J_{C,P} = 11$ Hz, Ar-CH), 130.2 (d, $^3J_{C,P} = 7$ Hz, Ar-6'-CH), 131.3 (d, $^4J_{C,P} = 2$ Hz, PPh₂-*p*-CH), 131.8 (d, $J_{C,P} = 4$ Hz, Ar-CH), 132.0 (*p*Tol-*o*-CH), 132.4 (d, $^2J_{C,P} = 13$ Hz, Ar-1'-C), 132.6 (d, $J_{C,P} = 7$ Hz, Ar-CH), 132.8 (d, $J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-CH), 133.7 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 133.9 (*p*Tol-*p*-C), 135.1 (br, Ar-CH), 136.1 (Bn-*i*-C), 145.8 (br, *p*Tol-*i*-C), 165.9 (d, $^3J_{C,P} = 6$ Hz, Im-2-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -144.0$ (br) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 24.2$ ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 3.4$ (br) ppm.

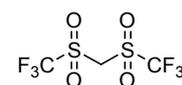
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3061\text{m}, 2935\text{m}, 2875\text{m}, 1594\text{w}, 1545\text{m}, 1485\text{m}, 1433\text{m}, 1364\text{m}, 1304\text{w}, 1259\text{m}, 1183\text{m}, 1143\text{w}, 1100\text{m}, 972\text{s}, 888\text{w}, 806\text{m}, 771\text{w}, 736\text{s}, 700\text{s}, 633\text{w}, 538\text{m}, 495\text{m}, 463\text{m}, 418\text{w cm}^{-1}$.

MS (+ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 775 ([M-*p*TolBF₃]⁺, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +595$ ($c = 0.195$, CHCl₃).

EA: ber. für C₄₇H₅₀BF₃IrN₂P*CH₂Cl₂ C 56.59 %, H 5.14 %, N 2.75 %; gef. C 56.86 %, H 5.19 %, N 2.78 %.

Bis(trifluormethansulfonyl)methan (Methylen-ditriflon, **151**)^[118a]



Zu TMSCH₂Li in Pentan (**153**, 1.0 M, 50.0 mL, 50.0 mmol, 2.00 Äq.) wurde bei 0 °C Tf₂O (4.12 mL, 7.05 g, 25.0 mmol, 1.00 Äq.) mittels eines Spritzenmotores innerhalb von 65 min getropft. Die resultierende gelbe Suspension wurde weitere 60 min bei 0 °C gerührt und nachher mit ges. NaHCO₃-Lösung (60 mL) versetzt. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 × 45 mL) gewaschen, mit konz. HCl-Lösung (30 mL) angesäuert und erneut mit CH₂Cl₂ (3 × 60 mL) extrahiert. Die letzteren organischen Extrakte wurden vereinigt, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Abschließende Sublimation des zurückbleibenden gelborangen Öles im HV ($T_S \approx 40$ °C, $p = 0.08$ mbar) lieferte Disulfon **151** in Form eines farblosen Feststoffes (1.46 g, 5.22 mmol, 42 %).

C₃H₂F₆O₄S₂ (280.17 g* mol^{-1}):

$T_M = 30\text{-}31.5$ °C (Lit.: 33-35 °C).^[118a]

$T_S \approx 40$ °C ($p = 0.08$ mbar) (Lit.: 70 °C ($p = 0.7$ mbar)).^[118a]

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 4.94$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 64.3$ (CF₃SO₂CH₂SO₂CF₃), 118.9 (q, $^1J_{C,F} = 328$ Hz, -CF₃) ppm.

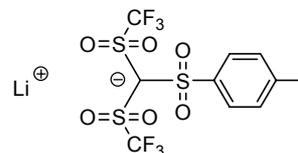
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -76.0$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2997\text{w}, 2931\text{w}, 1401\text{m}, 1221\text{s}, 1117\text{s}, 832\text{w}, 778\text{m}, 736\text{m}, 655\text{w}, 486\text{m cm}^{-1}$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 211 ($[M-CF_3]^+$, 7), 131 (13), 69 (CF_3^+ , 100).

EA: ber. C 12.86 %, H 0.72 %, O 22.84 %; gef. C 12.82 %, H 0.81 %, O 22.81 %.

Lithium-[bis(trifluormethansulfonyl)-*para*-toluolsulfonyl-methid] (**152**)



Zu einer klaren, farblosen Lösung von Disulfon **151** (140 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (4 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ *t*BuLi in Pentan (1.5 M, 700 μL , 1.05 mmol, 2.10 Äq.) innerhalb von 10 min getropft. Die nun gelbliche Mischung wurde 60 min bei dieser Temperatur gerührt und nachher innerhalb von 10 min tropfenweise mit TsF (131 mg, 0.750 mmol, 1.50 Äq.) in abs. THF (3 mL) versetzt. Nachdem die resultierende klare, orange Lösung zunächst 60 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und danach 19 h lang (über Nacht) bei RT gerührt worden war, wurden alle flüchtigen Bestandteile am RV entfernt. Das zurückbleibende bräunliche, viskose Öl wurde in CH_2Cl_2 (8 mL) und halbges. NaHCO_3 -Lösung (8 mL) aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase nacheinander mit CH_2Cl_2 ($2 \times 8\text{ mL}$) sowie Et_2O ($4 \times 15\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten etherischen Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Das somit gewonnene gelbliche Pulver (157 mg) bestand gemäß ^{19}F -NMR-Spektroskopie aus äquimolaren Anteilen an Edukt **151** und Produkt **152**. Dieses wurde in ges. NaHCO_3 -Lösung (12 mL) gelöst, mit konz. HCl-Lösung (10 mL) angesäuert und die Mischung nacheinander mit CH_2Cl_2 ($3 \times 12\text{ mL}$) sowie Et_2O ($3 \times 12\text{ mL}$) extrahiert. Die separat vereinigten CH_2Cl_2 - bzw. Et_2O -Phasen wurden jeweils über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Dadurch konnten aus den CH_2Cl_2 -Extrakten Edukt **151** als gelbes Öl (41.0 mg, 0.146 mmol, 29 %) sowie aus den etherischen Phasen Produkt **152** in Form eines farblosen Öles (50.0 mg, 0.114 mmol, 23 %) gewonnen werden.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_6\text{LiO}_6\text{S}_3$ (440.29 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

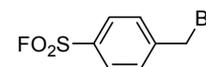
^1H -NMR (400.1 MHz, CD_3CN , 300 K): δ = 2.40 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$), 7.33 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0\text{ Hz}$, 2 H, Ar-*m*-H), 7.83 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4\text{ Hz}$, 2 H, Ar-*o*-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN , 300 K): δ = 21.5 ($-\text{CH}_3$), 121.6 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 327\text{ Hz}$, $-\text{CF}_3$), 128.1 (Ar-*o*-CH), 130.0 (Ar-*m*-CH), 144.1 (Ar-*p*-C) ppm. (Die Signale für Ar-*i*-C und $(-\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CD_3CN , 300 K): δ = -77.1 ppm.

MS (–ESI): m/z (%) = 433 ($[M-\text{Li}]^-$, 100).

4-Brommethyl-benzolsulfonylfluorid (**155**)^[121]



TsF (2.61 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq.) und NBS (2.67 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq.) wurden in CCl_4 (20 mL) vorgelegt. Nach Zugabe von AIBN (36.0 mg, 0.219 mmol, 0.0146 Äq.) wurde die resultierende farblose Suspension 3 h lang unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen der Mischung im Eisbad wurde diese filtriert und am RV eingeeengt. Der zurückbleibende gelbe, ölige Feststoff wurde aus siedendem Pentan (90 mL) umkristallisiert, das bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ gebildete Kristallinat abgesaugt, mit kaltem Pentan ($3 \times 4\text{ mL}$) gewaschen und getrocknet. Somit konnte Benzylbromid **155** in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle isoliert werden (1.49 g, 5.89 mmol, 39 %).

$C_7H_6BrFO_2S$ (253.09 $g \cdot mol^{-1}$):

$R_F = 0.32$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 4:1).

$T_M = 77-78.5$ °C (Lit.: 73-74 °C).^[121]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 4.52$ (s, 2 H, -CH₂Br), 7.65 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 2 H, Ar-*m*-H), 8.00 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2 H, Ar-*o*-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 30.8$ (-CH₂Br), 129.1 (Ar-*o*-CH), 130.3 (Ar-*m*-CH), 132.9 (d, ²J_{C,F} = 25 Hz, Ar-*i*-C), 146.0 (Ar-*p*-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 65.8$ ppm.

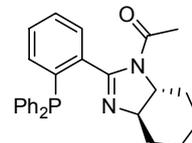
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3043w, 1933w, 1811w, 1695w, 1595m, 1406s, 1312m, 1210s, 1095m, 1016w, 826m, 772s, 726w, 673s, 607m, 567m, 531m, 470w$ cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 254 (M⁺, 3), 173 ([M-Br]⁺, 100), 106 (14), 89 (13), 78 (17).

EA: ber. C 33.22 %, H 2.39 %; gef. C 33.24 %, H 2.32 %.

9.3.4 Phosphanimidazoline mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften

(3*aR*,7*aR*)-1-Acetyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-3*a*,4,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-benzoimidazol (165)



PHIM **104** (577 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äq.), abs. NEt₃ (313 μ L, 228 mg, 2.25 mmol, 1.50 Äq.) und eine Spatelspitze DMAP wurden in abs. CH₂Cl₂

(7 mL) bei 0 °C vorgelegt. Zu der resultierenden klaren, farblosen Lösung wurde AcCl (128 μ L, 141 mg, 1.80 mmol, 1.20 Äq.) langsam unter Rühren getropft. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 2 h bei 0 °C und danach 2 h lang bei RT gerührt. Die nun rotbraune Suspension wurde mit CH₂Cl₂ (15 mL) verdünnt und mit H₂O (15 mL) versetzt. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 \times 20 mL), die vereinigten organischen Extrakte mit halbges. NH₄Cl-Lösung (15 mL) sowie halbges. Na₂CO₃-Lösung (15 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Säulenchromatographische Reinigung des resultierenden bräunlichen Feststoffes unter Argon an Kieselgel (4 \times 20 cm, EtOAc/ Hexan 2:1 —F23→ 3:1, F20-35) lieferte Ligand **165** in Form eines farblosen, schaumigen Feststoffes (533 mg, 1.25 mmol, 83 %).

$C_{27}H_{27}N_2OP$ (426.49 $g \cdot mol^{-1}$):

$R_F = 0.33$ (SiO₂, EtOAc/ Hexan 3:1).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.17$ (m_c, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.33 (m_c, 2 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.53 (m_c, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 1.69 (s, 3 H, -COCH₃), 1.81 (m_c, 2 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 2.15 (m_c, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.84 (dd, $J_{H,H} = 12.0$ Hz, ³J_{H,H} = 2.9 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.17 (m_c, 1 H, Im-7*a*-H), 3.31 (m_c, 1 H, Im-3*a*-H), 7.06 (dd, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, ³J_{H,P} = 3.9 Hz, 1 H, Ar-3'-H), 7.21-7.28 (m, 2 H, Ar-H), 7.28-7.38 (m, 9 H, Ar-H), 7.41 (td, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 1 H, Ar-H), 7.45 (br m_c, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 24.8$ (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.5 (d, ⁶J_{C,P} = 4 Hz, -COCH₃), 25.7 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 30.3 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 30.5 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 68.7 (d, ⁵J_{C,P} = 1 Hz, Im-7*a*-CH), 72.0 (Im-3*a*-CH), 128.5-128.9 (diverse Ar-CH), 129.2-129.4 (diverse Ar-CH), 130.1 (Ar-CH), 133.8-134.4 (PPh₂-*o*-CH und Ar-3'-CH), 135.8-136.0 (diverse Ar-C), 137.5 (d, $J_{C,P} = 16$ Hz, Ar-C), 138.7 (d, ¹J_{C,P} = 29 Hz, Ar-C), 159.7 (Im-2-C), 169.9 (-COCH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -11.2$ ppm.

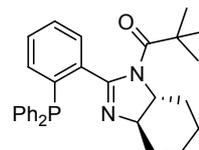
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3052m, 2933m, 2859m, 1962w, 1890w, 1822w, 1760w, 1677s, 1610m, 1582w, 1434m, 1369s, 1308s, 1249m, 1116m, 1090w, 1057w, 1030w, 987m, 948m, 771w, 745s, 697s, 610w, 504m cm^{-1} .

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 427 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 60), 383 ($[\text{M}-\text{Ac}]^+$, 100), 304 (11), 288 (27), 183 (16), 140 (56), 98 (34).

$[\alpha]_D^{20} = -83.3$ ($c = 0.900$, CHCl_3).

EA: ber. C 76.04 %, H 6.38 %, N 6.57 %; gef. C 75.83 %, H 6.38 %, N 6.45 %.

(3aR,7aR)-2-(2'-Diphenylphosphanylphenyl)-1-pivaloyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzoimidazol (166)



Analog der Darstellung von **165** wurde PHIM **104** mit PivCl (221 μL , 217 mg, 1.80 mmol, 1.20 Äq.) zunächst 90 min lang bei 0 °C und dann weitere 6 h bei RT umgesetzt. Das farblose Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 \times 17 cm, Hexan/ EtOAc 2:1 —F23—> 1:1, F16-26) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **166** als farbloser Feststoff erhalten werden (647 mg, 1.38 mmol, 92 %).

$\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OP}$ (468.57 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.32$ (SiO_2 , Hexan/ EtOAc 2:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.02 (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.16-1.47 (m, 4 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CHHCHH-}$), 1.80 (d, $J_{\text{H,H}} = 13.0$ Hz, 2 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CHH-}$), 2.11 (d, $J_{\text{H,H}} = 11.7$ Hz, 1 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CHHCH}_2-$), 2.37 (d, $J_{\text{H,H}} = 11.4$ Hz, 1 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CHHCH}_2-$), 3.31 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 13.3, 11.9, 3.3$ Hz, 1 H, Im-7a-H), 3.50 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 13.4, 10.8, 3.0$ Hz, 1 H, Im-3a-H), 7.12 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 3.7$ Hz, 1 H, Ar-3'-H), 7.15-7.22 (m, 2 H, Ar-H), 7.25-7.40 (m, 11 H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 24.4 ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 25.7 ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 28.5 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.4 ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 30.3 ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 42.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 71.3 (Im-CH), 71.7 (Im-CH), 128.4-129.0 (diverse Ar-CH), 130.0 (Ar-CH), 133.8 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 20$ Hz, $\text{PPh}_2\text{-o-CH}$), 134.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 20$ Hz, $\text{PPh}_2\text{-o-CH}$), 135.0 (Ar-3'-CH), 136.9 (d, $J_{\text{C,P}} = 9$ Hz, Ar-C), 138.0-138.2 (diverse Ar-C), 139.5 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 28$ Hz, Ar-C), 160.2 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, Im-2-C), 184.0 ($-\text{COC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -11.1$ ppm.

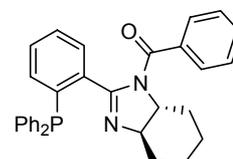
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3053m, 2934s, 2862m, 1955w, 1881w, 1820w, 1667s, 1600m, 1575m, 1474m, 1436m, 1393w, 1365w, 1301s, 1250m, 1219m, 1187m, 1110m, 1091m, 1053w, 1004m, 926m, 773m, 744s, 695s, 585w, 504m cm^{-1} .

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 469 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 33), 383 ($[\text{M}-\text{Piv}]^+$, 90), 288 (11), 182 (54), 98 (14), 81 (16), 57 ($t\text{Bu}^+$, 100), 41 (21).

$[\alpha]_D^{20} = -33.7$ ($c = 0.985$, CHCl_3).

EA: ber. C 76.90 %, H 7.10 %, N 5.98 %; gef. C 76.81 %, H 7.09 %, N 5.96 %.

(3aR,7aR)-1-Benzoyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzoimidazol (167)



Analog der Darstellung von **165** wurde PHIM **104** (769 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) mit abs. NEt_3 (418 μL , 304 mg, 3.00 mmol,

1.50 Äq.), einer Spatelspitze DMAP und BzCl (256 μ L, 309 mg, 2.20 mmol, 1.10 Äq.) in abs. CH₂Cl₂ (15 mL) zunächst 4 h lang bei 0 °C und dann weitere 14 h (über Nacht) bei RT umgesetzt. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 \times 18 cm, Hexan/ EtOAc 1:1, F21-35) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **167** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (912 mg, 1.87 mmol, 93 %).

C₃₂H₂₉N₂OP (488.56 g*mol⁻¹):

$R_F = 0.32$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 1:1).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.16$ (m_c, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.23-1.55 (m, 3 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.81 (d, $J_{H,H} = 10.3$ Hz, 2 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 2.17 (d, $J_{H,H} = 12.3$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.55 (d, $J_{H,H} = 12.0$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.32-3.51 (m, 2 H, Im-3a-H und Im-7a-H), 6.73 (dd, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^3J_{H,P} = 3.9$ Hz, 1 H, Ar-3'-H), 7.01 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1 H, Ar-H), 7.06-7.15 (m, 3 H, Ar-H), 7.17-7.35 (m, 12 H, Ar-H), 7.54 (d, $^3J_{H,H} = 8.2$ Hz, 2 H, Bz-*o*-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 24.6$ (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.7 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 29.5 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 30.4 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 69.4 (Im-7a-CH), 72.2 (Im-3a-CH), 127.7 (Bz-*o*-CH), 128.3-128.9 (diverse Ar-CH), 129.3 (d, $J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-CH), 129.5 (Ar-CH), 130.4 (d, $J_{C,P} = 6$ Hz, Ar-CH), 131.4 (Bz-*p*-CH), 133.1 (Ar-3'-CH), 134.2 (d, $^2J_{C,P} = 20$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.2 (d, $^2J_{C,P} = 20$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 135.7 (d, $^6J_{C,P} = 1$ Hz, Bz-*i*-C), 136.3 (d, $J_{C,P} = 10$ Hz, Ar-C), 136.6-136.9 (diverse Ar-C), 137.4 (d, $^1J_{C,P} = 27$ Hz, Ar-C), 160.4 (d, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, Im-2-C), 169.9 (-COC₆H₅) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -10.1$ ppm.

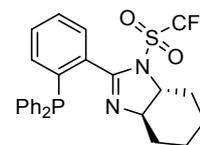
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3052w, 2934m, 2858m, 1659s, 1603m, 1580m, 1477w, 1447w, 1434m, 1386m, 1351s, 1336s, 1306s, 1247m, 1178w, 1111m, 1089m, 1053m, 997w, 913m, 767w, 742s, 697s, 636m, 504m$ cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 489 ([M+H]⁺, 32), 383 ([M-Bz]⁺, 42), 202 (30), 149 (12), 105 (Bz⁺, 100), 77 (Ph⁺, 31).

$[\alpha]_D^{20} = -145$ ($c = 1.13$, CHCl₃).

EA: ber. C 78.67 %, H 5.98 %, N 5.73 %; gef. C 78.44 %, H 6.08 %, N 5.61 %.

(3aR,7aR)-1-Trifluormethansulfonyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzimidazol (**168**)



Analog der Darstellung von **165** wurde PHIM **104** mit Tf₂O (272 μ L, 466 mg, 1.65 mmol, 1.10 Äq.) zunächst 60 min lang bei 0 °C und dann weitere 2 h bei RT umgesetzt. Das rötliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 \times 18 cm, Hexan/ EtOAc 3:1 —F14→ 2:1, F16-30) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **168** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (440 mg, 0.852 mmol, 57 %). Der in CDCl₃ gelöste Ligand weist bei 300 K laut ¹⁹F-NMR-Spektroskopie zwei Konformere in einem Verhältnis von 3:1 auf.

C₂₆H₂₄F₃N₂O₂PS (516.51 g*mol⁻¹):

$R_F = 0.31$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 3:1).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.27$ -1.46 (m, 3 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.74 (m_c, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 1.86 (m_c, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.94 (d, $^3J_{H,H} = 9.2$ Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 2.25 (m_c, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.60 (d, $J_{H,H} = 12.4$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.38 (t, $^3J_{H,H} = 11.4$ Hz, 1 H, Im-7a-H), 3.69 (t, $^3J_{H,H} = 12.0$ Hz, 1 H, Im-3a-H), 7.14 (m_c, 1 H, Ar-3'-H), 7.28-7.42 (m, 13 H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 24.6$ (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.1 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 29.4 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 30.4 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 71.4 (Im-CH), 72.0 (Im-CH), 128.4-128.9 (diverse Ar-CH), 130.3 (Ar-CH), 133.7 (d, $^2J_{C,P} = 19$ Hz, PPh₂-o-CH), 133.9 (Ar-3'-CH), 134.0 (d, $^2J_{C,P} = 20$ Hz, PPh₂-o-CH), 136.2-136.7 (diverse Ar-C), 138.7 (d, $J_{C,P} = 15$ Hz, Ar-C), 156.4 (d, $^3J_{C,P} = 4$ Hz, Im-2-C) ppm. (Das Signal für -CF₃ konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -78.3$ (br) und -73.9 (br) ppm (im Verhältnis 3:1).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -11.5$ ppm.

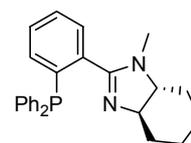
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3056\text{m}$, 2942m, 2863m, 1952w, 1891w, 1824w, 1637m, 1585w, 1436m, 1402s, 1295w, 1201s, 1147m, 1089s, 1011s, 961w, 920w, 770m, 744m, 694s, 836m, 589m, 507m cm^{-1} .

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 517 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 26), 383 ($[\text{M}-\text{Tf}]^+$, 100), 288 (12), 183 (10), 77 (Ph^+ , 14), 51 (12), 39 (16).

$[\alpha]_D^{20} = -17.9$ ($c = 1.02$, CHCl_3).

EA: ber. C 60.46 %, H 4.68 %, N 5.42 %; gef. C 60.34 %, H 4.65 %, N 5.36 %.

(3aR,7aR)-1-Methyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzimidazol (169)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHIM **104** mit frisch über basisches Al_2O_3 filtriertem MeI (112 μL , 255 mg, 1.80 mmol, 1.20 Äq.) zunächst 2 h lang bei 0 °C und nachher 18 h (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben und kein NBu_4I verwendet. Das gelbe Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 \times 17 cm, EtOAc/ Hexan 2:1 + 5 Vol% NEt_3 , F12-21) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **169** als farbloses, zähes Öl erhalten werden, das mit der Zeit glasig erstarrte (430 mg, 1.08 mmol, 72 %).

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{P}$ (398.48 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.31$ (SiO_2 , EtOAc/ Hexan 2:1 + 5 Vol% NEt_3).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.15$ -1.43 (m, 4 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.79 (d, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, 2 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.98 (dd, $J_{H,H} = 11.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 3.2$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.25 (d, $J_{H,H} = 10.9$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.30-2.43 (m, 4 H, -CH₃ und Im-7a-H), 2.83 (t, $^3J_{H,H} = 11.4$ Hz, 1 H, Im-3a-H), 7.03 (dd, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^3J_{H,P} = 4.0$ Hz, 1 H, Ar-3'-H), 7.23-7.43 (m, 13 H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 25.0$ (-CH(N-)CH₂CH₂-), 26.0 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 29.5 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 31.5 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 34.1 (d, $^5J_{C,P} = 4$ Hz, -CH₃), 71.5 (Im-7a-CH), 72.7 (Im-3a-CH), 128.7-129.2 (diverse Ar-CH), 129.4 (Ar-CH), 133.8 (Ar-3'-CH), 134.4 (d, $^2J_{C,P} = 20$ Hz, PPh₂-o-CH), 134.9 (d, $^2J_{C,P} = 21$ Hz, PPh₂-o-CH), 137.1 (d, $J_{C,P} = 12$ Hz, Ar-C), 137.7-138.2 (diverse Ar-C), 168.7 (d, $^3J_{C,P} = 1$ Hz, Im-2-C) ppm.

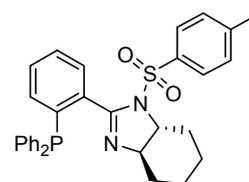
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -10.1$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050\text{m}$, 2930s, 2857m, 1572m, 1435s, 1332s, 1230m, 1182w, 1145w, 1083m, 1025m, 920w, 745s, 695s, 503m, 409w cm^{-1} .

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 399 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 321 ($[\text{M}-\text{Ph}]^+$, 46), 215 (9), 112 (47).

$[\alpha]_D^{20} = +73.9$ ($c = 0.545$, CHCl_3).

EA: ber. C 78.37 %, H 6.83 %, N 7.03 %; gef. C 77.94 %, H 6.91 %, N 6.89 %.

(3aR,7aR)-2-(2'-Diphenylphosphanylphenyl)-1-tosyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzoimidazol (170)

Analog der Darstellung von **106** wurde PHIM **104** (384 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (42.1 mg, 1.05 mmol, 1.05 Äq.) und TsF (209 mg, 1.20 mmol, 1.20 Äq.) in abs. THF (10 mL) 65 h lang bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** kein NBu₄I verwendet, das Elektrophil als Lösung in abs. THF zugetropft und die wässrige Aufarbeitung mit halbges. Na₂CO₃-Lösung (20 mL) durchgeführt. Das gelbe Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 15 cm, Hexan/ EtOAc 2:1 → 1:1, F17-33) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **170** als farbloser Feststoff erhalten werden (267 mg, 0.496 mmol, 50 %). Nebenbei konnte noch eine erhebliche Menge an Edukt **104** reisoliert werden (120 mg, 0.312 mmol, 31 %).

C₃₂H₃₁N₂O₂PS (538.64 g·mol⁻¹):

R_F = 0.43 (SiO₂, Hexan/ EtOAc 1:1).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.22-1.42 (m, 3 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.61 (m_c, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 1.79 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.85 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 2.17 (d, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.43 (s, 3 H, Ts-CH₃), 2.55 (d, J_{H,H} = 11.8 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.13 (t, ³J_{H,H} = 12.1 Hz, 1 H, Im-7a-H), 3.30 (t, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 1 H, Im-3a-H), 7.14 (m_c, 1 H, Ar-3'-H), 7.20-7.38 (m, 15 H, Ar-H), 7.52 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 2 H, Ts-*o*-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 21.8 (Ts-CH₃), 24.8 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.2 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 30.5 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 30.7 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 69.8 (Im-7a-CH), 71.2 (Im-3a-CH), 128.0 (Ts-*o*-CH), 128.2 (Ar-CH), 128.4-128.5 (diverse Ar-CH), 129.3 (d, J_{C,P} = 7 Hz, Ar-CH), 129.7 (Ts-*m*-CH), 133.7 (d, ²J_{C,P} = 19 Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.0 (d, ²J_{C,P} = 19 Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.0 (d, ²J_{C,P} = 2 Hz, Ar-3'-CH), 136.5 (Ts-*i*-C), 137.4 (d, J_{C,P} = 11 Hz, Ar-C), 137.4 (d, J_{C,P} = 11 Hz, Ar-C), 138.2 (d, ¹J_{C,P} = 22 Hz, Ar-C), 138.3 (d, J_{C,P} = 16 Hz, Ar-C), 144.3 (Ts-*p*-C), 159.2 (Im-2-C) ppm.

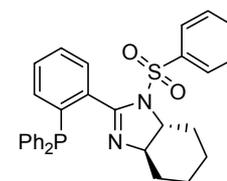
³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -11.8 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3051w, 2937m, 2859m, 1619m, 1598w, 1584w, 1478w, 1434m, 1362s, 1293m, 1247m, 1202w, 1169s, 1102s, 1078s, 1047m, 1025s, 959w, 921w, 814m, 769m, 744s, 696s, 660m, 613m, 584m, 566s, 546m, 510m, 421w cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): *m/z* (%) = 539 ([M+H]⁺, 27), 383 ([M-Ts]⁺, 100).

[α]_D²⁰ = +32.2 (*c* = 0.995, CHCl₃).

EA: ber. C 71.36 %, H 5.80 %, N 5.20 %; gef. C 71.29 %, H 5.94 %, N 5.16 %.

(3aR,7aR)-2-(2'-Diphenylphosphanylphenyl)-1-phenylsulfonyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzoimidazol (171)

Analog der Darstellung von **106** wurde PHIM **104** (769 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (88.2 mg, 2.20 mmol, 1.10 Äq.) und PhSO₂F (721 μl, 961 mg, 6.00 mmol, 3.00 Äq.) in abs. THF (20 mL) 18 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** kein NBu₄I verwendet und die wässrige Aufarbeitung mit halbges. Na₂CO₃-Lösung (30 mL) durchgeführt. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 15 cm, Hexan/ EtOAc 2:1 → 1:1, F18-30) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **171** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (926 mg, 1.78 mmol, 89 %).

$C_{31}H_{29}N_2O_2PS$ (524.61 g* mol^{-1}):

$R_F = 0.20$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 2:1).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.21-1.43$ (m, 3 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.60 (m_c, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 1.79 (m_c, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.86 (m_c, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 2.18 (d, $J_{H,H} = 10.2$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.55 (dd, $J_{H,H} = 12.1$ Hz, $^3J_{H,H} = 1.9$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.15 (t, $^3J_{H,H} = 11.9$ Hz, 1 H, Im-7a-H), 3.33 (t, $^3J_{H,H} = 11.8$ Hz, 1 H, Im-3a-H), 7.16 (m_c, 1 H, Ar-3'-H), 7.22-7.39 (m, 13 H, Ar-H), 7.45 (t, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, 2 H, SO₂Ph-*m*-H), 7.59 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1 H, Ar-H), 7.67 (m_c, 2 H, SO₂Ph-*o*-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 24.8$ (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.2 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 30.4 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 30.6 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 69.8 (Im-7a-CH), 71.2 (Im-3a-CH), 127.9 (SO₂Ph-*o*-CH), 128.3-128.6 (diverse Ar-CH), 129.1 (SO₂Ph-*m*-CH), 129.2 (d, $J_{C,P} = 7$ Hz, Ar-CH), 129.7 (Ar-CH), 133.4 (Ar-CH), 133.7 (d, $^2J_{C,P} = 19$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 133.9 (d, $^2J_{C,P} = 20$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.1 (d, $^2J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-3'-CH), 137.2-137.4 (diverse Ar-C), 138.3-138.4 (diverse Ar-C), 139.5 (Ar-C), 159.1 (Im-2-C) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -11.7$ ppm.

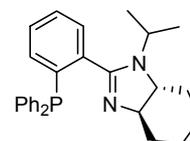
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3052w$, 2936m, 2858m, 1620m, 1583m, 1478w, 1446m, 1434m, 1362s, 1293m, 1246m, 1171s, 1102s, 1078s, 1047m, 1024s, 959w, 921w, 742s, 693s, 619m, 577s, 509m, 420w cm^{-1} .

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 525 ([M+H]⁺, 27), 383 ([M-SO₂Ph]⁺, 100), 77 (Ph⁺, 12).

$[\alpha]_D^{20} = +24.2$ ($c = 1.11$, CHCl₃).

EA: ber. C 70.97 %, H 5.57 %, N 5.34 %; gef. C 70.92 %, H 5.69 %, N 5.16 %.

(3a*R*,7a*R*)-2-(2'-Diphenylphosphanyl)-1-*iso*-propyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzimidazol (173)



PHIM **104** (565 mg, 1.47 mmol, 1.00 Äq.) wurde in abs. DMF (8 mL) vorgelegt und mit frisch destilliertem *i*PrI (176 μ L, 300 mg, 1.76 mmol, 1.20 Äq.) versetzt. Die erhaltene klare, farblose Lösung wurde 17 h lang (über Nacht) bei 80 °C Ölbadtemperatur gerührt. Die entstandene gelbe Mischung wurde nach dem Abkühlen auf RT in halbges. Na₂CO₃-Lösung (40 mL) gegossen und das Gemisch mit Et₂O (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Das resultierende gelbe Öl wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 29 cm, EtOAc/ Hexan 2:1 + 5 Vol% NEt₃, F24-38) gereinigt. Dadurch konnte eine Mischung, bestehend aus Ligand **173** und reisoliertem Edukt **104** (4:1 laut ¹H-NMR-Spektroskopie), in Form eines farblosen, schaumigen Feststoffes erhalten werden (168 mg, ca. 0.321 mmol, ca. 22 %).

$C_{28}H_{31}N_2P$ (426.53 g* mol^{-1}):

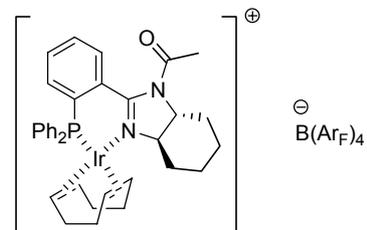
$R_F = 0.31$ (SiO₂, EtOAc/ Hexan 2:1 + 5 Vol% NEt₃).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.88$ (br s, 3 H, -CH(CH₃)(CH₃)), 1.01 (d, $^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, 3 H, -CH(CH₃)(CH₃)), 1.14-1.38 (m, 2 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.38-1.59 (m, 2 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 1.66-1.84 (m, 2 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 2.22 (m_c, 2 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.85 (t, $^3J_{H,H} = 10.9$ Hz, 1 H, Im-7a-H), 2.99 (t, $^3J_{H,H} = 12.2$ Hz, 1 H, Im-3a-H), 3.39 (m_c, 1 H, -CH(CH₃)₂), 7.06 (dd, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, $^3J_{H,P} = 3.8$ Hz, 1 H, Ar-3'-H), 7.19-7.40 (m, 13 H, Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 18.7$ (-CH(CH₃)(CH₃)), 22.9 (br, -CH(CH₃)(CH₃)), 25.1 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.5 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 31.4

(-CH(N-)CH₂CH₂-), 32.1 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 47.8 (-CH(CH₃)₂), 66.4 (Im-7a-CH), 70.8 (br, Im-3a-CH), 128.3-128.4 (diverse Ar-CH), 128.6-128.8 (diverse Ar-CH), 129.0 (Ar-CH), 133.7 (d, ²J_{C,P} = 19 Hz, PPh₂-o-CH), 134.3 (d, ²J_{C,P} = 21 Hz, PPh₂-o-CH), 134.3 (Ar-3'-CH), 136.9-137.1 (diverse Ar-C), 167.5 (d, ³J_{C,P} = 3 Hz, Im-2-C) ppm.
³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -12.4 ppm.

(3aR,7aR)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{1-acetyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzimidazol}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (158)



Ligand **165** (85.3 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** umgesetzt. Das rotbraune Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 22 cm, CH₂Cl₂, F13-18) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **158** als tiefroter Feststoff isoliert werden (268 mg, 0.169 mmol, 84 %).

C₆₇H₅₁BF₂₄IrN₂OP (1590.10 g·mol⁻¹):

R_F ≤ 0.53 (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.98-1.36 (br m, 3 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.43 (br m_c, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 1.55-1.84 (br m, 6 H, -COCH₃, COD-CH₂ und -CH(N-)CH₂CHH-), 1.85-2.15 (br m, 6 H, COD-CH₂ und -CH(N-)CH₂CHH-), 2.24 (br s, 1 H, COD-CHH), 2.44 (d, *J*_{H,H} = 10.9 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.52 (d, *J*_{H,H} = 11.0 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.73 (br s, 1 H, Im-7a-H), 3.15 (br s, 1 H, Im-3a-H), 3.79 (br s, 2 H, COD-CH), 4.94 (br s, 2 H, COD-CH), 7.29 (br s, 2 H, PPh₂-o-H), 7.41 (ddd, ³*J*_{H,H} = 7.2 Hz, ⁴*J*_{H,P} = 3.5 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.4 Hz, 1 H, Ar-6'-H), 7.44-7.64 (m, 15 H, Ar-H und Ar_F-p-H), 7.71 (br s, 8 H, Ar_F-o-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 23.7 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.1 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 26.3 (-COCH₃), 30.2 (br, -CH(N-)CH₂CH₂-), 31.9 (br, -CH(N-)CH₂CH₂-), 64.4 (br, COD-CH), 64.8 (br, COD-CH), 67.9 (Im-3a-CH), 74.4 (br, Im-7a-CH), 90.7 (br, COD-CH), 117.6 (sept, ³*J*_{C,F} = 4 Hz, Ar_F-p-CH), 124.7 (q, ¹*J*_{C,F} = 273 Hz, -CF₃), 129.0 (qq, ²*J*_{C,F} = 31 Hz, ³*J*_{C,B} = 3 Hz, Ar_F-m-C), 129.5-129.8 (diverse Ar-CH), 130.8 (Ar-CH), 130.9 (d, *J*_{C,P} = 4 Hz, Ar-CH), 131.7 (d, ³*J*_{C,P} = 7 Hz, Ar-6'-CH), 132.6 (d, *J*_{C,P} = 2 Hz, Ar-CH), 132.8 (Ar-CH), 133.0 (d, ²*J*_{C,P} = 12 Hz, Ar-1'-C), 133.4 (d, *J*_{C,P} = 8 Hz, Ar-CH), 134.0 (br, PPh₂-o-CH), 134.9 (Ar_F-o-CH), 161.4 (br, Im-2-C), 161.8 (q, ¹*J*_{C,B} = 50 Hz, Ar_F-i-C), 169.8 (br, -COCH₃) ppm. (Die fehlenden Signale konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -62.6 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 23.7 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2947m, 1715m, 1612m, 1548w, 1439w, 1357s, 1279s, 1127s, 997w, 934w, 889m, 839m, 775w, 746m, 711m, 676m, 538m, 454w cm⁻¹.

MS (+ ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): *m/z* (%) = 759 ([M-B(Ar_F)₄+O₂]⁺, 17), 727 ([M-B(Ar_F)₄]⁺, 100), 617 ([M-B(Ar_F)₄-COD-H₂]⁺, 9).

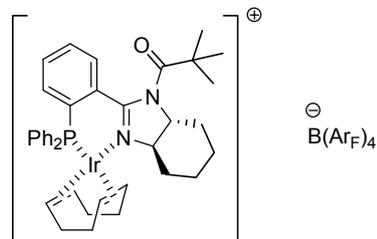
[α]_D²⁰ = -30.5 (*c* = 0.220, CHCl₃).

EA: ber. C 50.61 %, H 3.23 %, N 1.76 %; gef. C 50.59 %, H 3.16 %, N 1.62 %.

Der entsprechende PF₆-Komplex **158a** wurde wie für **98c** beschrieben aus [Ir(COD)Cl]₂ (36.9 mg, 55.0 μmol, 0.550 Äq.), Ligand **165** (42.6 mg, 0.100 mmol, 1.00 Äq.) und NH₄PF₆

(32.6 mg, 0.200 mmol, 2.00 Äq.) hergestellt. Nach erfolgter Umkristallisation aus abs. $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1:4, 25 mL) bei RT konnte dieser in Form leuchtend roter, nadelförmiger Kristalle erhalten werden, von denen einige für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (65.8 mg, 72.0 μmol , 72 %, $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{IrN}_2\text{OP}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $914.32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

(3a*R*,7a*R*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-1-pivaloyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-benzoimidazol}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (159)



Ligand **166** (93.7 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** umgesetzt. Das rotbraune Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel ($4 \times 23 \text{ cm}$, CH_2Cl_2 , F12-16) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **159** als ziegelroter Feststoff isoliert werden (302 mg, 0.185 mmol, 93 %).

$\text{C}_{70}\text{H}_{57}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{OP}$ ($1632.18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$):

$R_F \leq 0.71$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 0.82$ (br s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.11-1.48 (m, 5 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CHHCHH-}$ und COD-CHH), 1.67-2.03 (br m, 5 H, COD-CH_2 und $-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CHH-}$), 2.04-2.27 (br m, 5 H, COD-CH_2 und $-\text{CH}(\text{N-})\text{CHHCH}_2-$), 2.59 (d, $J_{\text{H,H}} = 10.9 \text{ Hz}$, 1 H, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CHHCH}_2-$), 3.10 (br s, 2 H, Im-3a-H und Im-7a-H), 3.30 (br s, 1 H, COD-CH), 3.48 (br m, 1 H, COD-CH), 4.95 (br s, 1 H, COD-CH), 5.21 (br s, 1 H, COD-CH), 7.27-7.46 (br m, 4 H, Ar-H), 7.46-7.63 (br m, 14 H, Ar-H und $\text{Ar}_F\text{-}p\text{-H}$), 7.72 (br s, 8 H, $\text{Ar}_F\text{-}o\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 23.8$ ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 25.0 ($-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 27.8 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.9 (br, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 32.7 (br, $-\text{CH}(\text{N-})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 43.2 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 63.8 (COD-CH), 64.5 (br, COD-CH), 71.5 (br, Im-3a-CH), 73.3 (br, Im-7a-CH), 93.5 (br, COD-CH), 117.6 (sept, $^3J_{\text{C,F}} = 4 \text{ Hz}$, $\text{Ar}_F\text{-}p\text{-CH}$), 124.7 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 273 \text{ Hz}$, $-\text{CF}_3$), 128.6-129.4 (diverse Ar-CH und $\text{Ar}_F\text{-}m\text{-C}$), 130.2 (d, $J_{\text{C,P}} = 7 \text{ Hz}$, Ar-CH), 131.4 (Ar-CH), 132.1 (d, $J_{\text{C,P}} = 3 \text{ Hz}$, Ar-CH), 132.6 (d, $J_{\text{C,P}} = 2 \text{ Hz}$, Ar-CH), 132.7 (Ar-CH), 133.2 (d, $J_{\text{C,P}} = 7 \text{ Hz}$, Ar-CH), 134.4 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 13 \text{ Hz}$, Ar-1'-C), 134.7 (br, Ar-CH), 135.0 ($\text{Ar}_F\text{-}o\text{-CH}$), 161.9 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 50 \text{ Hz}$, $\text{Ar}_F\text{-}i\text{-C}$) ppm. (Die fehlenden Signale konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -62.7$ ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 23.4$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3066\text{w}$, 2953m , 2882w , 1706m , 1611m , 1532w , 1475m , 1438w , 1356s , 1279s , 1128s , 1003m , 926w , 889m , 839m , 747w , 711m , 676m , 540m , $451\text{w} \text{ cm}^{-1}$.

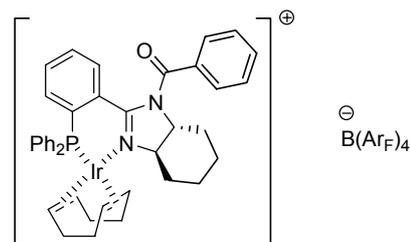
MS (+ ESI, CH_2Cl_2 , $50 \text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%) = 769 ($[\text{M-B}(\text{Ar}_F)_4]^+$, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +21.5$ ($c = 0.200$, CHCl_3).

EA: ber. C 51.51 %, H 3.52 %, N 1.72 %; gef. C 51.28 %, H 3.40 %, N 1.88 %.

Der entsprechende PF_6 -Komplex **159a** wurde wie für **98c** beschrieben aus $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (36.9 mg, 55.0 μmol , 0.550 Äq.), Ligand **166** (46.9 mg, 0.100 mmol, 1.00 Äq.) und NH_4PF_6 (32.6 mg, 0.200 mmol, 2.00 Äq.) hergestellt. Nach erfolgter Umkristallisation aus abs. $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1:4, 20 mL) bei RT konnte dieser in Form rotoranger Kristalle erhalten werden, von denen einige für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (9.0 mg, 9.5 μmol , 9 %, $\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{IrN}_2\text{OP}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, $950.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

(3a*R*,7a*R*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-benzoyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-benzimidazol}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (160**)**



Ligand **167** (97.7 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** umgesetzt. Das rotbraune Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 21 cm, CH₂Cl₂, F11-16) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **160** als roter Feststoff isoliert werden (298 mg, 0.180 mmol, 90 %).

C₇₂H₅₃BF₂₄IrN₂OP (1652.17 g*⁻¹):

R_F ≤ 0.72 (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.02 (br m_c, 1 H, -CH(N-)-CH₂CHH-), 1.10-1.28 (br m, 2 H, -CH(N-)-CHHCHH-), 1.35 (br s, 1 H, COD-CHH), 1.59 (br s, 1 H, COD-CHH), 1.65 (br d, *J_{H,H}* = 12.9 Hz, 1 H, -CH(N-)-CHHCH₂-), 1.73-2.34 (br m, 9 H, COD-CH₂ und -CH(N-)-CHHCHH-), 2.57 (d, *J_{H,H}* = 10.9 Hz, 1 H, -CH(N-)-CHHCH₂-), 3.06 (br s, 2 H, COD-CH und Im-7a-H), 3.51 (br s, 1 H, Im-3a-H), 3.70 (br s, 1 H, COD-CH), 4.88 (br s, 1 H, COD-CH), 5.14 (br s, 1 H, COD-CH), 7.29-7.66 (br m, 23 H, Ar-H und Ar_F-*p*-H), 7.71 (br s, 8 H, Ar_F-*o*-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 23.7 (-CH(N-)-CH₂CH₂-), 25.0 (-CH(N-)-CH₂CH₂-), 30.1 (br, -CH(N-)-CH₂CH₂-), 32.8 (br, -CH(N-)-CH₂CH₂-), 64.4 (br, COD-CH), 69.9 (br, COD-CH), 93.1 (br, COD-CH), 117.6 (sept, ³*J_{C,F}* = 4 Hz, Ar_F-*p*-CH), 124.7 (q, ¹*J_{C,F}* = 273 Hz, -CF₃), 128.6-129.5 (diverse Ar-CH und Ar_F-*m*-C), 131.2 (d, *J_{C,P}* = 1 Hz, Ar-CH), 131.7 (br, Ar-CH), 132.6-133.0 (diverse Ar-CH und Ar-C), 134.9 (Ar_F-*o*-CH), 161.9 (q, ¹*J_{C,B}* = 50 Hz, Ar_F-*i*-C) ppm. (Die fehlenden Signale konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -62.5 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 24.2 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3067w, 2934m, 1691m, 1609m, 1550w, 1442m, 1356s, 1279s, 1128s, 996w, 889m, 839m, 774w, 744w, 711m, 676m, 544m cm⁻¹.

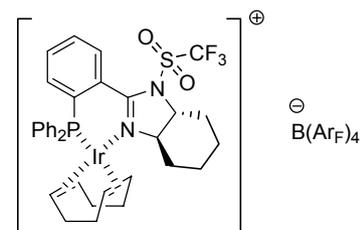
MS (+ESI, CH₂Cl₂, 200 °C): *m/z* (%) = 789 ([M-B(Ar_F)₄]⁺, 100).

[α]_D²⁰ = +53.2 (*c* = 0.250, CHCl₃).

EA: ber. C 52.34 %, H 3.23 %, N 1.70 %; gef. C 52.18 %, H 3.28 %, N 1.71 %.

Der entsprechende PF₆-Komplex **160a** wurde wie für **98c** beschrieben unter Verwendung von Ligand **167** (97.7 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) hergestellt. Nach erfolgter Umkristallisation aus abs. CH₂Cl₂/Et₂O (1:4, 30 mL) bei RT konnte dieser in Form faseriger, roter Kristalle erhalten werden (143 mg, 0.153 mmol, 77 %, C₄₀H₄₁F₆IrN₂OP₂, 933.92 g*⁻¹). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Überschichten einer Lösung des Komplexes in CDCl₃ mit abs. Pentan bei RT isoliert werden.

(3a*R*,7a*R*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-trifluormethansulfonyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-benzimidazol}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (161)



Ligand **168** (103 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** umgesetzt. Das rotbraune Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 15 cm, CH₂Cl₂, F8-10) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **161** als dunkelroter Feststoff isoliert werden (207 mg, 0.123 mmol, 62 %).

C₆₆H₄₈BF₇IrN₂O₂PS (1680.12 g*⁻¹):

$R_F \leq 0.80$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.04 (m_c, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.17-1.35 (m, 2 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.37-1.63 (m, 3 H, COD-CHH und -CH(N-)CHHCH₂-), 1.79-2.15 (m, 6 H, COD-CH₂ und -CH(N-)CH₂CHH-), 2.22-2.43 (m, 3 H, COD-CHH und -CH(N-)CHHCH₂-), 2.47 (br s, 1 H, Im-7a-H), 2.62 (d, $J_{H,H} = 10.5$ Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.29 (br s, 1 H, Im-3a-H), 3.68 (br s, 1 H, COD-CH), 4.26 (br s, 1 H, COD-CH), 4.49 (br s, 1 H, COD-CH), 5.15 (br s, 1 H, COD-CH), 7.23 (br m_c, 2 H, PPh₂-o-H), 7.44 (m_c, 1 H, Ar-6'-H), 7.48-7.54 (m, 8 H, Ar-H und Ar_F-p-H), 7.55-7.65 (m, 6 H, Ar-H), 7.67-7.74 (m, 9 H, Ar_F-o-H und Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 24.0 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 24.6 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.9 (br, COD-CH₂), 28.4 (br, COD-CH₂), 30.0 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 32.2 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 33.9 (br, COD-CH₂), 37.1 (br, COD-CH₂), 64.3 (COD-CH), 68.6 (br, COD-CH), 70.7 (br, Im-3a-CH), 72.5 (Im-7a-CH), 85.2 (br, COD-CH), 94.1 (br, COD-CH), 117.6 (sept, $^3J_{C,F} = 4$ Hz, Ar_F-p-CH), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 273$ Hz, -CF₃), 129.0 (qq, $^2J_{C,F} = 31$ Hz, $^3J_{C,B} = 3$ Hz, Ar_F-m-C), 129.7 (d, $J_{C,P} = 11$ Hz, Ar-CH), 130.4 (br, Ar-CH), 130.7 (Ar-CH), 131.2 (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, Ar-6'-CH), 131.4 (d, $^2J_{C,P} = 11$ Hz, Ar-1'-C), 132.9 (d, $J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-CH), 133.1 (d, $J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-CH), 133.6 (d, $J_{C,P} = 8$ Hz, Ar-CH), 133.8 (d, $^2J_{C,P} = 11$ Hz, PPh₂-o-CH), 134.9 (Ar_F-o-CH), 159.0 (br, Im-2-C), 161.8 (q, $^1J_{C,B} = 50$ Hz, Ar_F-i-C) ppm. (Die fehlenden Signale konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -76.2 (br s, 3 F, -SO₂CF₃), -62.7 (s, 24 F, Ar_F-CF₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 23.8 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2956m, 1609m, 1419m, 1356s, 1279s, 1225m, 1129s, 1000w, 956w, 889m, 839m, 775w, 744w, 711m, 678m, 648w, 600m, 526m cm⁻¹.

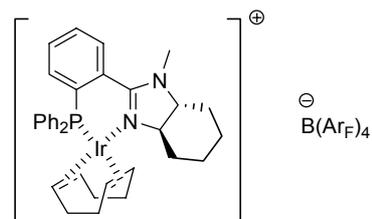
MS (+ ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 817 ([M-B(Ar_F)₄]⁺, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +300$ ($c = 0.095$, CHCl₃).

EA: ber. C 47.18 %, H 2.88 %, N 1.67 %; gef. C 47.37 %, H 3.00 %, N 1.86 %.

Der entsprechende PF₆-Komplex **161a** wurde wie für **98c** beschrieben aus [Ir(COD)Cl]₂ (36.9 mg, 55.0 μmol, 0.550 Äq.), Ligand **168** (51.7 mg, 0.100 mmol, 1.00 Äq.) und NH₄PF₆ (32.6 mg, 0.200 mmol, 2.00 Äq.) hergestellt. Nach erfolgter Umkristallisation aus abs. CH₂Cl₂/ THF/ Et₂O (1:2:11, 28 mL) bei RT konnte dieser in Form dunkelroter, nadelförmiger Kristalle erhalten werden, von denen einige für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (42.6 mg, 41.2 μmol, 41 %, C₃₄H₃₆F₉IrN₂O₂P₂S*C₄H₈O, 1033.98 g*⁻¹).

(3a*R*,7a*R*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{1-methyl-2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-benzimidazol}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (162**)**



Ligand **169** (79.7 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 21 cm, CH₂Cl₂, F11-15) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **162** als rotoranger Feststoff isoliert werden (284 mg, 0.182 mmol, 91 %).

C₆₆H₅₁BF₂IrN₂P (1562.09 g·mol⁻¹):

$R_F \leq 0.76$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.00 (m_c, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.14-1.45 (m, 4 H, -CH(N-)CHHCHH- und COD-CHH), 1.53 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.66 (ddd, ³J_{H,H} = 15.1, 11.6, 2.9 Hz, 1 H, Im-7a-H), 1.77 (d, J_{H,H} = 14.0 Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.84 (d, J_{H,H} = 13.4 Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.88-2.02 (m, 3 H, -CH(N-)CHHCH₂- und COD-CHH), 2.19-2.35 (m, 3 H, COD-CH₂), 2.36-2.48 (m, 4 H, -CH₃ und COD-CHH), 2.52 (d, J_{H,H} = 11.2 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.12-3.27 (m, 2 H, Im-3a-H und COD-CH), 3.93 (br s, 1 H, COD-CH), 4.54 (quint, ³J_{H,H} = ³J_{H,P} = 7.1 Hz, 1 H, COD-CH), 5.27 (br s, 1 H, COD-CH), 7.14 (m_c, 2 H, PPh₂-o-H), 7.43-7.63 (m, 15 H, Ar-H und Ar_F-p-H), 7.67-7.76 (m, 9 H, Ar_F-o-H und Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 24.0 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.2 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.8 (d, ³J_{C,P} = 2 Hz, COD-CH₂), 28.2 (COD-CH₂), 28.9 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 33.5 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 34.6 (COD-CH₂), 35.9 (-CH₃), 37.1 (d, ³J_{C,P} = 5 Hz, COD-CH₂), 61.8 (COD-CH), 64.9 (COD-CH), 69.6 (Im-3a-CH), 73.6 (Im-7a-CH), 85.6 (d, ²J_{C,P} = 16 Hz, COD-CH), 95.1 (d, ²J_{C,P} = 10 Hz, COD-CH), 117.6 (sept, ³J_{C,F} = 4 Hz, Ar_F-p-CH), 121.4 (d, ¹J_{C,P} = 51 Hz, PPh₂-i-C), 124.7 (q, ¹J_{C,F} = 273 Hz, -CF₃), 125.5 (d, ¹J_{C,P} = 48 Hz, Ar-2'-C), 128.6-129.5 (diverse Ar-CH und Ar_F-m-C), 129.7 (d, ¹J_{C,P} = 53 Hz, PPh₂-i-C), 130.5 (d, J_{C,P} = 7 Hz, Ar-CH), 130.8 (d, J_{C,P} = 2 Hz, Ar-CH), 131.7 (d, J_{C,P} = 4 Hz, Ar-CH), 132.2-132.4 (diverse Ar-CH und Ar-1'-C), 132.7 (d, J_{C,P} = 2 Hz, Ar-CH), 133.6 (d, ²J_{C,P} = 10 Hz, PPh₂-o-CH), 134.9 (Ar_F-o-CH), 161.8 (q, ¹J_{C,B} = 50 Hz, Ar_F-i-C), 166.9 (d, ³J_{C,P} = 6 Hz, Im-2-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -62.7 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 24.2 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2951m, 2884w, 1611m, 1538m, 1488w, 1438m, 1356s, 1279s, 1128s, 999w, 935w, 889m, 839m, 779w, 746m, 710m, 676m, 581w, 537m, 496w, 453m cm⁻¹.

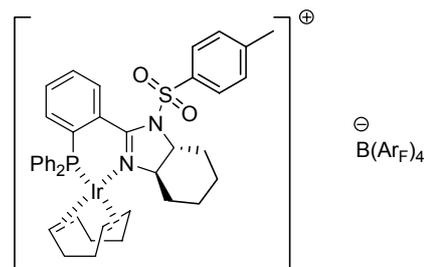
MS (+ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 699 ([M-B(Ar_F)₄]⁺, 100).

$[\alpha]_D^{20}$ = +402 (c = 0.230, CHCl₃).

EA: ber. C 50.75 %, H 3.29 %, N 1.79 %; gef. C 50.53 %, H 3.20 %, N 1.83 %.

Der entsprechende PF₆-Komplex **162a** wurde wie für **98c** beschrieben aus [Ir(COD)Cl]₂ (36.9 mg, 55.0 μ mol, 0.550 Äq.), Ligand **169** (39.8 mg, 0.100 mmol, 1.00 Äq.) und NH₄PF₆ (32.6 mg, 0.200 mmol, 2.00 Äq.) hergestellt. Nach erfolgter Umkristallisation aus abs. CH₂Cl₂/THF/Et₂O (2:1:5, 32 mL) bei RT konnte dieser in Form leuchtend roter, nadelförmiger Kristalle erhalten werden, von denen einige für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (50.2 mg, 59.5 μ mol, 59 %, C₃₄H₃₉F₆IrN₂P₂, 843.84 g·mol⁻¹).

(3aR,7aR)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-1-tosyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzimidazol}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (163)



Ligand **170** (108 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** umgesetzt. Das schmutzige rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 18 cm, CH₂Cl₂, F11-15) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **163** als roter Feststoff isoliert werden (308 mg, 0.181 mmol, 90 %).

C₇₂H₅₅BF₂₄IrN₂O₂PS (1702.25 g*mol⁻¹):

$R_F \leq 0.78$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.15-1.33 (m, 3 H, -CH(N-)CHHCHH-), 1.37 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.46-1.63 (m, 2 H, COD-CHH und -CH(N-)CHHCH₂-), 1.83-2.01 (m, 4 H, COD-CHH und -CH(N-)CH₂CHH-), 2.05 (m_c, 1 H, COD-CHH), 2.14 (dd, ²J_{H,H} = 15.4 Hz, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1 H, COD-CHH), 2.28 (dd, ²J_{H,H} = 15.4 Hz, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 1 H, COD-CHH), 2.39 (m_c, 1 H, COD-CHH), 2.44 (s, 3 H, Ts-CH₃), 2.61 (d, ³J_{H,H} = 9.1 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.66 (dd, J_{H,H} = 11.4 Hz, ³J_{H,H} = 2.4 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.82 (ddd, ³J_{H,H} = 14.3, 11.1, 2.6 Hz, 1 H, Im-7a-H), 3.24 (m_c, 1 H, Im-3a-H), 3.42 (m_c, 1 H, COD-CH), 4.21 (br s, 1 H, COD-CH), 4.31 (quint, ³J_{H,H} = ³J_{H,P} = 7.1 Hz, 1 H, COD-CH), 5.11 (br s, 1 H, COD-CH), 7.01 (ddd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,P} = 3.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.0 Hz, 1 H, Ar-6'-H), 7.18 (m_c, 2 H, PPh₂-o-H), 7.36 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2 H, Ts-m-H), 7.38-7.45 (m, 2 H, Ar-H), 7.47-7.58 (m, 10 H, Ar-H und Ar_F-p-H), 7.58-7.67 (br m, 4 H, Ar-H), 7.68-7.73 (m, 9 H, Ar_F-o-H und Ar-3'-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 21.8 (Ts-CH₃), 24.3 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.0 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.8 (COD-CH₂), 28.2 (COD-CH₂), 31.5 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 33.2 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 34.2 (COD-CH₂), 37.2 (COD-CH₂), 63.5 (COD-CH), 67.2 (COD-CH), 70.4 (Im-3a-CH), 71.0 (Im-7a-CH), 85.3 (d, ²J_{C,P} = 16 Hz, COD-CH), 94.1 (d, ²J_{C,P} = 9 Hz, COD-CH), 117.6 (sept, ³J_{C,F} = 4 Hz, Ar_F-p-CH), 121.3 (d, ¹J_{C,P} = 51 Hz, PPh₂-i-C), 123.7 (d, ¹J_{C,P} = 50 Hz, Ar-2'-C), 124.7 (q, ¹J_{C,F} = 273 Hz, -CF₃), 127.5 (Ts-o-CH), 127.9 (d, ¹J_{C,P} = 53 Hz, PPh₂-i-C), 129.0 (qq, ²J_{C,F} = 32 Hz, ³J_{C,B} = 3 Hz, Ar_F-m-C), 129.4 (d, J_{C,P} = 10 Hz, Ar-CH), 129.9 (br, Ar-CH), 130.1 (d, ⁴J_{C,P} = 2 Hz, Ar-5'-CH), 130.4 (Ts-m-CH), 130.6 (d, ³J_{C,P} = 7 Hz, Ar-6'-CH), 131.4 (d, J_{C,P} = 5 Hz, Ar-CH), 132.5 (d, J_{C,P} = 2 Hz, Ar-CH), 132.9-133.0 (diverse Ar-CH), 133.3 (d, ²J_{C,P} = 12 Hz, Ar-1'-C), 133.8 (d, ²J_{C,P} = 10 Hz, PPh₂-o-CH), 134.9 (Ar_F-o-CH), 136.4 (Ts-i-C), 146.6 (Ts-p-C), 161.6 (d, ³J_{C,P} = 5 Hz, Im-2-C), 161.8 (q, ¹J_{C,B} = 50 Hz, Ar_F-i-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -62.7 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 24.4 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3066w, 2931m, 1782w, 1608m, 1555w, 1439m, 1357s, 1279s, 1127s, 1000w, 949m, 888m, 839m, 813w, 774w, 744m, 711m, 678m, 569m, 543m, 451w cm⁻¹.

MS (+ESI, CH₂Cl₂, 200 °C): m/z (%) = 839 ([M-B(Ar_F)₄]⁺, 100).

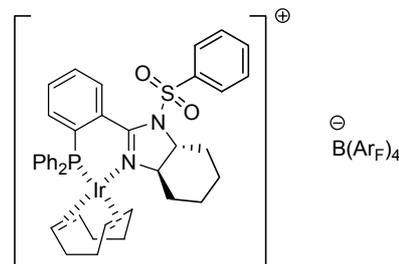
$[\alpha]_D^{20}$ = +75.3 (c = 0.235, CHCl₃).

EA: ber. C 50.80 %, H 3.26 %, N 1.65 %; gef. C 50.59 %, H 3.34 %, N 1.63 %.

Der entsprechende PF₆-Komplex **163a** wurde wie für **98c** beschrieben aus [Ir(COD)Cl]₂ (36.9 mg, 55.0 μ mol, 0.550 Äq.), Ligand **170** (53.9 mg, 0.100 mmol, 1.00 Äq.) und NH₄PF₆ (32.6 mg, 0.200 mmol, 2.00 Äq.) hergestellt. Nach erfolgter Umkristallisation aus abs. CH₂Cl₂/Pentan (1:5, 24 mL) bei RT konnte dieser in Form leuchtend roter, nadelförmiger

Kristalle erhalten werden, von denen einige für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (71.0 mg, 66.4 μmol , 66 %, $\text{C}_{40}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{IrN}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $1068.93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

(3aR,7aR)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-1-phenylsulfonyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzimidazol}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (164**)**



Ligand **171** (105 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 \times 23 cm, CH_2Cl_2 , F12-17) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **164** als roter Feststoff isoliert werden (302 mg, 0.179 mmol, 89 %).

$\text{C}_{71}\text{H}_{53}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{O}_2\text{PS}$ ($1688.22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F \leq 0.72$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 1.16$ -1.43 (m, 4 H, -CH(N-)CHHCHH- und COD-CHH), 1.46-1.65 (m, 2 H, COD-CHH und -CH(N-)CHHCH₂-), 1.84-2.01 (m, 4 H, COD-CHH und -CH(N-)CH₂CHH-), 2.05 (m_c, 1 H, COD-CHH), 2.14 (dd, $^2J_{H,H} = 15.4 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 8.1 \text{ Hz}$, 1 H, COD-CHH), 2.29 (dd, $^2J_{H,H} = 15.4 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 7.9 \text{ Hz}$, 1 H, COD-CHH), 2.39 (m_c, 1 H, COD-CHH), 2.62 (d, $^3J_{H,H} = 9.0 \text{ Hz}$, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.67 (dd, $J_{H,H} = 11.4 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 2.4 \text{ Hz}$, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 2.84 (ddd, $^3J_{H,H} = 14.3, 11.1, 2.6 \text{ Hz}$, 1 H, Im-7a-H), 3.26 (m_c, 1 H, Im-3a-H), 3.42 (m_c, 1 H, COD-CH), 4.21 (br s, 1 H, COD-CH), 4.32 (quint, $^3J_{H,H} = ^3J_{H,P} = 6.9 \text{ Hz}$, 1 H, COD-CH), 5.12 (br s, 1 H, COD-CH), 6.96 (ddd, $^3J_{H,H} = 7.7 \text{ Hz}$, $^4J_{H,P} = 3.7 \text{ Hz}$, $^4J_{H,H} = 0.9 \text{ Hz}$, 1 H, Ar-6'-H), 7.18 (m_c, 2 H, PPh₂-o-H), 7.37 (tt, $^3J_{H,H} = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J_{H,H} = ^5J_{H,P} = 1.1 \text{ Hz}$, 1 H, Ar-5'-H), 7.43 (m_c, 1 H, Ar-3'-H), 7.47-7.52 (m, 6 H, Ar_F-p-H und Ar-H), 7.53-7.59 (m, 4 H, Ar-H), 7.60-7.66 (m, 5 H, Ar-H), 7.66-7.74 (m, 11 H, Ar_F-o-H und Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 24.3$ (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.0 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.8 (COD-CH₂), 28.3 (COD-CH₂), 31.4 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 33.2 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 34.2 (COD-CH₂), 37.2 (d, $^3J_{C,P} = 4 \text{ Hz}$, COD-CH₂), 63.6 (COD-CH), 67.3 (COD-CH), 70.5 (Im-3a-CH), 71.0 (Im-7a-CH), 85.3 (d, $^2J_{C,P} = 15 \text{ Hz}$, COD-CH), 94.2 (d, $^2J_{C,P} = 9 \text{ Hz}$, COD-CH), 117.6 (sept, $^3J_{C,F} = 4 \text{ Hz}$, Ar_F-p-CH), 121.3 (d, $^1J_{C,P} = 51 \text{ Hz}$, PPh₂-i-C), 123.7 (d, $^1J_{C,P} = 50 \text{ Hz}$, Ar-2'-C), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 273 \text{ Hz}$, -CF₃), 127.4 (SO₂Ph-o-CH), 127.9 (d, $^1J_{C,P} = 53 \text{ Hz}$, PPh₂-i-C), 129.0 (qq, $^2J_{C,F} = 31 \text{ Hz}$, $^3J_{C,B} = 3 \text{ Hz}$, Ar_F-m-C), 129.4 (d, $J_{C,P} = 10 \text{ Hz}$, Ar-CH), 129.9 (SO₂Ph-m-CH), 130.0 (br, Ar-CH), 130.2 (d, $^4J_{C,P} = 2 \text{ Hz}$, Ar-5'-CH), 130.6 (d, $^3J_{C,P} = 7 \text{ Hz}$, Ar-6'-CH), 131.5 (d, $^2J_{C,P} = 5 \text{ Hz}$, Ar-3'-CH), 132.5 (d, $J_{C,P} = 2 \text{ Hz}$, Ar-CH), 133.0-133.1 (diverse Ar-CH), 133.3 (d, $^2J_{C,P} = 12 \text{ Hz}$, Ar-1'-C), 133.8 (d, $^2J_{C,P} = 10 \text{ Hz}$, PPh₂-o-CH), 135.0 (Ar_F-o-CH), 139.4 (SO₂Ph-i-C), 161.5 (d, $^3J_{C,P} = 6 \text{ Hz}$, Im-2-C), 161.8 (q, $^1J_{C,B} = 50 \text{ Hz}$, Ar_F-i-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -62.6 \text{ ppm}$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 24.4 \text{ ppm}$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3068\text{w}$, 2948m, 1610m, 1558w, 1442m, 1357s, 1279s, 1127s, 1000w, 949w, 889m, 839m, 774w, 743m, 711m, 680m, 634w, 584m, 540w, 448w cm^{-1} .

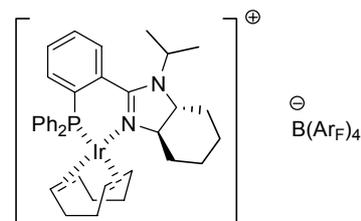
MS (+ESI, CH_2Cl_2 , 200 °C): m/z (%) = 825 ($[\text{M}-\text{B}(\text{Ar}_F)_4]^+$, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +89.4$ ($c = 0.245$, CHCl_3).

EA: ber. C 50.51 %, H 3.16 %, N 1.66 %; gef. C 50.34 %, H 3.19 %, N 1.66 %.

Der entsprechende PF₆-Komplex **164a** wurde wie für **98c** beschrieben aus [Ir(COD)Cl]₂ (36.9 mg, 55.0 μmol, 0.550 Äq.), Ligand **171** (52.5 mg, 0.100 mmol, 1.00 Äq.) und NH₄PF₆ (32.6 mg, 0.200 mmol, 2.00 Äq.) hergestellt. Nach erfolgter Umkristallisation aus abs. CH₂Cl₂/ Et₂O (1:4, 20 mL) bei RT konnte dieser in Form dunkelroter, nadelförmiger Kristalle erhalten werden, von denen einige für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (50.2 mg, 47.6 μmol, 48 %, C₃₉H₄₁F₆IrN₂O₂P₂S*CH₂Cl₂, 1054.91 g*⁻¹mol⁻¹).

(3aR,7aR)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{2-(2'-diphenylphosphanylphenyl)-1-iso-propyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-benzoimidazol}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (172**)**



Ligand **173** (verunreinigt mit PHIM **104**, 88.5 mg, ca. 0.169 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** mit [Ir(COD)Cl]₂ (78.3 mg, 0.117 mmol, ca. 0.690 Äq.) und NaB(Ar_F)₄ (244 mg, 0.275 mmol, ca. 1.63 Äq.) umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 15 cm, Et₂O/ CH₂Cl₂ 2:1, F10-17) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **172** als rotoranger Feststoff isoliert werden (234 mg, 0.147 mmol, ca. 87 %).

C₆₈H₅₅BF₂₄IrN₂P (1590.14 g*⁻¹mol⁻¹):

$R_F \leq 0.42$ (SiO₂, Et₂O/ CH₂Cl₂ 2:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.48 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 3 H, -CH(CH₃)(CH₃)), 1.10-1.23 (m, 4 H, -CH(CH₃)(CH₃) und -CH(N-)CH₂CHH-), 1.24-1.43 (m, 3 H, -CH(N-)CHHCHH- und COD-CHH), 1.44-1.58 (m, 2 H, -CH(N-)CHHCH₂- und COD-CHH), 1.80 (d, J_{H,H} = 13.7 Hz, 1 H, -CH(N-)CH₂CHH-), 1.84-2.01 (m, 3 H, -CH(N-)CH₂CHH- und COD-CHH), 2.14-2.46 (m, 6 H, -CH(N-)CHHCH₂-, COD-CH₂ und Im-7a-H), 2.65 (dd, J_{H,H} = 11.4 Hz, ³J_{H,H} = 2.2 Hz, 1 H, -CH(N-)CHHCH₂-), 3.00 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.27 (ddd, ³J_{H,H} = 15.3, 10.8, 2.3 Hz, 1 H, Im-3a-H), 3.75 (sept, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 1 H, -CH(CH₃)₂), 3.89 (br s, 1 H, COD-CH), 4.50 (quint, ³J_{H,H} = ³J_{H,P} = 7.3 Hz, 1 H, COD-CH), 5.32 (br s, 1 H, COD-CH), 7.10 (m_c, 2 H, PPh₂-o-H), 7.37 (m_c, 1 H, Ar-6'-H), 7.44-7.62 (m, 14 H, Ar-H und Ar_F-p-H), 7.67-7.75 (m, 9 H, Ar_F-o-H und Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 17.7 (-CH(CH₃)(CH₃)), 22.9 (-CH(CH₃)(CH₃)), 24.3 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.1 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 25.6 (d, ³J_{C,P} = 3 Hz, COD-CH₂), 28.0 (COD-CH₂), 31.8 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 34.1 (-CH(N-)CH₂CH₂-), 34.9 (COD-CH₂), 37.3 (d, ³J_{C,P} = 4 Hz, COD-CH₂), 49.9 (-CH(CH₃)₂), 62.0 (COD-CH), 64.8 (COD-CH), 67.1 (Im-7a-CH), 69.6 (Im-3a-CH), 84.9 (d, ²J_{C,P} = 13 Hz, COD-CH), 95.0 (d, ²J_{C,P} = 9 Hz, COD-CH), 117.6 (sept, ³J_{C,F} = 4 Hz, Ar_F-p-CH), 121.9 (d, ¹J_{C,P} = 52 Hz, PPh₂-i-C), 124.7 (q, ¹J_{C,F} = 273 Hz, -CF₃), 126.0 (d, ¹J_{C,P} = 48 Hz, Ar-2'-C), 129.0 (qq, ²J_{C,F} = 31 Hz, ³J_{C,B} = 3 Hz, Ar_F-m-C), 129.1 (d, J_{C,P} = 10 Hz, Ar-CH), 129.6 (br d, J_{C,P} = 11 Hz, Ar-CH), 130.0 (d, ³J_{C,P} = 7 Hz, Ar-6'-CH), 130.1 (d, ¹J_{C,P} = 52 Hz, PPh₂-i-C), 130.5 (d, J_{C,P} = 2 Hz, Ar-CH), 131.6 (d, J_{C,P} = 4 Hz, Ar-CH), 132.0-132.1 (diverse Ar-CH), 132.7 (d, ²J_{C,P} = 13 Hz, Ar-1'-C), 132.7 (d, J_{C,P} = 2 Hz, Ar-CH), 133.7 (d, ²J_{C,P} = 10 Hz, PPh₂-o-CH), 134.9 (Ar_F-o-CH), 161.8 (q, ¹J_{C,B} = 50 Hz, Ar_F-i-C), 164.6 (d, ³J_{C,P} = 6 Hz, Im-2-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -62.7 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 24.4 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2952m, 2884w, 1612m, 1530m, 1482m, 1433m, 1356s, 1279s, 1128s, 1000w, 889m, 840m, 776w, 746m, 710m, 676m, 540m, 486m cm⁻¹.

MS (+ ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 727 ([M-B(Ar_F)₄]⁺, 100).

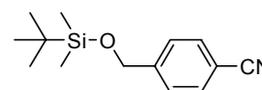
$[\alpha]_D^{20} = +428$ ($c = 0.200$, CHCl_3).

EA: ber. C 51.36 %, H 3.49 %, N 1.76 %; gef. C 51.07 %, H 3.49 %, N 1.60 %.

9.4 Phosphanoxazolin-Iridiumkomplexe

9.4.1 Von *tert*-Leucin abgeleitete Zwitterionen

4-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxymethyl)-benzonitril (**179**)^[129]



Analog der Darstellung von **53** wurde *para*-Hydroxymethylbenzonitril (**177**, 2.33 g, 17.5 mmol, 1.00 Äq.) mit Imidazol (2.38 g, 35.0 mmol, 2.00 Äq.) und TBDMSCl (3.96 g, 26.3 mmol, 1.50 Äq.) in abs. CH_2Cl_2 (insgesamt 65 mL) 23 h lang bei RT umgesetzt. Das farblose Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (5 × 20 cm, Hexan/ EtOAc 10:1, F17-36) gereinigt. Somit konnte Silyl-ether **179** als farbloses Öl erhalten werden (4.26 g, 17.2 mmol, 98 %).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NOSi}$ (247.41 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.32$ (SiO_2 , Hexan/ EtOAc 10:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.11$ (s, 6 H, $-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$), 0.94 (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.78 (s, 2 H, $-\text{OCH}_2-$), 7.42 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 2 H, Ar-*m*-H), 7.61 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2 H, Ar-*o*-H) ppm.

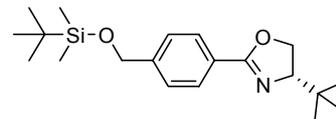
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -5.3$ ($-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$), 18.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 64.2 ($-\text{OCH}_2-$), 110.7 (Ar-*i*-C), 119.1 ($-\text{CN}$), 126.4 (Ar-*m*-CH), 132.2 (Ar-*o*-CH), 147.1 (Ar-*p*-C) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 2953\text{m}$, 2858m, 2229m, 1611w, 1465m, 1412w, 1256m, 1209w, 1096s, 1011w, 939w, 843s, 779m, 667w cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 247 (M^+ , 1), 190 ($[\text{M}-t\text{Bu}]^+$, 100), 160 (43), 116 ($[\text{M}-\text{OSi}t\text{BuMe}_2]^+$, 30).

EA: ber. C 67.97 %, H 8.55 %, N 5.66 %; gef. C 67.67 %, H 8.29 %, N 5.83 %.

(4*S*)-4-*tert*-Butyl-2-[4'-(*tert*-butyldimethylsilanyloxymethyl)-phenyl]-4,5-dihydro-oxazol (**180**)



ZnCl_2 (273 mg, ca. 2.00 mmol, ca. 0.100 Äq.) wurde in der Glovebox eingewogen und im HV aufgeschmolzen. Nachdem (*S*)-*tert*-Leucinol (3.52 g, 30.0 mmol, 1.50 Äq.), Nitril **179** (4.95 g, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) und abs. PhCl (80 mL) zugegeben worden waren, wurde die resultierende farblose Suspension 71 h lang unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen der Mischung auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Das Rohprodukt wurde in CH_2Cl_2 (100 mL) aufgenommen, das erhaltene Gemisch mit konz. NH_3 -Lösung/ H_2O (1:2, 60 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 40 mL) reextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O (20 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Das zurückbleibende farblose Öl wurde an Kieselgel (7 × 22 cm, Pentan/ Et_2O 7:1 —F80→ 4:1) chromatographiert. Somit konnte neben einer beträchtlichen Menge an reisolierendem

Edukt **179** (2.12 g, 8.58 mmol, 43 %, F51-69) das Oxazolin **180** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden (3.56 g, 10.2 mmol, 51 %, F70-128).

$C_{20}H_{33}NO_2Si$ (347.57 g* mol^{-1}):

$R_F = 0.17$ (SiO₂, Pentan/ Et₂O 7:1).

$T_M = 56-58$ °C.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.09$ (s, 6 H, -Si(C(CH₃)₃)(CH₃)₂), 0.94 (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 0.95 (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 4.04 (dd, ³ $J_{H,H} = 10.0, 7.6$ Hz, 1 H, Ox-4-H), 4.23 (t, ² $J_{H,H} = 3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.33 (t, ² $J_{H,H} = 3J_{H,H} = 9.3$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.77 (s, 2 H, Bn-CH₂), 7.35 (d, ³ $J_{H,H} = 8.1$ Hz, 2 H, Ar-*m*-H), 7.92 (d, ³ $J_{H,H} = 8.1$ Hz, 2 H, Ar-*o*-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -5.1$ (-Si(C(CH₃)₃)(CH₃)₂), 18.6 (-Si(C(CH₃)₃)(CH₃)₂), 26.0 (-C(CH₃)₃), 26.1 (-C(CH₃)₃), 34.2 (Ox-4-C(CH₃)₃), 64.8 (Bn-CH₂), 68.8 (Ox-5-CH₂), 76.3 (Ox-4-CH), 125.9 (Ar-*m*-CH), 126.7 (Ar-*i*-C), 128.4 (Ar-*o*-CH), 144.9 (Ar-*p*-C), 163.3 (Ox-2-C) ppm.

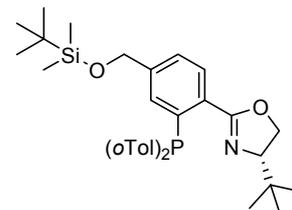
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2956s, 2860m, 1931w, 1719w, 1648m, 1532w, 1468m, 1360m, 1304w, 1255m, 1210w, 1080s, 1018w, 967m, 843s, 775m, 740w, 670m, 502w$ cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 348 ([M+H]⁺, 100), 290 ([M-*t*Bu]⁺, 25), 249 (10), 216 (11), 73 (62), 57 (*t*Bu⁺, 22), 41 (16).

$[\alpha]_D^{20} = -45.5$ ($c = 0.910$, CHCl₃).

EA: ber. C 69.11 %, H 9.57 %, N 4.03 %; gef. C 68.85 %, H 9.30 %, N 4.07 %.

(4S)-4-tert-Butyl-2-[4'-(tert-butyldimethylsilanyloxymethyl)-2'-(di-ortho-tolylphosphanyl)-phenyl]-4,5-dihydro-oxazol (181)



Oxazolin **180** (3.30 g, 9.50 mmol, 1.00 Äq.) sowie abs. TMEDA (1.58 mL, 1.21 g, 10.5 mmol, 1.10 Äq.) wurden in abs. Pentan (50 mL) vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. Zu der resultierenden farblosen, zähen Suspension wurde *s*BuLi in Cyclohexan (1.3 M, 8.04 mL, 10.5 mmol, 1.10 Äq.) innerhalb von 40 min getropft und die Mischung zunächst weitere 60 min bei dieser Temperatur und dann 15 min lang bei 0 °C gerührt. Nachdem die nun klare, rote Lösung bei 0 °C mit (*o*Tol)₂PCl (3.07 g, 12.4 mmol, 1.30 Äq.) in abs. Pentan (30 mL) versetzt worden war, wurde die erhaltene gelbe Suspension 15 h lang (über Nacht) gerührt, wobei sie langsam RT erreichte. Das Gemisch wurde in H₂O (60 mL) gegossen und nach erfolgter Phasentrennung die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit ges. NH₄Cl-Lösung (40 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Das zurückbleibende gelborange Öl wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (5 × 26 cm, Pentan/ Et₂O 8:1, F38-70) gereinigt. Dadurch konnte PHOX **181** als farbloser, klebriger Feststoff isoliert werden (4.36 g, 7.78 mmol, 82 %).

$C_{34}H_{46}NO_2PSi$ (559.79 g* mol^{-1}):

$R_F = 0.26$ (SiO₂, Pentan/ Et₂O 8:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = -0.06$ (s, 6 H, -Si(C(CH₃)₃)(CH₃)₂), 0.72 (br s, 9 H, Ox-4-C(CH₃)₃), 0.82 (s, 9 H, -Si(C(CH₃)₃)(CH₃)₂), 2.36 (d, ⁴ $J_{H,P} = 1.3$ Hz, 3 H, *o*Tol-CH₃), 2.39 (d, ⁴ $J_{H,P} = 1.3$ Hz, 3 H, *o*Tol-CH₃), 3.91 (dd, ³ $J_{H,H} = 9.9, 8.2$ Hz, 1 H, Ox-4-H), 4.01 (t, ² $J_{H,H} = 3J_{H,H} = 8.2$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.08 (t, ² $J_{H,H} = 3J_{H,H} = 9.2$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.58 (s, 2 H, Bn-CH₂), 6.75 (m_c, 2 H, *o*Tol-6''-H), 6.91 (dd, ³ $J_{H,P} = 3.4$ Hz, ⁴ $J_{H,H} = 1.1$ Hz, 1 H, Ar-3'-H), 7.03 (m_c, 2 H, *o*Tol-5''-H), 7.13-7.25 (m, 4 H, *o*Tol-3''-H und *o*Tol-4''-H),

7.32 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1 H, Ar-5'-H), 7.92 (br dd, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, $^4J_{H,P} = 3.1$ Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -5.3$ (-Si(C(CH₃)₃)(CH₃)₂), 18.4 (-Si(C(CH₃)₃)(CH₃)₂), 21.3 (d, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, *o*Tol-CH₃), 21.5 (d, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, *o*Tol-CH₃), 25.8 (Ox-4-C(CH₃)₃), 26.1 (-Si(C(CH₃)₃)(CH₃)₂), 33.8 (Ox-4-C(CH₃)₃), 64.8 (Bn-CH₂), 68.4 (Ox-5-CH₂), 76.9 (Ox-4-CH), 126.0-126.3 (*o*Tol-5''-CH und Ar-5'-CH), 128.4 (*o*Tol-4''-CH), 128.6 (*o*Tol-4''-CH), 130.0-130.2 (*o*Tol-3''-CH und Ar-6'-CH), 131.6 (br, Ar-1'-C), 132.0 (Ar-3'-CH), 133.1 (*o*Tol-6''-CH), 133.5 (*o*Tol-6''-CH), 136.5 (d, $^1J_{C,P} = 13$ Hz, *o*Tol-1''-C), 136.6 (d, $^1J_{C,P} = 10$ Hz, *o*Tol-1''-C), 137.6 (d, $^1J_{C,P} = 24$ Hz, Ar-2''-C), 142.2 (d, $^2J_{C,P} = 28$ Hz, *o*Tol-2''-C), 142.6 (d, $^2J_{C,P} = 27$ Hz, *o*Tol-2''-C), 143.8 (Ar-4'-C), 162.9 (br, Ox-2-C) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -20.7$ ppm.

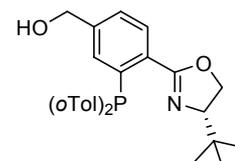
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3055\text{m}$, 2953s, 1920w, 1722m, 1652s, 1592m, 1563w, 1465s, 1397w, 1358m, 1254s, 1204m, 1095s, 1035m, 968m, 903w, 839s, 776m, 749s, 717w, 671m, 559m, 456m cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 559 (M⁺, 10), 544 ([M-Me]⁺, 33), 502 ([M-tBu]⁺, 36), 474 (11), 468 ([M-oTol]⁺, 100), 460 (48).

$[\alpha]_D^{20} = -43.7$ ($c = 0.615$, CHCl_3).

EA: ber. C 72.95 %, H 8.28 %, N 2.50 %; gef. C 72.98 %, H 8.08 %, N 2.63 %.

(4S)-4-tert-Butyl-2-[4'-hydroxymethyl-2'-(di-ortho-tolylphosphanyl)-phenyl]-4,5-dihydro-oxazol (178)



Silylether **181** (1.26 g, 2.24 mmol, 1.00 Äq.) wurde in abs. THF (15 mL) vorgelegt und die resultierende klare, gelbliche Lösung bei 0 °C mit TBAF*3 H₂O (1.42 g, 4.49 mmol, 2.00 Äq.) versetzt. Nachdem die Mischung 3.5 h lang bei RT gerührt worden war, wurde sie mit CH₂Cl₂ (50 mL) verdünnt und in H₂O (35 mL) gegossen. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 × 35 mL) extrahiert sowie die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Der gelbe Rückstand wurde unter Argon an Kieselgel (5 × 20 cm, Et₂O/ Pentan 5:2, F25-54) chromatographiert. Dabei konnte Benzylalkohol **178** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (889 mg, 2.00 mmol, 89 %).

C₂₈H₃₂NO₂P (445.53 g* mol^{-1}):

$R_F = 0.29$ (SiO₂, Et₂O/ Pentan 5:2).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 0.73$ (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 2.24 (br s, 1 H, -CH₂OH), 2.36 (d, $^4J_{H,P} = 1.5$ Hz, 3 H, *o*Tol-CH₃), 2.38 (d, $^4J_{H,P} = 1.5$ Hz, 3 H, *o*Tol-CH₃), 3.89 (dd, $^3J_{H,H} = 10.1$, 8.0 Hz, 1 H, Ox-4-H), 4.01 (t, $^2J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 8.2$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.07 (dd, $^3J_{H,H} = 10.0$ Hz, $^2J_{H,H} = 8.7$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.48 (s, 2 H, -CH₂OH), 6.73 (mc, 2 H, *o*Tol-6''-H), 6.81 (dd, $^3J_{H,P} = 3.7$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.8$ Hz, 1 H, Ar-3'-H), 7.02 (mc, 2 H, *o*Tol-5''-H), 7.14-7.25 (m, 4 H, *o*Tol-3''-H und *o*Tol-4''-H), 7.36 (dd, $^3J_{H,H} = 7.9$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.8$ Hz, 1 H, Ar-5'-H), 7.89 (dd, $^3J_{H,H} = 7.9$ Hz, $^4J_{H,P} = 3.8$ Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 21.3$ (d, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, *o*Tol-CH₃), 21.5 (d, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, *o*Tol-CH₃), 25.8 (-C(CH₃)₃), 33.8 (-C(CH₃)₃), 64.6 (-CH₂OH), 68.5 (Ox-5-CH₂), 76.7 (Ox-4-CH), 126.1 (*o*Tol-5''-CH), 126.3 (*o*Tol-5''-CH), 126.6 (Ar-5'-CH), 128.5 (*o*Tol-4''-CH), 128.7 (*o*Tol-4''-CH), 130.0-130.1 (*o*Tol-3''-CH), 130.5 (d, $^3J_{C,P} = 4$ Hz, Ar-6'-CH), 131.9 (br d, $^2J_{C,P} = 20$ Hz, Ar-1'-C), 132.3 (Ar-3'-CH), 133.1 (*o*Tol-6''-CH), 133.5 (*o*Tol-6''-

CH), 136.2-136.4 (*o*Tol-1''-C), 137.8 (d, $^1J_{C,P} = 25$ Hz, Ar-2'-C), 142.2 (d, $^2J_{C,P} = 27$ Hz, *o*Tol-2''-C), 142.7 (d, $^2J_{C,P} = 27$ Hz, *o*Tol-2''-C), 143.5 (Ar-4'-C), 163.2 (br, Ox-2-C) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -21.1$ ppm.

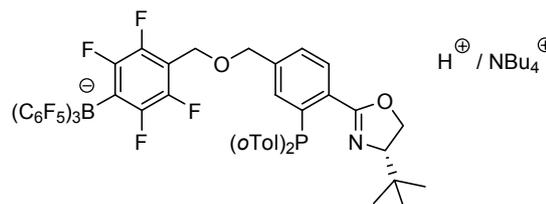
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3420\text{s}, 3054\text{m}, 2954\text{s}, 2904\text{s}, 2867\text{s}, 1650\text{s}, 1592\text{w}, 1464\text{s}, 1396\text{w}, 1357\text{m}, 1306\text{w}, 1250\text{m}, 1204\text{m}, 1132\text{w}, 1097\text{m}, 1036\text{s}, 965\text{m}, 905\text{w}, 834\text{m}, 751\text{s}, 718\text{w}, 677\text{w}, 556\text{m}, 525\text{w}, 456\text{m cm}^{-1}$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 445 (M^+ , 7), 430 ($[\text{M}-\text{Me}]^+$, 25), 388 ($[\text{M}-t\text{Bu}]^+$, 28), 360 (17), 354 ($[\text{M}-o\text{Tol}]^+$, 100), 346 (54), 318 (10), 272 (10).

$[\alpha]_D^{20} = -66.4$ ($c = 0.535$, CHCl_3).

EA: ber. C 75.48 %, H 7.24 %, N 3.14 %; gef. C 75.33 %, H 7.24 %, N 3.20 %.

(4''S)-{4-[4'-(4''-tert-Butyl-4'',5''-dihydro-oxazolium-2''-yl)-3'-(di-ortho-tolylphosphanyl)-benzyloxymethyl]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}-tris(pentafluorphenyl)borat und (4''S)-Tetrabutylammonium-[{4-[4'-(4''-tert-butyl-4'',5''-dihydro-oxazol-2''-yl)-3'-(di-ortho-tolylphosphanyl)-benzyloxymethyl]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}-tris(pentafluorphenyl)borat] (182)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHOX **178** (446 mg, 1.00 mmol, 1.11 Äq.) mit KH (44.1 mg, 1.10 mmol, 1.22 Äq.) und Borat **48** (897 mg, 0.900 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (12 mL) 19 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben und kein NBU_4I verwendet. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 12 cm, CH_2Cl_2 , F17-51) gereinigt. Dadurch konnte ein gelber, schaumiger Feststoff erhalten werden. Laut ^1H -NMR-Spektroskopie bestand dieser aus einem Gemisch des Liganden in der protonierten, zwitterionischen Form und als anionisches Tetrabutylammoniumsalz im Verhältnis 5:4 (901 mg, ca. 0.735 mmol, ca. 82 %).

$\text{C}_{53}\text{H}_{34}\text{BF}_{19}\text{NO}_2\text{P}$ bzw. $\text{C}_{69}\text{H}_{69}\text{BF}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (1119.60 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. 1361.05 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F \leq 0.22$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 0.71$ (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.91 (t, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 1.30 (sext, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 1.51 (mc, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 2.34 (s, 3 H, *o*Tol-CH₃), 2.38 (s, 3 H, *o*Tol-CH₃), 2.97 (mc, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 4.02 (dd, $^3J_{H,H} = 10.2, 7.7$ Hz, 1 H, Ox-4''-H), 4.40 (t, $^2J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 8.4$ Hz, 1 H, Ox-5''-H), 4.43-4.50 (m, 3 H, Ox-5''-H, ArCHHO- und Ar^FCHHO-), 4.50-4.57 (m, 2 H, ArCHHO- und Ar^FCHHO-), 6.64 (t, $^3J_{H,H} = ^3J_{H,P} = 7.0$ Hz, 1 H, *o*Tol-6'''-H), 6.77 (t, $^3J_{H,H} = ^3J_{H,P} = 7.3$ Hz, 1 H, *o*Tol-6'''-H), 6.96 (dd, $^3J_{H,P} = 6.4$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.1$ Hz, 1 H, Ar-2'-H), 7.12 (mc, 2 H, *o*Tol-5'''-H), 7.28 (mc, 2 H, *o*Tol-3'''-H), 7.35 (mc, 2 H, *o*Tol-4'''-H), 7.54 (dd, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.2$ Hz, 1 H, Ar-6'-H), 8.10 (dd, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, $^4J_{H,P} = 4.1$ Hz, 1 H, Ar-5'-H), 11.03 (br s, NH^+) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 13.3$ ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 19.5 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 21.1 (d, $^3J_{C,P} = 21$ Hz, *o*Tol-CH₃), 21.2 (d, $^3J_{C,P} = 21$ Hz, *o*Tol-CH₃), 23.7 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 25.0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.7 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 58.8 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 60.7 (Ar^FCH₂O-), 71.1 (Ox-5''-CH₂), 71.8 (ArCH₂O-), 72.4 (Ox-4''-CH), 110.9 (t, $^2J_{C,F} = 18$ Hz, Bn-*p*-C), 124.2 (br, C_6F_5 -*i*-C und Bn-*i*-C), 125.9 (br, Ar-4'-C), 127.1 (*o*Tol-5'''-CH), 129.0 (Ar-6'-CH), 130.0 (br, *o*Tol-1'''-C), 130.9-131.2 (*o*Tol-3'''-CH und *o*Tol-4'''-CH), 132.8 (Ar-5'-CH), 132.9 (*o*Tol-6'''-CH), 133.5 (d, $^2J_{C,P} = 2$ Hz, *o*Tol-6'''-CH), 134.0 (d, $^2J_{C,P}$

= 1 Hz, Ar-2'-CH), 135.4 (Ar-3'-C), 136.4 (dm_c, ¹J_{C,F} = 234 Hz, C₆F₅-*m*-C), 138.3 (dm_c, ¹J_{C,F} = 244 Hz, C₆F₅-*p*-C), 142.4 (d, ²J_{C,P} = 24 Hz, *o*Tol-2''-C), 142.9 (d, ²J_{C,P} = 24 Hz, *o*Tol-2''-C), 144.2 (dt, ¹J_{C,F} = 244 Hz, J_{C,F} = 18 Hz, Bn-*m*-C), 146.1 (br, Ar-1'-C), 148.2 (dm_c, ¹J_{C,F} = 238 Hz, C₆F₅-*o*-C und Bn-*o*-C), 168.3 (Ox-2''-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -167.7 (m_c, 1 F, C₆F₅-*m*-F), -167.4 (t, ³J_{F,F} = 22 Hz, 1 F, C₆F₅-*m*-F), -167.0 (t, ³J_{F,F} = 20 Hz, 2 F, C₆F₅-*m*-F), -166.7 (m_c, 2 F, C₆F₅-*m*-F), -163.1 (m_c, 3 F, C₆F₅-*p*-F), -148.7 (p dd, J_{F,F} = 24, 13 Hz, 1 F, Bn-*m*-F), -148.5 (p dd, J_{F,F} = 22, 12 Hz, 1 F, Bn-*m*-F), -132.9 (br m_c, 4 F, Ar^F-*o*-F), -132.5 (m_c, 3 F, Ar^F-*o*-F), -132.3 (br s, 1 F, Ar^F-*o*-F) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = -20.8 ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = -16.9 ppm.

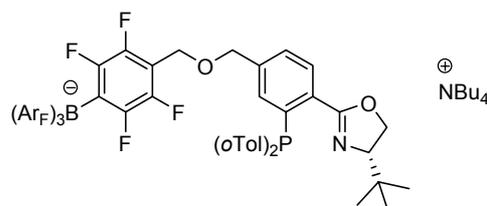
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3447m, 3059w, 2967m, 2879w, 1644m, 1559w, 1513s, 1462s, 1377m, 1259m, 1207w, 1089s, 1049w, 978s, 929w, 890w, 838w, 756m, 660m, 572w, 460w cm⁻¹.

MS (-ESI, CH₂Cl₂ + 2 Vol% NEt₃, 50 °C): *m/z* (%) = 1118 ([M-H]⁻ bzw. [M-NBu₄]⁻, 100).

[α]_D²⁰ = -21.8 (c = 0.925, CHCl₃).

EA: ber. C 58.65 %, H 3.97 %, N 1.61 %; gef. C 58.19 %, H 3.89 %, N 1.16 %.

(4''S)-Tetrabutylammonium-[{4-[4'-(4''-tert-butyl-4'',5''-dihydro-oxazol-2''-yl)-3'-(di-ortho-tolylphosphanyl)-benzyloxymethyl]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}-tris{3,5-bis(trifluormethyl)phenyl}-borat] (183)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHOX **178**

(446 mg, 1.00 mmol, 1.11 Äq.) mit KH (44.1 mg, 1.10 mmol, 1.22 Äq.) und Borat **49** (1.02 g, 0.900 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (10 mL) 19 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben und kein NBu₄I verwendet. Das farblose Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (3 × 15 cm, CH₂Cl₂, F8-24) gereinigt. Dadurch konnte Tetrabutylammoniumsalz **183** als gelblicher, schaumiger Feststoff erhalten werden (1.24 g, 0.828 mmol, 92 %). Nach einer weiteren chromatographischen Aufreinigung zur Gewinnung analysenreinen Produktes wurde der Ligand jedoch in seiner protonierten, zwitterionischen Form isoliert.

C₇₅H₇₈BF₂₂N₂O₂P (1499.18 g*mol⁻¹):

R_F = 0.28 (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.73 (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 12 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.24 (sext, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.47 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 2.36 (d, ⁴J_{H,P} = 1.1 Hz, 3 H, *o*Tol-CH₃), 2.37 (d, ⁴J_{H,P} = 1.3 Hz, 3 H, *o*Tol-CH₃), 2.93 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 3.92 (dd, ³J_{H,H} = 10.0, 8.1 Hz, 1 H, Ox-4''-H), 4.07 (t, ²J_{H,H} = ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 1 H, Ox-5''-H), 4.12 (t, ²J_{H,H} = ³J_{H,H} = 9.3 Hz, 1 H, Ox-5''-H), 4.42 (s, 2 H, ArCH₂O-), 4.45 (s, 2 H, Ar^FCH₂O-), 6.73 (m_c, 2 H, *o*Tol-6''-H), 6.84 (dd, ³J_{H,P} = 3.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 1 H, Ar-2'-H), 7.02 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2 H, *o*Tol-5''-H), 7.13-7.23 (m, 4 H, *o*Tol-3''-H und *o*Tol-4''-H), 7.43 (dd, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 1 H, Ar-6'-H), 7.48 (s, 3 H, Ar_F-*p*-H), 7.80 (s, 6 H, Ar_F-*o*-H), 8.02 (br s, 1 H, Ar-5'-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 13.3 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 19.6 (NCH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 21.3 (*o*Tol-CH₃), 21.4 (*o*Tol-CH₃), 23.7 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 25.8 (-C(CH₃)₃), 33.8 (-C(CH₃)₃), 59.0 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 59.8 (Ar^FCH₂O-), 69.1 (Ox-5''-CH₂), 72.1 (ArCH₂O-), 75.7 (Ox-4''-CH), 111.7 (t, ²J_{C,F} = 18 Hz, Bn-*p*-C), 117.3 (sept, ³J_{C,F}

= 4 Hz, Ar_F-*p*-CH), 124.7 (q, $^1J_{C,F}$ = 272 Hz, -CF₃), 126.3 (*o*Tol-5''''-CH), 126.4 (*o*Tol-5''''-CH), 127.4 (Ar-6'-CH), 128.5-129.2 (Ar_F-*m*-C und *o*Tol-4''''-CH), 130.2 (*o*Tol-3''''-CH), 130.9 (br, Ar-5'-CH und Ar-4'-C), 133.1-133.5 (*o*Tol-6''''-CH und Ar-2'-CH), 134.0 (Ar_F-*o*-CH), 135.7 (br, *o*Tol-1''''-C), 138.2 (d, $^1J_{C,P}$ = 24 Hz, Ar-3'-C), 141.2 (Ar-1'-C), 142.2 (d, $^2J_{C,P}$ = 27 Hz, *o*Tol-2''''-C), 142.6 (d, $^2J_{C,P}$ = 27 Hz, *o*Tol-2''''-C), 145.3 (dd, $^1J_{C,F}$ = 247 Hz, $^2J_{C,F}$ = 18 Hz, Bn-*m*-C), 148.1 (dt, $^1J_{C,F}$ = 239 Hz, $J_{C,F}$ = 13 Hz, Bn-*o*-C), 160.8 (br, Ar_F-*i*-C) ppm. (Die fehlenden Signale für Ox-2''-C und Bn-*i*-C konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -146.7 (p dd, $J_{F,F}$ = 24, 14 Hz, 2 F, Bn-*m*-F), -126.7 (p dd, $J_{F,F}$ = 25, 14 Hz, 2 F, Bn-*o*-F), -62.5 (s, 18 F, -CF₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = -20.7 ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = -8.4 ppm.

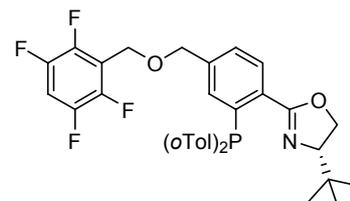
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3057w, 2968m, 2879m, 1782w, 1653m, 1612m, 1444s, 1358s, 1279s, 1128s, 1044m, 945m, 887m, 838m, 799w, 751m, 714m, 681m, 582w, 557w, 454m cm⁻¹.

MS (-ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 1256 ([M-NBu₄]⁻, 100).

$[\alpha]_D^{20}$ = -16.7 (c = 1.08, CHCl₃).

EA: ber. für C₅₉H₄₃BF₂₂NO₂P C 56.34 %, H 3.45 %, N 1.11 %; gef. C 56.43 %, H 3.59 %, N 0.88 %.

(4*S*)-4-*tert*-Butyl-2-[4'-(2'',3'',5'',6''-tetrafluorbenzyloxymethyl)-2'-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)-phenyl]-4,5-dihydro-oxazol (190)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHOX **178** (446 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (44.1 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) und 4-HC₆F₄CH₂Br (273 mg, 1.12 mmol, 1.12 Äq.) in abs. THF (10 mL) 19 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben und kein NBu₄I verwendet. Das gelbe Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 21 cm, Pentan/Et₂O 4:1, F21-37) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **190** als farbloser, klebriger Feststoff erhalten werden (524 mg, 0.862 mmol, 86 %).

C₃₅H₃₄F₄NO₂P (607.62 g·mol⁻¹):

R_F = 0.29 (SiO₂, Pentan/ Et₂O 4:1).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.72 (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 2.37 (d, $^4J_{H,P}$ = 1.5 Hz, 3 H, *o*Tol-CH₃), 2.38 (d, $^4J_{H,P}$ = 1.5 Hz, 3 H, *o*Tol-CH₃), 3.92 (dd, $^3J_{H,H}$ = 9.6, 8.4 Hz, 1 H, Ox-4-H), 4.02 (t, $^2J_{H,H}$ = $^3J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.09 (t, $^2J_{H,H}$ = $^3J_{H,H}$ = 9.2 Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.42 (s, 2 H, ArCH₂O-), 4.50 (t, $^4J_{H,F}$ = 1.7 Hz, 2 H, Ar^FCH₂O-), 6.74 (m_c, 2 H, *o*Tol-6''''-H), 6.83 (dd, $^3J_{H,P}$ = 3.4 Hz, $^4J_{H,H}$ = 1.4 Hz, 1 H, Ar-3'-H), 6.99-7.10 (m, 3 H, *o*Tol-5''''-H und Bn-*p*-H), 7.13-7.25 (m, 4 H, *o*Tol-3''''-H und *o*Tol-4''''-H), 7.39 (dd, $^3J_{H,H}$ = 7.9 Hz, $^4J_{H,H}$ = 1.1 Hz, 1 H, Ar-5'-H), 7.96 (br s, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 21.3 (d, $^3J_{C,P}$ = 1 Hz, *o*Tol-CH₃), 21.5 (*o*Tol-CH₃), 25.8 (-C(CH₃)₃), 33.8 (-C(CH₃)₃), 59.3 (Ar^FCH₂O-), 68.5 (br, Ox-5-CH₂), 72.4 (ArCH₂O-), 77.0 (br, Ox-4-CH), 106.3 (t, $^2J_{C,F}$ = 23 Hz, Bn-*p*-CH), 116.9 (t, $^2J_{C,F}$ = 18 Hz, Bn-*i*-C), 126.1 (*o*Tol-5''''-CH), 126.3 (*o*Tol-5''''-CH), 127.4 (Ar-5'-CH), 128.5 (*o*Tol-4''''-CH), 128.6 (*o*Tol-4''''-CH), 130.0 (*o*Tol-3''''-CH), 130.4 (br, Ar-6'-CH), 132.5 (br, Ar-4'-C), 133.1-133.5 (*o*Tol-6''''-CH und Ar-3'-CH), 136.4 (br, *o*Tol-1''''-C), 138.3 (br, Ar-2'-C), 139.8 (br, Ar-4'-C), 142.2 (d, $^2J_{C,P}$ = 27 Hz, *o*Tol-2''''-C), 142.6 (d, $^2J_{C,P}$ = 27 Hz, *o*Tol-2''''-C)

C), 145.3 (dm_c, ¹J_{C,F} = 261 Hz, Bn-*o*-C), 145.8 (dm_c, ¹J_{C,F} = 251 Hz, Bn-*m*-C), 162.7 (br, Ox-2-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -143.5 (p dd, J_{F,F} = 22, 14 Hz, 2 F, Bn-*m*-F), -139.3 (p dd, J_{F,F} = 23, 14 Hz, 2 F, Bn-*o*-F) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -20.8 ppm.

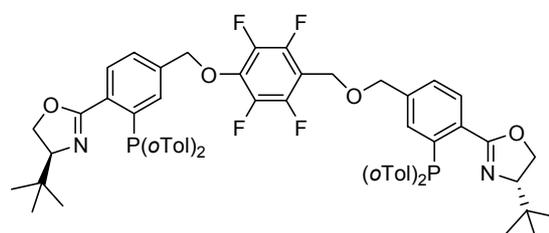
IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3059w, 2956m, 2906w, 2870w, 1652m, 1592w, 1508s, 1467m, 1389m, 1355m, 1302w, 1259m, 1210w, 1176m, 1095m, 1047m, 967m, 874m, 843w, 753s, 715m, 665w cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): *m/z* (%) = 608 ([M+H]⁺, 100), 592 ([M-Me]⁺, 31), 550 ([M-*t*Bu]⁺, 34), 516 ([M-*o*Tol]⁺, 91), 508 (49), 344 (25), 163 (4-HC₆F₄CH₂⁺, 40), 57 (*t*Bu⁺, 53), 41 (61).

[α]_D²⁰ = -43.3 (c = 0.610, CHCl₃).

EA: ber. C 69.18 %, H 5.64 %, N 2.31 %; gef. C 69.36 %, H 5.84 %, N 2.11 %.

(4''S,4''S)-1-[4'-(4''-*tert*-Butyl-4'',5''-dihydro-oxazol-2''-yl)-3'-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)-benzyloxy]-4-[4'-(4''-*tert*-butyl-4'',5''-dihydro-oxazol-2''-yl)-3'-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)-benzyloxymethyl]-2,3,5,6-tetrafluorbenzol (188)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHOX

178 (446 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (44.1 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) und C₆F₅CH₂Br (181 µL, 313 mg, 1.20 mmol, 1.20 Äq.) in abs. THF (10 mL) 15 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben und kein NBu₄I verwendet. Das gelbe Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 21 cm, Pentan/ Et₂O 5:2, F26-50) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **188** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (381 mg, 0.362 mmol, 72 %).

C₆₃H₆₄F₄N₂O₄P₂ (1051.13 g·mol⁻¹):

R_F = 0.26 (SiO₂, Pentan/ Et₂O 5:2).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.71 (s, 18 H, -C(CH₃)₃), 2.33 (m_c, 6 H, *o*Tol-CH₃), 2.37 (d, ⁴J_{H,P} = 1.4 Hz, 3 H, *o*Tol-CH₃), 2.38 (d, ⁴J_{H,P} = 1.4 Hz, 3 H, *o*Tol-CH₃), 3.92 (dd, ³J_{H,H} = 10.0, 8.2 Hz, 2 H, Ox-4''-H), 4.02 (t, ²J_{H,H} = ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2 H, Ox-5''-H), 4.10 (m_c, 2 H, Ox-5''-H), 4.37 (s, 2 H, ArCH₂OCH₂Ar^F), 4.41 (s, 2 H, ArCH₂OCH₂Ar^F), 5.09 (s, 2 H, ArCH₂OAr^F), 6.64 (dd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ³J_{H,P} = 3.8 Hz, 2 H, *o*Tol-6'''-H), 6.73 (m_c, 2 H, *o*Tol-6'''-H), 6.82 (m_c, 2 H, Ar-2'-H), 7.02 (m_c, 4 H, *o*Tol-5'''-H), 7.11-7.25 (m, 8 H, *o*Tol-3'''-H und *o*Tol-4'''-H), 7.38 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1 H, Ar-6'-H), 7.46 (dd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1 H, Ar-6'-H), 7.96 (br s, 2 H, Ar-5'-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 21.2 (d, ³J_{C,P} = 2 Hz, *o*Tol-CH₃), 21.3 (d, ³J_{C,P} = 1 Hz, *o*Tol-CH₃), 21.4 (d, ³J_{C,P} = 3 Hz, *o*Tol-CH₃), 21.5 (*o*Tol-CH₃), 25.8 (-C(CH₃)₃), 33.8 (-C(CH₃)₃), 59.0 (ArCH₂OCH₂Ar^F), 68.5 (Ox-5''-CH₂), 72.2 (ArCH₂OCH₂Ar^F), 75.6 (ArCH₂OAr^F), 77.0 (br, Ox-4''-CH), 109.8 (t, ²J_{C,F} = 18 Hz, Ar^F-*p*-C), 126.2-126.3 (*o*Tol-5'''-CH), 127.4 (Ar-6'-CH), 128.2 (Ar-6'-CH), 128.5-128.7 (*o*Tol-4'''-CH), 130.0-130.1 (*o*Tol-3'''-CH), 130.5 (br, Ar-5'-CH), 132.9-134.1 (Ar-2'-CH und *o*Tol-6'''-CH), 136.3 (br, *o*Tol-1'''-C), 137.6-138.8 (diverse Ar-C), 139.8 (br, Ar-C), 142.0-142.8 (diverse Ar-C), 145.7 (dm_c, ¹J_{C,F} = 247 Hz, Ar^F-*m*-C), 162.4 (br, Ox-2''-C), 162.7 (br, Ox-2''-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -156.4 (p dd, J_{F,F} = 22, 9 Hz, 2 F, Ar^F-*o*-F), -144.5 (p dd, J_{F,F} = 22, 9 Hz, 2 F, Ar^F-*m*-F) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -21.3, -20.9$ ppm.

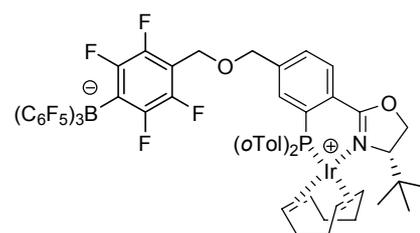
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3055\text{m}, 2954\text{s}, 2904\text{w}, 2868\text{w}, 1652\text{s}, 1591\text{w}, 1496\text{s}, 1356\text{m}, 1302\text{w}, 1251\text{m}, 1206\text{m}, 1131\text{s}, 1095\text{s}, 1046\text{m}, 991\text{m}, 968\text{m}, 836\text{m}, 751\text{s}, 718\text{m}, 676\text{m}, 555\text{m}, 524\text{w}, 458\text{m cm}^{-1}$.

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 1051 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 51), 1035 ($[\text{M}-\text{Me}]^+$, 11), 993 ($[\text{M}-t\text{Bu}]^+$, 11), 959 ($[\text{M}-o\text{Tol}]^+$, 35), 622 (14), 532 (14), 428 (40), 337 (83), 91 ($o\text{Tol}^+$, 41), 57 ($t\text{Bu}^+$, 85), 41 (100).

$[\alpha]_D^{20} = -42.8$ ($c = 1.04$, CHCl_3).

EA: ber. C 71.99 %, H 6.14 %, N 2.67 %; gef. C 71.98 %, H 6.09 %, N 2.67 %.

(4''S)-(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-[4-[4'-(4''-tert-butyl-4'',5''-dihydro-oxazol-2''-yl)-3'-(di-ortho-tolylphosphanyl)-benzyloxymethyl]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-tris(pentafluorophenyl)borat]-iridium(I) (184)



Ligand **182** (336 mg, ca. 0.300 mmol, ca. 1.00 Äq.)

wurde analog der Darstellung von **121** umgesetzt. Das

schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatogra-

phie unter Argon an Kieselgel (4 × 21 cm, CH_2Cl_2 , F11-15) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **184** als rotes Pulver isoliert werden (364 mg, 0.257 mmol, ca. 86 %). Der in CDCl_3 gelöste Iridiumkomplex weist bei 295 K laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie zwei Konformere in einem Verhältnis von 10:1 auf.

$\text{C}_{61}\text{H}_{45}\text{BF}_{19}\text{IrNO}_2\text{P}$ (1418.99 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.69$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 0.56$ (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.45 (m_c , 1 H, COD-CHH), 1.57 (m_c , 1 H, COD-CHH), 1.97-2.12 (m, 2 H, COD-CHH), 2.16-2.29 (m, 4 H, $o\text{Tol-CH}_3$ und COD-CHH), 2.30-2.44 (m, 3 H, COD-CH₂), 3.00-3.14 (m, 4 H, $o\text{Tol-CH}_3$ und COD-CH), 3.44 (br s, 1 H, COD-CH), 3.92 (br d, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 1 H, Ox-4''-H), 4.33 (t, $^2J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, 1 H, Ox-5''-H), 4.45-4.61 (m, 5 H, $\text{ArCH}_2\text{O-}$, $\text{Ar}^F\text{CH}_2\text{O-}$ und Ox-5''-H), 4.70 (quint, $^3J_{H,H} = ^3J_{H,P} = 6.9$ Hz, 1 H, COD-CH), 4.85 (br s, 1 H, COD-CH), 6.49 (t, $^3J_{H,H} = ^3J_{H,P} = 9.6$ Hz, 1 H, $o\text{Tol-6'''-H}$), 6.81 (dd, $^3J_{H,P} = 11.9$ Hz, $^3J_{H,H} = 8.3$ Hz, 1 H, $o\text{Tol-6'''-H}$), 7.05 (t, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 1 H, $o\text{Tol-5'''-H}$), 7.12-7.29 (m, 3 H, Ar-2'-H, $o\text{Tol-3'''-H}$ und $o\text{Tol-5'''-H}$), 7.32-7.51 (m, 3 H, $o\text{Tol-4'''-H}$ und $o\text{Tol-3'''-H}$), 7.57 (d, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, 1 H, Ar-6'-H), 8.14 (dd, $^3J_{H,H} = 7.9$ Hz, $^4J_{H,P} = 3.9$ Hz, 1 H, Ar-5'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 24.5$ (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, $o\text{Tol-CH}_3$), 25.0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.4 (COD-CH₂), 25.6 (d, $^3J_{C,P} = 7$ Hz, $o\text{Tol-CH}_3$), 28.2 (COD-CH₂), 32.9 (COD-CH₂), 34.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.8 (COD-CH₂), 60.7 ($\text{Ar}^F\text{CH}_2\text{O-}$), 66.9 (COD-CH), 66.9 (COD-CH), 70.0 (Ox-5''-CH₂), 70.9 ($\text{ArCH}_2\text{O-}$), 74.5 (Ox-4''-CH), 89.5 (d, $^2J_{C,P} = 14$ Hz, COD-CH), 94.9 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, COD-CH), 110.4 (t, $^2J_{C,F} = 18$ Hz, Bn-*p*-C), 118.6 (d, $^1J_{C,P} = 53$ Hz, $o\text{Tol-1'''-C}$), 124.2 (br, C_6F_5 -*i*-C und Bn-*i*-C), 126.6 (d, $^2J_{C,P} = 12$ Hz, Ar-4'-C), 127.1 (d, $^3J_{C,P} = 10$ Hz, $o\text{Tol-5'''-CH}$), 127.4 (d, $^3J_{C,P} = 8$ Hz, $o\text{Tol-5'''-CH}$), 128.3 (d, $^1J_{C,P} = 49$ Hz, Ar-3'-C), 130.4 (Ar-6'-CH), 130.5 (d, $^1J_{C,P} = 43$ Hz, $o\text{Tol-1'''-C}$), 132.4 ($o\text{Tol-4'''-CH}$), 132.5 ($o\text{Tol-4'''-CH}$), 132.7 (d, $^3J_{C,P} = 9$ Hz, $o\text{Tol-3'''-CH}$), 133.0 (d, $^3J_{C,P} = 8$ Hz, $o\text{Tol-3'''-CH}$), 133.5-133.7 ($o\text{Tol-6'''-CH}$ und Ar-2'-CH), 133.9 (d, $^2J_{C,P} = 5$ Hz, $o\text{Tol-6'''-CH}$), 134.0 (d, $^3J_{C,P} = 8$ Hz, Ar-5'-CH), 136.4 (dm_c , $^1J_{C,F} = 244$ Hz, C_6F_5 -*m*-C), 138.3 (dm_c , $^1J_{C,F} = 245$ Hz, C_6F_5 -*p*-C), 141.5 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, $o\text{Tol-2'''-C}$), 142.9 (d, $^2J_{C,P} = 15$ Hz, $o\text{Tol-2'''-C}$), 144.2 (dd, $^1J_{C,F} = 247$ Hz, $^2J_{C,F} = 17$ Hz, Bn-*m*-C), 145.6 (d, $^3J_{C,P} = 6$ Hz, Ar-1'-C), 148.3 (dm_c , $^1J_{C,F} = 239$ Hz, C_6F_5 -*o*-C und Bn-*o*-C), 164.0 (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, Ox-2''-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -167.4$ (m_c , 2 F, C_6F_5 -*m*-F), -167.2 - -166.8 (m , 4 F, C_6F_5 -*m*-F), -163.6 - -163.2 (m , 3 F, C_6F_5 -*p*-F), -149.0 - -148.6 (m , 2 F, *Bn*-*m*-F), -133.2 (br s, 1 F, Ar^{F} -*o*-F), -133.0 - -132.1 (m , 7 F, Ar^{F} -*o*-F) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 11.5$ und 19.2 ppm (im Verhältnis 10:1).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -16.8$ ppm.

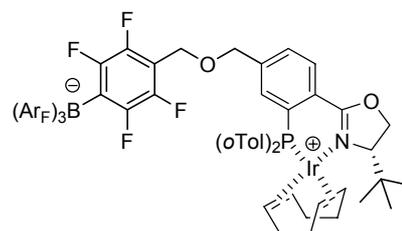
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2966\text{m}$, 1643w , 1596m , 1513m , 1461s , 1379m , 1258m , 1088s , 977s , 842w , 803w , 758m , 660m , 571w , 471m cm^{-1} .

MS (–ESI, CH_2Cl_2 , 200 °C): m/z (%) = 1454 ($[\text{M}+\text{Cl}]^-$, 55), 1118 ($[\text{M}-\text{Ir}-\text{COD}]^-$, 100).

$[\alpha]_D^{20} = -66.1$ ($c = 0.245$, CHCl_3).

EA: ber. C 51.63 %, H 3.20 %, N 0.99 %; gef. C 51.68 %, H 3.38 %, N 1.13 %.

(4''*S*)-(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-[4-[4'-(4''-*tert*-butyl-4'',5''-dihydro-oxazol-2''-yl)-3'-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)-benzyloxymethyl]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-tris{3,5-bis(trifluormethyl)phenyl}borat]-iridium(I) (185)



Ligand **183** (300 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **121** mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (80.6 mg, 0.120 mmol, 0.600 Äq.) und abs. NEt_2Pr (51.3 μL , 39.0 mg, 0.300 mmol, 1.50 Äq.) in abs. CH_2Cl_2 (5 mL) umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 20 cm, CH_2Cl_2 , F10-14) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **185** als oranger, faseriger Feststoff isoliert werden (324 mg, quantitativ). Der in CDCl_3 gelöste Iridiumkomplex weist bei 295 K laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie zwei Konformere in einem Verhältnis von 10:1 auf.

$\text{C}_{67}\text{H}_{54}\text{BF}_{22}\text{IrNO}_2\text{P}$ (1557.12 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.73$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 0.54$ (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.46 (m_c , 1 H, COD-*CHH*), 1.56 (m_c , 1 H, COD-*CHH*), 2.03 (m_c , 2 H, COD-*CHH*), 2.18 (s, 3 H, *oTol*- CH_3), 2.24 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = 15.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1 H, COD-*CHH*), 2.30-2.44 (m, 3 H, COD- CH_2), 2.98-3.11 (m, 4 H, *oTol*- CH_3 und COD-*CH*), 3.45 (br s, 1 H, COD-*CH*), 3.89 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$, 2.3 Hz, 1 H, Ox-4''-H), 4.27 (t, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, 1 H, Ox-5''-H), 4.47-4.59 (m, 5 H, ArCH_2O -, $\text{Ar}^{\text{F}}\text{CH}_2\text{O}$ - und Ox-5''-H), 4.68 (quint, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,P}} = 7.0$ Hz, 1 H, COD-*CH*), 4.81 (br s, 1 H, COD-*CH*), 6.47 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 11.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1 H, *oTol*-6'''-H), 6.78 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 12.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1 H, *oTol*-6'''-H), 6.98-7.07 (m, 2 H, *oTol*-3'''-H und *oTol*-5'''-H), 7.10 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 1 H, *oTol*-5'''-H), 7.19 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1 H, *oTol*-4'''-H), 7.23 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 10.7$ Hz, 1 H, Ar -2'-H), 7.37 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1 H, *oTol*-4'''-H), 7.43 (t, $^3J_{\text{H,H}} = ^4J_{\text{H,P}} = 5.9$ Hz, 1 H, *oTol*-3'''-H), 7.48 (s, 3 H, Ar^{F} -*p*-H), 7.55 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1 H, Ar -6'-H), 7.83 (s, 6 H, Ar^{F} -*o*-H), 8.13 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{H,P}} = 4.0$ Hz, 1 H, Ar -5'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 24.4$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 5$ Hz, *oTol*- CH_3), 25.0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.4 (COD- CH_2), 25.7 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 7$ Hz, *oTol*- CH_3), 28.2 (COD- CH_2), 32.9 (COD- CH_2), 34.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.8 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 4$ Hz, COD- CH_2), 60.6 ($\text{Ar}^{\text{F}}\text{CH}_2\text{O}$ -), 66.9 (COD-*CH*), 67.1 (COD-*CH*), 70.0 (Ox-5''- CH_2), 70.9 (ArCH_2O -), 74.5 (Ox-4''-*CH*), 89.4 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 15$ Hz, COD-*CH*), 94.7 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, COD-*CH*), 110.9 (t, $^2J_{\text{C,F}} = 18$ Hz, *Bn*-*p*-C), 117.4 (sept, $^3J_{\text{C,F}} = 4$ Hz, Ar^{F} -*p*-CH), 118.5 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 53$ Hz, *oTol*-1'''-C), 124.7 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 273$ Hz, $-\text{CF}_3$), 126.6 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 12$ Hz, Ar -4'-C), 127.1 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, *oTol*-5'''-CH),

127.4 (d, $^3J_{C,P} = 8$ Hz, *o*Tol-5''-CH), 128.5 (d, $^1J_{C,P} = 49$ Hz, Ar-3'-C), 128.9 (q, $^2J_{C,F} = 31$ Hz, Ar^F-*m*-C), 130.4 (d, $^1J_{C,P} = 48$ Hz, *o*Tol-1''-C), 130.4 (Ar-6'-CH), 132.4 (*o*Tol-4''-CH), 132.7 (d, $^3J_{C,P} = 9$ Hz, *o*Tol-3''-CH), 132.8 (d, $^3J_{C,P} = 8$ Hz, *o*Tol-3''-CH), 133.5-133.6 (Ar-2'-CH und *o*Tol-6''-CH), 133.8-134.0 (Ar^F-*o*-CH, *o*Tol-6''-CH und Ar-5'-CH), 135.4 (br, Bn-*i*-C), 141.2 (d, $^2J_{C,P} = 9$ Hz, *o*Tol-2''-C), 142.8 (d, $^2J_{C,P} = 15$ Hz, *o*Tol-2''-C), 145.2 (dd, $^1J_{C,F} = 248$ Hz, $^2J_{C,F} = 19$ Hz, Bn-*m*-C), 145.4 (d, $^3J_{C,P} = 7$ Hz, Ar-1'-C), 148.1 (dt, $^1J_{C,F} = 239$ Hz, $J_{C,F} = 12$ Hz, Bn-*o*-C), 160.7 (br, Ar^F-*i*-C), 163.9 (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, Ox-2''-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -146.9$ (p dd, $J_{F,F} = 24, 14$ Hz, 2 F, Bn-*m*-F), -126.3 (p dd, $J_{F,F} = 24, 14$ Hz, 2 F, Bn-*o*-F), -62.6 (s, 18 F, -CF₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 11.6$ und 19.2 ppm (im Verhältnis 10:1).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = -8.4$ ppm.

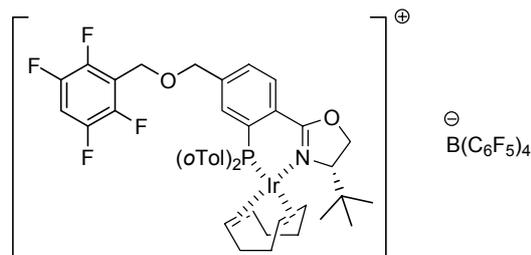
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2964\text{m}, 1600\text{m}, 1443\text{m}, 1357\text{s}, 1279\text{s}, 1129\text{s}, 1005\text{w}, 964\text{w}, 888\text{m}, 840\text{m}, 804\text{w}, 754\text{m}, 714\text{m}, 681\text{m}, 572\text{w}, 456\text{m cm}^{-1}$.

MS (–ESI, CH₂Cl₂, 200 °C): m/z (%) = 1592 ([M+Cl][–], 100), 1256 ([M–Ir–COD][–], 25).

$[\alpha]_D^{20} = -77.7$ ($c = 0.265$, CHCl₃).

EA: ber. C 51.68 %, H 3.50 %, N 0.90 %; gef. C 51.80 %, H 3.51 %, N 1.11 %.

(4*S*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{4-*tert*-butyl-2-[4'-(2'',3'',5'',6''-tetrafluorbenzyloxymethyl)-2'-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)-phenyl]-4,5-dihydro-oxazol}-iridium(I)]-tetrakis(pentafluorophenyl)borat (**186**)



Ligand **190** (122 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.)

wurde analog der Darstellung von **98** unter

Verwendung des Borates **66** (192 mg, 0.280 mmol, 1.40 Äq.) umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 26 cm, CH₂Cl₂, F14-18) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **186** als rotoranger Feststoff isoliert werden (308 mg, 0.194 mmol, 97 %). Der in CDCl₃ gelöste Iridiumkomplex weist bei 295 K laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie zwei Konformere in einem Verhältnis von 10:1 auf.

C₆₇H₄₆BF₂₄IrNO₂P (1587.05 g* mol^{-1}):

$R_F \leq 0.74$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 0.56$ (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 1.48 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.59 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.99-2.10 (m, 2 H, COD-CHH), 2.23-2.33 (m, 4 H, *o*Tol-CH₃ und COD-CHH), 2.33-2.44 (m, 3 H, COD-CH₂), 3.01 (br s, 1 H, COD-CH), 3.09 (s, 3 H, *o*Tol-CH₃), 3.43 (br s, 1 H, COD-CH), 3.93 (br d, $^3J_{H,H} = 8.4$ Hz, 1 H, Ox-4-H), 4.32 (t, $^2J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.51-4.62 (m, 3 H, ArCH₂O- und Ox-5-H), 4.64 (s, 2 H, Ar^FCH₂O-), 4.74 (quint, $^3J_{H,H} = ^3J_{H,P} = 7.1$ Hz, 1 H, COD-CH), 4.87 (br s, 1 H, COD-CH), 6.48 (t, $^3J_{H,H} = ^3J_{H,P} = 9.6$ Hz, 1 H, *o*Tol-6''-H), 6.85 (dd, $^3J_{H,P} = 12.0$ Hz, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 1 H, *o*Tol-6''-H), 7.01-7.13 (m, 2 H, *o*Tol-5''-H und Bn-*p*-H), 7.16-7.25 (m, 2 H, *o*Tol-5''-H und Ar-3'-H), 7.30 (dd, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, $^4J_{H,P} = 5.0$ Hz, 1 H, *o*Tol-3''-H), 7.41 (t, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 2 H, *o*Tol-4''-H), 7.47 (m_c, 1 H, *o*Tol-3''-H), 7.62 (d, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, 1 H, Ar-5'-H), 8.17 (dd, $^3J_{H,H} = 7.9$ Hz, $^4J_{H,P} = 4.1$ Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 24.6$ (d, $^3J_{C,P} = 4$ Hz, *o*Tol-CH₃), 25.0 (-C(CH₃)₃), 25.4 (COD-CH₂), 25.7 (d, $^3J_{C,P} = 7$ Hz, *o*Tol-CH₃), 28.4 (COD-CH₂), 32.9 (COD-CH₂), 34.4 (-C(CH₃)₃), 35.7 (d, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, COD-CH₂), 60.3 (Ar^FCH₂O-), 66.9

(COD-CH), 67.0 (COD-CH), 70.1 (Ox-5-CH₂), 71.3 (ArCH₂O-), 74.6 (Ox-4-CH), 90.1 (d, ²J_{C,P} = 14 Hz, COD-CH), 95.3 (d, ²J_{C,P} = 10 Hz, COD-CH), 106.7 (t, ²J_{C,F} = 23 Hz, Bn-*p*-CH), 116.3 (t, ²J_{C,F} = 17 Hz, Bn-*i*-C), 119.2 (d, ¹J_{C,P} = 53 Hz, *o*Tol-1'''-C), 124.4 (br, C₆F₅-*i*-C), 127.1 (d, ²J_{C,P} = 12 Hz, Ar-1'-C), 127.2 (d, ³J_{C,P} = 10 Hz, *o*Tol-5'''-CH), 127.4 (d, ³J_{C,P} = 8 Hz, *o*Tol-5'''-CH), 128.5 (d, ¹J_{C,P} = 49 Hz, Ar-2'-C), 130.3 (d, ¹J_{C,P} = 48 Hz, *o*Tol-1'''-C), 130.5 (Ar-5'-CH), 132.2 (*o*Tol-4'''-CH), 132.5 (*o*Tol-4'''-CH), 132.7 (d, ³J_{C,P} = 8 Hz, *o*Tol-3'''-CH), 132.8 (d, ³J_{C,P} = 9 Hz, *o*Tol-3'''-CH), 133.2 (Ar-3'-CH), 133.8 (*o*Tol-6'''-CH), 134.2 (d, ⁴J_{C,P} = 8 Hz, Ar-6'-CH), 136.4 (dm_c, ¹J_{C,F} = 244 Hz, C₆F₅-*m*-C), 138.3 (dm_c, ¹J_{C,F} = 245 Hz, C₆F₅-*p*-C), 141.4 (d, ²J_{C,P} = 10 Hz, *o*Tol-2'''-C), 143.0 (d, ²J_{C,P} = 13 Hz, *o*Tol-2'''-C), 144.8 (d, ³J_{C,P} = 4 Hz, Ar-4'-C), 145.2 (dm_c, ¹J_{C,F} = 249 Hz, Bn-*o*-C), 145.8 (dm_c, ¹J_{C,F} = 248 Hz, Bn-*m*-C), 148.3 (dm_c, ¹J_{C,F} = 241 Hz, C₆F₅-*o*-C), 163.8 (d, ³J_{C,P} = 4 Hz, Ox-2-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -167.2 (br m_c, 8 F, C₆F₅-*m*-F), -163.5 (t, ³J_{F,F} = 21 Hz, 4 F, C₆F₅-*p*-F), -143.8 (p dd, J_{F,F} = 22, 13 Hz, 2 F, Bn-*m*-F), -138.8 (p dd, J_{F,F} = 22, 14 Hz, 2 F, Bn-*o*-F), -132.8 (br s, 8 F, C₆F₅-*o*-F) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 11.6 und 19.3 ppm (im Verhältnis 10:1).

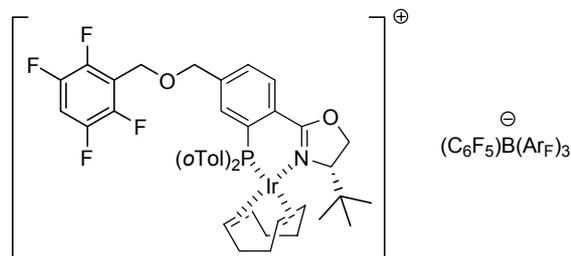
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3063w, 2966m, 2886w, 1643m, 1597m, 1512s, 1463s, 1380m, 1263m, 1175w, 1089m, 980s, 873m, 802w, 757m, 715w, 682w, 663m, 572m, 473m cm⁻¹.

MS (+ ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): *m/z* (%) = 908 ([M-B(C₆F₅)₄]⁺, 100).

[α]_D²⁰ = -113 (c = 0.215, CHCl₃).

EA: ber. C 50.71 %, H 2.92 %, N 0.88 %; gef. C 50.93 %, H 2.91 %, N 1.06 %.

(4S)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{4-*tert*-butyl-2-[4'-(2'',3'',5'',6''-tetrafluorbenzyloxy)methyl]-2'-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol}-iridium(I)]-{tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-pentafluorphenyl-borat} (187)



Ligand **190** (122 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.)

wurde analog der Darstellung von **98** unter Verwendung des Borates **67** (235 mg, 0.280 mmol, 1.40 Äq.) umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 22 cm, CH₂Cl₂, F12-17) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **187** als oranges Pulver isoliert werden (353 mg, quantitativ). Der in CDCl₃ gelöste Iridiumkomplex weist bei 295 K laut ³¹P-NMR-Spektroskopie zwei Konformere in einem Verhältnis von 10:1 auf.

C₇₃H₅₅BF₂₇IrNO₂P (1725.18 g*⁻¹):

R_F ≤ 0.73 (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K, Hauptkonformer): δ = 0.52 (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 1.45 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.55 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.96-2.08 (m, 2 H, COD-CHH), 2.22 (dd, ²J_{H,H} = 15.3 Hz, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 1 H, COD-CHH), 2.28 (s, 3 H, *o*Tol-CH₃), 2.30-2.42 (m, 3 H, COD-CH₂), 3.00 (br s, 1 H, COD-CH), 3.07 (s, 3 H, *o*Tol-CH₃), 3.41 (br s, 1 H, COD-CH), 3.88 (br d, ³J_{H,H} = 9.1 Hz, 1 H, Ox-4-H), 4.25 (t, ²J_{H,H} = ³J_{H,H} = 9.5 Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.46-4.59 (m, 3 H, ArCH₂O- und Ox-5-H), 4.62 (s, 2 H, Ar^FCH₂O-), 4.71 (quint, ³J_{H,H} = ³J_{H,P} = 7.0 Hz, 1 H, COD-CH), 4.82 (br s, 1 H, COD-CH), 6.46 (dd, ³J_{H,P} = 10.8 Hz, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1 H, *o*Tol-6'''-H), 6.84 (dd, ³J_{H,P} = 12.2 Hz, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 1 H, *o*Tol-6'''-H), 7.01-7.12 (m, 2 H, *o*Tol-5'''-H und Bn-*p*-H), 7.15-7.24 (m, 2 H, *o*Tol-5'''-H und Ar-3'-H), 7.29 (m_c, 1 H, *o*Tol-3'''-H), 7.35-7.45 (m, 3 H, *o*Tol-4'''-H und *o*Tol-3'''-H), 7.47 (s, 3 H, Ar_F-*p*-H), 7.55

(d, $^3J_{H,H} = 7.9$ Hz, 1 H, Ar-5'-H), 7.80 (s, 6 H, Ar_F-o-H), 8.12 (dd, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, $^4J_{H,P} = 4.0$ Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 24.6$ (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, *o*Tol-CH₃), 24.9 (-C(CH₃)₃), 25.4 (COD-CH₂), 25.7 (d, $^3J_{C,P} = 7$ Hz, *o*Tol-CH₃), 28.3 (COD-CH₂), 32.9 (COD-CH₂), 34.4 (-C(CH₃)₃), 35.7 (d, $^3J_{C,P} = 4$ Hz, COD-CH₂), 60.3 (Ar^FCH₂O-), 66.9 (COD-CH), 67.0 (COD-CH), 70.0 (Ox-5-CH₂), 71.2 (ArCH₂O-), 74.5 (Ox-4-CH), 90.1 (d, $^2J_{C,P} = 14$ Hz, COD-CH), 95.1 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, COD-CH), 106.7 (t, $^2J_{C,F} = 23$ Hz, Bn-*p*-CH), 116.2 (t, $^2J_{C,F} = 17$ Hz, Bn-*i*-C), 117.4 (sept, $^3J_{C,F} = 3.9$ Hz, Ar_F-*p*-CH), 119.1 (d, $^1J_{C,P} = 53$ Hz, *o*Tol-1''''-C), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 273$ Hz, -CF₃), 127.0 (d, $^2J_{C,P} = 12$ Hz, Ar-1'-C), 127.2 (d, $^3J_{C,P} = 10$ Hz, *o*Tol-5''''-CH), 127.4 (d, $^3J_{C,P} = 8$ Hz, *o*Tol-5''''-CH), 128.5 (d, $^1J_{C,P} = 44$ Hz, Ar-2'-C), 128.8 (q, $^2J_{C,F} = 31$ Hz, Ar_F-*m*-C), 130.2 (d, $^1J_{C,P} = 49$ Hz, *o*Tol-1''''-C), 130.4 (Ar-5'-CH), 132.3 (*o*Tol-4''''-CH), 132.5 (*o*Tol-4''''-CH), 132.7 (d, $^3J_{C,P} = 8$ Hz, *o*Tol-3''''-CH), 132.8 (d, $^3J_{C,P} = 9$ Hz, *o*Tol-3''''-CH), 133.2 (Ar-3'-CH), 133.7-133.9 (*o*Tol-6''''-CH und Ar_F-o-CH), 134.1 (d, $^3J_{C,P} = 8$ Hz, Ar-6'-CH), 137.2 (dm_c, $^1J_{C,F} = 245$ Hz, C₆F₅-*m*-C), 138.5 (dm_c, $^1J_{C,F} = 245$ Hz, C₆F₅-*p*-C), 141.2 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, *o*Tol-2''''-C), 143.0 (d, $^2J_{C,P} = 14$ Hz, *o*Tol-2''''-C), 144.7 (d, $^3J_{C,P} = 7$ Hz, Ar-4'-C), 145.2 (dm_c, $^1J_{C,F} = 249$ Hz, Bn-*o*-C), 145.8 (dm_c, $^1J_{C,F} = 253$ Hz, Bn-*m*-C), 148.2 (dm_c, $^1J_{C,F} = 236$ Hz, C₆F₅-*o*-C), 160.7 (br, Ar_F-*i*-C), 163.7 (d, $^3J_{C,P} = 4$ Hz, Ox-2-C) ppm. (Das fehlende Signal für C₆F₅-*i*-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -165.0$ (m_c, 2 F, C₆F₅-*m*-F), -161.9 (t, $^3J_{F,F} = 21$ Hz, 1 F, C₆F₅-*p*-F), -143.8 (p dd, $J_{F,F} = 22, 14$ Hz, 2 F, Bn-*m*-F), -138.8 (p dd, $J_{F,F} = 22, 14$ Hz, 2 F, Bn-*o*-F), -126.1 (dd, $^3J_{F,F} = 25$ Hz, $^4J_{F,F} = 9$ Hz, 2 F, C₆F₅-*o*-F), -62.6 (s, 18 F, -CF₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 11.6$ und 19.2 ppm (im Verhältnis 10:1).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3067\text{w}, 2967\text{m}, 1600\text{m}, 1560\text{w}, 1511\text{m}, 1452\text{m}, 1358\text{m}, 1278\text{s}, 1129\text{s}, 973\text{m}, 887\text{m}, 841\text{w}, 803\text{w}, 755\text{w}, 714\text{m}, 679\text{m}, 571\text{w}, 529\text{w}, 454\text{w cm}^{-1}$.

MS (+ ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 908 ([M-(C₆F₅)B(Ar_F)₃]⁺, 100), 798 ([M-(C₆F₅)B(Ar_F)₃-COD-H₂]⁺, 7).

$[\alpha]_D^{20} = -104$ ($c = 0.180$, CHCl₃).

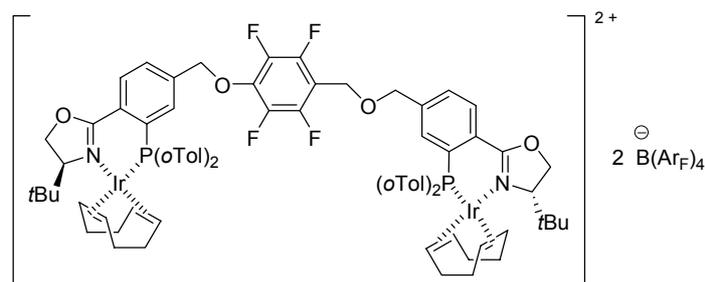
EA: ber. C 50.82 %, H 3.21 %, N 0.81 %; gef. C 50.82 %, H 3.10 %, N 1.03 %.

(*S,S*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-iridium(I)-(188)-iridium(I)-(η^4 -1,5-cyclooctadien)]-bis{tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-borat} (191)

Ligand **188** (105 mg, 0.100 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** mit [Ir(COD)Cl]₂

(73.9 mg, 0.110 mmol, 1.10 Äq.) und NaB(Ar_F)₄ (230 mg, 0.260 mmol, 2.60 Äq.) umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 15 cm, CH₂Cl₂, F8-12) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **191** als rotoranges Pulver isoliert werden (342 mg, quantitativ). Der in CDCl₃ gelöste Iridiumkomplex weist bei 295 K laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie mehrere Konformere auf.

C₁₄₃H₁₁₂B₂F₅₂Ir₂N₂O₄P₂ (3378.35 g* mol^{-1}):
 $R_F \leq 0.78$ (SiO₂, CH₂Cl₂).



$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 0.53$ (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.54 (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.45 (m_c, 2 H, COD-CHH), 1.56 (m_c, 2 H, COD-CHH), 1.95-2.09 (m, 4 H, COD-CHH), 2.16-2.25 (m, 2 H, COD-CHH), 2.26 (s, 3 H, *o*Tol-CH₃), 2.28-2.42 (m, 9 H, *o*Tol-CH₃ und COD-CH₂), 3.01 (br s, 2 H, COD-CH), 3.06 (s, 3 H, *o*Tol-CH₃), 3.07 (s, 3 H, *o*Tol-CH₃), 3.42 (br s, 1 H, COD-CH), 3.45 (br s, 1 H, COD-CH), 3.90 (m_c, 2 H, Ox-4''-H), 4.28 (m_c, 2 H, Ox-5''-H), 4.41-4.57 (m, 6 H, $\text{ArCH}_2\text{OCH}_2\text{Ar}^{\text{F}}$, $\text{ArCH}_2\text{OCH}_2\text{Ar}^{\text{F}}$ und Ox-5''-H), 4.72 (m_c, 2 H, COD-CH), 4.83 (br s, 2 H, COD-CH), 5.17 (m_c, 2 H, $\text{ArCH}_2\text{OAr}^{\text{F}}$), 6.43 (m_c, 2 H, *o*Tol-6'''-H), 6.78-6.90 (m, 2 H, *o*Tol-6'''-H), 7.01 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 2 H, *o*Tol-5'''-H), 7.11-7.24 (m, 3 H, *o*Tol-5'''-H und Ar-2'-H), 7.25-7.47 (m, 9 H, *o*Tol-3'''-H, *o*Tol-4'''-H und Ar-2'-H), 7.47-7.64 (m, 10 H, Ar^{F} -*p*-H und Ar-6'-H), 7.71 (s, 16 H, Ar^{F} -*o*-H), 8.10 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H,P}} = 4.0$ Hz, 1 H, Ar-5'-H), 8.14 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H,P}} = 4.0$ Hz, 1 H, Ar-5'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 24.5$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6$ Hz, *o*Tol-CH₃), 24.5 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6$ Hz, *o*Tol-CH₃), 24.9 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.4 (COD-CH₂), 25.7 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 7$ Hz, *o*Tol-CH₃), 28.2 (COD-CH₂), 32.8 (COD-CH₂), 34.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.7 (COD-CH₂), 59.9 ($\text{ArCH}_2\text{OCH}_2\text{Ar}^{\text{F}}$), 67.0 (COD-CH), 67.1 (COD-CH), 67.3 (COD-CH), 67.4 (COD-CH), 70.0 (Ox-5''-CH₂), 70.1 (Ox-5''-CH₂), 71.1 ($\text{ArCH}_2\text{OCH}_2\text{Ar}^{\text{F}}$), 74.5 ($\text{ArCH}_2\text{OAr}^{\text{F}}$), 74.5 (Ox-4''-CH), 74.7 (Ox-4''-CH), 90.0 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 14$ Hz, COD-CH), 90.2 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 14$ Hz, COD-CH), 95.0 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, COD-CH), 95.3 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, COD-CH), 109.8 (t, $^2J_{\text{C,F}} = 18$ Hz, Ar^{F} -*p*-C), 117.6 (sept, $^3J_{\text{C,F}} = 4$ Hz, Ar^{F} -*p*-CH), 118.9 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 53$ Hz, *o*Tol-1'''-C), 119.1 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 53$ Hz, *o*Tol-1'''-C), 124.7 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 273$ Hz, $-\text{CF}_3$), 127.0 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 12$ Hz, Ar-4'-C), 127.2-127.4 (*o*Tol-5'''-CH), 127.9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 12$ Hz, Ar-4'-C), 128.4-129.5 (Ar^{F} -*m*-C und Ar-3'-C), 130.0 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 48$ Hz, *o*Tol-1'''-C), 130.1 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 48$ Hz, *o*Tol-1'''-C), 130.4 (Ar-6'-CH), 130.7 (Ar-6'-CH), 132.2 (*o*Tol-4'''-CH), 132.5-132.9 (*o*Tol-3'''-CH und *o*Tol-4'''-CH), 133.1 (Ar-2'-CH), 133.3 (Ar-2'-CH), 133.6-133.8 (*o*Tol-6'''-CH), 134.2 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 8$ Hz, Ar-5'-CH), 134.4 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 8$ Hz, Ar-5'-CH), 134.9 (Ar^{F} -*o*-CH), 137.1 (br, Ar^{F} -*i*-C), 140.6 (dd, $^1J_{\text{C,F}} = 249$ Hz, $^2J_{\text{C,F}} = 16$ Hz, Ar^{F} -*o*-C), 141.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 9$ Hz, *o*Tol-2'''-C), 141.2 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 9$ Hz, *o*Tol-2'''-C), 142.4 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6$ Hz, Ar-1'-C), 142.9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, *o*Tol-2'''-C), 143.0 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, *o*Tol-2'''-C), 144.8 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6$ Hz, Ar-1'-C), 145.8 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 249$ Hz, Ar^{F} -*m*-C), 161.8 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 50$ Hz, Ar^{F} -*i*-C), 163.5 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 4$ Hz, Ox-2''-C), 163.7 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6$ Hz, Ox-2''-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -156.9$ (p dd, $J_{\text{F,F}} = 22, 9$ Hz, 2 F, Ar^{F} -*o*-F), -144.1 (p dd, $J_{\text{F,F}} = 22, 8$ Hz, 2 F, Ar^{F} -*m*-F), -62.7 (s, 48 F, $-\text{CF}_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 11.5, 11.5$ und 19.1 ppm (im Verhältnis 5:5:1).

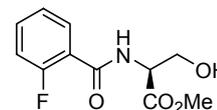
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2967\text{m}, 1603\text{m}, 1499\text{m}, 1357\text{s}, 1279\text{s}, 1129\text{s}, 1005\text{w}, 965\text{w}, 889\text{m}, 839\text{m}, 803\text{w}, 752\text{m}, 713\text{m}, 677\text{m}, 571\text{w}, 453\text{m cm}^{-1}$.

MS (+ESI, CH_2Cl_2 , 50 °C): m/z (%) = 826 ($[\text{M}-2*\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^{2+}$, 100), 771 ($[\text{M}-2*\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4-\text{COD}-\text{H}_2]^{2+}$, 4).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -104$ ($c = 0.190$, CHCl_3).

EA: ber. C 50.84 %, H 3.34 %, N 0.83 %; gef. C 50.88 %, H 3.46 %, N 0.90 %.

9.4.2 Serinbasierte Betaine

(2*S*)-2-(2'-Fluorbenzoylamino)-3-hydroxypropionsäuremethylester (194)^[131]

Analog der Darstellung von **94** wurde **194** aus (*S*)-Serinmethylester-Hydrochlorid (**193**, 7.78 g, 50.0 mmol, 1.00 Äq.), abs. NEt₃ (20.9 mL, 15.2 g, 150 mmol, 3.00 Äq.) und 2-FC₆H₄COCl (6.23 mL, 8.32 g, 52.5 mmol, 1.05 Äq.) in MeOH (140 mL) mit einer Reaktionszeit von 2.5 h bei 0 °C synthetisiert. Hierbei wurden abweichend zur Herstellung von **94** die vereinigten organischen Phasen nacheinander mit H₂O (50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Dadurch konnte **194** als farbloser, faseriger Feststoff erhalten werden (10.0 g). Aufarbeitung der etherischen Waschlösungen lieferte eine weitere Fraktion an Produkt in Form eines, farblosen Pulvers (891 mg). Somit konnte Amid **194** als farbloser Feststoff isoliert werden (10.9 g, 45.3 mmol, 91 %).

C₁₁H₁₂FNO₄ (241.22 g*⁻¹):

R_F = 0.28 (SiO₂, CH₂Cl₂/ MeOH 20:1).

T_M = 105-106 °C (Lit.: 101-102 °C).^[131]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 2.48 (br s, 1 H, -CH₂OH), 3.83 (s, 3 H, -CO₂CH₃), 4.08 (m_c, 2 H, -CH₂OH), 4.90 (m_c, 1 H, -CH(NH-)CH₂OH), 7.15 (ddd, ³*J*_{H,F} = 12.1 Hz, ³*J*_{H,H} = 8.3 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.1 Hz, 1 H, Ar-3'-H), 7.27 (ddd, ³*J*_{H,H} = 7.7, 7.5 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.1 Hz, 1 H, Ar-5'-H), 7.50 (dddd, ³*J*_{H,H} = 8.3, 7.3 Hz, ⁴*J*_{H,F} = 5.3 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.9 Hz, 1 H, Ar-4'-H), 7.68 (br dd, *J* = 11.8, 6.4 Hz, 1 H, -CONH-), 8.08 (td, ³*J*_{H,H} = ⁴*J*_{H,F} = 7.9 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.9 Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 53.0 (-CO₂CH₃), 55.5 (-CH(NH-)CH₂OH), 63.6 (-CH₂OH), 116.3 (d, ²*J*_{C,F} = 25 Hz, Ar-3'-CH), 120.4 (d, ²*J*_{C,F} = 11 Hz, Ar-1'-C), 125.0 (d, ⁴*J*_{C,F} = 3 Hz, Ar-5'-CH), 132.1 (d, ³*J*_{C,F} = 2 Hz, Ar-6'-CH), 134.0 (d, ³*J*_{C,F} = 9 Hz, Ar-4'-CH), 161.0 (d, ¹*J*_{C,F} = 249 Hz, Ar-2'-C), 163.7 (d, ³*J*_{C,F} = 3 Hz, -CONH-), 170.9 (-CO₂CH₃) ppm.

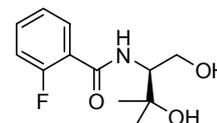
¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -112.9 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3388m, 3030w, 2964m, 2933w, 2879w, 1748s, 1632s, 1546s, 1482m, 1445m, 1377m, 1269m, 1213s, 1099m, 1057m, 973w, 918w, 890w, 847w, 791w, 767m, 634w, 583m, 548w cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): *m/z* (%) = 242 ([M+H]⁺, 100), 182 ([M-CO₂Me]⁺, 12), 123 (2-FC₆H₄CO⁺, 52), 102 (9).

[α]_D²⁰ = +37.8 (*c* = 1.29, CHCl₃) (Lit.: +35.4 (*c* = 1.35, CHCl₃)).^[131]

EA: ber. C 54.77 %, H 5.01 %, N 5.81 %; gef. C 54.68 %, H 5.07 %, N 5.71 %.

(1'*S*)-2-Fluor-*N*-(2'-hydroxy-1'-hydroxymethyl-2-methylpropyl)-benzamid (195)^[131]

Eine farblose Lösung von Ester **194** (7.24 g, 30.0 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (100 mL) wurde innerhalb von 80 min bei 0 °C mit MeMgBr in Et₂O (3 M, 45.0 mL, 135 mmol, 4.50 Äq.) versetzt. Die resultierende gelbe Suspension wurde zunächst weitere 60 min bei 0 °C sowie nachher 17 h lang bei RT gerührt und anschließend eisgekühlte ges. NH₄Cl-Lösung (100 mL) zugegeben. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit EtOAc (3 × 70 mL) extrahiert sowie die vereinigten organischen Extrakte mit ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert

und am RV eingengt. Das zurückbleibende gelbliche Öl wurde durch Chromatographie an Kieselgel (7 × 11 cm, CH₂Cl₂/ MeOH 20:1 —F38→ 10:1) gereinigt. Dadurch konnte Diol **195** als farbloses, viskoses Öl erhalten werden (5.04 g, 20.9 mmol, 70 %, F39-65). Weiterhin wurde Keton **197** als bedeutendes Nebenprodukt in Form eines farblosen Feststoffes isoliert (1.22 g, 5.40 mmol, 18 %, F32-37).

C₁₂H₁₆FNO₃ (241.26 g*mol⁻¹):

R_F = 0.16 (SiO₂, CH₂Cl₂/ MeOH 20:1).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.29 (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)OH), 1.42 (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)OH), 2.74 (br s, 2 H, -OH), 3.94 (dd, ²J_{H,H} = 11.3 Hz, ³J_{H,H} = 2.9 Hz, 1 H, -CHHOH), 4.02 (m_c, 1 H, -CH(NH-)CH₂OH), 4.13 (dd, ²J_{H,H} = 11.3 Hz, ³J_{H,H} = 3.1 Hz, 1 H, -CHHOH), 7.12 (ddd, ²J_{H,F} = 12.0 Hz, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.1 Hz, 1 H, Ar-3-H), 7.25 (ddd, ³J_{H,H} = 7.8, 7.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.1 Hz, 1 H, Ar-5-H), 7.47 (dddd, ³J_{H,H} = 8.3, 7.3 Hz, ⁴J_{H,F} = 5.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1 H, Ar-4-H), 7.58 (br t, J = 9.7 Hz, 1 H, -CONH-), 8.03 (td, ³J_{H,H} = ⁴J_{H,F} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1 H, Ar-6-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 27.7 (-C(CH₃)(CH₃)OH), 27.8 (-C(CH₃)(CH₃)OH), 57.3 (-CH(NH-)CH₂OH), 63.3 (-CH₂OH), 73.6 (-C(CH₃)₂OH), 116.3 (d, ²J_{C,F} = 25 Hz, Ar-3-CH), 121.3 (d, ²J_{C,F} = 11 Hz, Ar-1-C), 124.9 (d, ⁴J_{C,F} = 3 Hz, Ar-5-CH), 132.0 (d, ³J_{C,F} = 2 Hz, Ar-6-CH), 133.5 (d, ³J_{C,F} = 9 Hz, Ar-4-CH), 160.8 (d, ¹J_{C,F} = 248 Hz, Ar-2-C), 164.0 (d, ³J_{C,F} = 3 Hz, -CONH-) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -113.5 ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3434s, 2978m, 1646s, 1532s, 1482m, 1377w, 1341w, 1218m, 1158m, 1094w, 1037w, 818w, 758m cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): *m/z* (%) = 242 ([M+H]⁺, 100), 224 ([M-OH]⁺, 42), 123 (2-FC₆H₄CO⁺, 96).

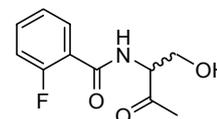
[α]_D²⁰ = +38.9 (*c* = 1.00, CHCl₃) (Lit.: +31.0 (*c* = 4.4, CHCl₃)).^[131]

EA: ber. C 59.74 %, H 6.68 %, N 5.81 %; gef. C 59.47 %, H 6.58 %, N 5.90 %.

2-Fluor-N-(1'-hydroxymethyl-2'-oxopropyl)-benzamid (197)

C₁₁H₁₂FNO₃ (225.25 g*mol⁻¹):

R_F = 0.25 (SiO₂, CH₂Cl₂/ MeOH 20:1).



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 2.36 (s, 3 H, -COCH₃), 2.50

(br s, 1 H, -CH₂OH), 4.09 (m_c, 2 H, -CH₂OH), 4.84 (m_c, 1 H, -CH(NH-)CH₂OH), 7.15 (dd, ²J_{H,F} = 11.9 Hz, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 1 H, Ar-3-H), 7.27 (t, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 1 H, Ar-5-H), 7.50 (dddd, ³J_{H,H} = 8.3, 7.3 Hz, ⁴J_{H,F} = 5.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1 H, Ar-4-H), 7.87 (br s, 1 H, -CONH-), 8.05 (td, ³J_{H,H} = ⁴J_{H,F} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1 H, Ar-6-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 27.6 (-COCH₃), 62.3 (-CH(NH-)CH₂OH), 63.0 (-CH₂OH), 116.4 (d, ²J_{C,F} = 24 Hz, Ar-3-CH), 120.5 (d, ²J_{C,F} = 11 Hz, Ar-1-C), 125.0 (d, ⁴J_{C,F} = 3 Hz, Ar-5-CH), 132.0 (d, ³J_{C,F} = 2 Hz, Ar-6-CH), 134.0 (d, ³J_{C,F} = 10 Hz, Ar-4-CH), 161.0 (d, ¹J_{C,F} = 249 Hz, Ar-2-C), 163.9 (d, ³J_{C,F} = 3 Hz, -CONH-), 204.6 (-COCH₃) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -112.8 ppm.

MS (FAB, NBA): *m/z* (%) = 226 ([M+H]⁺, 100), 208 ([M-OH]⁺, 24), 182 ([M-Ac]⁺, 15), 123 (2-FC₆H₄CO⁺, 81); 43 (Ac⁺, 8).

(4'S)-2-[2'-(2''-Fluorphenyl)-4',5'-dihydro-oxazol-4'-yl]-propan-2-ol (196)^[131]

Analog der in Kapitel 9.5.1 beschriebenen Darstellung von **229** wurde Hydroxyamid **195** (8.94 g, 37.1 mmol, 1.00 Äq.) mit abs. NEt₃ (25.8 mL, 18.8 g, 185 mmol, 5.00 Äq.) und TsCl (7.77 g, 40.8 mmol, 1.10 Äq.) in abs. CH₂Cl₂ (80 mL) 75 h lang bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **229** das Säurechlorid bei RT als Feststoff zugegeben und kein DMAP verwendet. Das bräunliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (5 × 17 cm, EtOAc/ Hexan 2:1 —F46→ EtOAc, F26-57) gereinigt. Dadurch konnte Oxazolin **196** als viskoses Öl erhalten werden, das allmählich zu einem beigen Feststoff erstarrte (7.62 g, 34.1 mmol, 92 %).

C₁₂H₁₄FNO₂ (223.24 g*mol⁻¹):

R_F = 0.25 (SiO₂, EtOAc/ Hexan 2:1).

T_M = 56-58 °C.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.20 (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)OH), 1.35 (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)OH), 2.11 (br s, 1 H, -OH), 4.28 (dd, ³J_{H,H} = 10.2, 8.2 Hz, 1 H, Ox-4'-H), 4.37 (t, ²J_{H,H} = ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 1 H, Ox-5'-H), 4.45 (dd, ³J_{H,H} = 10.2 Hz, ²J_{H,H} = 8.4 Hz, 1 H, Ox-5'-H), 7.14 (ddd, ³J_{H,F} = 10.9 Hz, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.1 Hz, 1 H, Ar-3''-H), 7.19 (td, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.1 Hz, 1 H, Ar-5''-H), 7.46 (dddd, ³J_{H,H} = 8.3, 7.4 Hz, ⁴J_{H,F} = 5.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1 H, Ar-4''-H), 7.91 (td, ³J_{H,H} = ⁴J_{H,F} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 25.2 (-C(CH₃)(CH₃)OH), 26.8 (-C(CH₃)(CH₃)OH), 68.9 (Ox-5'-CH₂), 71.7 (-C(CH₃)₂OH), 75.7 (Ox-4'-CH), 115.8 (d, ²J_{C,F} = 10 Hz, Ar-1''-C), 116.8 (d, ²J_{C,F} = 22 Hz, Ar-3''-CH), 124.1 (d, ⁴J_{C,F} = 4 Hz, Ar-5''-CH), 131.4 (d, ³J_{C,F} = 1 Hz, Ar-6''-CH), 133.4 (d, ³J_{C,F} = 9 Hz, Ar-4''-CH), 161.3 (d, ¹J_{C,F} = 258 Hz, Ar-2''-C), 162.2 (d, ³J_{C,F} = 4 Hz, Ox-2'-C) ppm.

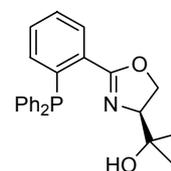
¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -109.3 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3286m, 2981m, 2918m, 1976w, 1943w, 1909w, 1821w, 1636s, 1577w, 1464s, 1376s, 1317m, 1272w, 1223s, 1150s, 1117s, 1089m, 1030m, 957s, 866m, 821m, 760s, 671m, 549m, 494w cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): *m/z* (%) = 224 ([M+H]⁺, 100), 206 ([M-OH]⁺, 9), 164 ([M-CMe₂OH]⁺, 17), 123 (2-FC₆H₄CO⁺, 17), 59 (Me₂COH⁺, 13).

[α]_D²⁰ = +78.4 (*c* = 1.05, CHCl₃) (Lit.: +60.0 (*c* = 0.25, CHCl₃)).^[131]

EA: ber. C 64.56 %, H 6.32 %, N 6.27 %; gef. C 64.32 %, H 6.37 %, N 6.28 %.

(4'S)-2-[2'-(2''-Diphenylphosphanylphenyl)-4',5'-dihydro-oxazol-4'-yl]-propan-2-ol (192)^[131]

Analog der Darstellung von **104** wurde Oxazolin **196** (2.23 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) mit KPPH₂ in THF (0.5 M, 20.0 mL, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (insgesamt 35 mL) 2 h lang bei 0 °C umgesetzt. Das gelbe Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (5 × 19 cm, Hexan/ EtOAc 3:2, F28-49) gereinigt. Dadurch konnte PHOX **192** in Form eines farblosen, schaumigen Feststoffes isoliert werden (3.01 g, 7.73 mmol, 77 %).

C₂₄H₂₄NO₂P (389.43 g*mol⁻¹):

R_F = 0.25 (SiO₂, Hexan/ EtOAc 3:2).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.97 (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)OH), 1.15 (s, 3 H, (-C(CH₃)(CH₃)OH), 1.74 (br s, 1 H, -OH), 4.16 (dd, ³J_{H,H} = 10.0, 8.4 Hz, 1 H, Ox-4'-H), 4.23 (t, ²J_{H,H} = ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 1 H, Ox-5'-H), 4.31 (dd, ³J_{H,H} = 10.0 Hz, ²J_{H,H} = 8.0 Hz, 1 H, Ox-5'-H), 6.91 (dddd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ³J_{H,P} = 3.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.5 Hz, 1 H, Ar-3''-H), 7.20-7.29 (m, 4 H, Ar-H), 7.29-7.37 (m, 7 H, Ar-H), 7.41 (td, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 1 H, Ar-H), 7.94 (ddd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ⁴J_{H,P} = 3.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 24.4 (-C(CH₃)(CH₃)OH), 27.6 (-C(CH₃)(CH₃)OH), 68.6 (Ox-5'-CH₂), 71.0 (-C(CH₃)₂OH), 76.4 (Ox-4'-CH), 128.5-128.8 (diverse Ar-CH), 129.8 (d, J_{C,P} = 3 Hz, Ar-CH), 130.9 (Ar-CH), 131.8 (br d, ²J_{C,P} = 22 Hz, Ar-1''-C), 133.4 (d, ²J_{C,P} = 20 Hz, PPh₂-o-CH), 134.4 (d, ²J_{C,P} = 20 Hz, PPh₂-o-CH), 134.7 (Ar-3''-CH), 138.0 (d, J_{C,P} = 10 Hz, Ar-C), 138.5-138.8 (diverse Ar-C), 164.2 (br, Ox-2'-C) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -6.1 ppm.

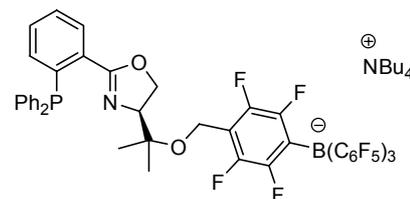
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3424m, 3054m, 2971m, 2902m, 1953w, 1887w, 1824w, 1760w, 1650s, 1584m, 1473s, 1433m, 1354s, 1293w, 1246m, 1174m, 1134m, 1092s, 1034s, 960s, 906w, 871w, 745s, 696s, 579w, 503m cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): *m/z* (%) = 390 ([M+H]⁺, 100), 330 ([M-CMe₂OH]⁺, 79), 302 (21), 183 (14), 59 (Me₂COH⁺, 14).

[α]_D²⁰ = +97.5 (*c* = 1.14, CHCl₃) (Lit.: +73.8 (*c* = 1.1, CHCl₃)).^[131]

EA: ber. C 74.02 %, H 6.21 %, N 3.60 %; gef. C 73.63 %, H 6.24 %, N 3.55 %.

(4''S)-Tetrabutylammonium-[(2,3,5,6-tetrafluor-4-{1'-methyl-1'-[2''-(2'''-diphenylphosphanylphenyl)-4''], 5''-dihydro-oxazol-4''-yl]-ethoxymethyl}-phenyl)-tris(pentafluorophenyl)borat] (198)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHOX **192**

(300 mg, 0.770 mmol, 1.10 Äq.) mit KH (33.7 mg, 0.840 mmol, 1.20 Äq.) und Borat **48** (698 mg, 0.700 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (11 mL) 24 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben und kein NBu₄I verwendet. Das farblose Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (3 × 11 cm, CH₂Cl₂, F5-10) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **198** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (756 mg, 0.579 mmol, 83 %).

C₆₅H₆₁BF₁₉N₂O₂P (1304.95 g*⁻¹):

R_F ≤ 0.43 (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.87 (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 0.93 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 12 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.22 (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 1.32 (sext, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.53 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 2.99 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 4.14 (t, ²J_{H,H} = ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1 H, Ox-5''-H), 4.23-4.39 (m, 4 H, Bn-CH₂, Ox-4''-H und Ox-5''-H), 6.88 (ddd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ³J_{H,P} = 4.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.1 Hz, 1 H, Ar-3'''-H), 7.19-7.35 (m, 11 H, PPh₂-H und Ar-4'''-H), 7.37 (td, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1 H, Ar-5'''-H), 7.97 (br s, 1 H, Ar-6'''-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 13.4 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 19.6 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 19.7 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 23.6 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 23.7 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 52.4 (Bn-CH₂), 58.9 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 68.8 (br, Ox-5''-CH₂), 74.2 (br, Ox-4''-CH), 77.5 (-C(CH₃)₂O-), 112.1 (t, ²J_{C,F} = 18 Hz, Bn-*p*-C), 124.3 (br, C₆F₅-*i*-C

und Bn-*i*-C), 128.3 (Ar-5''''-CH), 128.5-128.6 (diverse Ar-CH), 128.8 (Ar-CH), 130.2 (Ar-6''''-CH), 130.9 (br, Ar-CH), 131.4 (br, Ar-1''''-C), 133.6 (d, $^2J_{C,P} = 20$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.5 (Ar-3''''-CH), 134.5 (d, $^2J_{C,P} = 21$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 136.3 (dm_c, $^1J_{C,F} = 239$ Hz, C₆F₅-*m*-C), 137.3-139.3 (diverse Ar-C), 144.4 (dd, $^1J_{C,F} = 244$ Hz, $^2J_{C,F} = 17$ Hz, Bn-*m*-C), 148.3 (dm_c, $^1J_{C,F} = 239$ Hz, C₆F₅-*o*-C und Bn-*o*-C), 164.3 (br, Ox-2''-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -167.3$ - -166.7 (m, 6 F, C₆F₅-*m*-F), -163.2 (t, $^3J_{F,F} = 21$ Hz, 2 F, C₆F₅-*p*-F), -163.2 (t, $^3J_{F,F} = 21$ Hz, 1 F, C₆F₅-*p*-F), -149.5 (p dd, $J_{F,F} = 34$, 22 Hz, 2 F, Bn-*m*-F), -133.7 (br s, 2 F, Ar^F-*o*-F), -132.8 (br s, 2 F, Ar^F-*o*-F), -132.4 (m_c, 2 F, Ar^F-*o*-F), -132.1 (br s, 2 F, Ar^F-*o*-F) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = -5.5$ ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = -16.9$ ppm.

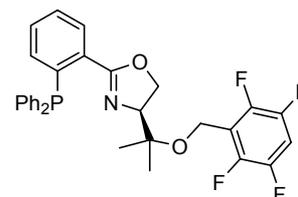
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060\text{w}$, 2971m, 2881w, 1646m, 1514m, 1462s, 1382m, 1255m, 1154w, 1089m, 1045m, 977s, 888w, 747m, 695m, 660w, 506w cm⁻¹.

MS (-ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 1062 ([M-NBu₄]⁻, 100).

$[\alpha]_D^{20} = -6.0$ ($c = 1.05$, CHCl₃).

EA: ber. C 59.83 %, H 4.71 %, N 2.15 %; gef. C 59.58 %, H 4.73 %, N 2.13 %.

(4S)-4-[1'-(2'',3'',5'',6''-Tetrafluorbenzyloxy)-1'-methyl-ethyl]-2-(2''''-diphenylphosphanylphenyl)-4,5-dihydro-oxazol (199)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHOX **192** (389 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (44.1 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) und 4-HC₆F₄CH₂Br (263 mg, 1.08 mmol, 1.08 Äq.) in abs. THF (10 mL) 23 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben und kein NBu₄I verwendet. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (3 × 18 cm, Hexan/EtOAc 5:1, F7-14) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **199** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (293 mg, 0.531 mmol, 53 %).

C₃₁H₂₆F₄NO₂P (551.51 g*mol⁻¹):

$R_F = 0.32$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 5:1).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.93$ (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 1.23 (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 4.16 (dd, $^2J_{H,H} = 8.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.21-4.34 (m, 2 H, Ox-4-H und Ox-5-H), 4.41 (m_c, 2 H, Bn-CH₂), 6.88 (ddd, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^3J_{H,P} = 3.9$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.0$ Hz, 1 H, Ar-3''''-H), 7.00 (tt, $^3J_{H,F} = 9.7$ Hz, $^4J_{H,F} = 7.4$ Hz, 1 H, Bn-*p*-H), 7.19-7.35 (m, 11 H, PPh₂-H und Ar-4''''-H), 7.39 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1 H, Ar-5''''-H), 7.98 (br s, 1 H, Ar-6''''-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 19.8$ (-C(CH₃)(CH₃)O-), 23.7 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 52.3 (Bn-CH₂), 68.6 (br, Ox-5-CH₂), 74.8 (br, Ox-4-CH), 77.9 (-C(CH₃)₂O-), 105.8 (t, $^2J_{C,F} = 23$ Hz, Bn-*p*-CH), 118.1 (t, $^2J_{C,F} = 17$ Hz, Bn-*i*-C), 128.3 (Ar-5''''-CH), 128.4-128.6 (diverse Ar-CH), 128.7 (Ar-CH), 130.1 (br, Ar-6''''-CH), 130.8 (br, Ar-CH), 131.6 (br, Ar-1''''-C), 133.6 (d, $^2J_{C,P} = 20$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.5 (Ar-3''''-CH), 134.5 (d, $^2J_{C,P} = 21$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 138.6-139.3 (br, diverse Ar-C), 145.3 (dm_c, $^1J_{C,F} = 260$ Hz, Bn-*o*-C), 145.9 (dm_c, $^1J_{C,F} = 247$ Hz, Bn-*m*-C), 164.1 (br, Ox-2-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -144.5$ (p dd, $J_{F,F} = 22$, 14 Hz, 2 F, Bn-*m*-F), -139.7 (p dd, $J_{F,F} = 21$, 13 Hz, 2 F, Bn-*o*-F) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -5.6$ ppm.

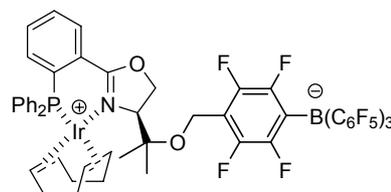
IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3066w, 2976m, 2933w, 1649m, 1507s, 1435m, 1389m, 1354m, 1296w, 1259m, 1173m, 1153m, 1066m, 964m, 876m, 850w, 748m, 697m cm^{-1} .

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 552 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 35), 372 ($[\text{M}-4\text{-HC}_6\text{F}_4\text{CH}_2]^+$, 16), 330 ($[\text{M}-\text{CMe}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{F}_4\text{H}]^+$, 100), 304 (66), 294 (15), 183 (19), 163 ($4\text{-HC}_6\text{F}_4\text{CH}_2^+$, 56).

$[\alpha]_D^{20} = -9.1$ ($c = 0.690$, CHCl_3).

EA: ber. C 67.51 %, H 4.75 %, N 2.54 %; gef. C 67.61 %, H 4.79 %, N 2.35 %.

(4''S)-(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-[(2,3,5,6-tetrafluor-4-{1'-methyl-1'-[2''-(2'''-diphenylphosphanylphenyl)-4'',5''-dihydro-oxazol-4''-yl]-ethoxymethyl}-phenyl)-tris-(pentafluorophenyl)borat]-iridium(I) (200)



Ligand **198** (261 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **121** mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (73.9 mg, 0.110 mmol, 0.550 Äq.) und abs. NEt_2Pr (51.3 μL , 39.0 mg, 0.300 mmol, 1.50 Äq.) in abs. CH_2Cl_2 (5 mL) umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 \times 22 cm, CH_2Cl_2 , F12-16) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **200** als oranges Pulver isoliert werden (259 mg, 0.190 mmol, 95 %). Für die Röntgenstrukturanalyse bedingt geeignete Einkristalle konnten durch Umkristallisation eines Teiles von **200** aus abs. CH_2Cl_2 /Pentan (1:4, 15 mL) bei RT erhalten werden.

$\text{C}_{57}\text{H}_{37}\text{BF}_{19}\text{IrNO}_2\text{P}$ (1362.88 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.71$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): δ = 0.66 (s, 3 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 1.03 (s, 3 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 1.16 (mc, 1 H, COD-CHH), 1.27-1.40 (m, 2 H, COD- CH_2), 1.92 (mc, 1 H, COD-CHH), 2.09-2.24 (m, 2 H, COD- CH_2), 2.33-2.49 (m, 2 H, COD- CH_2), 2.87 (mc, 1 H, COD-CH), 3.15 (br s, 1 H, COD-CH), 4.24 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.7$, 3.4 Hz, 1 H, Ox-4''-H), 4.40 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 10.4$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.43-4.54 (m, 2 H, Ox-5''-H und Bn-CHH), 4.65 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, 1 H, Ox-5''-H), 4.94 (mc, 1 H, COD-CH), 5.48 (quint, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,P}} = 6.9$ Hz, 1 H, COD-CH), 7.10 (br t, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,P}} = 8.3$ Hz, 2 H, PPh_2 -o-H), 7.39-7.53 (m, 4 H, Ar-H), 7.56-7.70 (m, 6 H, Ar-H), 7.73 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 1 H, Ar-5'''-H), 8.30 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H,P}} = 4.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1 H, Ar-6'''-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): δ = 18.1 ($-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 20.7 ($-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 26.1 (COD- CH_2), 28.8 (COD- CH_2), 33.0 (COD- CH_2), 36.7 (COD- CH_2), 52.9 (Bn- CH_2), 61.9 (COD-CH), 62.3 (COD-CH), 71.0 (Ox-5''- CH_2), 74.1 (Ox-4''-CH), 78.2 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$), 97.7 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 13$ Hz, COD-CH), 98.6 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 11$ Hz, COD-CH), 111.7 (t, $^2J_{\text{C,F}} = 17$ Hz, Bn- p -C), 123.2 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 57$ Hz, PPh_2 - i -C), 124.4 (br, C_6F_5 - i -C und Bn- i -C), 129.1 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, PPh_2 - m -CH), 129.4 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 47$ Hz, Ar-2'''-C), 129.7 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 13$ Hz, Ar-1'''-C), 130.2 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 11$ Hz, PPh_2 - m -CH), 130.7 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 52$ Hz, PPh_2 - i -C), 132.2 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, PPh_2 - p -CH), 132.8 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, Ar-5'''-CH), 133.2 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, PPh_2 - p -CH), 133.9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, PPh_2 - o -CH), 134.5 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 8$ Hz, Ar-6'''-CH), 134.7 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 7$ Hz, Ar-4'''-CH), 135.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1$ Hz, Ar-3'''-CH), 135.2 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 12$ Hz, PPh_2 - o -CH), 136.9 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 243$ Hz, C_6F_5 - m -C), 138.8 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 242$ Hz, C_6F_5 - p -C), 144.9 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 237$ Hz, Bn- m -C), 148.7 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 238$ Hz, C_6F_5 - o -C und Bn- o -C), 165.7 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6$ Hz, Ox-2''-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = -168.0 (mc, 2 F, C_6F_5 - m -F), -167.8- -167.5 (m, 4 F, C_6F_5 - m -F), -164.2- -163.9 (m, 3 F, C_6F_5 - p -F), -149.0 (p dd, $J_{\text{F,F}} = 21$, 14 Hz, 1 F, Bn- m -F), -148.6 (p dd, $J_{\text{F,F}} = 23$, 11 Hz, 1 F, Bn- m -F), -133.6- -132.6 (m, 8 F, Ar^F- o -F) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 17.1$ ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = -16.9$ ppm.

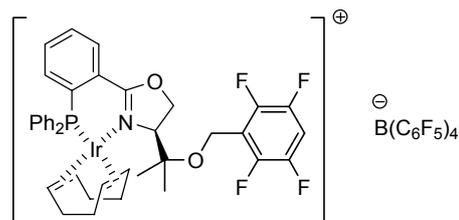
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2974\text{w}$, 1643w , 1590w , 1513m , 1462s , 1375m , 1258m , 1091m , 978s , 756m , 693m , 547w , 512w cm^{-1} .

MS (–ESI, CH_2Cl_2 , 200 °C): m/z (%) = 1398 ($[\text{M}+\text{Cl}]^-$, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +271$ ($c = 0.165$, CH_2Cl_2).

EA: ber. C 50.23 %, H 2.74 %, N 1.03 %; gef. C 50.13 %, H 2.75 %, N 1.17 %.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{4-[1'-(2'',3'',5'',6''-tetrafluorbenzyloxy)-1'-methyl-ethyl]-2-(2''''-diphenylphosphanylphenyl)-4,5-dihydro-oxazol}-iridium(I)]-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (201)



Ligand **199** (110 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** unter Verwendung des Borates **66** (192 mg, 0.280 mmol, 1.40 Äq.) umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kiesegel (4 × 20 cm, CH_2Cl_2 , F11-16) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **201** als roter Feststoff isoliert werden (309 mg, quantitativ).

$\text{C}_{63}\text{H}_{38}\text{BF}_{24}\text{IrNO}_2\text{P}$ (1530.95 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F \leq 0.70$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 0.74$ (s, 3 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 1.10 (s, 3 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 1.40 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.57 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.69 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.98 (m_c, 1 H, COD-CHH), 2.34-2.51 (m, 4 H, COD-CH₂), 3.01 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.33 (br s, 1 H, COD-CH), 4.16 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.3$, 3.1 Hz, 1 H, Ox-4-H), 4.31 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 10.2$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.40 (t, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 9.9$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.43 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 10.5$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.75 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.94 (br s, 1 H, COD-CH), 5.18 (quint, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,P}} = 7.0$ Hz, 1 H, COD-CH), 7.04-7.16 (m, 3 H, PPh₂-o-H und Bn-p-H), 7.39 (ddd, $^3J_{\text{H,P}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 1 H, Ar-3''''-H), 7.44 (m_c, 2 H, PPh₂-m-H), 7.50 (m_c, 1 H, PPh₂-p-H), 7.53-7.59 (m, 4 H, PPh₂-o-H und PPh₂-m-H), 7.59-7.64 (m, 1 H, PPh₂-p-H), 7.66 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz, 1 H, Ar-4''''-H), 7.70 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 1 H, Ar-5''''-H), 8.23 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,P}} = 4.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 1 H, Ar-6''''-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 18.8$ ($-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 20.7 ($-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 25.9 (COD-CH₂), 28.5 (COD-CH₂), 32.5 (COD-CH₂), 36.6 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 5$ Hz, COD-CH₂), 52.2 (Bn-CH₂), 62.1 (COD-CH), 62.8 (COD-CH), 70.4 (Ox-5-CH₂), 73.1 (Ox-4-CH), 77.7 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$), 95.0 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 13$ Hz, COD-CH), 98.2 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 11$ Hz, COD-CH), 106.5 (t, $^2J_{\text{C,F}} = 23$ Hz, Bn-p-CH), 117.0 (t, $^2J_{\text{C,F}} = 17$ Hz, Bn-i-C), 122.4 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 58$ Hz, PPh₂-i-C), 124.1 (br, C_6F_5 -i-C), 128.2 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 48$ Hz, Ar-2''''-C), 128.9 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 11$ Hz, PPh₂-m-CH), 129.0 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 15$ Hz, Ar-1''''-C), 129.9 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 11$ Hz, PPh₂-m-CH), 130.1 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 43$ Hz, PPh₂-i-C), 132.2 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, PPh₂-p-CH), 132.8 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, Ar-5''''-CH), 132.9 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, PPh₂-p-CH), 133.3 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, PPh₂-o-CH), 134.3 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 8$ Hz, Ar-6''''-CH), 134.5-134.6 (PPh₂-o-CH und Ar-4''''-CH), 134.9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, Ar-3''''-CH), 136.4 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 243$ Hz, C_6F_5 -m-C), 138.3 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 245$ Hz, C_6F_5 -p-C), 145.2 (dd, $^1J_{\text{C,F}} = 249$ Hz, $^2J_{\text{C,F}} = 14$ Hz, Bn-o-C), 145.9 (dt, $^1J_{\text{C,F}} = 249$ Hz, $J_{\text{C,F}} = 12$ Hz, Bn-m-C), 148.3 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}} = 241$ Hz, C_6F_5 -o-C), 165.8 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6$ Hz, Ox-2-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -167.2$ (br s, 8 F, C_6F_5 -*m*-F), -163.5 (t, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 21$ Hz, 4 F, C_6F_5 -*p*-F), -144.1 (p dd, $J_{\text{F},\text{F}} = 22$, 13 Hz, 2 F, Bn-*m*-F), -138.6 (p dd, $J_{\text{F},\text{F}} = 22$, 14 Hz, 2 F, Bn-*o*-F), -132.9 (br s, 8 F, C_6F_5 -*o*-F) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 17.2$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2974\text{w}$, 1643w , 1593w , 1512s , 1463s , 1376m , 1263m , 1089m , 979s , 879w , 773w , 692w , 662w , 547w cm^{-1} .

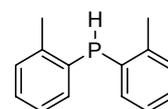
MS (+ESI, CH_2Cl_2 , 50 °C): m/z (%) = 852 ($[\text{M}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^+$, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +193$ ($c = 0.220$, CHCl_3).

EA: ber. C 49.43 %, H 2.50 %, N 0.91 %; gef. C 49.73 %, H 2.71 %, N 1.15 %.

9.4.3 Kationische, von Serin abgeleitete Präkatalysatoren

Di-*ortho*-tolylphosphan (**215**)^[133]



Zu einer Lösung von $\text{P}(\text{oTol})_3$ (9.13 g, 30.0 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (70 mL) wurde bei RT Lithiumgranulat (833 mg, 120 mmol, 4.00 Äq.) gegeben und die resultierende farblose Mischung 66 h lang bei RT gerührt, wobei sie sich allmählich über orange nach rotbraun verfärbte. Das Gemisch wurde über Celite filtriert, das klare dunkelrote Filtrat im HV auf ein Volumen von ca. 30 mL eingengt und entgastetes H_2O (7 mL) zugegeben. Die erhaltene gelbliche Mischung wurde portionsweise mit NH_4Cl (3.37 g, 63.0 mmol, 2.10 Äq.) als Feststoff versetzt und das klare Zweiphasensystem 30 min bei RT gerührt. Die Wasserphase wurde entfernt und die restliche Lösung im HV eingengt. Der zurückbleibende glasige, gelbliche Feststoff wurde im HV destilliert ($T_B = 103\text{-}108$ °C, $p = 0.1$ mbar). Dadurch konnte Phosphan **215** als farbloser, wachsartiger Feststoff isoliert werden (4.15 g, 19.4 mmol, 65 %).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{P}$ (214.24 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$T_B = 103\text{-}108$ °C ($p = 0.1$ mbar).

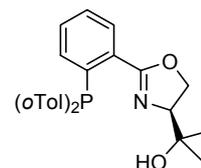
^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 2.42$ (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 5.12 (br d, $^1J_{\text{H},\text{P}} = 171$ Hz, 1 H, PH), 7.12 (t, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.2$ Hz, 2 H, *oTol*-H), 7.18-7.30 (m, 6 H, *oTol*-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 21.6$ (d, $^3J_{\text{C},\text{P}} = 14$ Hz, $-\text{CH}_3$), 126.2 (d, $^3J_{\text{C},\text{P}} = 4$ Hz, *oTol*-5-CH), 128.9 (*oTol*-4-CH), 130.2 (d, $^3J_{\text{C},\text{P}} = 4$ Hz, *oTol*-3-CH), 132.9 (d, $^1J_{\text{C},\text{P}} = 11$ Hz, *oTol*-1-C), 134.7 (d, $^2J_{\text{C},\text{P}} = 9$ Hz, *oTol*-6-CH), 141.9 (d, $^2J_{\text{C},\text{P}} = 17$ Hz, *oTol*-2-C) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -57.6$ (s) ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -57.6$ (br d, $^1J_{\text{P},\text{H}} = 188$ Hz) ppm.

(4'*S*)-2-{2'-[2''-(Di-*ortho*-tolylphosphanyl)-phenyl]-4',5'-dihydro-oxazol-4'-yl}-propan-2-ol (**216**)



Oxazolin **196** (1.12 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) sowie $(\text{oTol})_2\text{PH}$ (**215**, 1.18 g, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) wurden bei -78 °C in abs. THF (20 mL) vorgelegt und die resultierende gelbliche Lösung innerhalb von 14 min tropfenweise mit $n\text{BuLi}$ in Hexan (1.6 M, 6.41 mL, 10.3 mmol, 2.05 Äq.) versetzt. Die nun dunkelrote Mischung wurde 2.5 h lang bei 0 °C gerührt und anschließend H_2O (40 mL)

zugegeben. Das erhaltene Gemisch wurde mit CH_2Cl_2 ($3 \times 50 \text{ mL}$) extrahiert sowie die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Der braungelbe Rückstand wurde unter Argon an Kieselgel ($5 \times 17 \text{ cm}$, Hexan/ EtOAc 3:2, F25-39) chromatographiert, wodurch PHOX **216** als farbloser Feststoff isoliert werden konnte (1.86 g, 4.45 mmol, 89 %).

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{P}$ ($417.48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.28$ (SiO_2 , Hexan/ EtOAc 3:2).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.99$ (s, 3 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{OH}$), 1.09 (s, 3 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{OH}$), 2.32 (s, 3 H, $o\text{Tol-CH}_3$), 2.38 (s, 3 H, $o\text{Tol-CH}_3$), 4.18 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.7$, 8.4 Hz, 1 H, Ox-4'-H), 4.25-4.35 (m, 2 H, Ox-5'-H), 6.75 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 4.2$ Hz, 1 H, $o\text{Tol-6''''-H}$), 6.79 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 4.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1 H, $o\text{Tol-6''''-H}$), 6.95 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 3.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, Ar-3''-H), 7.08 (mc, 2 H, $o\text{Tol-5''''-H}$), 7.16-7.29 (m, 4 H, $o\text{Tol-3''''-H}$ und $o\text{Tol-4''''-H}$), 7.32 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 1 H, Ar-4''-H), 7.42 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 1 H, Ar-5''-H), 7.91 (br s, 1 H, Ar-6''-H) ppm. (Das stark verbreiterte Signal des austauschbaren Protons $-\text{OH}$ konnte nicht detektiert werden.)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 21.2$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 14$ Hz, $o\text{Tol-CH}_3$), 21.4 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 12$ Hz, $o\text{Tol-CH}_3$), 24.3 ($-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{OH}$), 27.5 ($-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{OH}$), 68.4 (Ox-5'- CH_2), 71.0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), 76.7 (Ox-4'-CH), 126.1 ($o\text{Tol-5''''-CH}$), 126.4 ($o\text{Tol-5''''-CH}$), 128.6-128.9 ($o\text{Tol-4''''-CH}$ und Ar-5''-CH), 129.7 (br, Ar-CH), 130.1 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 5$ Hz, $o\text{Tol-3''''-CH}$), 130.5 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 5$ Hz, $o\text{Tol-3''''-CH}$), 130.9 (Ar-CH), 132.6 (Ar-CH), 133.6 (Ar-CH), 134.9 (Ar-CH), 135.7 (d, $J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, Ar-C), 136.3 (br, Ar-C), 137.0 (br, Ar-C), 137.2 (br, Ar-C), 142.0 (br, $o\text{Tol-2''''-C}$), 142.2 (br, $o\text{Tol-2''''-C}$), 164.0 (Ox-2'-C) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -21.4$ ppm.

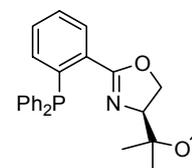
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3462\text{m}$, 3053w, 2972m, 2905m, 1653s, 1586w, 1465s, 1351s, 1288m, 1249m, 1202w, 1170m, 1135m, 1095m, 1038s, 964m, 868w, 785w, 753s, 718w, 674w, 582w, 554w, 524m, 461m cm^{-1} .

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 418 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 402 ($[\text{M}-\text{Me}]^+$, 12), 358 ($[\text{M}-\text{CMe}_2\text{OH}]^+$, 33), 333 (13), 326 ($[\text{M}-o\text{Tol}]^+$, 35), 316 (11).

$[\alpha]_D^{20} = +126$ ($c = 1.01$, CHCl_3).

EA: ber. C 74.80 %, H 6.76 %, N 3.36 %; gef. C 74.30 %, H 6.62 %, N 3.42 %.

(4S)-4-(1'-Methoxy-1'-methylethyl)-2-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-4,5-dihydro-oxazol (**207**)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHOX **192** (389 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (44.1 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) und frisch über basisches Al_2O_3 filtriertem MeI (74.8 μL , 170 mg, 1.20 mmol, 1.20 Äq.) in abs. THF (10 mL) 24 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben und kein NBu_4I verwendet. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (Hexan/ EtOAc 4:1) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **207** als farbloser, wachsartiger Feststoff erhalten werden (263 mg, 0.652 mmol, 65 %).

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{P}$ ($403.45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.15$ (SiO_2 , Hexan/ EtOAc 4:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.77 (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 1.10 (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 3.13 (s, 3 H, -OCH₃), 4.11-4.21 (m, 2 H, Ox-4-H und Ox-5-H), 4.25 (br t, ²J_{H,H} = ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 1 H, Ox-5-H), 6.87 (ddd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ³J_{H,P} = 4.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.0 Hz, 1 H, Ar-3''-H), 7.21-7.35 (m, 11 H, PPh₂-H und Ar-4''-H), 7.37 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1 H, Ar-5''-H), 7.96 (br s, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 18.9 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 23.0 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 49.6 (-OCH₃), 68.6 (br, Ox-5-CH₂), 74.7 (br, Ox-4-CH), 76.6 (-C(CH₃)₂O-), 128.3 (Ar-CH), 128.4-128.6 (diverse Ar-CH), 128.8 (Ar-CH), 130.1 (br, Ar-6''-CH), 130.7 (br, Ar-CH), 133.7 (d, ²J_{C,P} = 20 Hz, PPh₂-o-CH), 134.4 (Ar-3''-CH), 134.5 (d, ²J_{C,P} = 21 Hz, PPh₂-o-CH), 138.4-139.2 (br, diverse Ar-C) ppm. (Das fehlende Signal für Ox-2-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295K): δ = -5.4 ppm.

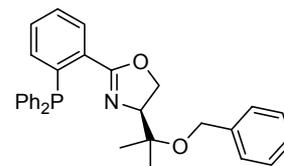
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3043m, 2969m, 2933m, 2889w, 2823m, 1965w, 1828w, 1768w, 1647s, 1582m, 1562w, 1470m, 1432m, 1340m, 1305m, 1254m, 1154s, 1087m, 1031s, 960s, 902w, 850m, 748s, 699s, 580w, 552w, 501s cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 404 ([M+H]⁺, 66), 372 ([M-OMe]⁺, 12), 330 ([M-CMe₂OMe]⁺, 62), 304 (27), 220 (11), 183 (15), 57 (100).

$[\alpha]_D^{20}$ = +40.7 (c = 0.935, CHCl₃).

EA: ber. C 74.43 %, H 6.50 %, N 3.47 %; gef. C 74.47 %, H 6.64 %, N 3.55 %.

(4S)-4-(1'-Benzyloxy-1'-methylethyl)-2-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-4,5-dihydro-oxazol (208)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHOX **192** (389 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (44.1 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) und BnBr (143 μ L, 205 mg, 1.20 mmol, 1.20 Äq.) in abs. THF (10 mL) insgesamt 22 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben. Das farblose Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (Hexan/ EtOAc 5:1) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **208** als farbloser, klebriger Feststoff erhalten werden (301 mg, 0.628 mmol, 63 %).

C₃₁H₃₀NO₂P (479.55 g*mol⁻¹):

R_F = 0.37 (SiO₂, Hexan/ EtOAc 5:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.90 (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 1.23 (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 4.16 (dd, ³J_{H,H} = 9.8 Hz, ²J_{H,H} = 8.7 Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.27 (dd, ³J_{H,H} = 9.9, 7.5 Hz, 1 H, Ox-4-H), 4.33-4.44 (m, 3 H, Bn-CH₂ und Ox-5-H), 6.89 (ddd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ³J_{H,P} = 3.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 0.9 Hz, 1 H, Ar-3''-H), 7.20-7.35 (m, 16 H, PPh₂-H, Bn-H und Ar-4''-H), 7.38 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1 H, Ar-5''-H), 7.97 (br s, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 19.7 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 24.1 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 64.1 (Bn-CH₂), 68.7 (Ox-5-CH₂), 75.2 (Ox-4-CH), 77.1 (-C(CH₃)₂O-), 127.3 (Bn-o-CH), 128.3 (Ar-CH), 128.4-128.6 (diverse Ar-CH), 128.8 (Ar-CH), 130.1 (br, Ar-6''-CH), 130.7 (br, Ar-CH), 133.7 (d, ²J_{C,P} = 20 Hz, PPh₂-o-CH), 134.4 (Ar-3''-CH), 134.6 (d, ²J_{C,P} = 21 Hz, PPh₂-o-CH), 138.5-139.7 (br, diverse Ar-C) ppm. (Das fehlende Signal für Ox-2-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = -5.5 ppm.

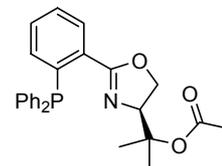
IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3060w, 2973w, 2927w, 1649s, 1473m, 1434m, 1351m, 1304w, 1248m, 1155m, 1091m, 1060m, 1028m, 963m, 903w, 741s, 695s cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 480 ($[M+H]^+$, 49), 372 ($[M-OBn]^+$, 13), 330 ($[M-CMe_2OBn]^+$, 60), 304 (61), 183 (15), 91 (Bn^+ , 100).

$[\alpha]_D^{20} = -1.1$ ($c = 0.375$, $CHCl_3$).

EA: ber. C 77.64 %, H 6.31 %, N 2.92 %; gef. C 77.54 %, H 6.28 %, N 3.03 %.

(4'S)-Essigsäure-1-methyl-1-[2'-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-4',5'-dihydro-oxazol-4'-yl]-ethylester (209)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHOX **192** (389 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (44.1 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) und AcCl (85.2 μ L, 94.2 mg, 1.20 mmol, 1.20 Äq.) in abs. THF (10 mL) 24 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben, kein NBu_4I zugesetzt und bei der wässrigen Aufarbeitung halbges. $NaHCO_3$ -Lösung (20 mL) verwendet. Das braune Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (Hexan/ EtOAc 4:1) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **209** als farblos, klebriger Feststoff erhalten werden (276 mg, 0.640 mmol, 64 %).

$C_{26}H_{26}NO_3P$ (431.46 $g \cdot mol^{-1}$):

$R_F = 0.18$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 4:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 295 K): $\delta = 1.10$ (s, 3 H, $-C(CH_3)(CH_3)O-$), 1.42 (s, 3 H, $-C(CH_3)(CH_3)O-$), 1.93 (s, 3 H, $-O_2CCH_3$), 4.13-4.27 (m, 2 H, Ox-5'-H), 4.47 (dd, $^3J_{H,H} = 10.0$, 7.8 Hz, 1 H, Ox-4'-H), 6.89 (dd, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, $^3J_{H,P} = 3.9$ Hz, 1 H, Ar-3''-H), 7.19-7.36 (m, 11 H, PPh_2 -H und Ar-4''-H), 7.39 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1 H, Ar-5''-H), 7.98 (br s, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 295 K): $\delta = 20.3$ ($-O_2CCH_3$), 22.5 ($-C(CH_3)(CH_3)O-$), 23.9 ($-C(CH_3)(CH_3)O-$), 68.4 (br, Ox-5'- CH_2), 74.5 (br, Ox-4'-CH), 83.1 ($-C(CH_3)_2O-$), 128.3 (Ar-CH), 128.5-128.6 (diverse Ar-CH), 128.8 (Ar-CH), 130.2 (br, Ar-6''-CH), 131.0 (br, Ar-CH), 133.6 (d, $^2J_{C,P} = 20$ Hz, PPh_2 -o-CH), 134.4 (Ar-3''-CH), 134.5 (d, $^2J_{C,P} = 21$ Hz, PPh_2 -o-CH), 138.2-138.4 (diverse Ar-C), 139.2 (d, $^1J_{C,P} = 27$ Hz, Ar-C), 164.5 (br, Ox-2'-C), 170.4 ($-O_2CCH_3$) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, $CDCl_3$, 295 K): $\delta = -5.4$ ppm.

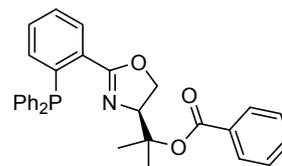
IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3060w$, 2978w, 2933w, 1732s, 1649s, 1474m, 1433m, 1365m, 1304w, 1250s, 1137m, 1092m, 1028m, 966m, 902w, 743m, 696m cm^{-1} .

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 432 ($[M+H]^+$, 92), 372 ($[M-OAc]^+$, 40), 330 ($[M-CMe_2OAc]^+$, 100), 304 (57), 244 (44), 183 (27), 43 (65).

$[\alpha]_D^{20} = +34.1$ ($c = 0.340$, $CHCl_3$).

EA: ber. C 72.38 %, H 6.07 %, N 3.25 %; gef. C 72.10 %, H 6.05 %, N 3.36 %.

(4'S)-Benzoessäure-1-methyl-1-[2'-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-4',5'-dihydro-oxazol-4'-yl]-ethylester (210)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHOX **192** (389 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (44.1 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) und BzCl (139 μ L, 169 mg, 1.20 mmol, 1.20 Äq.) in abs. THF (10 mL) 15 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben, kein NBu_4I zugesetzt und bei der wässrigen Aufarbeitung

halbges. NaHCO₃-Lösung (20 mL) verwendet. Das gelbe Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (Hexan/ EtOAc 4:1) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **210** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (411 mg, 0.833 mmol, 83 %).

C₃₁H₂₈NO₃P (493.53 g*mol⁻¹):

$R_F = 0.35$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 4:1).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.25$ (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 1.56 (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 4.26 (dd, ³J_{H,H} = 10.2 Hz, ²J_{H,H} = 8.8 Hz, 1 H, Ox-5'-H), 4.39 (dd, ²J_{H,H} = 8.8 Hz, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 1 H, Ox-5'-H), 4.56 (dd, ³J_{H,H} = 10.2, 7.3 Hz, 1 H, Ox-4'-H), 6.90 (ddd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ³J_{H,P} = 3.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 1 H, Ar-3''-H), 7.15-7.22 (m, 4 H, Ar-H), 7.22-7.43 (m, 10 H, Ar-H), 7.51 (m_c, 1 H, Bz-*p*-H), 7.90 (m_c, 2 H, Bz-*o*-H), 8.01 (ddd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ⁴J_{H,P} = 3.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 20.9$ (-C(CH₃)(CH₃)O-), 24.0 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 68.3 (Ox-5'-CH₂), 75.4 (Ox-4'-CH), 83.7 (-C(CH₃)₂O-), 128.3-128.6 (diverse Ar-CH), 128.8 (Ar-CH), 129.6 (Bz-*o*-CH), 130.1 (d, ³J_{C,P} = 3 Hz, Ar-6''-CH), 130.9 (Ar-CH), 131.6 (d, ²J_{C,P} = 20 Hz, Ar-1''-C), 131.6 (Bz-*i*-C), 132.8 (Bz-*p*-CH), 133.5 (d, ²J_{C,P} = 20 Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.5 (Ar-3''-CH), 134.6 (d, ²J_{C,P} = 21 Hz, PPh₂-*o*-CH), 138.4 (d, ¹J_{C,P} = 33 Hz, Ar-C), 138.5 (d, ¹J_{C,P} = 37 Hz, Ar-C), 139.3 (d, ¹J_{C,P} = 26 Hz, Ar-C), 164.3 (d, ³J_{C,P} = 3 Hz, Ox-2'-C), 165.5 (-O₂CC₆H₅) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -5.4$ ppm.

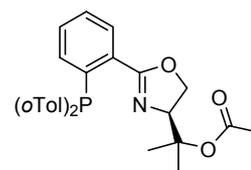
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3057\text{m}, 2977\text{m}, 2931\text{w}, 2904\text{w}, 1959\text{w}, 1821\text{w}, 1788\text{w}, 1713\text{s}, 1649\text{s}, 1585\text{m}, 1474\text{m}, 1434\text{m}, 1354\text{m}, 1286\text{s}, 1253\text{w}, 1114\text{s}, 1028\text{s}, 966\text{m}, 903\text{w}, 843\text{m}, 745\text{s}, 701\text{s}, 574\text{w}, 504\text{s}, 409\text{m cm}^{-1}$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 493 (M⁺, 1), 372 ([M-OBz]⁺, 16), 330 ([M-CMe₂OBz]⁺, 100), 304 (74), 294 (13), 183 (12), 105 (Bz⁺, 33), 77 (Ph⁺, 11).

$[\alpha]_D^{20} = +1.7$ ($c = 0.945$, CHCl₃).

EA: ber. C 75.44 %, H 5.72 %, N 2.84 %; gef. C 75.37 %, H 5.73 %, N 2.95 %.

(4'S)-Essigsäure-1-methyl-1-{2'-[2''-(di-ortho-tolylphosphanyl)-phenyl]-4',5'-dihydro-oxazol-4'-yl}-ethylester (**217**)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHOX **216** (417 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (44.1 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) und AcCl (85.2 μ L, 94.2 mg, 1.20 mmol, 1.20 Äq.) in abs. THF (10 mL) 15 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben, kein NBu₄I zugesetzt und bei der wässrigen Aufarbeitung halbges. NaHCO₃-Lösung (20 mL) verwendet. Das beige Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (Hexan/ EtOAc 4:1) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **217** als farbloser Feststoff erhalten werden (189 mg, 0.411 mmol, 41 %).

C₂₈H₃₀NO₃P (459.52 g*mol⁻¹):

$R_F = 0.21$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 4:1).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.10$ (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 1.39 (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 1.93 (s, 3 H, -O₂CCH₃), 2.36 (d, ⁴J_{H,P} = 1.4 Hz, 3 H, *o*Tol-CH₃), 2.38 (d, ⁴J_{H,P} = 1.5 Hz, 3 H, *o*Tol-CH₃), 4.15-4.25 (m, 2 H, Ox-5'-H), 4.51 (dd, ³J_{H,H} = 10.0, 7.8 Hz, 1 H, Ox-4'-H), 6.72 (dd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ³J_{H,P} = 4.1 Hz, 2 H, *o*Tol-6''-H), 6.92 (ddd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ³J_{H,P} = 3.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 1 H, Ar-3''-H), 7.04 (m_c, 2 H, *o*Tol-5''-H), 7.14-7.27 (m, 4 H, *o*Tol-3''-H und *o*Tol-4''-H), 7.30 (td, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 1 H, Ar-4''-H)

H), 7.39 (td, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.3$ Hz, 1 H, Ar-5''-H), 7.95 (ddd, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, $^4J_{H,P} = 3.8$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.3$ Hz, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 20.3$ (d, $^3J_{C,P} = 2$ Hz, *o*Tol- CH_3), 21.2 ($-\text{CH}_3$), 21.5 ($-\text{CH}_3$), 22.5 ($-\text{CH}_3$), 23.8 ($-\text{CH}_3$), 68.3 (Ox-5'- CH_2), 74.8 (Ox-4'-CH), 83.3 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$), 126.1 (*o*Tol-5'''-CH), 126.3 (*o*Tol-5'''-CH), 128.3 (Ar-5''-CH), 128.6 (*o*Tol-4'''-CH), 128.6 (*o*Tol-4'''-CH), 130.1-130.2 (diverse Ar-CH), 130.9 (Ar-CH), 132.4 (d, $^2J_{C,P} = 23$ Hz, Ar-1''-C), 133.0 (*o*Tol-6'''-CH), 133.5 (*o*Tol-6'''-CH), 134.5 (Ar-3'''-CH), 136.4 (d, $^1J_{C,P} = 14$ Hz, *o*Tol-1'''-C), 136.6 (d, $^1J_{C,P} = 10$ Hz, *o*Tol-1'''-C), 137.9 (d, $^1J_{C,P} = 25$ Hz, Ar-2''-C), 142.1 (d, $^2J_{C,P} = 28$ Hz, *o*Tol-2'''-C), 142.6 (d, $^2J_{C,P} = 27$ Hz, *o*Tol-2'''-C), 164.3 (d, $^3J_{C,P} = 2$ Hz, Ox-2'-C), 170.4 ($-\text{O}_2\text{CCH}_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -21.2$ ppm.

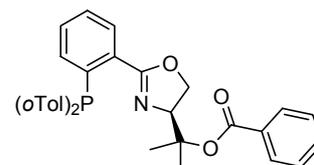
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3053\text{m}$, 2974m, 2935m, 1920w, 1838w, 1734s, 1648s, 1587m, 1463m, 1365s, 1247s, 1135s, 1092m, 1028s, 966m, 902w, 749s, 718w, 686m, 608m, 554m, 523m, 458m cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 459 (M^+ , 6), 444 ($[\text{M}-\text{Me}]^+$, 9), 400 ($[\text{M}-\text{OAc}]^+$, 28), 368 ($[\text{M}-\text{oTol}]^+$, 45), 358 ($[\text{M}-\text{CMe}_2\text{OAc}]^+$, 74), 332 (100), 316 (44), 308 (37), 288 (10), 165 (11), 43 (Ac^+ , 18).

$[\alpha]_D^{20} = +48.4$ ($c = 1.01$, CHCl_3).

EA: ber. C 73.19 %, H 6.58 %, N 3.05 %; gef. C 73.04 %, H 6.59 %, N 3.16 %.

(4'S)-Benzoessäure-1-methyl-1-{2'-[2''-(di-ortho-tolylphosphanyl)-phenyl]-4',5'-dihydro-oxazol-4'-yl}-ethylester (**218**)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHOX **216** (209 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (22.1 mg, 0.550 mmol, 1.10 Äq.) und BzCl (69.6 μL , 84.3 mg, 0.600 mmol, 1.20 Äq.) in abs. THF (5 mL) 19 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben, kein NBu_4I zugesetzt und bei der wässrigen Aufarbeitung halbges. NaHCO_3 -Lösung (20 mL) verwendet. Das orangefarbene Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (3 \times 22 cm, Hexan/ EtOAc 5:1, F12-17) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **219** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (223 mg, 0.428 mmol, 86 %).

$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{P}$ (521.59 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.28$ (SiO_2 , Hexan/ EtOAc 5:1).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.25$ (s, 3 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 1.54 (s, 3 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 2.33 (d, $^4J_{H,P} = 1.3$ Hz, 3 H, *o*Tol- CH_3), 2.38 (d, $^4J_{H,P} = 1.4$ Hz, 3 H, *o*Tol- CH_3), 4.29 (dd, $^3J_{H,H} = 10.1$ Hz, $^2J_{H,H} = 8.9$ Hz, 1 H, Ox-5'-H), 4.40 (dd, $^2J_{H,H} = 8.7$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, 1 H, Ox-5'-H), 4.60 (dd, $^3J_{H,H} = 10.1$, 7.2 Hz, 1 H, Ox-4'-H), 6.69 (ddd, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, $^3J_{H,P} = 4.1$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.2$ Hz, 1 H, *o*Tol-6'''-H), 6.73 (ddd, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^3J_{H,P} = 3.8$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.1$ Hz, 1 H, *o*Tol-6'''-H), 6.89 (br t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 1 H, *o*Tol-5'''-H), 6.93 (dddd, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, $^3J_{H,P} = 3.6$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.3$ Hz, $^5J_{H,H} = 0.4$ Hz, 1 H, Ar-3''-H), 7.06 (mc, 1 H, *o*Tol-5'''-H), 7.12-7.28 (m, 4 H, *o*Tol-3'''-H und *o*Tol-4'''-H), 7.29-7.39 (m, 3 H, Bz-*m*-H und Ar-4''-H), 7.42 (td, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.2$ Hz, 1 H, Ar-5''-H), 7.50 (mc, 1 H, Bz-*p*-H), 7.88 (mc, 2 H, Bz-*o*-H), 8.03 (dd, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, $^4J_{H,P} = 3.3$ Hz, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 20.8$ ($-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 21.2 (d, $^3J_{C,P} = 4$ Hz, *o*Tol- CH_3), 21.5 (d, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, *o*Tol- CH_3), 24.0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 68.3 (Ox-5'- CH_2), 75.4 (Ox-4'-CH), 83.8 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$), 126.1 (*o*Tol-5'''-CH), 126.3 (*o*Tol-5'''-CH),

128.4 (Bz-*m*-CH und Ar-5''-CH), 128.6 (*o*Tol-4''-CH), 128.7 (*o*Tol-4''-CH), 129.6 (Bz-*o*-CH), 130.1-130.2 (*o*Tol-3''-CH), 130.3 (d, $J_{C,P} = 3$ Hz, Ar-CH), 131.0 (Ar-CH), 131.6 (Bz-*i*-C), 132.2 (br, Ar-1''-C), 132.8 (Bz-*p*-CH), 133.0 (*o*Tol-6''-CH), 133.5 (*o*Tol-6''-CH), 134.6 (Ar-3''-CH), 136.3-136.6 (*o*Tol-1''-C), 138.1 (d, $^1J_{C,P} = 25$ Hz, Ar-2''-C), 142.1 (d, $^2J_{C,P} = 27$ Hz, *o*Tol-2''-C), 142.7 (d, $^2J_{C,P} = 27$ Hz, *o*Tol-2''-C), 164.4 (br, Ox-2''-C), 165.5 (-O₂CC₆H₅) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -20.9$ ppm.

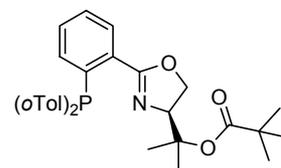
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3055\text{m}, 2973\text{m}, 2936\text{w}, 1919\text{w}, 1789\text{w}, 1714\text{s}, 1649\text{m}, 1589\text{w}, 1453\text{m}, 1353\text{m}, 1285\text{s}, 1116\text{s}, 1029\text{m}, 968\text{m}, 902\text{w}, 840\text{w}, 750\text{s}, 712\text{s}, 556\text{m}, 521\text{m}, 456\text{m cm}^{-1}$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 521 (M⁺, 6), 506 ([M-Me]⁺, 10), 430 ([M-*o*Tol]⁺, 42), 400 ([M-OBz]⁺, 31), 358 ([M-CMe₂OBz]⁺, 64), 332 (100), 316 (47), 308 (49), 288 (12), 105 (Bz⁺, 56), 77 (Ph⁺, 15).

$[\alpha]_D^{20} = +20.4$ ($c = 0.985$, CHCl₃).

EA: ber. C 75.99 %, H 6.18 %, N 2.69 %; gef. C 75.66 %, H 6.21 %, N 2.72 %.

(4''S)-2,2-Dimethylpropionsäure-1'-methyl-1'-{2''-[2''-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)-phenyl]-4'',5''-dihydro-oxazol-4''-yl}-ethylester (219)



Analog der Darstellung von **106** wurde PHOX **216** (1.04 g, 2.50 mmol, 1.00 Äq.) mit KH (110 mg, 2.75 mmol, 1.10 Äq.) und PivCl (369 μL , 362 mg, 3.00 mmol, 1.20 Äq.) in abs. THF (10 mL) 22 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei 0 °C zugegeben, kein NBu₄I zugesetzt und bei der wässrigen Aufarbeitung halbges. NaHCO₃-Lösung (20 mL) verwendet. Das schmutzig gelbe Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 \times 19 cm, Hexan/ EtOAc 5:1, F16-23) gereinigt. Dadurch konnte Ligand **219** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (1.19 g, 2.36 mmol, 94 %).

C₃₁H₃₆NO₃P (501.60 g \cdot mol⁻¹):

$R_F = 0.33$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 5:1).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.08$ (s, 12 H, -C(CH₃)₃ und -C(CH₃)(CH₃)O-), 1.40 (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 2.36 (d, $^4J_{H,P} = 1.9$ Hz, 3 H, *o*Tol-CH₃), 2.37 (d, $^4J_{H,P} = 1.6$ Hz, 3 H, *o*Tol-CH₃), 4.18 (dd, $^3J_{H,H} = 10.1$ Hz, $^2J_{H,H} = 8.8$ Hz, 1 H, Ox-5''-H), 4.27 (dd, $^2J_{H,H} = 8.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, 1 H, Ox-5''-H), 4.44 (dd, $^3J_{H,H} = 10.2$, 7.2 Hz, 1 H, Ox-4''-H), 6.71 (ddd, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^3J_{H,P} = 4.0$ Hz, $^4J_{H,H} = 0.9$ Hz, 2 H, *o*Tol-6''-H), 6.92 (dddd, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, $^3J_{H,P} = 3.5$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.3$ Hz, $^5J_{H,H} = 0.4$ Hz, 1 H, Ar-3''-H), 7.03 (mc, 2 H, *o*Tol-5''-H), 7.14-7.27 (m, 4 H, *o*Tol-3''-H und *o*Tol-4''-H), 7.31 (td, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.4$ Hz, 1 H, Ar-4''-H), 7.39 (td, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.3$ Hz, 1 H, Ar-5''-H), 7.96 (dd, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, $^4J_{H,P} = 3.2$ Hz, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 20.5$ (-C(CH₃)(CH₃)O-), 21.2 (*o*Tol-CH₃), 21.5 (*o*Tol-CH₃), 23.9 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 27.2 (-C(CH₃)₃), 39.5 (-C(CH₃)₃), 68.2 (Ox-5''-CH₂), 75.3 (Ox-4''-CH), 82.5 (-C(CH₃)₂O-), 126.1 (*o*Tol-5''-CH), 126.3 (*o*Tol-5''-CH), 128.3 (Ar-5''-CH), 128.6 (*o*Tol-4''-CH), 128.6 (*o*Tol-4''-CH), 130.1 (diverse Ar-CH), 130.9 (Ar-CH), 132.3 (br d, $^2J_{C,P} = 24$ Hz, Ar-1''-C), 133.1 (*o*Tol-6''-CH), 133.5 (*o*Tol-6''-CH), 134.6 (Ar-3''-CH), 136.4-136.7 (*o*Tol-1''-C), 138.0 (d, $^1J_{C,P} = 25$ Hz, Ar-2''-C), 142.2 (d, $^2J_{C,P} = 27$ Hz, *o*Tol-2''-C), 142.6 (d, $^2J_{C,P} = 27$ Hz, *o*Tol-2''-C), 164.1 (br, Ox-2''-C), 177.6 (-O₂CC(CH₃)₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -21.2$ ppm.

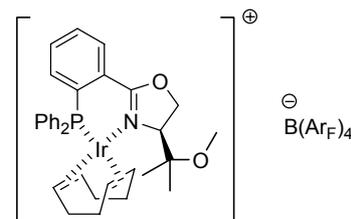
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3055m, 2971m, 1725s, 1650m, 1588w, 1468m, 1356m, 1289m, 1247w, 1174s, 1135s, 1093w, 1031m, 968m, 901m, 841w, 749s, 718w, 677m, 556m, 521m, 455m cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 501 (M^+ , 7), 486 ($[\text{M}-\text{Me}]^+$, 9), 410 ($[\text{M}-o\text{Tol}]^+$, 50), 400 ($[\text{M}-\text{OPiv}]^+$, 43), 358 ($[\text{M}-\text{CMe}_2\text{OPiv}]^+$, 65), 332 (100), 316 (39), 308 (46), 57 ($t\text{Bu}^+$, 27).

$[\alpha]_D^{20} = +36.9$ ($c = 0.990$, CHCl_3).

EA: ber. C 74.23 %, H 7.23 %, N 2.79 %; gef. C 73.94 %, H 7.24 %, N 2.87 %.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{4-(1'-methoxy-1'-methyl-ethyl)-2-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-4,5-dihydro-oxazol}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-borat (203**)**



Ligand **207** (80.7 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (CH_2Cl_2) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **203** als roter Feststoff isoliert werden (227 mg, 0.145 mmol, 72 %). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Überschichten einer konzentrierten Lösung von **203** in CDCl_3 mit Hexan bei RT erhalten werden.

$\text{C}_{65}\text{H}_{50}\text{BF}_{24}\text{IrNO}_2\text{P}$ (1567.06 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F \leq 0.74$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 0.64 (s, 3 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 0.79 (s, 3 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 1.42 (m_c , 1 H, COD- CHH), 1.64 (m_c , 1 H, COD- CHH), 2.01 (m_c , 2 H, COD- CHH), 2.33-2.62 (m, 4 H, COD- CH_2), 2.95 (m_c , 1 H, COD- CH), 3.01 (s, 3 H, $-\text{OCH}_3$), 3.28 (br s, 1 H, COD- CH), 4.12 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.3$, 3.1 Hz, 1 H, Ox-4-H), 4.39 (t, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 9.6$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.59 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 3.0$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.99 (br s, 1 H, COD- CH), 5.39 (quint, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,P}} = 7.0$ Hz, 1 H, COD- CH), 7.09 (br s, 2 H, PPh_2 - o -H), 7.34-7.58 (m, 13 H, Ar-H und Ar_F - p -H), 7.61 (m_c , 2 H, Ar-4''-H und Ar-5''-H), 7.73 (s, 8 H, Ar_F - o -H), 8.19 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{H,P}} = 4.3$ Hz, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 18.0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 19.8 ($-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 26.0 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, COD- CH_2), 28.6 (COD- CH_2), 32.5 (COD- CH_2), 36.7 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 5$ Hz, COD- CH_2), 49.1 ($-\text{OCH}_3$), 61.0 (COD- CH), 62.2 (COD- CH), 70.2 (Ox-5- CH_2), 73.7 (Ox-4- CH), 75.9 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$), 95.5 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 13$ Hz, COD- CH), 97.7 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 11$ Hz, COD- CH), 117.6 (sept, $^3J_{\text{C,F}} = 4$ Hz, Ar_F - p - CH), 122.7 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 58$ Hz, PPh_2 - i -C), 124.7 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 273$ Hz, $-\text{CF}_3$), 128.4 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 47$ Hz, Ar-2''-C), 128.6-129.4 (Ar_F - m -C, Ar-1''-C und PPh_2 - m - CH), 129.6 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 11$ Hz, PPh_2 - m - CH), 130.1 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 52$ Hz, PPh_2 - i -C), 132.1 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, PPh_2 - p - CH), 132.5 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, Ar-5''- CH), 132.6 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, PPh_2 - p - CH), 133.3 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, PPh_2 - o - CH), 134.1 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 8$ Hz, Ar-6''- CH), 134.3 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 7$ Hz, Ar-4''- CH), 134.7-134.9 (Ar_F - o - CH , Ar-3''- CH und PPh_2 - o - CH), 161.8 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 50$ Hz, Ar_F - i -C), 164.9 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6$ Hz, Ox-2-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -62.7 ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 17.0 ppm.

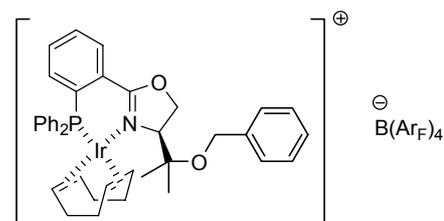
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2976m, 2839w, 1603m, 1566w, 1484w, 1437m, 1356s, 1279s, 1127s, 967w, 889m, 839m, 778w, 743m, 710m, 677m, 564m, 510m, 440w cm^{-1} .

MS (+ESI, CH_2Cl_2 , 50 °C): m/z (%) = 704 ($[\text{M}-\text{B}(\text{Ar}_F)_4]^+$, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +173$ ($c = 0.225$, CHCl_3).

EA: ber. C 49.82 %, H 3.22 %, N 0.89 %; gef. C 49.91 %, H 3.30 %, N 1.09 %.

(4S)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{4-(1'-benzyloxy-1'-methylethyl)-2-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-4,5-dihydro-oxazol}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat (204)



Ligand **208** (95.9 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (CH_2Cl_2) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **204** als roter Feststoff isoliert werden (258 mg, 0.157 mmol, 79 %). Weiterhin wurde der homobimetallische Komplex **211** als bedeutendes Nebenprodukt in Form eines ebenfalls roten Feststoffes erhalten (50.8 mg, 18.1 μmol , 9 %).

$\text{C}_{71}\text{H}_{54}\text{BF}_{24}\text{IrNO}_2\text{P}$ (1643.16 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F \leq 0.74$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 0.89 (s, 3 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 0.97 (s, 3 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 1.37 (m, 1 H, COD-CHH), 1.48 (m, 1 H, COD-CHH), 1.67 (dt, $^2J_{\text{H,H}} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 1 H, COD-CHH), 1.95 (dt, $^2J_{\text{H,H}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 9.1$ Hz, 1 H, COD-CHH), 2.20 (m, 1 H, COD-CHH), 2.28-2.49 (m, 3 H, COD- CH_2), 2.94 (m, 1 H, COD-CH), 3.24 (br s, 1 H, COD-CH), 4.13 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 11.0$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.17-4.23 (m, 2 H, Bn-CHH und Ox-4-H), 4.43 (t, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 9.6$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.77 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 2.8$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.93 (br s, 1 H, COD-CH), 5.28 (quint, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,P}} = 7.0$ Hz, 1 H, COD-CH), 7.06 (br s, 2 H, PPh_2 -o-H), 7.19 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2 H, Bn-o-H), 7.25-7.37 (m, 4 H, Ar-H), 7.38-7.58 (m, 12 H, Ar-H und Ar_F -p-H), 7.62 (m, 2 H, Ar-4''-H und Ar-5''-H), 7.72 (s, 8 H, Ar_F -o-H), 8.24 (m, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 20.1 ($-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 20.3 ($-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 25.8 (COD- CH_2), 28.4 (COD- CH_2), 32.5 (COD- CH_2), 36.6 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 5$ Hz, COD- CH_2), 61.9 (COD-CH), 62.7 (COD-CH), 63.9 (Bn- CH_2), 70.3 (Ox-5- CH_2), 73.7 (Ox-4-CH), 76.6 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$), 95.6 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 13$ Hz, COD-CH), 97.9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 11$ Hz, COD-CH), 117.6 (sept, $^3J_{\text{C,F}} = 4$ Hz, Ar_F -p-CH), 122.5 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 58$ Hz, PPh_2 -i-C), 124.7 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 273$ Hz, $-\text{CF}_3$), 127.2 (Bn-o-CH), 128.0 (Bn-p-CH), 128.3 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 47$ Hz, Ar-2''-C), 128.6-129.4 (Ar_F -m-C, Bn-m-CH, PPh_2 -m-CH und Ar-1''-C), 129.8 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 11$ Hz, PPh_2 -m-CH), 130.0 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 52$ Hz, PPh_2 -i-C), 132.1 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, PPh_2 -p-CH), 132.6 (PPh_2 -p-CH und Ar-5''-CH), 133.3 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, PPh_2 -o-CH), 134.1 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 8$ Hz, Ar-6''-CH), 134.4-134.5 (diverse Ar-CH), 134.9 (Ar_F -o-CH), 138.1 (Bn-i-C), 161.8 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 50$ Hz, Ar_F -i-C), 165.3 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6$ Hz, Ox-2-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -62.7 ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 17.1 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2977w, 1599m, 1484w, 1436w, 1357m, 1279s, 1126s, 968w, 889m, 839m, 742m, 678m, 546m, 510w, 439w cm^{-1} .

MS (+ ESI, CH_2Cl_2 , 50 °C): m/z (%) = 780 ($[\text{M}-\text{B}(\text{Ar}_F)_4]^+$, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +188$ ($c = 0.200$, CHCl_3).

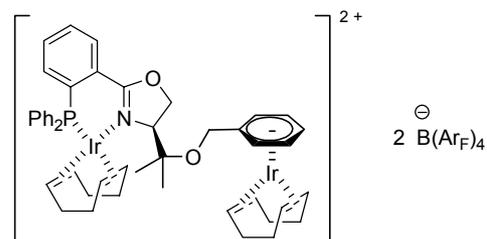
EA: ber. C 51.90 %, H 3.31 %, N 0.85 %; gef. C 52.13 %, H 3.24 % N 1.01 %.

[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-iridium(I)-(208)-iridium(I)-(η^4 -1,5-cyclooctadien)]-bis{tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat} (211)

$\text{C}_{111}\text{H}_{78}\text{B}_2\text{F}_{48}\text{Ir}_2\text{NO}_2\text{P}$ (2806.77 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F \leq 0.06$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): δ = 0.61 (s, 3 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}-$), 1.42-1.55 (m, 4 H,



-C(CH₃)(CH₃)O- und COD-CHH), 1.67 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.97-2.19 (m, 10 H, COD-CH₂), 2.42-2.64 (m, 4 H, COD-CH₂), 3.11 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.55 (br s, 1 H, COD-CH), 3.99 (d, ²J_{H,H} = 13.3 Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.19 (dd, ³J_{H,H} = 8.8, 2.6 Hz, 1 H, Ox-4-H), 4.27 (d, ²J_{H,H} = 13.2 Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.43-4.56 (m, 5 H, COD-CH und Ox-5-H), 4.82 (dd, ²J_{H,H} = 10.0 Hz, ³J_{H,H} = 2.7 Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.89 (quint, ³J_{H,H} = ³J_{H,P} = 6.8 Hz, 1 H, COD-CH), 5.02 (br s, 1 H, COD-CH), 6.22 (d, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 1 H, Bn-*o*-H), 6.35 (t, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 1 H, Bn-*m*-H), 6.39 (d, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 1 H, Bn-*o*-H), 6.46 (t, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 1 H, Bn-*m*-H), 6.52 (t, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 1 H, Bn-*p*-H), 7.10 (br s, 2 H, PPh₂-*o*-H), 7.40 (m_c, 1 H, Ar-3''-H), 7.42-7.62 (m, 16 H, PPh₂-H und Ar_F-*p*-H), 7.65-7.80 (m, 18 H, Ar_F-*o*-H, Ar-4''-H und Ar-5''-H), 8.27 (m_c, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 18.2 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 24.1 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 26.0 (d, ³J_{C,P} = 2 Hz, COD-CH₂), 28.6 (COD-CH₂), 32.9 (COD-CH₂), 33.0 (COD-CH₂), 33.1 (COD-CH₂), 37.3 (d, ³J_{C,P} = 5 Hz, COD-CH₂), 60.3 (Bn-CH₂), 64.3 (COD-CH), 64.8 (COD-CH), 65.6 (COD-CH), 65.6 (COD-CH), 70.3 (Ox-5-CH₂), 72.9 (Ox-4-CH), 78.5 (-C(CH₃)₂O-), 94.1 (d, ²J_{C,P} = 14 Hz, COD-CH), 94.7 (Bn-*o*-CH), 95.0 (Bn-*o*-CH), 96.7 (Bn-*m*-CH), 96.8 (Bn-*m*-CH), 98.8 (Bn-*p*-CH), 98.9 (d, ²J_{C,P} = 11 Hz, COD-CH), 115.6 (Bn-*i*-C), 118.0 (sept, ³J_{C,F} = 4 Hz, Ar_F-*p*-CH), 122.3 (d, ¹J_{C,P} = 58 Hz, PPh₂-*i*-C), 125.1 (q, ¹J_{C,F} = 272 Hz, -CF₃), 128.4 (d, ¹J_{C,P} = 48 Hz, Ar-2''-C), 128.9-129.8 (Ar_F-*m*-C, Ar-1''-C und PPh₂-*m*-CH), 130.3 (d, ³J_{C,P} = 11 Hz, PPh₂-*m*-CH), 130.5 (d, ¹J_{C,P} = 54 Hz, PPh₂-*i*-C), 132.7 (d, ⁴J_{C,P} = 2 Hz, PPh₂-*p*-CH), 133.2 (d, ⁴J_{C,P} = 2 Hz, PPh₂-*p*-CH), 133.3 (d, ⁴J_{C,P} = 2 Hz, Ar-5''-CH), 133.8 (d, ²J_{C,P} = 10 Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.5 (d, ³J_{C,P} = 8 Hz, Ar-6''-CH), 134.8 (d, ²J_{C,P} = 12 Hz, PPh₂-*o*-CH), 135.3 (Ar_F-*o*-CH), 135.5 (d, ³J_{C,P} = 7 Hz, Ar-4''-CH), 135.9 (d, ²J_{C,P} = 2 Hz, Ar-3''-CH), 162.3 (q, ¹J_{C,B} = 50 Hz, Ar_F-*i*-C), 166.5 (d, ³J_{C,P} = 6 Hz, Ox-2-C) ppm.

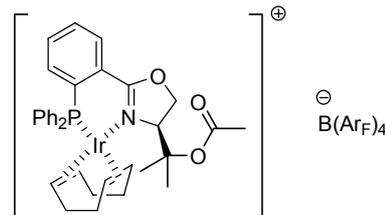
¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = -63.0 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 17.1 ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = -6.9 ppm.

MS (+ ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): *m/z* (%) = 539.5 ([M-2*B(Ar_F)₄]²⁺, 100).

(4'*S*)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{essigsäure-1-methyl-1-[2'-
(2''-diphenylphosphanylphenyl)-4',5'-dihydro-oxazol-
4'-yl]-ethylester}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluor-
methyl)phenyl]borat (**205**)



Ligand **209** (86.3 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** umgesetzt. Das schmutzige rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (CH₂Cl₂) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **205** als roter Feststoff isoliert werden (248 mg, 0.155 mmol, 78 %). Für die Röntgenstrukturanalyse bedingt geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten Lösung von **205** in CDCl₃ mit Hexan bei RT erhalten werden.

C₆₆H₅₀BF₂₄IrNO₃P (1595.07 g*⁻¹):

R_F ≤ 0.44 (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.76 (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 1.36-1.51 (m, 4 H, -C(CH₃)(CH₃)O- und COD-CHH), 1.66 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.89-2.14 (m, 5 H, -O₂CCH₃ und COD-CHH), 2.39-2.63 (m, 4 H, COD-CH₂), 3.07 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.42 (br s, 1 H, COD-CH), 4.39 (t, ²J_{H,H} = ³J_{H,H} = 10.1 Hz, 1 H, Ox-5'-H), 4.67 (m_c, 2 H, Ox-4'-H und Ox-5'-H), 4.95 (br s, 1 H, COD-CH), 5.19 (quint, ³J_{H,H} = ³J_{H,P} = 6.9 Hz, 1 H, COD-CH), 7.09 (br s, 2 H, PPh₂-*o*-H), 7.36 (ddd, ³J_{H,P} = 10.2 Hz, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1 H, Ar-

3''-H), 7.43 (m_c, 2 H, PPh₂-*m*-H), 7.46-7.55 (m, 9 H, PPh₂-H und Ar_F-*p*-H), 7.56-7.65 (m, 3 H, Ar-4''-H, Ar-5''-H und PPh₂-*p*-H), 7.72 (s, 8 H, Ar_F-*o*-H), 8.18 (ddd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,P} = 4.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 20.3 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 22.0 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 22.2 (-O₂CCH₃), 25.9 (d, ³J_{C,P} = 2 Hz, COD-CH₂), 28.4 (COD-CH₂), 32.6 (COD-CH₂), 36.9 (d, ³J_{C,P} = 5 Hz, COD-CH₂), 62.9 (COD-CH), 63.5 (COD-CH), 69.9 (Ox-5'-CH₂), 71.2 (Ox-4'-CH), 81.5 (-C(CH₃)₂O-), 94.5 (d, ²J_{C,P} = 13 Hz, COD-CH), 98.4 (d, ²J_{C,P} = 11 Hz, COD-CH), 117.6 (sept, ³J_{C,F} = 4 Hz, Ar_F-*p*-CH), 122.0 (d, ¹J_{C,P} = 58 Hz, PPh₂-*i*-C), 124.7 (q, ¹J_{C,F} = 273 Hz, -CF₃), 128.1 (d, ¹J_{C,P} = 49 Hz, Ar-2''-C), 128.6-129.4 (Ar_F-*m*-C, Ar-1''-C und PPh₂-*m*-CH), 129.7 (d, ¹J_{C,P} = 52 Hz, PPh₂-*i*-C), 129.9 (d, ³J_{C,P} = 11 Hz, PPh₂-*m*-CH), 132.3 (d, ⁴J_{C,P} = 2 Hz, PPh₂-*p*-CH), 132.8 (d, ⁴J_{C,P} = 2 Hz, Ar-5''-CH), 133.0 (d, ⁴J_{C,P} = 2 Hz, PPh₂-*p*-CH), 133.3 (d, ²J_{C,P} = 10 Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.3-134.4 (Ar-6''-CH und PPh₂-*o*-CH), 134.8 (d, ³J_{C,P} = 7 Hz, Ar-4''-CH), 134.9-135.0 (Ar_F-*o*-CH und Ar-3''-CH), 161.8 (q, ¹J_{C,B} = 50 Hz, Ar_F-*i*-C), 166.0 (d, ³J_{C,P} = 6 Hz, Ox-2'-C), 169.8 (-O₂CCH₃) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -62.7 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 17.4 ppm.

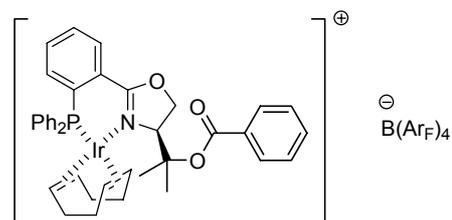
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970w, 1744m, 1595m, 1564w, 1484w, 1437w, 1357m, 1279s, 1127s, 1017w, 972w, 889m, 839w, 744w, 710m, 678m, 547m, 511w, 438w cm⁻¹.

MS (+ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): *m/z* (%) = 732 ([M-B(Ar_F)₄]⁺, 100).

[α]_D²⁰ = +254 (*c* = 0.175, CHCl₃).

EA: ber. C 49.70 %, H 3.16 %, N 0.88 %; gef. C 49.78 %, H 3.17 %, N 0.95 %.

(4'*S*)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-{benzoesäure-1-methyl-1-[2''-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-4',5'-dihydro-oxazol-4'-yl]-ethylester}-iridium(III)]-tetraakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**206**)



Ligand **210** (98.7 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (CH₂Cl₂) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **206** als roter Feststoff isoliert werden (296 mg, 0.179 mmol, 89 %). Für die Röntgenstrukturanalyse bedingt geeignete Einkristalle konnten durch Überschichten einer konzentrierten Lösung von **206** in CDCl₃ mit Hexan bei RT erhalten werden.

C₇₁H₅₂BF₂₄IrNO₃P (1657.14 g*⁻¹):

R_F ≤ 0.66 (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.06 (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 1.48 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.63-1.77 (m, 4 H, -C(CH₃)(CH₃)O- und COD-CHH), 1.98-2.15 (m, 2 H, COD-CHH), 2.42-2.61 (m, 4 H, COD-CH₂), 3.11 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.51 (br s, 1 H, COD-CH), 4.48 (t, ²J_{H,H} = ³J_{H,H} = 9.4 Hz, 1 H, Ox-5'-H), 4.81 (br d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1 H, Ox-4'-H), 4.89 (dd, ²J_{H,H} = 10.0 Hz, ³J_{H,H} = 2.7 Hz, 1 H, Ox-5'-H), 5.01 (br s, 1 H, COD-CH), 5.12 (quint, ³J_{H,H} = ³J_{H,P} = 6.9 Hz, 1 H, COD-CH), 7.09 (br s, 2 H, PPh₂-*o*-H), 7.22-7.36 (m, 7 H, Ar-H), 7.39-7.55 (m, 9 H, Ar-H und Ar_F-*p*-H), 7.60-7.69 (m, 4 H, Bz-*o*-H, Ar-4''-H und Ar-5''-H), 7.73 (s, 8 H, Ar_F-*o*-H), 8.30 (ddd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,P} = 4.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 21.1 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 23.5 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 25.8 (d, ³J_{C,P} = 2 Hz, COD-CH₂), 28.4 (COD-CH₂), 32.7 (COD-CH₂),

36.9 (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, COD-CH₂), 63.5 (COD-CH), 64.0 (COD-CH), 70.0 (Ox-5'-CH₂), 71.8 (Ox-4'-CH), 81.9 (-C(CH₃)₂O-), 94.1 (d, $^2J_{C,P} = 14$ Hz, COD-CH), 98.3 (d, $^2J_{C,P} = 12$ Hz, COD-CH), 117.6 (sept, $^3J_{C,F} = 4$ Hz, Ar_F-*p*-CH), 122.2 (d, $^1J_{C,P} = 58$ Hz, PPh₂-*i*-C), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 273$ Hz, -CF₃), 128.2 (d, $^1J_{C,P} = 48$ Hz, Ar-2''-C), 128.5 (Bz-*m*-CH), 128.7-129.9 (PPh₂-*m*-CH, Bz-*o*-CH, Ar_F-*m*-C, Bz-*i*-C, PPh₂-*i*-C und Ar-1''-C), 132.4 (d, $^4J_{C,P} = 2$ Hz, PPh₂-*p*-CH), 132.7 (d, $^4J_{C,P} = 2$ Hz, PPh₂-*p*-CH), 132.8 (d, $^4J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-5''-CH), 133.3 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 133.7 (Bz-*p*-CH), 134.0 (d, $^2J_{C,P} = 12$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.1 (d, $^3J_{C,P} = 8$ Hz, Ar-6''-CH), 134.8 (d, $^3J_{C,P} = 7$ Hz, Ar-4''-CH), 135.0 (Ar_F-*o*-CH), 135.3 (Ar-3''-CH), 161.9 (q, $^1J_{C,B} = 50$ Hz, Ar_F-*i*-C), 165.2 (-O₂CC₆H₅), 165.9 (d, $^3J_{C,P} = 6$ Hz, Ox-2'-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -62.6$ ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 17.4$ ppm.

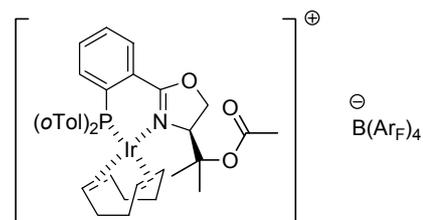
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3067\text{w}$, 2971w, 1723m, 1598m, 1565w, 1483w, 1437m, 1356m, 1279s, 1127s, 1026w, 970w, 889m, 839m, 780w, 744m, 710m, 677m, 547m, 510w, 440w cm⁻¹.

MS (+ ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 794 ([M-B(Ar_F)₄]⁺, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +182$ ($c = 0.190$, CHCl₃).

EA: ber. C 51.46 %, H 3.16 %, N 0.85 %; gef. C 51.63 %, H 3.20 %, N 1.01 %.

(4'*S*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-(essigsäure-1-methyl-1-{2'-[2''-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)-phenyl]-4',5'-dihydro-oxazol-4'-yl}-ethylester)-iridium(I)-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**212**)



Ligand **217** (91.9 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (CH₂Cl₂) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **212** als roter Feststoff isoliert werden (276 mg, 0.170 mmol, 85 %). Der in CDCl₃ gelöste Iridiumkomplex weist bei 295 K laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie zwei Konformere in einem Verhältnis von 5:1 auf.

C₆₈H₅₄BF₂₄IrNO₃P (1623.13 g*mol⁻¹):

$R_F \leq 0.62$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 0.49$ (br s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 1.52 (br s, 4 H, -C(CH₃)(CH₃)O- und COD-CHH), 1.61 (mc, 1 H, COD-CHH), 1.89 (br s, 3 H, -O₂CCH₃), 2.07 (br s, 2 H, COD-CHH), 2.25-2.48 (m, 7 H, COD-CH₂ und *o*Tol-CH₃), 3.03 (br s, 1 H, COD-CH), 3.14 (br s, 3 H, *o*Tol-CH₃), 3.40 (br s, 1 H, COD-CH), 4.36 (t, $^2J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 9.7$ Hz, 1 H, Ox-5'-H), 4.68 (br d, $^2J_{H,H} = 9.9$ Hz, 1 H, Ox-5'-H), 4.75 (br s, 1 H, Ox-4'-H), 4.85 (br s, 1 H, COD-CH), 4.96 (br s, 1 H, COD-CH), 6.47 (br s, 1 H, *o*Tol-6'''-H), 6.80 (dd, $^3J_{H,P} = 12.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, 1 H, *o*Tol-6'''-H), 7.07 (br s, 1 H, *o*Tol-5'''-H), 7.18-7.30 (m, 2 H, Ar-H), 7.36 (br t, $J = 5.8$ Hz, 1 H, Ar-H), 7.39-7.50 (m, 3 H, *o*Tol-3'''-H und *o*Tol-4'''-H), 7.51 (s, 4 H, Ar_F-*p*-H), 7.61 (br s, 2 H, Ar-H), 7.72 (s, 8 H, Ar_F-*o*-H), 8.17 (dd, $^3J_{H,H} = 9.3$ Hz, $^4J_{H,P} = 3.9$ Hz, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 19.6$ (br, -C(CH₃)(CH₃)O-), 22.2 (-O₂CCH₃), 22.9 (br, -C(CH₃)(CH₃)O-), 24.7 (br, *o*Tol-CH₃), 25.5 (br, COD-CH₂), 25.9 (br, *o*Tol-CH₃), 28.3 (br, COD-CH₂), 32.7 (br, COD-CH₂), 35.7 (br, COD-CH₂), 67.4 (br, COD-CH), 67.5 (br, COD-CH), 70.1 (Ox-5'-CH₂), 70.6 (br, Ox-4'-CH), 81.4 (br, -C(CH₃)₂O-), 91.2 (br d, $^2J_{C,P} = 14$ Hz, COD-CH), 95.8 (br, COD-CH), 117.6 (sept, $^3J_{C,F} = 4$ Hz, Ar_F-*p*-CH), 119.2 (br d, $^1J_{C,P} = 50$ Hz, *o*Tol-1'''-C), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 273$ Hz, -CF₃), 127.4 (br, *o*Tol-5'''-CH), 127.5 (br, *o*Tol-5'''-CH), 129.1 (qq, $^2J_{C,F} = 32$ Hz, $^3J_{C,B} =$

3 Hz, Ar_F-*m*-C), 129.9 (br d, $^1J_{C,P} = 50$ Hz, *o*Tol-1''''-C), 132.5-132.9 (diverse Ar-CH), 133.7 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, *o*Tol-6''''-CH), 133.9 (br, *o*Tol-6''''-CH), 134.3 (d, $^3J_{C,P} = 8$ Hz, Ar-6''-CH), 134.7-135.0 (br, Ar_F-*o*-CH und diverse Ar-CH), 141.1 (br, *o*Tol-2''''-C), 142.9 (br, *o*Tol-2''''-C), 161.9 (q, $^1J_{C,B} = 50$ Hz, Ar_F-*i*-C), 165.8 (br, Ox-2'-C), 170.1 (-O₂CCH₃) ppm. (Die fehlenden Signale für Ar-1''-C und Ar-2''-C konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -62.7$ ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 10.7$ und 18.8 ppm (im Verhältnis 5:1).

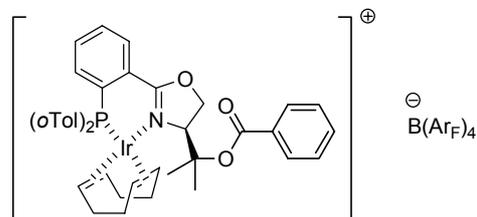
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3064\text{w}, 2927\text{w}, 2846\text{w}, 1743\text{m}, 1598\text{m}, 1565\text{w}, 1454\text{m}, 1356\text{s}, 1279\text{s}, 1128\text{s}, 1019\text{w}, 975\text{w}, 938\text{w}, 889\text{m}, 839\text{m}, 751\text{m}, 713\text{m}, 676\text{m}, 567\text{w}, 453\text{w}$ cm⁻¹.

MS (+ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 760 ([M-B(Ar_F)₄]⁺, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +121$ ($c = 0.245$, CHCl₃).

EA: ber. C 50.32 %, H 3.35 %, N 0.86 %; gef. C 50.37 %, H 3.43 %, N 1.01 %.

(4'S)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-(benzoesäure-1-methyl-1-{2'-[2''-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)-phenyl]-4',5'-dihydro-oxazol-4'-yl}-ethylester)-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-borat (213)



Ligand **218** (104 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** umgesetzt. Das braune Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 21 cm, CH₂Cl₂, F12-17) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **213** als rotoranger Feststoff isoliert werden (293 mg, 0.174 mmol, 87 %). Der in CDCl₃ gelöste Iridiumkomplex weist bei 295 K laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie zwei Konformere in einem Verhältnis von 6:1 auf. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Überschichten einer konzentrierten Lösung von **213** in CDCl₃ mit Hexan bei RT erhalten werden.

C₇₃H₅₆BF₂₄IrNO₃P (1685.19 g*⁻¹):

$R_F \leq 0.68$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 0.85$ (s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 1.51 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.57-1.72 (m, 4 H, -C(CH₃)(CH₃)O- und COD-CHH), 2.02-2.19 (m, 2 H, COD-CHH), 2.23-2.50 (m, 7 H, COD-CH₂ und *o*Tol-CH₃), 3.09 (br s, 4 H, *o*Tol-CH₃ und COD-CH), 3.40 (br s, 1 H, COD-CH), 4.45 (t, $^2J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, 1 H, Ox-5'-H), 4.76-4.92 (m, 3 H, COD-CH, Ox-4'-H und Ox-5'-H), 4.96 (m_c, 1 H, COD-CH), 6.28 (t, $^3J_{H,P} = ^3J_{H,H} = 9.3$ Hz, 1 H, *o*Tol-6''''-H), 6.54 (br s, 1 H, *o*Tol-5''''-H), 6.80 (dd, $^3J_{H,P} = 11.8$ Hz, $^3J_{H,H} = 8.3$ Hz, 1 H, *o*Tol-6''''-H), 7.21 (m_c, 2 H, Ar-H), 7.25-7.39 (m, 4 H, Ar-H), 7.39-7.48 (m, 2 H, Ar-H), 7.48-7.58 (m, 5 H, Ar_F-*p*-H und Bz-*p*-H), 7.59-7.67 (m, 2 H, Ar-H), 7.67-7.81 (m, 10 H, Ar_F-*o*-H und Bz-*o*-H), 8.28 (br s, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 20.6$ (-C(CH₃)(CH₃)O-), 23.2 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 24.7 (d, $^3J_{C,P} = 6$ Hz, *o*Tol-CH₃), 25.6 (COD-CH₂), 25.8 (d, $^3J_{C,P} = 8$ Hz, *o*Tol-CH₃), 28.4 (COD-CH₂), 32.6 (COD-CH₂), 35.6 (COD-CH₂), 67.4 (COD-CH), 67.7 (COD-CH), 70.1 (Ox-5'-CH₂), 71.4 (Ox-4'-CH), 81.8 (-C(CH₃)₂O-), 91.1 (d, $^2J_{C,P} = 13$ Hz, COD-CH), 95.6 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, COD-CH), 117.6 (sept, $^3J_{C,F} = 4$ Hz, Ar_F-*p*-CH), 119.2 (d, $^1J_{C,P} = 53$ Hz, *o*Tol-1''''-C), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 273$ Hz, -CF₃), 127.3-127.4 (*o*Tol-5''''-CH), 128.6 (Bz-*m*-CH), 129.0 (qq, $^2J_{C,F} = 31$ Hz, $^3J_{C,B} = 3$ Hz, Ar_F-*m*-C), 129.6 (Bz-*o*-CH), 129.7 (d, $^1J_{C,P} = 48$ Hz, *o*Tol-1''''-C), 130.0 (Bz-*i*-C), 132.5-133.0 (diverse Ar-CH), 133.7-

133.8 (*o*Tol-6''-CH und Bz-*p*-CH), 134.2 (d, $^3J_{C,P} = 8$ Hz, Ar-6''-CH), 134.7-135.1 (Ar_F-*o*-CH und diverse Ar-CH), 141.0 (d, $^2J_{C,P} = 9$ Hz, *o*Tol-2''-C), 142.5 (d, $^2J_{C,P} = 15$ Hz, *o*Tol-2''-C), 161.8 (q, $^1J_{C,B} = 50$ Hz, Ar_F-*i*-C), 165.3 (-O₂CC₆H₅), 165.6 (Ox-2'-C) ppm. (Die fehlenden Signale für Ar-1''-C und Ar-2''-C konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -62.7$ ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 11.0$ und 18.8 ppm (im Verhältnis 6:1).

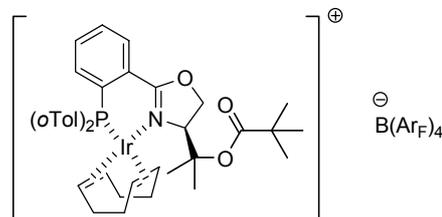
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2928\text{m}, 1723\text{m}, 1600\text{m}, 1454\text{m}, 1356\text{s}, 1279\text{s}, 1127\text{s}, 972\text{w}, 889\text{m}, 839\text{m}, 751\text{m}, 712\text{m}, 676\text{m}, 567\text{w}, 533\text{w}, 453\text{w}$ cm⁻¹.

MS (+ ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 822 ([M-B(Ar_F)₄]⁺, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +101$ ($c = 0.170$, CHCl₃).

EA: ber. C 52.03 %, H 3.35 %, N 0.83 %; gef. C 52.18 %, H 3.39 %, N 0.96 %.

(4''S)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-(2,2-dimethylpropiionsäure-1'-methyl-1'-{2''-[2''-(di-ortho-tolylphosphanyl)-phenyl]-4'',5''-dihydro-oxazol-4''-yl]-ethylester)-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (214)



Ligand **219** (150 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **98** mit [Ir(COD)Cl]₂ (111 mg, 0.165 mmol, 0.550 Äq.) und NaB(Ar_F)₄ (346 mg, 0.390 mmol, 1.30 Äq.) umgesetzt. Das schmutzig rote Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kiesegel (4 × 20 cm, CH₂Cl₂, F11-15) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **214** als rotoranger Feststoff isoliert werden (503 mg, quantitativ). Der in CDCl₃ gelöste Iridiumkomplex weist bei 295 K laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie zwei Konformere in einem Verhältnis von 5:1 auf. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten Lösung von **214** in CDCl₃ mit Hexan bei RT erhalten werden.

C₇₁H₆₀BF₂₄IrNO₃P (1665.20 g*⁻¹):

$R_F \leq 0.74$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 0.28$ (br s, 3 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 1.06 (br s, 9 H, -C(CH₃)₃), 1.51 (br s, 1 H, COD-CHH), 1.57-1.74 (br m, 4 H, -C(CH₃)(CH₃)O- und COD-CHH), 2.02-2.22 (br m, 2 H, COD-CHH), 2.26-2.52 (br m, 7 H, COD-CH₂ und *o*Tol-CH₃), 3.04 (br s, 1 H, COD-CH), 3.15 (br s, 3 H, *o*Tol-CH₃), 3.40 (br s, 1 H, COD-CH), 4.38 (br t, $^2J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 9.6$ Hz, 1 H, Ox-5''-H), 4.65-4.76 (br d, $^2J_{H,H} = 9.5$ Hz, 1 H, Ox-5''-H), 4.88 (br s, 1 H, COD-CH), 5.02 (br s, 2 H, COD-CH und Ox-4''-H), 6.47 (br mc, 1 H, *o*Tol-6''-H), 6.80 (br dd, $^3J_{H,P} = 11.1$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, 1 H, *o*Tol-6''-H), 7.07 (br s, 1 H, *o*Tol-5''-H), 7.18-7.32 (br m, 2 H, Ar-H), 7.33-7.69 (br m, 10 H, Ar-H und Ar_F-*p*-H), 7.73 (s, 8 H, Ar_F-*o*-H), 8.19 (br s, 1 H, Ar-6''-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 19.2$ (-C(CH₃)(CH₃)O-), 23.3 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 24.7 (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, *o*Tol-CH₃), 25.6 (COD-CH₂), 25.8 (d, $^3J_{C,P} = 7$ Hz, *o*Tol-CH₃), 26.9 (-C(CH₃)₃), 28.3 (COD-CH₂), 32.6 (COD-CH₂), 35.6 (d, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, COD-CH₂), 39.5 (-C(CH₃)₃), 67.6 (COD-CH), 67.6 (COD-CH), 69.6 (Ox-4''-CH), 70.0 (Ox-5''-CH₂), 80.9 (-C(CH₃)₂O-), 91.6 (d, $^2J_{C,P} = 13$ Hz, COD-CH), 95.9 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, COD-CH), 117.6 (br, Ar_F-*p*-CH), 119.2 (d, $^1J_{C,P} = 53$ Hz, *o*Tol-1''-C), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 273$ Hz, -CF₃), 127.4-127.6 (*o*Tol-5''-CH), 128.6 (d, $^1J_{C,P} = 49$ Hz, Ar-2''-C), 129.0 (q, $^2J_{C,F} = 32$ Hz, Ar_F-*m*-C), 129.9 (d, $^1J_{C,P} = 47$ Hz, *o*Tol-1''-C), 132.5-132.9 (diverse Ar-CH), 133.7

(d, ${}^2J_{C,P} = 10$ Hz, *o*Tol-6''''-CH), 134.0 (d, ${}^2J_{C,P} = 3$ Hz, *o*Tol-6''''-CH), 134.3 (d, ${}^3J_{C,P} = 8$ Hz, Ar-6''''-CH), 134.6-134.9 (Ar_F-*o*-CH und diverse Ar-CH), 141.0 (d, ${}^2J_{C,P} = 11$ Hz, *o*Tol-2''''-C), 142.8 (d, ${}^2J_{C,P} = 16$ Hz, *o*Tol-2''''-C), 161.8 (q, ${}^1J_{C,B} = 50$ Hz, Ar_F-*i*-C), 165.7 (Ox-2''-C), 178.1 (-O₂CC(CH₃)₃) ppm. (Das fehlende Signal für Ar-1''-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

${}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -62.7$ ppm.

${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 10.7$ und 18.7 ppm (im Verhältnis 5:1).

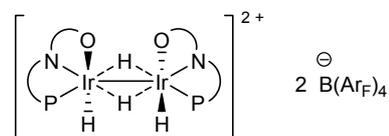
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2975\text{m}, 1731\text{m}, 1598\text{m}, 1565\text{w}, 1480\text{m}, 1356\text{s}, 1279\text{s}, 1128\text{s}, 974\text{w}, 889\text{m}, 839\text{m}, 751\text{m}, 713\text{m}, 677\text{m}, 567\text{w}, 533\text{w}, 454\text{w cm}^{-1}$.

MS (+ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 802 ([M-B(Ar_F)₄]⁺, 100).

$[\alpha]_D^{20} = +114$ ($c = 0.215$, CHCl₃).

EA: ber. C 51.21 %, H 3.63 %, N 0.84 %; gef. C 51.33 %, H 3.71 %, N 1.01 %.

(4*S*,4*S*)-{Diiridium(III)-bis(μ_1 -hydrido)-bis(μ_2 -hydrido)-bis[4-(1'-methoxy-1'-methylethyl)-2-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-4,5-dihydro-oxazol]}-bis{tetrakis[3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl]borat} (221)



Präkatalysator **203** (16.8 mg, 10.7 μmol , 1.00 Äq.) wurde in abs. CD₂Cl₂ (1.0 mL) vorgelegt und die resultierende rote Lösung unter einer Wasserstoffatmosphäre von ca. 1 bar 45 min lang bei RT gerührt. Die nachfolgende NMR-spektroskopische Untersuchung der nun gelben Mischung zeigte eine vollständige, selektive Überführung von **203** in das Iridiumdimer. Überschichtung des Gemisches mit abs. Hexan (3 mL) bei RT lieferte nach wenigen Tagen Kristalle, von denen einige für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Diese wurden nach dem Abdekantieren der Mutterlauge mit Pentan (2 \times 1 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Somit konnte Komplex **221** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden (8.40 mg, 2.66 μmol , 50 %).

C₁₁₄H₈₀B₂F₄₈Ir₂N₂O₄P₂ \cdot 2 $\frac{3}{4}$ CH₂Cl₂ (3155.35 g \cdot mol⁻¹):

${}^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): $\delta = -31.29$ (m_c, 2 H, μ_1 -Ir-H), -25.17 (sept, $J = 4.7$ Hz, 1 H, μ_2 -Ir-H_{cisP}), -0.95 (tt, ${}^2J_{H,P(\text{trans})} = 78.5$ Hz, ${}^2J_{H,H} = 2.4$ Hz, 1 H, μ_2 -Ir-H_{transP}), 0.14 (s, 6 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 1.14 (s, 6 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 3.35 (s, 6 H, -OCH₃), 4.32 - 4.39 (m, 4 H, Ox-4-H und Ox-5-H), 4.75 (t, ${}^2J_{H,H} = {}^3J_{H,H} = 10.8$ Hz, 2 H, Ox-5-H), 6.62 (dd, ${}^3J_{H,P} = 11.9$ Hz, ${}^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 4 H, PPh₂-*o*-H), 7.16 (br s, 4 H, PPh₂-*o*-H), 7.22 (dd, ${}^3J_{H,P} = 10.9$ Hz, ${}^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, 2 H, Ar-3''-H), 7.38 (t, ${}^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 4 H, PPh₂-*m*-H), 7.45 (br t, ${}^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 4 H, PPh₂-*m*-H), 7.55 (s, 8 H, Ar_F-*p*-H), 7.58 (t, ${}^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 4 H, PPh₂-*p*-H), 7.62 - 7.76 (m, 18 H, Ar_F-*o*-H und Ar-4''-H), 7.78 (t, ${}^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, 2 H, Ar-5''-H), 8.18 (dd, ${}^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, ${}^4J_{H,P} = 2.1$ Hz, 2 H, Ar-6''-H) ppm.

${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): $\delta = 14.4$ (-C(CH₃)(CH₃)O-), 21.4 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 54.3 (-OCH₃), 70.8 (Ox-5-CH₂), 80.7 (Ox-4-CH), 81.4 (-C(CH₃)₂O-), 118.0 (sept, ${}^3J_{C,F} = 4$ Hz, Ar_F-*p*-CH), 125.1 (q, ${}^1J_{C,F} = 272$ Hz, -CF₃), 128.2 - 128.3 (diverse Ar-C), 129.0 - 129.8 (Ar_F-*m*-C und PPh₂-*m*-CH), 130.1 (m_c, PPh₂-*m*-CH), 132.6 - 132.8 (PPh₂-*o*-CH, Ar-6''-CH und Ar-C), 133.3 - 133.4 (PPh₂-*o*-CH und PPh₂-*p*-CH), 133.8 (Ar-5''-CH), 135.0 (m_c, Ar-C), 135.2 - 135.3 (Ar_F-*o*-CH, Ar-3''-CH und Ar-4''-CH), 162.0 (br, Ox-2-C), 162.3 (q, ${}^1J_{C,B} = 50$ Hz, Ar_F-*i*-C) ppm.

${}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): $\delta = -63.1$ ppm.

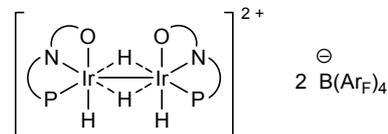
${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): $\delta = -1.5$ (s) ppm.

${}^{31}\text{P}$ -NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): $\delta = -1.5$ (d, ${}^2J_{P,H(\text{trans})} = 79$ Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2990w, 1639m, 1487w, 1438w, 1357s, 1280s, 1127s, 1023w, 936w, 890m, 838m, 776w, 744w, 712m, 677m, 553m, 506m, 444w cm^{-1} .

MS (+ ESI, CH_2Cl_2 , 50 °C): m/z (%) = 598 ($[\text{M}-2*\text{B}(\text{Ar}_\text{F})_4]^{2+}$, 100).

(4'S,4'S)-[Diiridium(III)-bis{essigsäure-1-methyl-1-[2'-(2''-diphenylphosphanylphenyl)-4',5'-dihydro-oxazol-4'-yl]-ethylester}-bis(μ_1 -hydrido)-bis(μ_2 -hydrido)]-bis{tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat} (222)



Präkatalysator **205** (23.9 mg, 15.0 μmol , 1.00 Äq.) wurde analog der Darstellung von **221** in abs. CD_2Cl_2 (1.3 mL) umgesetzt. Die anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte eine 96 %ige, selektive Überführung von **205** in das entsprechende Iridiumdimer **222**, das sich jedoch bei dem anschließenden Kristallisationsversuch zersetzte.

$\text{C}_{116}\text{H}_{80}\text{B}_2\text{F}_{48}\text{Ir}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (2977.81 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): δ = -29.27 (m_c , 2 H, μ_1 -Ir-H), -26.60 (sept, J = 4.7 Hz, 1 H, μ_2 -Ir-H_{cisP}), -3.25 (tt, $^2J_{\text{H,P}(\text{trans})}$ = 72.4 Hz, $^2J_{\text{H,H}}$ = 3.2 Hz, 1 H, μ_2 -Ir-H_{transP}), 0.53 (s, 6 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 1.35 (s, 6 H, -C(CH₃)(CH₃)O-), 2.14 (s, 6 H, -O₂CCH₃), 4.48 (m_c , 4 H, Ox-4'-H und Ox-5'-H), 4.80 (t, $^2J_{\text{H,H}}$ = $^3J_{\text{H,H}}$ = 9.6 Hz, 2 H, Ox-5'-H), 6.98-7.07 (m, 6 H, PPh₂-o-H und Ar-3''-H), 7.17-7.26 (m, 8 H, PPh₂-o-H und PPh₂-m-H), 7.34 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.1 Hz, 2 H, PPh₂-p-H), 7.44 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.4 Hz, 4 H, PPh₂-m-H), 7.51-7.58 (m, 10 H, Ar_F-p-H und PPh₂-p-H), 7.62 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.6 Hz, 2 H, Ar-4''-H), 7.69 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.9 Hz, 2 H, Ar-5''-H), 7.72 (s, 16 H, Ar_F-o-H), 8.21 (dd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.9 Hz, $^4J_{\text{H,P}}$ = 2.2 Hz, 2 H, Ar-6''-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): δ = 18.1 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 25.8 (-O₂CCH₃), 28.1 (-C(CH₃)(CH₃)O-), 71.2 (Ox-5'-CH₂), 79.6 (Ox-4'-CH), 89.3 (-C(CH₃)₂O-), 118.0 (sept, $^3J_{\text{C,F}}$ = 4 Hz, Ar_F-p-CH), 125.1 (q, $^1J_{\text{C,F}}$ = 272 Hz, -CF₃), 127.4 (d, $^1J_{\text{C,P}}$ = 56 Hz, PPh₂-i-C), 127.8 (m_c , Ar-1''-C), 129.0-129.8 (Ar_F-m-C und PPh₂-m-CH), 132.9 (PPh₂-p-CH), 132.9 (PPh₂-p-CH), 131.8 (m_c , PPh₂-i-C), 133.3-133.5 (Ar-5''-CH und PPh₂-o-CH), 133.6 (m_c , Ar-6''-H), 133.8-133.9 (Ar-3''-CH und PPh₂-o-CH), 135.2 (m_c , Ar-2''-C), 135.4 (Ar_F-o-CH und Ar-4''-CH), 162.3 (q, $^1J_{\text{C,B}}$ = 50 Hz, Ar_F-i-C), 165.9 (Ox-2'-C), 182.9 (-O₂CCH₃) ppm.

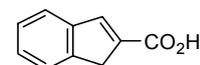
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = -63.1 ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): δ = -0.9 ppm.

9.5 Indenidbasierte Iridiumzwitterionen

9.5.1 Derivate mit den Donoratomen am Fünfring

1H-Inden-2-carbonsäure (226)^[143a]



Inden (**225**, 23.5 mL, 23.2 g, 200 mmol, 2.00 Äq.) wurde im Wasserbad vorsichtig mit Oxalylbromid (21.6 g, 100 mmol, 1.00 Äq.) versetzt sowie die resultierende orange Mischung langsam auf 90 °C Ölbadtemperatur erwärmt, wobei eine heftige Reaktion einsetzte, und 4.5 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Das nun schwarze, viskose Gemisch wurde auf RT abgekühlt, Eiswasser (70 mL) zugegeben und die Mischung mit ges. Na₂CO₃-Lösung (ca. 90 mL) auf pH = 10 gebracht. Die wässrige Phase wurde abdekantiert und der

zurückbleibende Teer mit heißer halbges. Na₂CO₃-Lösung (7 × 50 mL) sorgfältig extrahiert. Die vereinigten wässrigen Extrakte wurden mit Et₂O (3 × 80 mL) gewaschen, filtriert und mit konz. HCl angesäuert (pH = 1). Der hierbei gebildete voluminöse Feststoff wurde abgesaugt, mit HCl-Lösung (5 %ig, 30 mL) gewaschen und im Exsikkator über P₂O₅ getrocknet. Das bräunliche Rohprodukt wurde aus siedendem EtOH/ H₂O (8:2, 100 mL) umkristallisiert. Das bei -22 °C gebildete Kristallinat wurde abgesaugt, mit H₂O (3 × 15 mL) sowie Pentan (2 × 15 mL) gewaschen und die derart erhaltenen beigen, nadelförmigen Kristalle im HV getrocknet (4.58 g). Aufarbeitung der Mutterlauge lieferte eine zweite Fraktion an Produkt in Form eines farblosen Pulvers (587 mg). Somit konnte Carbonsäure **226** als farbloser Feststoff erhalten werden (5.17 g, 32.2 mmol, 32 %).

C₁₀H₈O₂ (160.17 g·mol⁻¹):

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃SOCD₃, 295 K): δ = 3.63 (d, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 2 H, Ind-1-H), 7.34 (m_c, 2 H, Ar-H), 7.54 (m_c, 1 H, Ar-H), 7.59 (m_c, 1 H, Ar-H), 7.69 (td, ⁴J_{H,H} = 1.9, 0.6 Hz, 1 H, Ind-3-H), 12.50 (s, 1 H, -CO₂H) ppm.

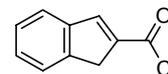
¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃SOCD₃, 295 K): δ = 38.1 (Ind-1-CH₂), 123.3 (Ar-CH), 124.3 (Ar-CH), 126.8 (Ar-CH), 127.3 (Ar-CH), 138.4 (Ind-2-C), 140.2 (Ind-3-CH), 142.6 (Ar-C), 144.7 (Ar-C), 165.7 (-CO₂H) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3048w, 3001w, 2902w, 2870w, 2830w, 1664s, 1591m, 1567s, 1463m, 1431m, 1385w, 1351m, 1322w, 1273s, 1210m, 1077w, 947m, 931m, 758s, 731w, 712m, 599m, 585m, 564m, 546w, 418m cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 160 (M⁺, 56), 115 ([M-CO₂H]⁺, 100).

EA: ber. C 74.99 %, H 5.03 %; gef. C 74.87 %, H 5.10 %.

1H-Inden-2-carbonylchlorid (**265**)^[143b]



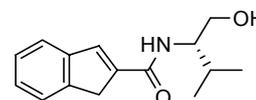
Carbonsäure **226** (1.92 g, 12.0 mmol, 1.00 Äq.) wurde mit SOCl₂ (8.71 mL, 14.3 g, 120 mmol, 10.0 Äq.) versetzt und die resultierende rosafarbene Suspension bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 3 h) unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der nun klaren, honiggelben Lösung auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, der zurückbleibende Feststoff in abs. CH₂Cl₂ (7 mL) aufgenommen und die Mischung erneut bis zur Trockene eingeeengt. Somit konnte Säurechlorid **265** in Form eines beigen Feststoffes isoliert werden (2.13 g, 11.9 mmol, 99 %).

C₁₀H₇ClO (178.61 g·mol⁻¹):

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 3.76 (d, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 2 H, Ind-1-H), 7.40 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1 H, Ar-H), 7.45 (td, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 1 H, Ar-H), 7.54 (d, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1 H, Ar-H), 7.63 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1 H, Ar-H), 8.06 (m_c, 1 H, Ind-3-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 38.7 (Ind-1-CH₂), 124.8 (Ar-CH), 125.0 (Ar-CH), 127.7 (Ar-CH), 129.7 (Ar-CH), 140.4 (Ind-2-C), 141.6 (Ar-C), 145.9 (Ar-C), 149.6 (Ind-3-CH), 163.2 (-COCl) ppm.

(1'S)-1H-Inden-2-carbonsäure-(1'-hydroxymethyl-2'-methylpropyl)-amid (**227**)



(S)-Valinol (1.40 g, 13.6 mmol, 1.14 Äq.), abs. NEt₃ (2.51 mL, 1.82 g, 18.0 mmol, 1.51 Äq.) sowie eine Spatelspitze DMAP wurden in abs. CH₂Cl₂ (30 mL)

bei 0 °C vorgelegt und zu der erhaltenen farblosen Lösung frisch hergestelltes Säurechlorid **265** (2.13 g, 11.9 mmol, 1.00 Äq.) in abs. CH₂Cl₂ (10 mL) innerhalb von 9 min getropft. Nachdem die Mischung zunächst 100 min bei 0 °C und dann 15 h lang (über Nacht) bei RT gerührt worden war, wurde das nun dunkelgrüne Gemisch in H₂O (40 mL) gegossen. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 × 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte mit halbges. NH₄Cl-Lösung (20 mL) sowie halbges. NaHCO₃-Lösung (20 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Der resultierende schmutzig grüne, wachsartige Feststoff wurde durch Chromatographie an Kieselgel (5 × 20 cm, EtOAc, F27-60) gereinigt. Dadurch konnte Amid **227** als farbloses Pulver gewonnen werden (2.44 g, 9.93 mmol, 83 %).

C₁₅H₁₉NO₂ (245.32 g·mol⁻¹):

$R_F = 0.31$ (SiO₂, EtOAc).

$T_M = 126-127.5$ °C.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.00$ (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3 H, -CH(CH₃)(CH₃)), 1.01 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 3 H, -CH(CH₃)(CH₃)), 2.00 (oct, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 1 H, -CH(CH₃)₂), 3.26 (br s, 1 H, -CH₂OH), 3.65 (mc, 2 H, Ind-1-H), 3.72-3.82 (m, 2 H, -CH₂OH), 3.89 (mc, 1 H, -CH(NH-)CH₂OH), 6.26 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1 H, -CONH-), 7.24-7.32 (m, 2 H, Ar-H), 7.39-7.46 (m, 2 H, Ar-H), 7.47 (s, 1 H, Ind-3-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 19.1$ (-CH(CH₃)(CH₃)), 19.7 (-CH(CH₃)(CH₃)), 29.4 (-CH(CH₃)₂), 38.3 (Ind-1-CH₂), 57.3 (-CH(NH-)CH₂OH), 63.9 (-CH₂OH), 123.0 (Ar-CH), 124.2 (Ar-CH), 127.0 (Ar-CH), 127.2 (Ar-CH), 136.3 (Ind-3-CH), 140.8 (Ind-2-C), 143.0 (Ar-C), 143.9 (Ar-C), 165.8 (-CONH-) ppm.

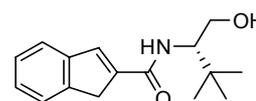
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3320s, 3071w, 2957m, 2872m, 1622s, 1593w, 1570s, 1525s, 1459m, 1388m, 1369w, 1330w, 1278m, 1258m, 1216m, 1153w, 1073m, 1020m, 927w, 913w, 879w, 855w, 759m, 716m, 670m, 599w, 450w, 420m$ cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 246 ([M+H]⁺, 100), 214 (9), 143 (C₉H₇CO⁺, 71), 115 (C₉H₇⁺, 9).

$[\alpha]_D^{20} = -49.8$ ($c = 1.07$, CHCl₃).

EA: ber. C 73.44 %, H 7.81 %, N 5.71 %; gef. C 73.40 %, H 7.79 %, N 5.70 %.

(1'S)-1H-Inden-2-carbonsäure-(1'-hydroxymethyl-2',2'-dimethylpropyl)-amid (**228**)



Analog der Darstellung von **227** wurde frisch hergestelltes Säurechlorid **265** (1.79 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) mit (*S*)-*tert*-Leucinol (1.29 g, 11.0 mmol, 1.10 Äq.), abs. NEt₃ (2.09 mL, 1.52 g, 15.0 mmol, 1.50 Äq.) und einer Spatelspitze DMAP in abs. CH₂Cl₂ (insgesamt 35 mL) zunächst 90 min bei 0 °C und dann 13 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Das graugrüne Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (5 × 17 cm, EtOAc) gereinigt. Dadurch konnte Amid **228** als farbloses Pulver erhalten werden (1.90 g, 7.32 mmol, 73 %, F24-60). Daneben wurde der doppelt acylierte Aminoalkohol **231** als bräunlicher Feststoff isoliert (377 mg, 0.939 mmol, 19 %, F16-20).

C₁₆H₂₁NO₂ (259.34 g·mol⁻¹):

$R_F = 0.30$ (SiO₂, EtOAc).

$T_M = 160.5-161.5$ °C.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.02$ (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 2.98 (br s, 1 H, -CH₂OH), 3.59-3.76 (m, 3 H, Ind-1-H und -CHHOH), 3.93 (dd, ²J_{H,H} = 11.2 Hz, ³J_{H,H} = 3.5 Hz, 1 H, -CHHOH), 4.00 (ddd, ³J_{H,H} = 9.1, 7.7, 3.5 Hz, 1 H, -CH(NH-)CH₂OH), 6.20 (br d, ³J_{H,H} =

8.9 Hz, 1 H, -CONH-), 7.27-7.33 (m, 2 H, Ar-H), 7.41-7.47 (m, 2 H, Ar-H), 7.49 (t, $^4J_{H,H} = 1.5$ Hz, 1 H, Ind-3-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 27.2$ (-C(CH₃)₃), 34.0 (-C(CH₃)₃), 38.3 (Ind-1-CH₂), 59.7 (-CH(NH-)CH₂OH), 63.2 (-CH₂OH), 123.0 (Ar-CH), 124.3 (Ar-CH), 127.0 (Ar-CH), 127.2 (Ar-CH), 136.3 (Ind-3-CH), 140.8 (Ind-2-C), 143.0 (Ar-C), 143.9 (Ar-C), 166.2 (-CONH-) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3289\text{s}$, 3217s, 3071m, 2963s, 2869w, 2784w, 1613s, 1569s, 1536s, 1460m, 1395m, 1362s, 1316m, 1275m, 1216m, 1100w, 1055m, 1021w, 930m, 897m, 818w, 758m, 716m, 673m, 599w, 572w, 499w, 460w, 421m cm^{-1} .

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 260 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 78), 202 ($[\text{M}-t\text{Bu}]^+$, 10), 143 ($\text{C}_9\text{H}_7\text{CO}^+$, 100), 115 (C_9H_7^+ , 16).

$[\alpha]_D^{20} = -31.0$ ($c = 0.920$, CHCl_3).

EA: ber. C 74.10 %, H 8.16 %, N 5.40 %; gef. C 73.63 %, H 8.21 %, N 5.34 %.

(2'S)-1H-Inden-2-carbonsäure-2'--[(1H-inden-2-carbonyl)-amino]-3',3'-dimethylbutylester (231)

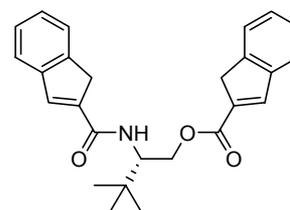
$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{NO}_3$ (401.50 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.67$ (SiO_2 , EtOAc).

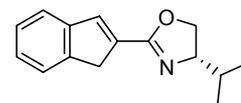
^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.08$ (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 3.61 (t, $^4J_{H,H} = 2.3$ Hz, 2 H, Ind-1-H), 3.65 (t, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 2 H, Ind-1-H), 4.34-4.41 (m, 2 H, -CH₂O-), 4.57 (mc, 1 H, -CH(NH-)CH₂O-), 6.01 (br d, $^3J_{H,H} = 9.6$ Hz, 1 H, -CONH-), 7.27-7.34 (m, 4 H, Ar-H), 7.42-7.50 (m, 5 H, Ar-H und Ind-3-H), 7.69 (td, $^4J_{H,H} = 2.0, 0.7$ Hz, 1 H, Ind-3-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 27.0$ (-C(CH₃)₃), 34.4 (-C(CH₃)₃), 38.3 (Ind-1-CH₂), 38.4 (Ind-1-CH₂), 56.3 (-CH(NH-)CH₂O-), 63.7 (-CH₂O-), 122.9 (Ar-CH), 123.7 (Ar-CH), 124.3 (Ar-CH), 124.4 (Ar-CH), 127.0 (Ar-CH), 127.1 (Ar-CH), 127.9 (Ar-CH), 135.8 (Ind-3-CH), 136.7 (Ind-2-C), 141.1 (Ind-2-C), 142.2 (Ind-3-CH), 142.6 (Ar-C), 143.1 (Ar-C), 143.9 (Ar-C), 144.9 (Ar-C), 165.0 (-CO-), 165.6 (-CO-) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 401 (M^+ , 14), 242 ($[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_7\text{CO}_2]^+$, 9), 184 (18), 143 ($\text{C}_9\text{H}_7\text{CO}^+$, 100), 115 (C_9H_7^+ , 21).



(4S)-2-(1'H-Inden-2'-yl)-4-iso-propyl-4,5-dihydro-oxazol (229)



Hydroxyamid **227** (1.84 g, 7.50 mmol, 1.00 Äq.), abs. NEt_3 (3.13 mL, 2.28 g, 22.5 mmol, 3.00 Äq.) und DMAP (45.8 mg, 0.375 mmol, 0.0500 Äq.) wurden in abs. CH_2Cl_2 (25 mL) bei 0 °C vorgelegt und zu der resultierenden gelbgrünen Lösung TsCl (1.72 g, 9.00 mmol, 1.20 Äq.) in abs. CH_2Cl_2 (10 mL) gegeben. Nachdem das nun rote Gemisch 18 h lang (über Nacht) bei RT gerührt worden war, wurde die dunkelbraune Mischung mit CH_2Cl_2 (30 mL) verdünnt und in halbgas. NH_4Cl -Lösung (60 mL) gegossen. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 50 mL) extrahiert sowie die vereinigten organischen Extrakte mit ges. NaHCO_3 -Lösung (20 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Der zurückbleibende dunkelviolette Feststoff wurde durch Chromatographie an Kieselgel (5 × 18 cm, Hexan/ EtOAc 5:2 —F23→ 2:1, F26-43) gereinigt. Somit konnte Oxazolin **229** als farbloses Pulver erhalten werden (1.54 g, 6.78 mol, 90 %).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}$ (227.30 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.33$ (SiO_2 , Hexan/ EtOAc 5:2).

$T_M = 81\text{-}82\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.92$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 3 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 1.02 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 3 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 1.87 (oct, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 1 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.77 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 2 H, Ind-1'-H), 4.04-4.13 (m, 2 H, Ox-4-H und Ox-5-H), 4.34 (dd, $J_{\text{H,H}} = 12.7, 11.4$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 7.25-7.33 (m, 2 H, Ar-H), 7.42 (s, 1 H, Ind-3'-H), 7.44-7.51 (m, 2 H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 18.1$ ($-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 19.1 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 32.9 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 39.1 (Ind-1'- CH_2), 69.7 (Ox-5- CH_2), 72.8 (Ox-4-CH), 122.6 (Ar-CH), 124.2 (Ar-CH), 126.7 (Ar-CH), 126.8 (Ar-CH), 134.4 (Ind-2'-C), 136.8 (Ind-3'-CH), 143.6 (Ar-C), 144.3 (Ar-C), 161.5 (Ox-2-C) ppm.

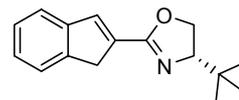
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3071\text{w}, 3040\text{w}, 2984\text{w}, 2952\text{m}, 2923\text{w}, 2900\text{w}, 2866\text{m}, 1649\text{s}, 1583\text{w}, 1560\text{m}, 1477\text{m}, 1459\text{s}, 1383\text{s}, 1360\text{m}, 1286\text{w}, 1268\text{m}, 1242\text{m}, 1205\text{s}, 1178\text{m}, 1151\text{m}, 1123\text{w}, 1100\text{w}, 1029\text{s}, 1013\text{s}, 964\text{m}, 921\text{m}, 884\text{m}, 864\text{m}, 826\text{w}, 756\text{s}, 714\text{s}, 598\text{m}, 549\text{m}, 530\text{m}, 475\text{w}, 421\text{m cm}^{-1}$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 227 (M^+ , 8), 184 ($[\text{M}-i\text{Pr}]^+$, 100), 156 (20), 129 (19), 115 (C_9H_7^+ , 14).

$[\alpha]_D^{20} = -58.4$ ($c = 0.970$, CHCl_3).

EA: ber. C 79.26 %, H 7.54 %, N 6.16 %; gef. C 79.26 %, H 7.46 %, N 6.06 %.

(4S)-4-tert-Butyl-2-(1'H-inden-2'-yl)-4,5-dihydro-oxazol (230)



Analog der Darstellung von **229** wurde Hydroxyamid **228** (2.59 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) mit abs. NEt_3 (4.18 mL, 3.04 g, 30.0 mmol, 3.00 Äq.), DMAP (61.1 mg, 0.500 mmol, 0.0500 Äq.) und TsCl (2.00 g, 10.5 mmol, 1.05 Äq.) in abs. CH_2Cl_2 (60 mL) 63 h lang bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **229** das Säurechlorid als Feststoff zugegeben und die vereinigten organischen Phasen zusätzlich mit ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen. Das schwarze Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (5 × 20 cm, Hexan/ EtOAc 3:1 —F27→ 2:1, F24-36) gereinigt. Dadurch konnte Oxazolin **230** als farbloses Pulver erhalten werden (2.01 g, 8.31 mmol, 83 %).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}$ (241.33 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.36$ (SiO_2 , Hexan/ EtOAc 3:1).

$T_M = 93\text{-}94\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.95$ (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.79 (m, 2 H, Ind-1'-H), 4.03 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.0, 7.4$ Hz, 1 H, Ox-4-H), 4.20 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.30 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.0$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 7.25-7.33 (m, 2 H, Ar-H), 7.44-7.51 (m, 3 H, Ar-H und Ind-3'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 26.0$ ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.2 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.1 (Ind-1'- CH_2), 68.6 (Ox-5- CH_2), 76.1 (Ox-4-CH), 122.7 (Ar-CH), 124.2 (Ar-CH), 126.8 (Ar-CH), 126.9 (Ar-CH), 134.2 (Ind-2'-C), 137.1 (Ind-3'-CH), 143.6 (Ar-C), 144.4 (Ar-C), 161.6 (Ox-2-C) ppm.

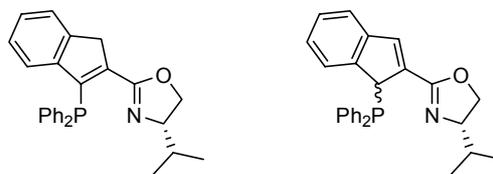
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3044\text{w}, 2956\text{s}, 2901\text{m}, 2869\text{w}, 1919\text{w}, 1808\text{w}, 1646\text{s}, 1583\text{w}, 1560\text{w}, 1462\text{m}, 1386\text{s}, 1361\text{m}, 1283\text{m}, 1242\text{m}, 1190\text{m}, 1028\text{m}, 962\text{m}, 918\text{m}, 874\text{m}, 754\text{s}, 715\text{m}, 596\text{w}, 543\text{m}, 505\text{w}, 456\text{w}, 418\text{m cm}^{-1}$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 241 (M^+ , 4), 184 ($[\text{M}-t\text{Bu}]^+$, 100), 156 (15), 129 (16), 115 (C_9H_7^+ , 17).

$[\alpha]_D^{20} = -54.7$ ($c = 1.04$, CHCl_3).

EA: ber. C 79.63 %, H 7.94 %, N 5.80 %; gef. C 79.40 %, H 7.85 %, N 5.66 %.

(4*S*)-2-(3'-Diphenylphosphanyl-1'H-inden-2'-yl)-4-*iso*-propyl-4,5-dihydro-oxazol, (1'*S*,4*S*)- und (1'*R*,4*S*)-2-(1'-Diphenylphosphanyl-1'H-inden-2'-yl)-4-*iso*-propyl-4,5-dihydro-oxazol (**223**)



Oxazolin **229** (341 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) wurde in abs. THF (6 mL) vorgelegt und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ LiHMDS (276 mg, 1.65 mmol, 1.10 Äq.) in abs. THF (3 mL) innerhalb von 7 min zugetropft. Die resultierende klare, grüngelb fluoreszierende Lösung wurde 2 h lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und die nun viskose Suspension bei dieser Temperatur mit destilliertem Ph_2PCl (323 μL , 397 mg, 1.89 mmol, 1.20 Äq.) versetzt. Die Mischung wurde innerhalb von 17 h (über Nacht) unter Rühren auf RT erwärmt und die erhaltene grünschwärze Lösung im HV eingengt. Der zurückbleibende grüne, klebrige Schaum wurde unter Argon in einer Schlenkfritte über Kieselgel ($2 \times 11\text{ cm}$, EtOAc) filtriert. Die gelbbraune Bande wurde in einem Schlenkkolben gesammelt und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Das derart gewonnene Öl wurde in abs. Et_2O (10 mL) aufgenommen und die Mischung erneut im HV bis zur Trockene eingengt. Somit konnte erheblich verunreinigtes **223** in Form eines braungelben, klebrigen Feststoffes isoliert werden (597 mg, ca. 1.45 mmol, ca. 97 %), der laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie aus einer 4:3:4-Mischung der drei Regio- und Diastereoisomeren bestand.

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{NOP}$ ($411.48\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.67$ (SiO_2 , EtOAc).

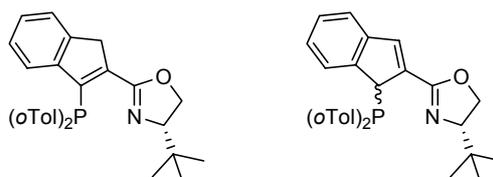
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 300 K, charakteristische Signale): $\delta = 0.75$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7\text{ Hz}$, vinyl- $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 0.82 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7\text{ Hz}$, *dia*-allyl- $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 1.09 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$, allyl- $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 1.51 (oct, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7\text{ Hz}$, vinyl- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.67 (oct, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7\text{ Hz}$, *dia*-allyl- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.76 (oct, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5\text{ Hz}$, allyl- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.58 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.6\text{ Hz}$, vinyl-Ox-H), 5.13 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2\text{ Hz}$, allyl-Ind-1'-H), 5.14 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4\text{ Hz}$, *dia*-allyl-Ind-1'-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6 , 300 K, vor Chromatographie): $\delta = -18.8$ (vinyl), 9.2 (*dia*-allyl), 10.4 (allyl) ppm (im Verhältnis 2:3:5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6 , 300 K, nach Chromatographie): $\delta = -18.8$ (vinyl), 9.2 (*dia*-allyl), 10.4 (allyl) ppm (im Verhältnis 4:3:4).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 411 (M^+ , 68), 368 ($[\text{M}-i\text{Pr}]^+$, 23), 340 (73), 334 ($[\text{M}-\text{Ph}]^+$, 34), 320 (41), 303 (26), 201 (22), 183 (100).

(4*S*)-4-*tert*-Butyl-2-[3'-(*di-ortho*-tolylphosphanyl)-1'H-inden-2'-yl]-4,5-dihydro-oxazol, (1'*S*,4*S*)- und (1'*R*,4*S*)-4-*tert*-Butyl-2-[1'-(*di-ortho*-tolylphosphanyl)-1'H-inden-2'-yl]-4,5-dihydro-oxazol (**224**)



Analog der Darstellung von **223** wurde Oxazolin **230** (362 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) mit $(o\text{Tol})_2\text{PCl}$ (448 mg, 1.80 mmol, 1.20 Äq.) in abs. THF (insgesamt 15 mL) 17 h lang umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **223** das Elektrophil als Lösung in THF

zugegeben. Das schmutzig grüne Rohprodukt wurde unter Argon in einer Schlenkfritte über Kieselgel (2 × 5 cm, CH₂Cl₂) filtriert. Die gelbe Bande wurde in einem Schlenkkolben gesammelt, die klare, gelbe Lösung im HV eingengt, der resultierende Schaum in abs. Et₂O (10 mL) aufgenommen und erneut alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Somit konnte PHOX **224** als blassgelber, schaumiger Feststoff isoliert werden (630 mg, 1.39 mmol, 93 %), der laut ³¹P-NMR-Spektroskopie hauptsächlich aus dem Vinylregioisomeren bestand.

C₃₀H₃₂NOP (453.55 g·mol⁻¹):

$R_F = 0.33$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 295 K, vinyl-Regioisomer): $\delta = 0.79$ (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 2.49 (br s, 3 H, *o*Tol-CH₃), 2.52 (br s, 3 H, *o*Tol-CH₃), 3.72-3.78 (m, 3 H, Ox-4-H und Ox-5-H), 3.85 (br s, 2 H, Ind-1'-H), 6.84-7.10 (m, 10 H, Ar-H), 7.40 (br s, 2 H, Ar-H) ppm.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 295 K, charakteristische Signale der allyl-Regioisomeren): $\delta = 0.83$ (s, -C(CH₃)₃), 0.87 (s, *dia*-C(CH₃)₃), 2.20 (d, ⁴J_{H,P} = 1.3 Hz, *dia*-*o*Tol-CH₃), 2.23 (d, ⁴J_{H,P} = 1.7 Hz, *o*Tol-CH₃), 2.43 (d, ⁴J_{H,P} = 1.0 Hz, *o*Tol-CH₃), 2.46 (d, ⁴J_{H,P} = 1.4 Hz, *dia*-*o*Tol-CH₃), 5.16 (d, ⁴J_{H,H} = 1.1 Hz, *dia*-Ind-1'-H), 5.18 (br s, Ind-1'-H), 7.47 (br s, Ind-3'-H), 7.52 (br s, *dia*-Ind-3'-H), 7.63 (m_c, Ar-H), 7.70 (m_c, *dia*-Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 295 K, vinyl-Regioisomer): $\delta = 21.4$ (d, ³J_{C,P} = 3 Hz, *o*Tol-CH₃), 21.6 (d, ³J_{C,P} = 4 Hz, *o*Tol-CH₃), 25.9 (-C(CH₃)₃), 34.0 (-C(CH₃)₃), 42.1 (d, ³J_{C,P} = 4 Hz, Ind-1'-CH₂), 68.3 (Ox-5-CH₂), 77.0 (Ox-4-CH), 123.6 (d, J_{C,P} = 1 Hz, Ar-CH), 124.2 (Ar-CH), 126.4 (*o*Tol-5''-CH), 126.5 (*o*Tol-5''-CH), 126.6 (Ar-CH), 126.9 (Ar-CH), 128.9 (*o*Tol-4''-CH), 128.9 (*o*Tol-4''-CH), 130.5 (*o*Tol-3''-CH), 133.1 (br, *o*Tol-6''-CH), 133.3 (br, *o*Tol-6''-CH), 135.7-135.8 (*o*Tol-1''-C), 142.9 (d, ²J_{C,P} = 28 Hz, *o*Tol-2''-C), 142.9 (d, ²J_{C,P} = 28 Hz, *o*Tol-2''-C), 143.7 (d, J_{C,P} = 2 Hz, Ar-C), 144.2 (d, ¹J_{C,P} = 32 Hz, Ind-3'-C), 146.9 (d, J_{C,P} = 2 Hz, Ar-C), 161.0 (d, ³J_{C,P} = 2 Hz, Ox-2-C) ppm. (Das fehlende Signal für Ind-2'-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 300 K, vor Chromatographie): $\delta = -32.5$ (vinyl), -15.4 (*dia*-allyl), -15.0 (allyl) ppm (im Verhältnis 7:1:2).

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 300 K, nach Chromatographie): $\delta = -32.5$ (vinyl), -15.4 (*dia*-allyl), -15.0 (allyl) ppm (im Verhältnis 12:1:1).

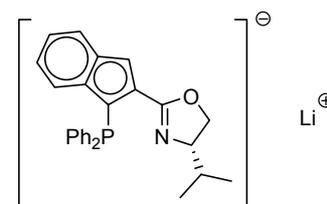
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3054\text{m}, 2953\text{s}, 1917\text{w}, 1801\text{w}, 1634\text{s}, 1539\text{m}, 1458\text{s}, 1361\text{m}, 1281\text{m}, 1226\text{m}, 1184\text{m}, 1130\text{w}, 1087\text{m}, 1027\text{m}, 964\text{m}, 906\text{w}, 862\text{w}, 799\text{w}, 751\text{s}, 719\text{m}, 674\text{m}, 640\text{w}, 608\text{m}, 553\text{m}, 516\text{m}, 453\text{m cm}^{-1}$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 453 (M⁺, 63), 438 ([M-Me]⁺, 10), 396 ([M-*t*Bu]⁺, 51), 362 ([M-*o*Tol]⁺, 100), 331 (29), 326 ((*o*Tol)₂P(C₉H₅)⁺, 96), 241 (32), 233 (17), 213 (39), 183 (14).

$[\alpha]_D^{20} = -89.0$ ($c = 0.830$, Toluol).

(4'S)-Lithium-[1-diphenylphosphanyl-2-(4'-*iso*-propyl-4',5'-dihydro-oxazol-2'-yl)-indenid] (**235**)

PHOX **223** (524 mg, ca. 1.27 mmol, 1.00 Äq.) wurde bei -78 °C in abs. Et₂O (6 mL) vorgelegt und die resultierende Lösung tropfenweise innerhalb von 10 min mit LiHMDS (224 mg, 1.34 mmol, ca. 1.05 Äq.) in abs. Et₂O (5 mL) versetzt, wobei sie



sich zu einer ockerfarbenen Suspension trübte. Nachdem diese Mischung zunächst 2 h bei -78 °C und nacher 60 min lang bei RT gerührt worden war, wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der zurückbleibende bräunliche Feststoff wurde nacheinander mit abs. Et₂O (2 × 5 mL) sowie abs. Pentan (3 × 5 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Dadurch

konnte Indenid **235** als feines, gelbliches Pulver erhalten werden (351 mg, 0.841 mmol, ca. 66 %).

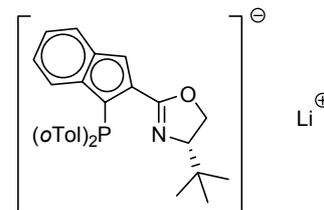
$C_{27}H_{25}LiNOP$ ($417.41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, THF- D_8 , 295 K): $\delta = 0.84$ (d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 3 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 0.94 (d, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 3 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 1.92 (septxd, $^3J_{H,H} = 6.9$, 3.8 Hz, 1 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.06-4.16 (m, 3 H, Ox-5'-H und Ox-4'-H), 6.28 (ddd, $^3J_{H,H} = 8.3$, 6.6 Hz, $^4J_{H,H} = 1.2$ Hz, 1 H, Ar-5-H), 6.45 (ddd, $^3J_{H,H} = 8.0$, 6.6 Hz, $^4J_{H,H} = 1.1$ Hz, 1 H, Ar-6-H), 6.73 (dm_c, $^3J_{H,H} = 8.3$ Hz, 1 H, Ar-4-H), 6.95 (dd, $^4J_{H,P} = 5.4$ Hz, $^4J_{H,H} = 0.8$ Hz, 1 H, Ar-3-H), 7.04-7.19 (m, 6 H, PPh₂-*m*-H und PPh₂-*p*-H), 7.32 (dm_c, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 1 H, Ar-7-H), 7.47 (m_c, 4 H, PPh₂-*o*-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, THF- D_8 , 295 K): $\delta = 15.9$ ($-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 19.7 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 32.9 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 66.3 (Ox-5'- CH_2), 71.8 (Ox-4'- CH), 84.2 (d, $^1J_{C,P} = 24$ Hz, Ar-1-C), 110.2 (d, $^3J_{C,P} = 9$ Hz, Ar-3-CH), 116.1 (Ar-6-CH), 117.6 (Ar-5-CH), 121.7 (d, $^4J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-4-CH), 121.9 (Ar-7-CH), 123.0 (d, $^2J_{C,P} = 33$ Hz, Ar-2-C), 127.2 (PPh₂-*p*-CH), 127.4 (PPh₂-*p*-CH), 128.3 (PPh₂-*m*-CH), 128.3 (PPh₂-*m*-CH), 132.9 (d, $^2J_{C,P} = 15$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 133.4 (d, $^2J_{C,P} = 16$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.5 (d, $^2J_{C,P} = 7$ Hz, Ar-7a-C), 137.5 (d, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, Ar-3a-C), 140.4 (d, $^1J_{C,P} = 5$ Hz, PPh₂-*i*-C), 140.9 (d, $^1J_{C,P} = 7$ Hz, PPh₂-*i*-C), 170.4 (d, $^3J_{C,P} = 4$ Hz, Ox-2'-C) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, THF- D_8 , 295 K): $\delta = -29.1$ ppm.

(4'S)-Lithium-[2-(4'-*tert*-butyl-4',5'-dihydro-oxazol-2'-yl)-1-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)-indenid] (236)



Analog der Darstellung von **235** wurde PHOX **224** (548 mg, 1.19 mmol, 1.00 Äq.) mit LiHMDS (219 mg, 1.31 mmol, 1.10 Äq.) in abs. Et₂O (insgesamt 11 mL) zunächst 2 h bei -78 °C und nacher 60 min lang bei RT umgesetzt. Die daraus resultierende klare, gelbbraune Lösung wurde im HV auf ein Volumen von ca. 3 mL eingengt, unter Rühren mit abs. Pentan (15 mL) versetzt und die nun braune Suspension 10 min bei RT gerührt. Nachdem der klare Überstand entfernt worden war, wurde der zurückbleibende Feststoff mit abs Pentan (3×7 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Somit konnte Indenid **236** als feines, ockerfarbenes Pulver erhalten werden (544 mg, 1.18 mmol, 99 %).

$C_{30}H_{31}LiNOP$ ($459.49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

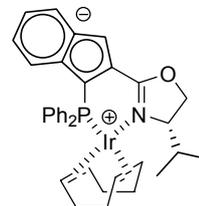
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, THF- D_8 , 300 K): $\delta = 0.89$ (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.26 (s, 3 H, *o*Tol- CH_3), 2.30 (s, 3 H, *o*Tol- CH_3), 3.80 (dd, $^3J_{H,H} = 9.4$, 4.7 Hz, 1 H, Ox-4'-H), 4.06 (t, $^2J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 9.1$ Hz, 1 H, Ox-5'-H), 4.28 (dd, $^2J_{H,H} = 8.7$ Hz, $^3J_{H,H} = 4.7$ Hz, 1 H, Ox-5'-H), 6.22 (ddd, $^3J_{H,H} = 8.3$, 6.6 Hz, $^4J_{H,H} = 1.2$ Hz, 1 H, Ar-5-H), 6.41 (ddd, $^3J_{H,H} = 8.0$, 6.6 Hz, $^4J_{H,H} = 1.0$ Hz, 1 H, Ar-6-H), 6.81 (br d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 1 H, Ar-4-H), 6.87-7.05 (m, 5 H, *o*Tol-5''-H, *o*Tol-3''-H, *o*Tol-4''-H und Ar-3-H), 7.05-7.12 (m, 2 H, *o*Tol-3''-H und *o*Tol-4''-H), 7.23-7.36 (m, 3 H, *o*Tol-6''-H und Ar-7-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, THF- D_8 , 295 K): $\delta = 21.8$ (d, $^3J_{C,P} = 16$ Hz, *o*Tol- CH_3), 22.1 (d, $^3J_{C,P} = 17$ Hz, *o*Tol- CH_3), 26.2 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.5 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 67.6 (Ox-5'- CH_2), 76.2 (Ox-4'- CH), 83.5 (d, $^1J_{C,P} = 20$ Hz, Ar-1-C), 109.5 (d, $^3J_{C,P} = 8$ Hz, Ar-3-CH), 116.1 (Ar-6-CH), 117.4 (Ar-5-CH), 121.1 (d, $^4J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-4-CH), 121.7 (Ar-7-CH), 122.3 (d, $^2J_{C,P} = 31$ Hz, Ar-2-C), 125.6 (*o*Tol-5''-CH), 126.1 (*o*Tol-5''-CH), 127.8 (*o*Tol-4''-CH), 128.0 (*o*Tol-4''-CH), 130.3 (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, *o*Tol-3''-CH), 130.7 (*o*Tol-3''-CH), 133.0 (br, *o*Tol-6''-CH), 134.1 (d, $^2J_{C,P} = 6$ Hz, Ar-7a-C), 135.1 (br, *o*Tol-6''-CH), 137.9 (d, $^1J_{C,P} = 4$ Hz, *o*Tol-1''-C),

138.3 (br, *o*Tol-1''-C), 138.8 (Ar-3a-C), 142.0 (d, $^2J_{C,P} = 21$ Hz, *o*Tol-2''-C), 142.3 (d, $^2J_{C,P} = 22$ Hz, *o*Tol-2''-C), 171.2 (d, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, Ox-2'-C) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, THF-D₈, 295 K): $\delta = -40.2$ (br) ppm.

(4'S)-(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-[1-diphenylphosphanyl-2-(4'-*iso*-propyl-4',5'-dihydro-oxazol-2'-yl)-indenid]-iridium(I) (233)



Lithiumindenid **235** (104 mg, 0.250 mmol, 1.00 Äq.) sowie [Ir(COD)Cl]₂ (84.0 mg, 0.125 mmol, 0.500 Äq.) wurden in der Glovebox eingewogen, mit abs. Toluol (5 mL) versetzt und die resultierende dunkelrote Suspension 2 h lang bei RT gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde das zurückbleibende schwarzrote Rohprodukt in der Glovebox mit abs. Pentan/ Toluol (3:1, 4 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten tiefroten Extrakte wurden über Celite filtriert und im HV eingeeengt. Der derart erhaltene Feststoff wurde in abs. Benzol (4 mL) aufgenommen, die Lösung über Glaswolle filtriert und erneut im HV eingeeengt. Dadurch konnte Präkatalysator **233** als rotschwarzes Pulver erhalten werden (167 mg, 0.235 mmol, 94 %).

C₃₅H₃₇IrNOP (710.87 g·mol⁻¹):

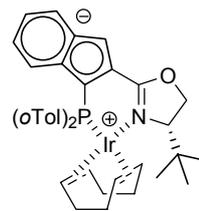
^1H -NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 295 K): $\delta = 0.22$ (d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 3 H, -CH(CH₃)(CH₃)), 0.44 (d, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 3 H, -CH(CH₃)(CH₃)), 1.01 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.18 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.65-1.84 (m, 3 H, COD-CHH und -CH(CH₃)₂), 1.93-2.03 (m, 2 H, COD-CHH), 2.32-2.46 (m, 2 H, COD-CHH), 2.93 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.34 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.37-3.46 (m, 2 H, Ox-4'-H und Ox-5'-H), 3.70 (d, $J_{H,H} = 7.7$ Hz, 1 H, Ox-5'-H), 4.31-4.41 (m, 2 H, COD-CH), 6.89 (d, $^3J_{H,H} = 8.4$ Hz, 1 H, Ar-4-H), 6.96-7.08 (m, 8 H, PPh₂-*m*-H, PPh₂-*p*-H, Ar-5-H und Ar-6-H), 7.51 (m_c, 2 H, PPh₂-*o*-H), 7.88 (d, $^4J_{H,P} = 4.8$ Hz, 1 H, Ar-3-H), 7.99 (d, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 1 H, Ar-7-H), 8.14 (ddd, $^3J_{H,P} = 11.2$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.6$ Hz, 2 H, PPh₂-*o*-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 295 K): $\delta = 13.9$ (-CH(CH₃)(CH₃)), 18.3 (-CH(CH₃)(CH₃)), 27.2 (d, $^3J_{C,P} = 1$ Hz, COD-CH₂), 29.2 (d, $^3J_{C,P} = 2$ Hz, COD-CH₂), 32.5 (d, $^3J_{C,P} = 2$ Hz, COD-CH₂), 34.1 (-CH(CH₃)₂), 36.4 (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, COD-CH₂), 58.2 (COD-CH), 59.3 (COD-CH), 66.8 (Ox-5'-CH₂), 67.3 (Ox-4'-CH), 81.3 (d, $^1J_{C,P} = 75$ Hz, Ar-1-C), 83.8 (d, $^2J_{C,P} = 13$ Hz, COD-CH), 88.4 (d, $^2J_{C,P} = 12$ Hz, COD-CH), 113.8 (d, $^3J_{C,P} = 10$ Hz, Ar-3-CH), 118.8 (Ar-6-CH), 119.8 (d, $^2J_{C,P} = 23$ Hz, Ar-2-C), 121.0 (Ar-5-CH), 121.2 (d, $^4J_{C,P} = 1$ Hz, Ar-4-CH), 123.5 (Ar-7-CH), 127.9 (d, $^3J_{C,P} = 11$ Hz, PPh₂-*m*-CH), 128.8 (d, $^3J_{C,P} = 10$ Hz, PPh₂-*m*-CH), 129.0 (d, $^1J_{C,P} = 61$ Hz, PPh₂-*i*-C), 130.0 (d, $^4J_{C,P} = 2$ Hz, PPh₂-*p*-CH), 130.1 (d, $^4J_{C,P} = 2$ Hz, PPh₂-*p*-CH), 133.8 (d, $^2J_{C,P} = 11$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.6 (d, $^2J_{C,P} = 12$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 136.3 (d, $^2J_{C,P} = 11$ Hz, Ar-7a-C), 137.8 (d, $^3J_{C,P} = 1$ Hz, Ar-3a-C), 140.0 (d, $^1J_{C,P} = 49$ Hz, PPh₂-*i*-C), 168.1 (d, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, Ox-2'-C) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 295 K): $\delta = 5.3$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3030\text{w}$, 2921m, 2877m, 2831w, 1557s, 1479m, 1420m, 1384m, 1319m, 1207s, 1153w, 1121w, 1095m, 1041m, 1002m, 965m, 886m, 816w, 778m, 738m, 694m, 648w, 579w, 510m, 464m cm⁻¹.

MS (+ ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 1421 ([2*M-H]⁺, 9), 939 (26), 712 ([M+H]⁺, 100).

(4'S)-(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-[2-(4'-tert-butyl-4',5'-dihydro-oxazol-2'-yl)-1-(di-ortho-tolylphosphanyl)-indenid]-iridium(I) (234)

234 wurde analog zu **233** aus Lithiumindenid **236** (138 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äq.) und [Ir(COD)Cl]₂ (101 mg, 0.150 mmol, 0.500 Äq.) hergestellt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **233** das schwarzrote Rohprodukt in der Glovebox mit abs. Pentan/ Toluol (5:1, 3 × 10 mL) extrahiert. Somit konnte Präkatalysator **234** als rotschwarzes Pulver isoliert werden (218 mg, 0.290 mmol, 97 %). **234** weist als Lösung in C₆D₆ bei 295 K laut ³¹P-NMR-Spektroskopie zwei Konformere in einem Verhältnis von 2:1 auf.

C₃₈H₄₃IrNOP (752.95 g·mol⁻¹):

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 333 K): δ = 0.55 (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 1.13 (br s, 2 H, COD-CHH), 1.68-1.90 (br m, 4 H, COD-CH₂), 2.19-2.30 (m, 2 H, COD-CHH), 2.51 (s, 3 H, oTol-CH₃), 2.71 (br s, 3 H, oTol-CH₃), 2.99 (br s, 1 H, COD-CH), 3.15 (br s, 1 H, COD-CH), 3.34 (br d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 1 H, Ox-4'-H), 3.59 (t, ²J_{H,H} = ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 1 H, Ox-5'-H), 3.99 (dd, ²J_{H,H} = 9.2 Hz, ³J_{H,H} = 2.3 Hz, 1 H, Ox-5'-H), 4.18 (br s, 1 H, COD-CH), 4.31 (br s, 1 H, COD-CH), 6.56 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1 H, Ar-4-H), 6.77-6.96 (m, 4 H, Ar-H), 6.96-7.10 (m, 5 H, Ar-H), 7.17 (mc, 1 H, oTol-6''-H), 7.75 (dd, ⁴J_{H,P} = 4.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 0.8 Hz, 1 H, Ar-3-H), 7.85 (dm_c, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 1 H, Ar-7-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 333 K): δ = 23.4 (d, ³J_{C,P} = 6 Hz, oTol-CH₃), 24.6 (br, oTol-CH₃), 25.7 (-C(CH₃)₃), 26.5 (br, COD-CH₂), 29.2 (COD-CH₂), 32.4 (COD-CH₂), 35.1 (-C(CH₃)₃), 35.6 (br, COD-CH₂), 60.3 (br, COD-CH), 60.8 (COD-CH), 68.4 (Ox-5'-CH₂), 71.0 (Ox-4'-CH), 81.3 (br d, ¹J_{C,P} = 69 Hz, Ar-1-C), 82.1 (br, COD-CH), 86.8 (br, COD-CH), 113.6 (br, Ar-3-CH), 118.8 (Ar-6-CH), 120.2 (br, Ar-4-CH), 121.1 (Ar-5-CH), 123.2 (Ar-7-CH), 125.7 (d, ¹J_{C,P} = 58 Hz, oTol-1''-C), 125.8 (oTol-5''-CH), 125.9 (oTol-5''-CH), 126.2 (br, Ar-C), 130.0 (d, ⁴J_{C,P} = 2 Hz, oTol-4''-CH), 130.2 (d, ⁴J_{C,P} = 2 Hz, oTol-4''-CH), 131.8 (br, oTol-3''-CH), 132.2 (d, ³J_{C,P} = 9 Hz, oTol-3''-CH), 133.4-133.5 (oTol-6''-CH), 135.9 (d, ²J_{C,P} = 11 Hz, Ar-7a-C), 138.4 (Ar-3a-C), 144.4 (d, ²J_{C,P} = 10 Hz, oTol-2''-C), 168.0 (br, Ox-2'-C) ppm. (Die fehlenden zwei Ar-C-Signale konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 295 K): δ = -0.7 und 2.5 ppm (im Verhältnis 2:1).

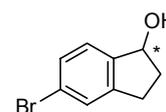
³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 333 K): δ = 0.6 (br) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3031w, 2951m, 2878m, 1555s, 1470m, 1420m, 1383m, 1340m, 1311m, 1275m, 1207s, 1153w, 1124m, 1068w, 1033m, 1004w, 969m, 886m, 779w, 738m, 677m, 559m, 519m, 474m cm⁻¹.

MS (+ ESI, MeOH, 80 °C): m/z (%) = 1505 (38), 754 ([M+H]⁺, 100).

9.5.2 Indenide mit den Donoratomen am Sechsring

5-Bromindan-1-ol (240)^[147a]



5-Bromindan-1-on (**239**, 11.9 g, 56.3 mmol, 1.00 Äq.) wurde in abs. MeOH (100 mL) suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Nachdem NaBH₄ (4.26 g, 113 mmol, 2.00 Äq.) bei dieser Temperatur innerhalb von 80 min portionsweise zugegeben worden war, wurde die resultierende dunkelgrüne Lösung 3 h lang bei RT gerührt und anschließend in H₂O (300 mL) gegossen. Die erhaltene milchige Emulsion wurde mit Et₂O (6 × 100 mL) extrahiert sowie die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet,

filtriert und am RV eingengt. Der zurückbleibende gelbliche Feststoff wurde an Kieselgel (5 × 16 cm, Hexan/ EtOAc 1:1, F18-38) chromatographiert. Dadurch konnte Indanol **240** als farbloses Pulver erhalten werden (11.9 g, 56.0 mmol, 99 %).

C_9H_9BrO (213.07 g* mol^{-1}):

$R_F = 0.31$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 1:1).

$T_M = 70.5-71$ °C (Lit.: 77-79 °C).^[147a]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.76$ (s, 1 H, -CH(OH)CH₂CH₂-), 1.95 (dddd, ² $J_{H,H} = 13.3$ Hz, ³ $J_{H,H} = 8.5, 6.7, 5.4$ Hz, 1 H, -CH(OH)CHHCH₂-), 2.49 (dddd, ² $J_{H,H} = 13.3$ Hz, ³ $J_{H,H} = 8.3, 6.9, 4.8$ Hz, 1 H, -CH(OH)CHHCH₂-), 2.81 (m_c, 1 H, -CH(OH)CH₂CHH-), 3.04 (ddd, ² $J_{H,H} = 16.3$ Hz, ³ $J_{H,H} = 8.6, 4.8$ Hz, 1 H, -CH(OH)CH₂CHH-), 5.19 (t, ³ $J_{H,H} = 6.1$ Hz, 1 H, -CH(OH)CH₂CH₂-), 7.27 (d, ³ $J_{H,H} = 7.8$ Hz, 1 H, Ar-7-H), 7.36 (m_c, 1 H, Ar-6-H), 7.39 (s, 1 H, Ar-4-H) ppm.

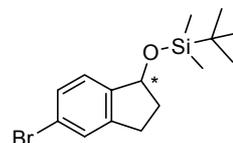
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 29.8$ (-CH(OH)CH₂CH₂-), 36.1 (-CH(OH)CH₂CH₂-), 75.9 (-CH(OH)CH₂CH₂-), 122.4 (Ar-5-C), 125.8 (Ar-6-CH), 128.2 (Ar-7-CH), 129.9 (Ar-4-CH), 144.1 (Ar-7a-C), 145.8 (Ar-3a-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3216s, 2974w, 2950w, 2933w, 2911w, 2845w, 1596m, 1571w, 1470m, 1448m, 1438m, 1407w, 1303m, 1292m, 1209m, 1145m, 1106m, 1063s, 972m, 954w, 942w, 886m, 864m, 819s, 766w, 669w, 642w, 550m, 449w, 412m$ cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 213 ([M-H]⁺, 69), 195 ([M-OH]⁺, 10), 133 ([M-Br]⁺, 100), 115 (26), 103 (13), 77 (14), 51 (9).

EA: ber. C 50.73 %, H 4.26 %; gef. C 50.80 %, H 4.16 %.

(5-Bromindan-1-yloxy)-*tert*-butyldimethylsilan (**241**)



Analog der Darstellung von **53** wurde Indanol **240** (11.7 g, 54.7 mmol, 1.00 Äq.) mit Imidazol (7.45 g, 109 mmol, 2.00 Äq.) und TBDMSCl (12.4 g, 82.1 mmol, 1.50 Äq.) in abs. CH₂Cl₂ (insgesamt 150 mL) 15 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (7 × 18 cm, Hexan/ EtOAc 10:1, F24-42) gereinigt. Somit konnte Silylether **241** als farbloses Öl erhalten werden, das bei -22 °C erstarrte (17.9 g, 54.6 mmol, 100 %).

$C_{15}H_{23}BrOSi$ (327.33 g* mol^{-1}):

$R_F = 0.63$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 10:1).

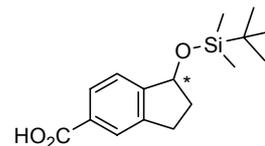
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.14$ (s, 3 H, -Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), 0.16 (s, 3 H, -Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), 0.94 (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 1.92 (dtd, ² $J_{H,H} = 12.7$ Hz, ³ $J_{H,H} = 8.8, 7.0$ Hz, 1 H, -CH(O-)CHHCH₂-), 2.41 (dddd, ² $J_{H,H} = 12.7$ Hz, ³ $J_{H,H} = 7.9, 6.9, 3.1$ Hz, 1 H, -CH(O-)CHHCH₂-), 2.75 (m_c, 1 H, -CH(O-)CH₂CHH-), 2.96 (ddd, ² $J_{H,H} = 16.0$ Hz, ³ $J_{H,H} = 8.9, 3.1$ Hz, 1 H, -CH(O-)CH₂CHH-), 5.19 (t, ³ $J_{H,H} = 6.9$ Hz, 1 H, -CH(O-)CH₂CH₂-), 7.16 (d, ³ $J_{H,H} = 7.7$ Hz, 1 H, Ar-7-H), 7.31-7.36 (m, 2 H, Ar-4-H und Ar-6-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -4.5$ (-Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), -4.2 (-Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), 18.4 (-C(CH₃)₃), 26.0 (-C(CH₃)₃), 29.6 (-CH(O-)CH₂CH₂-), 36.7 (-CH(O-)CH₂CH₂-), 76.2 (-CH(O-)CH₂CH₂-), 121.6 (Ar-5-C), 125.7 (Ar-6-CH), 127.9 (Ar-7-CH), 129.7 (Ar-4-CH), 144.9 (Ar-C), 145.0 (Ar-C) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 2953s, 2890m, 2856m, 1599w, 1467m, 1407w, 1358m, 1311w, 1254m, 1214w, 1117m, 1084s, 986m, 870m, 838s, 777m, 707w, 668w$ cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 328 (M⁺, 1), 271 ([M-*t*Bu]⁺, 9), 195 ([M-OSi^tBuMe₂]⁺, 3), 116 (10), 75 (100).

EA: ber. C 55.04 %, H 7.08 %; gef. C 55.15 %, H 6.90 %.

1-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-indan-5-carbonsäure (242)

Arylbromid **241** (4.26 g, 13.0 mmol, 1.00 Äq.) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in abs. THF (50 mL) vorgelegt und zu der resultierenden farblosen Mischung innerhalb von 15 min *n*BuLi in Hexan (1.6 M, 8.94 mL, 14.3 mmol, 1.10 Äq.) getropft. Nachdem die nun orange Lösung 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt worden war, wurde bei dieser Temperatur 30 min lang CO_2 eingeleitet und das Gemisch nachher weitere 70 min bei RT gerührt. Nach der Zugabe von wenig MeOH wurde die Lösung am RV eingengt und der erhaltene Rückstand in Et_2O (50 mL) sowie HCl-Lösung (5 %ig, 50 mL) aufgenommen. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Et_2O ($3 \times 50\text{ mL}$) extrahiert sowie die vereinigten organischen Extrakte mit H_2O ($2 \times 10\text{ mL}$) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile am RV entfernt. Der zurückbleibende farblose Feststoff wurde durch Chromatographie an Kieselgel ($5 \times 14\text{ cm}$, Hexan/ EtOAc 2:1, F13-41) gereinigt. Dadurch konnte Carbonsäure **242** als farbloser Feststoff erhalten werden (3.42 g, 11.7 mmol, 90 %).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}$ ($292.45\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.35$ (SiO_2 , Hexan/ EtOAc 2:1).

$T_M = 145\text{--}146.5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

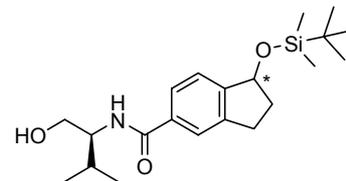
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.17$ (s, 3 H, $-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 0.20 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 0.96 (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.97 (dtd, $^2J_{\text{H,H}} = 12.6\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$, 7.8 Hz, 1 H, $-\text{CH}(\text{O})\text{CHHCH}_2-$), 2.48 (dtd, $^2J_{\text{H,H}} = 12.4\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, 2.5 Hz, 1 H, $-\text{CH}(\text{O})\text{CHHCH}_2-$), 2.82 (mc, 1 H, $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHH}-$), 3.03 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 15.9\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$, 2.4 Hz, 1 H, $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHH}-$), 5.28 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3\text{ Hz}$, 1 H, $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 7.39 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9\text{ Hz}$, 1 H, Ar-7-H), 7.96 (s, 1 H, Ar-4-H), 8.00 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0\text{ Hz}$, 1 H, Ar-6-H), 12.38 (br s, 1 H, $-\text{CO}_2\text{H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -4.5$ ($-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), -4.2 ($-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 18.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.5 ($-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 36.8 ($-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 76.5 ($-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 124.1 (Ar-6-CH), 126.7 (Ar-7-CH), 128.9 (Ar-5-C), 129.1 (Ar-4-CH), 142.9 (Ar-3a-C), 152.2 (Ar-7a-C), 172.5 ($-\text{CO}_2\text{H}$) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2953\text{m}$, 2930m, 2892w, 2857m, 1690s, 1583m, 1438m, 1358w, 1303s, 1252m, 1217w, 1191w, 1152w, 1124w, 1099s, 1076m, 1005w, 987m, 940m, 904w, 862m, 838s, 778s, 703m, 558m cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 292 (M^+ , 1), 235 ($[\text{M}-t\text{Bu}]^+$, 26), 217 (100), 173 (24), 143 (44), 115 (16), 75 (35).

EA: ber. C 65.71 %, H 8.27 %; gef. C 65.88 %, H 8.09 %.

(1*R*,1'*S*)- und (1*S*,1'*S*)-1-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-indan-5-carbonsäure-(1'-hydroxymethyl-2'-methylpropyl)-amid (243)

Carbonsäure **242** (1.90 g, 6.50 mmol, 1.00 Äq.), (*S*)-Valinol (738 mg, 7.15 mmol, 1.10 Äq.) und abs. NEt_3 (2.26 mL, 1.64 g, 16.3 mmol, 2.50 Äq.) in abs. CH_2Cl_2 (40 mL) wurden bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $\text{EDC}\cdot\text{HCl}$ (2.74 g, 14.3 mmol, 2.20 Äq.) versetzt und die resultierende farblose Lösung 10 min gerührt. Nachdem $\text{HOBT}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (995 mg, 6.50 mmol, 1.00 Äq.) ebenfalls bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben worden war, wurde das Gemisch 19 h lang (über Nacht) gerührt, wobei es langsam RT erreichte. Die erhaltene Mischung wurde mit CH_2Cl_2 (100 mL) verdünnt, nacheinander mit H_2O (30 mL), HCl-Lösung (5 %ig, 30 mL) sowie halbges. Na_2CO_3 -Lösung (10 mL) gewaschen, über MgSO_4

getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Das zurückbleibende gelbliche Öl wurde an Kieselgel (5 × 19 cm, EtOAc/ Hexan 1:1 —F38→ 2:1, F37-64) chromatographiert. Somit konnte Hydroxyamid **243** als Diastereomerenmisch in Form eines farblosen, klebrigen Schaumes isoliert werden (2.34 g, 6.20 mmol, 95 %).

$C_{21}H_{35}NO_3Si$ (377.59 g·mol⁻¹):

$R_F = 0.19$ (SiO₂, EtOAc/ Hexan 1:1).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.15$ (s, 3 H, -Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), 0.17 (s, 3 H, -Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), 0.94 (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 1.00 (d, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 3 H, -CH(CH₃)(CH₃)), 1.02 (d, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 3 H, -CH(CH₃)(CH₃)), 1.88-2.06 (m, 2 H, -CH(O-)CHHCH₂- und -CH(CH₃)₂), 2.45 (m_c, 1 H, -CH(O-)CHHCH₂-), 2.77 (m_c, 1 H, -CH(O-)CH₂CHH-), 2.90 (br s, 1 H, -CH₂OH), 2.98 (m_c, 1 H, -CH(O-)CH₂CHH-), 3.75 (m_c, 2 H, -CHHOH und -CH(NH-)CH₂OH), 3.90 (m_c, 1 H, -CHHOH), 5.25 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 1 H, -CH(O-)CH₂CH₂-), 6.37 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 1 H, -CONH-), 7.33 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1 H, Ar-7-H), 7.58-7.65 (m, 2 H, Ar-4-H und Ar-6-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -4.5$ (-Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), -4.2 (-Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), 18.4 (-C(CH₃)₃), 19.1 (-CH(CH₃)(CH₃)), 19.8 (-CH(CH₃)(CH₃)), 26.0 (-C(CH₃)₃), 29.4 (-CH(CH₃)₂), 29.6 (-CH(O-)CH₂CH₂-), 36.8 (-CH(O-)CH₂CH₂-), 57.7 (-CH(NH-)CH₂OH), 57.7 (-CH(NH-)CH₂OH), 64.1 (-CH₂OH), 76.4 (-CH(O-)CH₂CH₂-), 76.4 (-CH(O-)CH₂CH₂-), 123.6 (Ar-6-CH), 123.6 (Ar-6-CH), 124.2 (Ar-4-CH), 125.6 (Ar-7-CH), 134.2 (Ar-5-C), 134.2 (Ar-5-C), 143.2 (Ar-3a-C), 149.7 (Ar-7a-C), 168.8 (-CONH-), 168.9 (-CONH-) ppm.

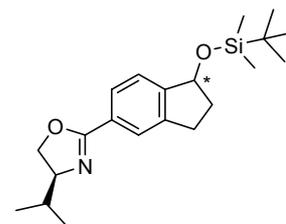
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3426s, 2957m, 2859m, 1637s, 1544m, 1467m, 1358m, 1254m, 1218w, 1108m, 1078m, 987w, 870w, 837m, 776m, 670m, 562w, 466w, 411w$ cm⁻¹.

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 378 ([M+H]⁺, 63), 275 ([M-NHC(*i*Pr)CH₂OH]⁺, 62), 246 ([M-OSi*t*BuMe₂]⁺, 12), 143 (C₁₀H₇O⁺, 31), 115 (C₉H₇⁺, 13), 89 (11), 73 (100).

$[\alpha]_D^{20} = -21.6$ ($c = 0.795$, CHCl₃).

(4*S*,1'*R*)- und (4*S*,1'*S*)-2-[1'-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-indan-5'-yl]-4-*iso*-propyl-4,5-dihydro-oxazol (238)

Analog der Darstellung von **229** wurde Hydroxyamid **243** (2.83 g, 7.50 mmol, 1.00 Äq.) mit abs. NEt₃ (3.13 mL, 2.28 g, 22.5 mmol, 3.00 Äq.), DMAP (45.8 mg, 0.375 mmol, 0.0500 Äq.) und TsCl (1.50 g, 7.88 mmol, 1.05 Äq.) in abs. CH₂Cl₂ (insgesamt 40 mL) 26 h lang bei RT umgesetzt. Das gelbe Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (5 × 20 cm, Hexan/ EtOAc 5:1, F22-40) gereinigt. Dadurch konnte Oxazolin **238** als viskoses Öl erhalten werden, das langsam zu einem farblosen Feststoff erstarrte (2.67 g, 7.41 mmol, 99 %).



$C_{21}H_{33}NO_2Si$ (359.98 g·mol⁻¹):

$R_F = 0.35$ (SiO₂, Hexan/ EtOAc 5:1).

$T_M = 43.5-45$ °C.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.15$ (s, 3 H, -Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), 0.17 (s, 3 H, -Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), 0.92 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 3 H, -CH(CH₃)(CH₃)), 0.95 (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 1.02 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3 H, -CH(CH₃)(CH₃)), 1.81-2.00 (m, 2 H, -CH(O-)CHHCH₂- und -CH(CH₃)₂), 2.44 (m_c, 1 H, -CH(O-)CHHCH₂-), 2.77 (m_c, 1 H, -CH(O-)CH₂CHH-), 2.99 (m_c, 1 H, -CH(O-)CH₂CHH-), 4.05-4.16 (m, 2 H, Ox-4-H und Ox-

5-H), 4.39 (m_c, 1 H, Ox-5-H), 5.26 (t, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 1 H, -CH(O-)CH₂CH₂-), 7.31 (d, $^3J_{H,H} = 8.3$ Hz, 1 H, Ar-7'-H), 7.78-7.83 (m, 2 H, Ar-4'-H und Ar-6'-H) ppm.

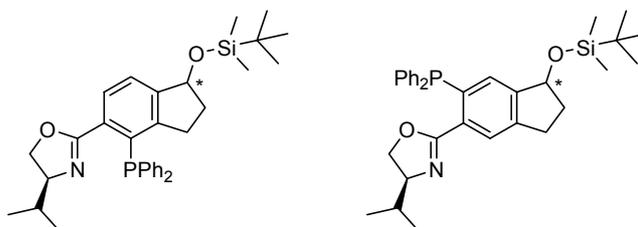
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -4.4$ (-Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), -4.2 (-Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), 18.1 (-CH(CH₃)(CH₃)), 18.2 (-CH(CH₃)(CH₃)), 18.4 (-C(CH₃)₃), 19.1 (-CH(CH₃)(CH₃)), 19.1 (-CH(CH₃)(CH₃)), 26.0 (-C(CH₃)₃), 29.5 (-CH(O-)CH₂CH₂-), 29.5 (-CH(O-)CH₂CH₂-), 32.9 (-CH(CH₃)₂), 33.0 (-CH(CH₃)₂), 36.7 (-CH(O-)CH₂CH₂-), 70.1 (Ox-5-CH₂), 70.1 (Ox-5-CH₂), 72.6 (Ox-4-CH), 76.5 (-CH(O-)CH₂CH₂-), 76.6 (-CH(O-)CH₂CH₂-), 123.9 (Ar-CH), 124.8 (Ar-CH), 126.9 (Ar-CH), 126.9 (Ar-CH), 127.5 (Ar-5'-C), 142.8 (Ar-3a'-C), 149.2 (Ar-7a'-C), 163.7 (Ox-2-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2955\text{s}$, 2892s, 2858s, 1911w, 1720w, 1649s, 1578m, 1466m, 1430m, 1351s, 1313m, 1255s, 1188m, 1158m, 1079s, 983s, 922m, 864m, 838s, 777s, 730m, 673m, 572w, 522w, 475w, 438w cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 316 ([M-*i*Pr]⁺, 9), 302 ([M-*t*Bu]⁺, 34), 228 ([M-OSi^{*t*}BuMe₂]⁺, 100), 143 (9), 115 (C₉H₇⁺, 5), 75 (13).

$[\alpha]_D^{20} = -44.2$ ($c = 1.01$, CHCl₃).

(4*S*,1'*R*)- und (4*S*,1'*S*)-2-[1'-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-4'-diphenylphosphanlylindan-5'-yl]-4-*iso*-propyl-4,5-dihydro-oxazol (245a)
sowie **(4*S*,1'*R*)- und (4*S*,1'*S*)-2-[1'-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-6'-diphenylphosphanlylindan-5'-yl]-4-*iso*-propyl-4,5-dihydro-oxazol (245b)**



Analog der Darstellung von **181** wurde Oxazolin **238** (1.82 g, 5.06 mmol, 1.00 Äq.) mit TMEDA (840 μL , 647 mg, 5.57 mmol, 1.10 Äq.), *s*BuLi in Cyclohexan (1.3 M, 4.28 mL, 5.57 mmol, 1.10 Äq.) und destilliertem Ph₂PCl (1.18 mL, 1.45 g, 6.58 mmol, 1.30 Äq.) in abs. Pentan (50 mL) 18 h lang umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **181** das ungelöste Elektrophil in Reinform zugetropft. Das gelbbraune Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (5 \times 22 cm, Pentan/ Et₂O 3:1, F25-49) gereinigt. Dadurch konnte das Produkt als Gemisch zweier regioisomerer Diastereomerenpaare **245a** und **245b** in Form eines farblosen, klebrigen Schaumes erhalten werden (2.02 g, 3.71 mmol, 73 %). Laut ¹H-NMR-Spektroskopie betrug das Verhältnis der diastereomeren 4,5-Regioisomeren **245a** relativ zu den entsprechenden 5,6-Isomeren **245b** 7:1.

C₃₃H₄₂NO₂PSi (543.75 g \cdot mol⁻¹):

$R_F = 0.30$ (SiO₂, Pentan/ Et₂O 3:1).

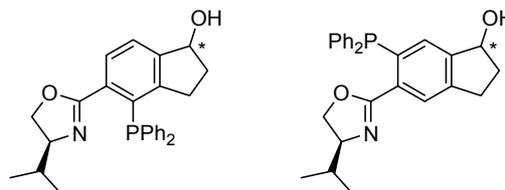
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -0.16$ - -0.13 (m, 3 H^b, -Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), -0.07 - -0.05 (m, 3 H^b, -Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), 0.11 (s, 3 H^a, -Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), 0.13-0.16 (m, 3 H^a, -Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), 0.67-0.71 (m, 3 H^b, -CH(CH₃)(CH₃)), 0.76-0.82 (m, 12 H^b, -C(CH₃)₃ und -CH(CH₃)(CH₃)), 0.86-0.91 (m, 3 H^a, -CH(CH₃)(CH₃)), 0.92-0.98 (m, 12 H^a, -C(CH₃)₃ und -CH(CH₃)(CH₃)), 1.42-1.53 (m, 1 H^b, -CH(CH₃)₂), 1.59-1.83 (m, 3 H^a, -CH(O-)CH₂CH₂- und -CH(CH₃)₂), 1.83-1.98 (m, 1 H^b, -CH(O-)CHHCH₂-), 2.08-2.20 (m, 1 H^a, -CH(O-)CH₂CHH-), 2.31-2.45 (m, 1 H^a + 1 H^b, -CH(O-)CH₂CHH- und -CH(O-)CHHCH₂-), 2.76 (m_c, 1 H^b, -CH(O-)CH₂CHH-), 2.98 (m_c, 1 H^b, -CH(O-)CH₂CHH-), 3.78-3.98 (m, 2 H^a + 2 H^b, Ox-H), 4.04-4.16 (m, 1 H^a + 1 H^b, Ox-H), 5.09 (m_c, 1 H^a + 1 H^b, -CH(O-)CH₂CH₂-), 6.82 (d, $^3J_{H,P} = 4.0$ Hz, 1 H^b, Ar-7'-H), 7.19-7.42 (m, 11 H^a + 10 H^b, Ar-

H), 7.60 (dd, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^4J_{H,P} = 2.8$ Hz, 1 H^a, Ar-6'-H), 7.78 (d, $^4J_{H,P} = 3.0$ Hz, 1 H^b, Ar-4'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K, **245a**): $\delta = -4.5$ (-Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), -4.2 (-Si(C(CH₃)₃)(CH₃)(CH₃)), 18.4 (-C(CH₃)₃), 18.6 (-CH(CH₃)(CH₃)), 18.7 (-CH(CH₃)(CH₃)), 19.0 (-CH(CH₃)(CH₃)), 19.2 (-CH(CH₃)(CH₃)), 26.0 (-C(CH₃)₃), 30.7 (m_c, -CH(O-)CH₂CH₂-), 32.9 (-CH(CH₃)₂), 33.0 (-CH(CH₃)₂), 36.7 (-CH(O-)CH₂CH₂-), 36.7 (-CH(O-)CH₂CH₂-), 70.3 (Ox-5-CH₂), 70.3 (Ox-5-CH₂), 73.0 (Ox-4-CH), 73.1 (Ox-4-CH), 76.1 (-CH(O-)CH₂CH₂-), 125.1 (Ar-7'-CH), 125.1 (Ar-7'-CH), 127.7 (PPh₂-*p*-CH), 127.8 (PPh₂-*p*-CH), 128.1-128.5 (PPh₂-*m*-CH und PPh₂-*p*-CH), 128.8-129.0 (Ar-6'-CH), 131.9 (d, $^1J_{C,P} = 22$ Hz, Ar-4'-C), 132.0 (d, $^1J_{C,P} = 22$ Hz, Ar-4'-C), 132.3 (d, $^2J_{C,P} = 19$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 132.4 (d, $^2J_{C,P} = 19$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 132.8 (d, $^2J_{C,P} = 19$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 132.9 (d, $^2J_{C,P} = 19$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 135.5-135.9 (PPh₂-*i*-C), 137.9 (d, $^2J_{C,P} = 13$ Hz, Ar-5'-C), 137.9 (d, $^2J_{C,P} = 14$ Hz, Ar-5'-C), 148.7 (d, $^2J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-3a'-C), 148.8 (d, $^2J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-3a'-C), 149.1 (m_c, Ar-7a'-C), 165.1 (m_c, Ox-2-C) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -6.7$ (**245a**), -6.6 (*dia*-**245a**), -4.0 (**245b**) und -3.8 (*dia*-**245b**) ppm (im Verhältnis 10:10:2:1).

(1*R*,4'*S*)- und (1*S*,4'*S*)-4-Diphenylphosphanyl-5-(4'-*iso*-propyl-4',5'-dihydro-oxazol-2'-yl)-indan-1-ol (**246a**) sowie (1*R*,4'*S*)- und (1*S*,4'*S*)-6-Diphenylphosphanyl-5-(4'-*iso*-propyl-4',5'-dihydro-oxazol-2'-yl)-indan-1-ol (**246b**)



Analog der Darstellung von **178** wurde TBDMS-

Ether **245a/b** (1.94 g, 3.56 mmol, 1.00 Äq.) mit TBAF*3 H₂O (2.25 g, 7.12 mmol, 2.00 Äq.) in abs. THF (25 mL) zunächst 2 h bei 0 °C und nacher 3 h lang bei RT umgesetzt. Das gelbe Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (5 × 19 cm, EtOAc/Hexan 1:1 —F35→ 3:1) gereinigt. Dadurch konnten **246a** als farbloser, schaumiger Feststoff (1.23 g, 2.86 mmol, 80 %, F53-82) sowie dessen Regioisomer **246b** in Form eines ebenfalls farblosen, schaumigen Feststoffes (184 mg, 0.428 mmol, 12 %, F28-47) isoliert werden.

4,5-Regioisomer **246a** C₂₇H₂₈NO₂P (429.49 g*^{mol}⁻¹):

$R_F = 0.12$ (SiO₂, EtOAc/Hexan 1:1).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.89$ (d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 3* $\frac{1}{2}$ H, -CH(CH₃)(CH₃)), 0.90 (d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 3* $\frac{1}{2}$ H, -CH(CH₃)(CH₃)), 0.95 (d, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 3* $\frac{1}{2}$ H, -CH(CH₃)(CH₃)), 0.96 (d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 3* $\frac{1}{2}$ H, -CH(CH₃)(CH₃)), 1.59-1.71 (m, 1 H, -CH(OH)CHHCH₂-), 1.78 (oct, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, 1 H, -CH(CH₃)₂), 1.92 (m_c, 1 H, -CH(OH)CHHCH₂-), 2.21 (m_c, 1 H, -CH(OH)CH₂CHH-), 2.37 (m_c, 1 H, -CH(OH)CH₂CHH-), 2.79 (br m_c, 1 H, -CH(OH)CH₂CH₂-), 3.78-3.89 (m, 1 H, Ox-4'-H), 3.95 (m_c, 1 H, Ox-5'-H), 4.08 (m_c, 1 H, Ox-5'-H), 5.07 (m_c, 1 H, -CH(OH)CH₂CH₂-), 7.23-7.40 (m, 10 H, PPh₂-H), 7.42 (d, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, 1 H, Ar-7-H), 7.55 (m_c, 1 H, Ar-6-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 18.5$ (-CH(CH₃)(CH₃)), 18.6 (-CH(CH₃)(CH₃)), 19.1 (-CH(CH₃)(CH₃)), 19.2 (-CH(CH₃)(CH₃)), 30.8-30.9 (-CH(OH)CH₂CH₂-), 32.8 (-CH(CH₃)₂), 32.9 (-CH(CH₃)₂), 36.1 (-CH(OH)CH₂CH₂-), 36.1 (-CH(OH)CH₂CH₂-), 70.3 (Ox-5'-CH₂), 70.4 (Ox-5'-CH₂), 72.9 (Ox-4'-CH), 73.0 (Ox-4'-CH), 75.7 (-CH(OH)CH₂CH₂-), 75.7 (-CH(OH)CH₂CH₂-), 125.3 (Ar-7-CH), 128.0 (PPh₂-*p*-CH), 128.0 (PPh₂-*p*-CH), 128.2 (PPh₂-*p*-CH), 128.3 (PPh₂-*p*-CH), 128.4-128.5 (PPh₂-*m*-CH), 129.1 (d, $^3J_{C,P} = 6$ Hz, Ar-6-CH), 132.2 (d, $^1J_{C,P} = 23$ Hz, Ar-4-C), 132.3 (d, $^1J_{C,P} = 23$ Hz, Ar-4-C), 132.4-133.0 (PPh₂-*o*-CH), 135.7-136.1 (PPh₂-*i*-C), 137.1 (d, $^2J_{C,P} = 13$ Hz, Ar-5-C),

137.1 (d, $^2J_{C,P} = 13$ Hz, Ar-5-C), 148.4 (m_c, Ar-7a-C), 149.5 (d, $^2J_{C,P} = 3$ Hz, Ar-3a-C), 149.5 (d, $^2J_{C,P} = 4$ Hz, Ar-3a-C), 165.2 (d, $^3J_{C,P} = 3$ Hz, Ox-2'-C) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -6.6$ und -6.4 ppm (im Verhältnis 4:3).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3367\text{m}, 3055\text{m}, 2959\text{m}, 2872\text{m}, 1955\text{w}, 1894\text{w}, 1816\text{w}, 1655\text{s}, 1582\text{m}, 1476\text{m}, 1434\text{m}, 1388\text{w}, 1356\text{m}, 1312\text{m}, 1282\text{m}, 1255\text{m}, 1182\text{w}, 1157\text{m}, 1093\text{s}, 1033\text{w}, 963\text{m}, 833\text{m}, 745\text{s}, 697\text{s}, 502\text{m}, 430\text{m cm}^{-1}$.

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 430 ([M+H]⁺, 100), 412 ([M-OH]⁺, 15), 386 ([M-*i*Pr]⁺, 24), 358 (52), 338 (92), 296 (23), 183 (15), 69 (16), 41 (31).

$[\alpha]_D^{20} = -62.1$ ($c = 1.06$, CHCl₃).

5,6-Regioisomer **246b** C₂₇H₂₈NO₂P (429.49 g·mol⁻¹):

$R_F = 0.31$ (SiO₂, EtOAc/ Hexan 1:1).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.70$ (d, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 3* $\frac{1}{2}$ H, -CH(CH₃)(CH₃)), 0.72 (d, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 3* $\frac{1}{2}$ H, -CH(CH₃)(CH₃)), 0.81 (d, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 3* $\frac{1}{2}$ H, -CH(CH₃)(CH₃)), 0.82 (d, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 3* $\frac{1}{2}$ H, -CH(CH₃)(CH₃)), 1.49 (sept, $^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, 1 H, -CH(CH₃)₂), 1.74 (br s, 1 H, -CH(OH)CH₂CH₂-), 1.92 (m_c, 1 H, -CH(OH)CHHCH₂-), 2.44 (m_c, 1 H, -CH(OH)CHHCH₂-), 2.81 (m_c, 1 H, -CH(OH)CH₂CHH-), 3.05 (m_c, 1 H, -CH(OH)CH₂CHH-), 3.79-3.90 (m, 2 H, Ox-4'-H und Ox-5'-H), 4.07-4.18 (m, 1 H, Ox-5'-H), 5.06 (m_c, 1 H, -CH(OH)CH₂CH₂-), 6.91 (d, $^3J_{H,P} = 3.9$ Hz, 1 H, Ar-7-H), 7.24-7.34 (m, 10 H, PPh₂-H) 7.79 (d, $^4J_{H,P} = 3.0$ Hz, 1 H, Ar-4-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 18.5$ (-CH(CH₃)(CH₃)), 19.0 (-CH(CH₃)(CH₃)), 19.1 (-CH(CH₃)(CH₃)), 29.6 (-CH(OH)CH₂CH₂-), 32.9 (-CH(CH₃)₂), 35.9 (-CH(OH)CH₂CH₂-), 70.2 (Ox-5'-CH₂), 73.1 (Ox-4'-CH), 73.2 (Ox-4'-CH), 76.1 (-CH(OH)CH₂CH₂-), 126.7 (d, $^3J_{C,P} = 4$ Hz, Ar-4-CH), 128.3-128.8 (PPh₂-*m*-CH und PPh₂-*p*-CH), 129.7 (d, $^2J_{C,P} = 1$ Hz, Ar-7-CH), 132.4 (d, $^1J_{C,P} = 21$ Hz, Ar-6-C), 133.9 (d, $^2J_{C,P} = 20$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 133.9 (d, $^2J_{C,P} = 21$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.4 (d, $^2J_{C,P} = 21$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 134.4 (d, $^2J_{C,P} = 21$ Hz, PPh₂-*o*-CH), 137.3 (Ar-5-C), 137.6 (Ar-5-C), 138.2-138.6 (PPh₂-*i*-C), 143.8 (Ar-3a-C), 147.5 (Ar-7a-C), 163.4-163.5 (Ox-2'-C) ppm.

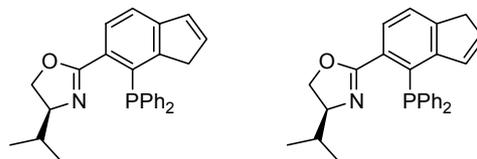
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -4.4$ und -4.3 ppm (im Verhältnis 2:1).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3382\text{s}, 3053\text{m}, 2957\text{m}, 1956\text{w}, 1889\text{w}, 1811\text{w}, 1650\text{s}, 1558\text{w}, 1473\text{m}, 1434\text{s}, 1404\text{m}, 1352\text{m}, 1271\text{m}, 1204\text{w}, 1180\text{m}, 1075\text{s}, 985\text{s}, 895\text{m}, 845\text{w}, 801\text{m}, 745\text{s}, 697\text{s}, 616\text{w}, 579\text{w}, 537\text{w}, 500\text{m cm}^{-1}$.

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 430 ([M+H]⁺, 100), 412 ([M-OH]⁺, 19), 386 ([M-*i*Pr]⁺, 20), 358 (44), 338 (79), 296 (19), 284 (15), 183 (14), 91 (17), 73 (57), 41 (29).

$[\alpha]_D^{20} = -24.3$ ($c = 0.445$, CHCl₃).

(4*S*)-2-(7'-Diphenylphosphanyl-1'H-inden-6'-yl)-4-*iso*-propyl-4,5-dihydro-oxazol (**244a**) und (4*S*)-2-(4'-Diphenylphosphanyl-1'H-inden-5'-yl)-4-*iso*-propyl-4,5-dihydro-oxazol (**244b**)



Indanol **246a** (284 mg, 0.661 mmol, 1.00 Äq.),

TsOH·H₂O (189 mg, 0.992 mmol, 1.50 Äq.) sowie MgSO₄ (1.00 g) wurden in abs. Toluol (15 mL) vorgelegt und die resultierende gelbliche Suspension 4 h lang unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen der Mischung auf RT wurde diese mit CH₂Cl₂ (25 mL) verdünnt und filtriert. Das Filtrat wurde mit halbges. Na₂CO₃-Lösung (2 × 10 mL) gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen mit Toluol (10 mL) reextrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Der zurückbleibende

braune, klebrige Feststoff wurde unter Argon an Kieselgel (2×11 cm, EtOAc/ Hexan 1:1 —F9→ EtOAc, F8-13) chromatographiert. Somit konnte das Produkt als laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie 3:2-Mischung der regioisomeren Indene **244a** und **244b** in Form eines gelben, viskosen Öles erhalten werden (125 mg, 0.304 mmol, 46 %).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{NOP}$ ($411.48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F = 0.15$ (SiO_2 , EtOAc).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K, **244a**): $\delta = 0.91$ (d, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 3 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 0.98 (d, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 3 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 1.76 (oct, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 1 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.62 (s, 2 H, Ind-1'-H), 3.89 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5, 6.7$ Hz, 1 H, Ox-4-H), 3.96 (t, $^2J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.15 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, $^2J_{H,H} = 8.3$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 6.41 (dt, $^3J_{H,H} = 5.5, 1.9$ Hz, 1 H, Ind-2'-H), 6.81 (d, $^3J_{H,H} = 5.6$ Hz, 1 H, Ind-3'-H), 7.24-7.34 (m, 6 H, PPh_2 -H), 7.35-7.44 (m, 4 H, PPh_2 -H), 7.50 (d, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, 1 H, Ar-4'-H), 7.72 (dd, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, $^4J_{H,P} = 3.0$ Hz, 1 H, Ar-5'-H) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K, **244b**): $\delta = 0.96$ (d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 3 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 1.03 (d, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 3 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 1.85 (oct, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 1 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.36 (s, 2 H, Ind-1'-H), 4.00 (dd, $^3J_{H,H} = 9.3, 6.5$ Hz, 1 H, Ox-4-H), 4.06 (t, $^2J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 4.28 (dd, $^3J_{H,H} = 9.4$ Hz, $^2J_{H,H} = 8.2$ Hz, 1 H, Ox-5-H), 6.28 (d, $^3J_{H,H} = 5.7$ Hz, 1 H, Ind-3'-H), 6.35 (dt, $^3J_{H,H} = 5.7, 2.0$ Hz, 1 H, Ind-2'-H), 7.24-7.34 (m, 6 H, PPh_2 -H), 7.35-7.44 (m, 4 H, PPh_2 -H), 7.56 (d, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, 1 H, Ar-7'-H), 7.59 (dd, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^4J_{H,P} = 3.2$ Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

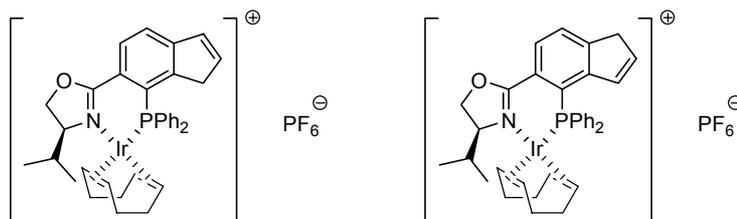
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K, **244a**): $\delta = 18.7$ ($-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 19.2 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 32.9 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 40.4 (d, $^3J_{C,P} = 4$ Hz, Ind-1'- CH_2), 70.4 (Ox-5- CH_2), 73.0 (Ox-4-CH), 122.2 (Ar-4'-CH), 128.2 (PPh_2 -*p*-CH), 128.4-128.5 (PPh_2 -*m*-CH), 129.0 (d, $^3J_{C,P} = 6$ Hz, Ar-5'-CH), 130.8 (Ind-3'-CH), 131.1 (d, $^1J_{C,P} = 24$ Hz, Ar-7'-C), 131.9 (d, $^2J_{C,P} = 24$ Hz, Ar-6'-C), 132.9 (d, $^2J_{C,P} = 19$ Hz, PPh_2 -*o*-CH), 133.0 (d, $^2J_{C,P} = 20$ Hz, PPh_2 -*o*-CH), 136.9-137.0 (Ind-2'-CH und PPh_2 -*i*-C), 147.6 (Ar-3a'-C), 149.1 (d, $^2J_{C,P} = 2$ Hz, Ar-7a'-C), 165.4 (br, Ox-2-C) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K, **244b**): $\delta = 18.7$ ($-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 19.2 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 32.9 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 38.9 (Ind-1'- CH_2), 70.5 (Ox-5- CH_2), 73.2 (Ox-4-CH), 124.9 (Ar-7'-CH), 126.4 (d, $^3J_{C,P} = 7$ Hz, Ar-6'-CH), 127.9 (PPh_2 -CH), 128.0 (PPh_2 -CH), 128.4-128.7 (PPh_2 -CH und Ar-4'-C), 132.3-132.6 (PPh_2 -*o*-CH und Ind-3'-CH), 134.9 (d, $^2J_{C,P} = 32$ Hz, Ar-5'-C), 135.1 (Ind-2'-CH), 137.7 (d, $^1J_{C,P} = 13$ Hz, PPh_2 -*i*-C), 138.0 (d, $^1J_{C,P} = 13$ Hz, PPh_2 -*i*-C), 147.0 (Ar-7a'-C), 149.9 (d, $^2J_{C,P} = 1$ Hz, Ar-3a'-C), 165.5 (br, Ox-2-C) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -8.3$ (**244b**) und -6.2 (**244a**) ppm (im Verhältnis 2:3).

MS (FAB, NBA): m/z (%) = 412 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 368 ($[\text{M}-i\text{Pr}]^+$, 20), 340 (46), 334 (19), 326 (20), 320 (76), 278 (20), 69 (13), 41 (37).

(4S)-{(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-[2-(4'-diphenylphosphanyl-3'H-inden-5'-yl)-4-*iso*-propyl-4,5-dihydro-oxazol]-iridium(I)}-hexafluorophosphat und (4S)-{(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-[2-(4'-diphenylphosphanyl-1'H-inden-5'-yl)-4-*iso*-propyl-4,5-dihydro-oxazol]-iridium(I)}-hexafluorophosphat (248)



[Ir(COD)Cl]₂ (51.4 mg, 76.5 μmol, 0.500 Äq.) wurde in einem Younggefäß in abs. CH₂Cl₂ (3 mL) vorgelegt. Zu der resultierenden orangenen Lösung wurde Ligand **244a/b** (63.0 mg, 0.153 mmol, 1.00 Äq.) in abs. CH₂Cl₂ (2 mL) langsam unter Rühren bei RT getropft. Das Gefäß wurde verschlossen, die nun dunkelrote Mischung 2 h lang bei 50 °C Ölbadtemperatur gerührt und nach dem Abkühlen auf RT im HV eingengt. Nach mehreren vergeblichen Kristallisationsversuchen wurde das schmutzig rote Rohprodukt erneut in abs. CH₂Cl₂ (5 mL) aufgenommen und die erhaltene tiefrote Lösung mit NH₄PF₆ (37.2 mg, 0.228 mmol, 1.49 Äq.) in H₂O (5 mL) versetzt. Nachdem das Zweiphasensystem 40 min lang bei RT kräftig gerührt worden war, wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Der schmutzig rote Rückstand wurde aus abs. CH₂Cl₂/Pentan (1:3, 12 mL) bei RT umkristallisiert. Das hierbei abgeschiedene tiefrote Öl wurde durch Abdekantieren der Mutterlauge isoliert und im HV getrocknet. Somit konnte der PF₆-Komplex **248** als laut ³¹P-NMR-Spektroskopie 2:1-Gemisch der jeweiligen regioisomeren Alkene in Form eines roten Feststoffes erhalten werden (58.1 mg, 67.8 μmol, 44 %).

C₃₅H₃₈F₆IrNOP₂ (856.84 g·mol⁻¹):

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K, charakteristische Signale des Hauptregioisomers): δ = -0.07 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 3 H, -CH(CH₃)(CH₃)), 0.86 (d, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 3 H, -CH(CH₃)(CH₃)), 4.70 (t, ²J_{H,H} = ³J_{H,H} = 9.6 Hz, 1 H, Ox-5-H), 5.55 (d, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 1 H, -CHCHCH₂-), 6.48 (d, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 1 H, Ind-2'-H), 7.09 (dd, ³J_{H,P} = 11.1 Hz, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 2 H, PPh₂-*o*-H), 8.16 (dd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,P} = 3.6 Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

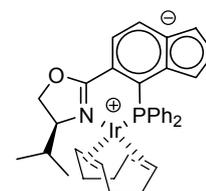
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K, charakteristische Signale des Nebenregioisomers): δ = -0.18 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 3 H, -CH(CH₃)(CH₃)), 0.82 (d, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 3 H, -CH(CH₃)(CH₃)), 4.66 (t, ²J_{H,H} = ³J_{H,H} = 9.5 Hz, 1 H, Ox-5-H), 6.56 (d, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 1 H, Ind-2'-H), 6.89 (d, ³J_{H,H} = 5.2 Hz, 1 H, -CHCHCH₂-), 7.23 (dd, ³J_{H,P} = 11.4 Hz, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 2 H, PPh₂-*o*-H), 7.72 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1 H, Ar-7'-H), 8.29 (dd, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, ⁴J_{H,P} = 3.7 Hz, 1 H, Ar-6'-H) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -73.9 (d, ¹J_{F,P} = 712 Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -143.7 (sept, ¹J_{P,F} = 713 Hz, PF₆⁻), 11.7 und 12.7 (im Verhältnis 2:1) ppm.

(4'S)-(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-[4-diphenylphosphanyl-5-(4'-*iso*-propyl-4',5'-dihydro-oxazol-2'-yl)-indenid]-iridium(I) (247)

Zu LiHMDS (9.54 mg, 57.0 μmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (1.5 mL) wurde bei -78 °C eine Lösung des PF₆-Komplexes **248** (48.8 mg, 57.0 μmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (1 mL) getropft. Nachdem die resultierende grün-



schwarze Mischung zunächst 60 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und nacher 90 min lang bei RT gerührt worden war, wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Das zurückbleibende schwarze Rohprodukt wurde mit abs. Toluol ($2 \times 5\text{ mL}$) extrahiert und die vereinigten dunkelgrünen Extrakte im HV eingengt. Somit erhielt man den Betainkomplex **247** als grünbraunen Feststoff, der in Toluol- D_8 NMR-spektroskopisch untersucht wurde und gemäß ^{31}P -NMR-spektroskopischer Analyse eine Reinheit von ca. 81 % aufwies.

$\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{IrNOP}$ ($710.87\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

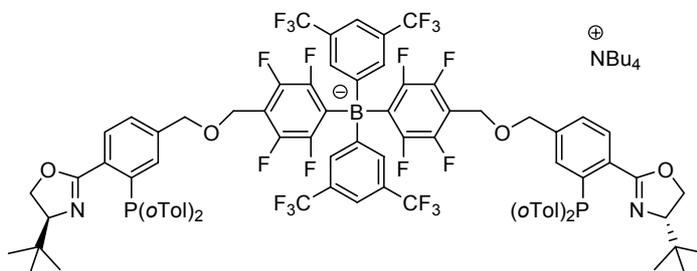
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, Toluol- D_8 , 295 K): $\delta = -0.02$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7\text{ Hz}$, 3 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 0.45 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1\text{ Hz}$, 3 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 1.04 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.22 (m_c, 1 H, COD-CHH), 1.63-1.81 (m, 3 H, COD-CHH und $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.93-2.05 (m, 2 H, COD-CHH), 2.28-2.42 (m, 2 H, COD-CHH), 2.84 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.05 (m_c, 1 H, COD-CH), 3.43-3.49 (m, 2 H, Ox-4'-H und Ox-5'-H), 3.68 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = 13.9\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9\text{ Hz}$, 1 H, Ox-5'-H), 4.42 (m_c, 1 H, COD-CH), 4.46 (m_c, 1 H, COD-CH), 5.44 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.2\text{ Hz}$, 1 H, Ar-3-H), 6.85-6.96 (m, 6 H, PPh_2 -*m*-H, PPh_2 -*p*-H und Ar-1-H), 6.99-7.06 (m, 1 H, PPh_2 -*p*-H), 7.16 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 11.3\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0\text{ Hz}$, 2 H, PPh_2 -*o*-H), 7.42 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 3.7\text{ Hz}$, 1 H, Ar-2-H), 7.79 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,P}} = 5.0\text{ Hz}$, 1 H, Ar-6-H), 7.99 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7\text{ Hz}$, $^5J_{\text{H,P}} = 1.4\text{ Hz}$, 1 H, Ar-7-H), 8.29 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 11.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2\text{ Hz}$, 2 H, PPh_2 -*o*-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, Toluol- D_8 , 295 K): $\delta = 13.3$ ($-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 18.3 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 27.2 (COD- CH_2), 29.2 (COD- CH_2), 32.3 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 2\text{ Hz}$, COD- CH_2), 34.2 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 36.0 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 5\text{ Hz}$, COD- CH_2), 60.8 (COD-CH), 60.8 (COD-CH), 65.9 (Ox-5'- CH_2), 68.3 (Ox-4'-CH), 86.5 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 13\text{ Hz}$, COD-CH), 90.7 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 12\text{ Hz}$, COD-CH), 101.4 (Ar-1-CH), 105.1 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 4\text{ Hz}$, Ar-3-CH), 117.1 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 10\text{ Hz}$, Ar-6-CH), 121.1 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2\text{ Hz}$, Ar-7-CH), 130.0 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2\text{ Hz}$, PPh_2 -*p*-CH), 130.2 (Ar-2-CH), 131.0 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2\text{ Hz}$, PPh_2 -*p*-CH), 133.0 (Ar-C), 133.3 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 9\text{ Hz}$, PPh_2 -*o*-CH), 134.1 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 52\text{ Hz}$, Ar-C), 135.0 (d, $J_{\text{C,P}} = 6\text{ Hz}$, Ar-C), 136.0 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 12\text{ Hz}$, PPh_2 -*o*-CH), 168.7 (Ox-2'-C) ppm. (Die fehlenden Signale konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden und liegen zumindest teilweise unter dem Lösungsmittel verborgen.)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, Toluol- D_8 , 295 K): $\delta = 11.2\text{ ppm}$.

9.6 Dimere Iridiumkomplexe

(4''*S*,4''*S*)-Tetrabutylammonium-[bis{4-[4'-(4''-*tert*-butyl-4'',5''-dihydro-oxazol-2''-yl)-3'-(di-*ortho*-tolylphosphanyl)-benzyloxymethyl]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}-bis{3,5-bis(trifluormethyl)phenyl}borat] (**253**)



Analog der Darstellung von **106**

wurde PHOX **178** (386 mg, 0.866 mmol, 2.20 Äq.) mit KH (37.9 mg, 0.945 mmol, 2.40 Äq.) und Borat **62** (458 mg, 0.394 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (15 mL) 19 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **106** das Elektrophil bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben und kein NBu_4I verwendet. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel ($3 \times 32\text{ cm}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 20:1, F11-17) gereinigt. Dadurch

konnte Ligand **253** als gelblicher, schaumiger Feststoff erhalten werden (670 mg, 0.354 mmol, 90 %).

$C_{102}H_{108}BF_{20}N_3O_4P_2$ (1892.69 $g \cdot mol^{-1}$):

$R_F \leq 0.75$ (SiO₂, CH₂Cl₂/ MeOH 20:1).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0.70 (s, 18 H, -C(CH₃)₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 12 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.23 (sext, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.45 (mc, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 2.35 (d, ⁴J_{H,P} = 1.4 Hz, 6 H, *o*Tol-CH₃), 2.36 (d, ⁴J_{H,P} = 1.5 Hz, 6 H, *o*Tol-CH₃), 2.89 (mc, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 3.89 (dd, ³J_{H,H} = 10.0, 8.0 Hz, 2 H, Ox-4''-H), 3.99 (t, ²J_{H,H} = ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 2 H, Ox-5''-H), 4.07 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ²J_{H,H} = 8.4 Hz, 2 H, Ox-5'''-H), 4.39 (s, 8 H, Bn-CH₂), 6.72 (mc, 4 H, *o*Tol-6'''-H), 6.81 (dd, ³J_{H,P} = 3.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 2 H, Ar-2'-H), 7.01 (mc, 4 H, *o*Tol-5'''-H), 7.11-7.22 (m, 8 H, *o*Tol-3'''-H und *o*Tol-4'''-H), 7.39 (dd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 2 H, Ar-6'-H), 7.49 (s, 2 H, Ar_F-*p*-H), 7.89-7.95 (m, 6 H, Ar_F-*o*-H und Ar-5'-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 13.4 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 19.6 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 21.2 (*o*Tol-CH₃), 21.5 (*o*Tol-CH₃), 23.7 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 25.8 (-C(CH₃)₃), 33.8 (-C(CH₃)₃), 59.0 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 59.8 (Ar^FCH₂O-), 68.6 (Ox-5''-CH₂), 72.3 (ArCH₂O-), 110.9 (t, ²J_{C,F} = 18 Hz, Bn-*p*-C), 117.5 (sept, ³J_{C,F} = 4 Hz, Ar_F-*p*-CH), 124.8 (q, ¹J_{C,F} = 273 Hz, -CF₃), 126.1 (*o*Tol-5'''-CH), 126.3 (*o*Tol-5'''-CH), 127.3 (Ar-6'-CH), 128.6 (*o*Tol-4'''-CH), 128.7 (q, ²J_{C,F} = 32 Hz, Ar_F-*m*-C), 128.8 (*o*Tol-4'''-CH), 130.1 (*o*Tol-3'''-CH), 130.5 (br, Ar-5'-CH), 133.1 (Ar-2'-CH), 133.3 (br, Ar_F-*o*-CH), 133.4 (*o*Tol-6'''-CH), 133.5 (*o*Tol-6'''-CH), 136.0-136.3 (*o*Tol-1'''-C), 138.1 (d, ¹J_{C,P} = 27 Hz, Ar-3'-C), 140.5 (Ar-1'-C), 142.2 (d, ²J_{C,P} = 27 Hz, *o*Tol-2'''-C), 142.6 (d, ²J_{C,P} = 27 Hz, *o*Tol-2'''-C), 144.9 (dd, ¹J_{C,F} = 249 Hz, ²J_{C,F} = 23 Hz, Bn-*m*-C), 147.6 (dt, ¹J_{C,F} = 239 Hz, ²J_{C,F} = 13 Hz, Bn-*o*-C), 163.0 (br, Ox-2''-C) ppm. (Die fehlenden Signale für Ar-4'-C, Ox-4''-CH, Bn-*i*-C und Ar_F-*i*-C konnten trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -147.4 (p dd, J_{F,F} = 24, 13 Hz, 4 F, Bn-*m*-F), -129.6 (p dd, J_{F,F} = 21, 14, Hz, 4 F, Bn-*o*-F), -62.3 (s, 12 F, -CF₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -20.9 ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = -10.6 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3056w, 2964m, 2875w, 1653m, 1613w, 1446s, 1358s, 1277s, 1127s, 1043m, 963m, 939w, 887m, 838m, 750m, 718w, 679m, 635w, 588w, 556m, 523w, 456m cm⁻¹.

MS (-ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): *m/z* (%) = 1649 ([M-NBu₄]⁻, 100), 1206 (9).

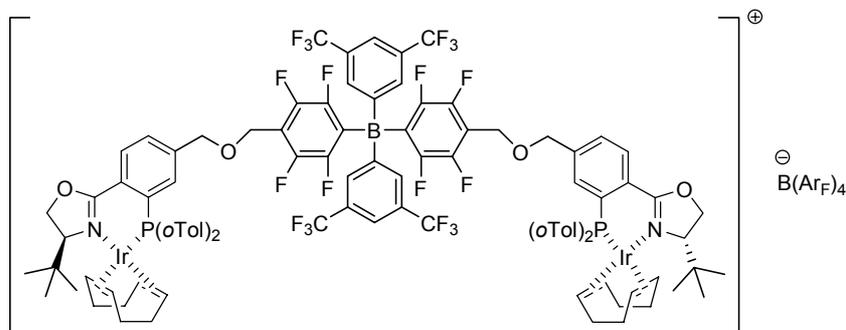
$[\alpha]_D^{20}$ = -27.2 (*c* = 1.05, CHCl₃).

EA: ber. C 64.73 %, H 5.75 %, N 2.22 %; gef. C 64.91 %, H 5.74 %, N 2.38 %.

(*S,S*)-[(η⁴-1,5-Cyclooctadien)-iridium(I)-(253)-iridium(I)-(η⁴-1,5-cyclooctadien)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-borat (250)

[Ir(COD)Cl]₂ (55.4 mg, 82.5 μmol, 1.10 Äq.)

wurde in einem Younggefäß in abs. CH₂Cl₂ (3 mL) vorgelegt. Zu der resultierenden orangenen Lösung wurde zunächst abs. NEt₃Pr₂ (32.1 μL, 24.4 mg, 0.188 mmol, 2.50 Äq.) gegeben und



nachher Ligand **253** (142 mg, 75.0 μmol , 1.00 $\text{\AA}q.$) in abs. CH_2Cl_2 (2 mL) langsam bei RT unter Rühren getropft. Das Gefäß wurde verschlossen und das nun rote Gemisch 2 h lang bei 50 °C Ölbadtemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen der Lösung auf RT wurde $\text{NaB}(\text{Ar}_F)_4$ (86.4 mg, 97.5 μmol , 1.30 $\text{\AA}q.$) zugegeben, die Mischung 5 min gerührt und dann mit H_2O (4 mL) sowie ges. NaHCO_3 -Lösung (2 mL) versetzt. Nachdem das erhaltene Zweiphasensystem 30 min lang bei RT heftig gerührt worden war, wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 \times 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV bis zur Trockene eingengt. Das zurückbleibende schmutzig rote Rohprodukt wurde unter Argon chromatographisch an Kieselgel (4 \times 24 cm, CH_2Cl_2 , F13-14) gereinigt. Dadurch konnte Präkatalysator **250** als oranger Feststoff isoliert werden (162 mg, 52.0 μmol , 69 %). Der in CDCl_3 gelöste Iridiumkomplex weist bei 295 K laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie mehrere Konformere auf.

$\text{C}_{134}\text{H}_{108}\text{B}_2\text{F}_{44}\text{Ir}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$ (3114.24 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$R_F \leq 0.71$ (SiO_2 , CH_2Cl_2).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 0.54$ (s, 18 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.45 (m_c , 2 H, COD-CHH), 1.55 (m_c , 2 H, COD-CHH), 1.95-2.12 (m, 4 H, COD-CHH), 2.15 (s, 6 H, *o*Tol-CH₃), 2.23 (dd, $^2J_{H,H} = 15.2$ Hz, $^3J_{H,H} = 8.2$ Hz, 2 H, COD-CHH), 2.29-2.43 (m, 6 H, COD-CH₂), 2.98-3.11 (m, 8 H, *o*Tol-CH₃ und COD-CH), 3.45 (br s, 2 H, COD-CH), 3.89 (br d, $^3J_{H,H} = 8.9$ Hz, 2 H, Ox-4''-H), 4.30 (t, $^2J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, 2 H, Ox-5''-H), 4.52 (br s, 10 H, ArCH_2O -, $\text{Ar}^F\text{CH}_2\text{O}$ - und Ox-5''-H), 4.68 (quint, $^3J_{H,H} = ^3J_{H,P} = 7.0$ Hz, 2 H, COD-CH), 4.81 (br s, 2 H, COD-CH), 6.46 (dd, $^3J_{H,P} = 10.9$ Hz, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2 H, *o*Tol-6'''-H), 6.77 (dd, $^3J_{H,P} = 12.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.9$ Hz, 2 H, *o*Tol-6'''-H), 6.98 (t, $^3J_{H,H} = ^4J_{H,P} = 6.0$ Hz, 2 H, *o*Tol-3'''-H), 7.04 (t, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 2 H, *o*Tol-5'''-H), 7.11 (t, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, 2 H, *o*Tol-5'''-H), 7.16-7.25 (m, 4 H, *o*Tol-4'''-H und Ar-2'-H), 7.37 (t, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 2 H, *o*Tol-4'''-H), 7.43 (t, $^3J_{H,H} = ^4J_{H,P} = 5.7$ Hz, 2 H, *o*Tol-3'''-H), 7.49 (s, 2 H, Ar_F -*p*-H), 7.52 (s, 4 H, $\text{B}(\text{Ar}_F)_4$ -*p*-H), 7.56 (d, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 2 H, Ar-6'-H), 7.71 (s, 8 H, $\text{B}(\text{Ar}_F)_4$ -*o*-H), 7.99 (s, 4 H, Ar_F -*o*-H), 8.14 (dd, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, $^4J_{H,P} = 4.1$ Hz, 2 H, Ar-5'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 24.4$ (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, *o*Tol-CH₃), 25.0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.4 (COD-CH₂), 25.7 (d, $^3J_{C,P} = 7$ Hz, *o*Tol-CH₃), 28.2 (COD-CH₂), 33.0 (COD-CH₂), 34.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.8 (d, $^3J_{C,P} = 4$ Hz, COD-CH₂), 60.6 ($\text{Ar}^F\text{CH}_2\text{O}$ -), 66.9 (COD-CH), 67.1 (COD-CH), 70.0 (Ox-5''-CH₂), 70.8 (ArCH_2O -), 74.5 (Ox-4''-CH), 89.4 (d, $^2J_{C,P} = 14$ Hz, COD-CH), 94.7 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, COD-CH), 110.1 (t, $^2J_{C,F} = 18$ Hz, Bn-*p*-C), 117.6 (sept, $^3J_{C,F} = 4$ Hz, $\text{B}(\text{Ar}_F)_4$ -*p*-CH und Ar_F -*p*-CH), 118.5 (d, $^1J_{C,P} = 53$ Hz, *o*Tol-1'''-C), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 273$ Hz, $\text{B}(\text{Ar}_F)_4$ -CF₃), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 273$ Hz, Ar_F -CF₃), 126.6 (d, $^2J_{C,P} = 12$ Hz, Ar-4'-C), 127.1 (d, $^3J_{C,P} = 10$ Hz, *o*Tol-5'''-CH), 127.4 (d, $^3J_{C,P} = 8$ Hz, *o*Tol-5'''-CH), 128.5 (d, $^1J_{C,P} = 49$ Hz, Ar-3'-C), 128.8 (q, $^2J_{C,F} = 31$ Hz, Ar_F -*m*-C), 129.0 (qq, $^2J_{C,F} = 31$ Hz, $^3J_{C,B} = 3$ Hz, $\text{B}(\text{Ar}_F)_4$ -*m*-C), 130.4 (d, $^1J_{C,P} = 48$ Hz, *o*Tol-1'''-C), 130.4 (Ar-6'-CH), 132.4 (*o*Tol-4'''-CH), 132.7 (d, $^3J_{C,P} = 9$ Hz, *o*Tol-3'''-CH), 132.9 (d, $^3J_{C,P} = 8$ Hz, *o*Tol-3'''-CH), 133.4 (Ar_F -*o*-CH), 133.5-133.6 (Ar-2'-CH und *o*Tol-6'''-CH), 133.9 (d, $^2J_{C,P} = 5$ Hz, *o*Tol-6'''-CH), 133.9 (d, $^3J_{C,P} = 8$ Hz, Ar-5'-CH), 134.9 ($\text{B}(\text{Ar}_F)_4$ -*o*-CH), 135.4 (br, Bn-*i*-C), 141.3 (d, $^2J_{C,P} = 9$ Hz, *o*Tol-2'''-C), 142.9 (d, $^2J_{C,P} = 15$ Hz, *o*Tol-2'''-C), 144.8 (dd, $^1J_{C,F} = 248$ Hz, $^2J_{C,F} = 17$ Hz, Bn-*m*-C), 145.5 (d, $^3J_{C,P} = 7$ Hz, Ar-1'-C), 147.5 (dt, $^1J_{C,F} = 238$ Hz, $J_{C,F} = 12$ Hz, Bn-*o*-C), 161.8 (q, $^1J_{C,B} = 50$ Hz, $\text{B}(\text{Ar}_F)_4$ -*i*-C und Ar_F -*i*-C), 163.9 (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, Ox-2''-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -147.7$ (p dd, $J_{F,F} = 24, 13$ Hz, 4 F, Bn-*m*-F), -129.6 (p dd, $J_{F,F} = 25, 13$ Hz, 4 F, Bn-*o*-F), -62.7 (s, 24 F, $\text{B}(\text{Ar}_F)_4$ -CF₃), -62.4 (s, 12 F, Ar_F -CF₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 11.6$ und 19.2 ppm (im Verhältnis 11:1).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -10.6$ (br, $\text{B}(\text{Ar}_F)_2(\text{Ar}^F)_2^-$), -6.9 ($\text{B}(\text{Ar}_F)_4^-$) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2966m, 1600m, 1447m, 1358s, 1278s, 1128s, 964w, 888m, 840m, 804w, 753m, 714m, 678m, 571w, 455m cm^{-1} .

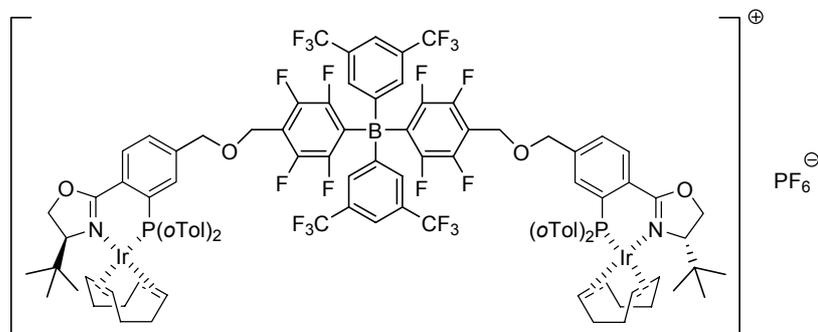
$[\alpha]_D^{20} = -77.9$ ($c = 0.195$, CHCl_3).

EA: ber. C 51.68 %, H 3.50 %, N 0.90 %; gef. C 51.78 %, H 3.50 %, N 0.93 %.

(*S,S*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-iridium(I)-(253)-iridium(I)-(η^4 -1,5-cyclooctadien)]-hexafluorophosphat (251**)**

Ligand **253** wurde analog der Darstellung von **250** unter Verwendung von NH_4PF_6 (24.5 mg,

0.150 mmol, 2.00 Äq.) umgesetzt. Nach mehreren vergeblichen Kristallisationsversuchen wurde das schmutzig rote Rohprodukt in Acetonitril (8 mL) aufgenommen und die resultierende Lösung auf H_2O (15 mL) gegeben. Von dem gebildeten roten Öl wurde der klare Überstand abdekantiert und Ersteres getrocknet. Der derart gewonnene Feststoff wurde mit $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1, 3×2 mL) gewaschen, zwischendurch im Luftstrom getrocknet, anschließend mit Pentan/ Et_2O (2:1, 2×1.5 mL) sowie Pentan (2 mL) erneut gewaschen und im HV getrocknet. Dadurch konnte Präkatalysator **251** als rotes Pulver isoliert werden (143 mg, 59.7 μmol , 80 %). Der in CDCl_3 gelöste Iridiumkomplex weist bei 295 K laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie mehrere Konformere auf.



$\text{C}_{102}\text{H}_{96}\text{BF}_{26}\text{Ir}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_3$ (2395.99 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 0.56$ (s, 18 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.45 (br s, 2 H, COD-CHH), 1.58 (m_c , 2 H, COD-CHH), 1.97-2.11 (m, 4 H, COD-CHH), 2.18 (s, 6 H, *o*Tol-CH₃), 2.24-2.47 (m, 8 H, COD-CH₂), 2.98 (br s, 2 H, COD-CH), 3.07 (s, 6 H, *o*Tol-CH₃), 3.41 (br s, 2 H, COD-CH), 4.01 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 2 H, Ox-4''-H), 4.41-4.63 (m, 12 H, $\text{Ar}^{\text{F}}\text{CH}_2\text{O}$ -, $\text{Ar}^{\text{F}}\text{CH}_2\text{O}$ - und Ox-5''-H), 4.76 (quint, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,P}} = 6.6$ Hz, 2 H, COD-CH), 5.01 (br s, 2 H, COD-CH), 6.48 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 2 H, *o*Tol-6'''-H), 6.77 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 11.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 2 H, *o*Tol-6''''-H), 6.96-7.08 (m, 4 H, *o*Tol-3''''-H und *o*Tol-5''''-H), 7.10 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 2 H, *o*Tol-5''''-H), 7.15-7.25 (m, 4 H, *o*Tol-4''''-H und Ar-2'-H), 7.37 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 2 H, *o*Tol-4''''-H), 7.44 (t, $^3J_{\text{H,H}} = ^4J_{\text{H,P}} = 5.4$ Hz, 2 H, *o*Tol-3''''-H), 7.48 (s, 2 H, $\text{Ar}_{\text{F}}-p$ -H), 7.60 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2 H, Ar-6'-H), 7.99 (s, 4 H, $\text{Ar}_{\text{F}}-o$ -H), 8.21 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H,P}} = 3.8$ Hz, 2 H, Ar-5'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 24.4$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 5$ Hz, *o*Tol-CH₃), 25.1 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.5 (COD-CH₂), 25.6 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 7$ Hz, *o*Tol-CH₃), 28.2 (COD-CH₂), 33.1 (COD-CH₂), 34.3 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.8 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, COD-CH₂), 60.5 ($\text{Ar}^{\text{F}}\text{CH}_2\text{O}$ -), 66.5 (COD-CH), 66.5 (COD-CH), 70.3 (Ox-5''-CH₂), 71.0 (ArCH_2O -), 74.5 (Ox-4''-CH), 90.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 15$ Hz, COD-CH), 95.8 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, COD-CH), 110.2 (t, $^2J_{\text{C,F}} = 18$ Hz, Bn-*p*-C), 117.5 (sept, $^3J_{\text{C,F}} = 3$ Hz, $\text{Ar}_{\text{F}}-p$ -CH), 118.8 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 53$ Hz, *o*Tol-1''''-C), 124.7 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 273$ Hz, $-\text{CF}_3$), 126.9 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, *o*Tol-5''''-CH), 127.0 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 12$ Hz, Ar-4'-C), 127.3 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 8$ Hz, *o*Tol-5''''-CH), 128.3 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 49$ Hz, Ar-3'-C), 128.7 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 31$ Hz, $\text{Ar}_{\text{F}}-m$ -C), 130.4 (Ar-6'-CH), 130.6 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 46$ Hz, *o*Tol-1''''-C), 132.2 (*o*Tol-4''''-CH), 132.6 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 8$ Hz, *o*Tol-3''''-CH), 132.8 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 8$ Hz, *o*Tol-3''''-CH), 133.4-133.6 (Ar-2'-CH, $\text{Ar}_{\text{F}}-o$ -CH und *o*Tol-6''''-CH), 133.9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 4$ Hz, *o*Tol-6''''-CH), 134.1

(d, $^3J_{C,P} = 8$ Hz, Ar-5'-CH), 135.2 (br, Bn-*i*-C), 141.4 (d, $^2J_{C,P} = 10$ Hz, *o*Tol-2'''-C), 142.9 (d, $^2J_{C,P} = 15$ Hz, *o*Tol-2'''-C), 144.8 (dd, $^1J_{C,F} = 247$ Hz, $^2J_{C,F} = 19$ Hz, Bn-*m*-C), 145.1 (d, $^3J_{C,P} = 6$ Hz, Ar-1'-C), 147.5 (dt, $^1J_{C,F} = 239$ Hz, $J_{C,F} = 12$ Hz, Bn-*o*-C), 158.8 (br, Ar_F-*i*-C), 163.8 (d, $^3J_{C,P} = 4$ Hz, Ox-2''-C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -147.6$ (p dd, $J_{F,F} = 24, 13$ Hz, 4 F, Bn-*m*-F), -129.6 (p dd, $J_{F,F} = 25, 13$ Hz, 4 F, Bn-*o*-F), -73.6 (d, $^1J_{F,P} = 712$ Hz, 6 F, PF₆⁻), -62.4 (s, 12 F, -CF₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -143.7$ (sept, $^1J_{P,F} = 713$ Hz, PF₆⁻), 11.5 und 19.3 (im Verhältnis 11:1) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = -10.6$ ppm.

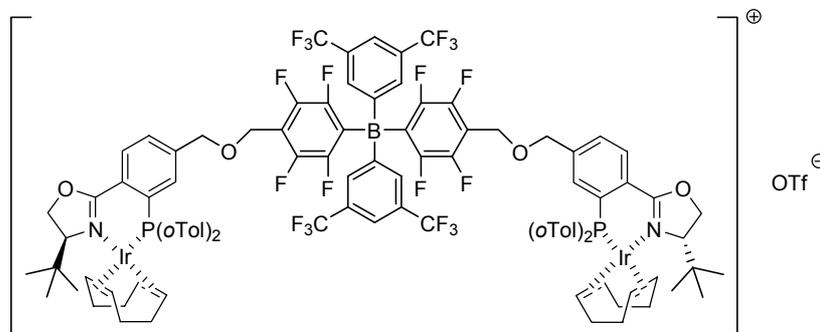
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3059\text{w}, 2959\text{m}, 1598\text{m}, 1446\text{s}, 1360\text{m}, 1278\text{s}, 1127\text{s}, 1004\text{w}, 962\text{m}, 842\text{s}, 754\text{m}, 715\text{m}, 680\text{m}, 560\text{m}, 471\text{m cm}^{-1}$.

$[\alpha]_D^{20} = -105$ ($c = 0.190$, CHCl₃).

(*S,S*)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-iridium(I)-(253)-iridium(I)-(η^4 -1,5-cyclooctadien)]-trifluoromethansulfonat (252)

Ligand **253** wurde analog der Darstellung von **250** unter Verwendung von LiOTf (23.4 mg,

0.150 mmol, 2.00 Äq.) umgesetzt. Nach mehreren vergeblichen Kristallisationsversuchen wurde das schmutzig rote Rohprodukt in MeOH (5 mL) gelöst und der Komplex anschließend bei RT durch Zugabe von H₂O (15 mL) wieder ausgefällt. Der erhaltene Feststoff wurde mit MeOH/ H₂O (1:1, 3 × 2 mL) gewaschen, zwischendurch im Luftstrom getrocknet, anschließend mit Pentan/ Et₂O (2:1, 2 × 1.5 mL) sowie Pentan (2 mL) erneut gewaschen und im HV getrocknet. Dadurch konnte Präkatalysator **252** als ziegelrotes Pulver isoliert werden (135 mg, 56.2 μmol , 75 %). Der in CDCl₃ gelöste Iridiumkomplex weist bei 295 K laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie mehrere Konformere auf.



C₁₀₃H₉₆BF₂₃Ir₂N₂O₇P₂S (2400.09 g·mol⁻¹):

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 0.56$ (s, 18 H, -C(CH₃)₃), 1.46 (br s, 2 H, COD-CHH), 1.60 (m_c, 2 H, COD-CHH), 1.97-2.12 (m, 4 H, COD-CHH), 2.17 (s, 6 H, *o*Tol-CH₃), 2.25-2.47 (m, 8 H, COD-CH₂), 2.98 (br s, 2 H, COD-CH), 3.07 (s, 6 H, *o*Tol-CH₃), 3.41 (br s, 2 H, COD-CH), 4.05 (t, $^3J_{H,H} = 5.9$ Hz, 2 H, Ox-4''-H), 4.43-4.63 (m, 12 H, ArCH₂O-, Ar^FCH₂O- und Ox-5''-H), 4.78 (quint, $^3J_{H,H} = ^3J_{H,P} = 6.7$ Hz, 2 H, COD-CH), 5.04 (br s, 2 H, COD-CH), 6.48 (dd, $^3J_{H,P} = 10.9$ Hz, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2 H, *o*Tol-6'''-H), 6.77 (dd, $^3J_{H,P} = 11.9$ Hz, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, 2 H, *o*Tol-6'''-H), 7.00 (t, $^3J_{H,H} = ^4J_{H,P} = 5.8$ Hz, 2 H, *o*Tol-3'''-H), 7.04 (t, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 2 H, *o*Tol-5'''-H), 7.10 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 2 H, *o*Tol-5'''-H), 7.15-7.25 (m, 4 H, *o*Tol-4'''-H und Ar-2''-H), 7.38 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 2 H, *o*Tol-4'''-H), 7.44 (t, $^3J_{H,H} = ^4J_{H,P} = 5.6$ Hz, 2 H, *o*Tol-3'''-H), 7.48 (s, 2 H, Ar_F-*p*-H), 7.60 (d, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, 2 H, Ar-6'-H), 7.98 (s, 4 H, Ar_F-*o*-H), 8.21 (dd, $^3J_{H,H} = 7.9$ Hz, $^4J_{H,P} = 4.0$ Hz, 2 H, Ar-5'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K, Hauptkonformer): $\delta = 24.4$ (d, $^3J_{C,P} = 4$ Hz, *o*Tol-CH₃), 25.1 (-C(CH₃)₃), 25.5 (COD-CH₂), 25.7 (d, $^3J_{C,P} = 7$ Hz, *o*Tol-CH₃), 28.2 (COD-CH₂),

33.1 (COD-CH₂), 34.4 (-C(CH₃)₃), 35.8 (COD-CH₂), 60.6 (Ar^FCH₂O-), 66.5 (COD-CH), 70.4 (Ox-5''-CH₂), 70.9 (ArCH₂O-), 74.5 (Ox-4''-CH), 90.1 (d, ²J_{C,P} = 15 Hz, COD-CH), 95.9 (d, ²J_{C,P} = 10 Hz, COD-CH), 110.1 (t, ²J_{C,F} = 18 Hz, Bn-*p*-C), 117.5 (br, Ar_F-*p*-CH), 118.8 (d, ¹J_{C,P} = 53 Hz, *o*Tol-1''''-C), 121.1 (q, ¹J_{C,F} = 321 Hz, F₃CSO₃⁻), 124.7 (q, ¹J_{C,F} = 272 Hz, Ar_F-CF₃), 126.9-127.1 (Ar-4''-C und *o*Tol-5''''-CH), 127.3 (d, ³J_{C,P} = 7 Hz, *o*Tol-5''''-CH), 128.3 (d, ¹J_{C,P} = 49 Hz, Ar-3''-C), 128.7 (q, ²J_{C,F} = 31 Hz, Ar_F-*m*-C), 130.4 (Ar-6''-CH), 130.6 (d, ¹J_{C,P} = 47 Hz, *o*Tol-1''''-C), 132.3 (*o*Tol-4''''-CH), 132.6 (d, ³J_{C,P} = 9 Hz, *o*Tol-3''''-CH), 132.8 (d, ³J_{C,P} = 9 Hz, *o*Tol-3''''-CH), 133.4-133.6 (Ar-2''-CH, Ar_F-*o*-CH und *o*Tol-6''''-CH), 133.9 (*o*Tol-6''''-CH), 134.1 (d, ³J_{C,P} = 8 Hz, Ar-5''-CH), 135.2 (br, Bn-*i*-C), 141.4 (d, ²J_{C,P} = 9 Hz, *o*Tol-2''''-C), 142.9 (d, ²J_{C,P} = 15 Hz, *o*Tol-2''''-C), 144.8 (dd, ¹J_{C,F} = 247 Hz, ²J_{C,F} = 19 Hz, Bn-*m*-C), 145.2 (d, ³J_{C,P} = 6 Hz, Ar-1''-C), 147.5 (dt, ¹J_{C,F} = 238 Hz, J_{C,F} = 12 Hz, Bn-*o*-C), 159.0 (br, Ar_F-*i*-C), 163.8 (d, ³J_{C,P} = 5 Hz, Ox-2''-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -147.6 (p dd, J_{F,F} = 24, 13 Hz, 4 F, Bn-*m*-F), -129.6 (p dd, J_{F,F} = 24, 13 Hz, 4 F, Bn-*o*-F), -78.3 (s, 3 F, F₃CSO₃⁻), -62.4 (s, 12 F, Ar_F-CF₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 11.5 und 19.3 ppm (im Verhältnis 11:1).

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = -10.6 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3059w, 2958m, 1598m, 1446s, 1360m, 1277s, 1128s, 1033m, 961m, 887m, 840m, 803w, 755m, 715m, 680m, 637m, 571m, 518w, 471m cm⁻¹.

$[\alpha]_D^{20}$ = -105 (*c* = 0.215, CHCl₃).

Tetrabutylammonium-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (254)

⊕ NBu₄ ⊖ B(Ar_F)₄

NaB(Ar_F)₄ (1.77 g, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in CH₂Cl₂ (30 mL) vorgelegt und langsam mit einer Lösung von NBu₄Br (677 mg, 2.10 mmol, 1.05 Äq.) in CH₂Cl₂ (5 mL) versetzt. Nachdem die resultierende farblose Suspension 45 min lang bei RT gerührt worden war, wurde sie filtriert und das klare, gelbe Filtrat am RV eingeeengt. Der zurückbleibende bräunliche Feststoff wurde durch Chromatographie an Kieselgel (5 × 9 cm, CH₂Cl₂, F7-12) gereinigt. Somit konnte Tetrabutylammoniumborat **254** als farbloser, wachsartiger Feststoff isoliert werden (2.07 g, 1.87 mmol, 94 %).

C₄₈H₄₈BF₂₄N (1105.67 g*mol⁻¹):

R_F ≤ 0.80 (SiO₂, CH₂Cl₂).

T_M = 95-96 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃COCD₃, 295 K): δ = 0.98 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 12 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.44 (sext, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.84 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 3.46 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 7.67 (s, 4 H, Ar_F-*p*-H), 7.79 (m_c, 8 H, Ar_F-*o*-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃COCD₃, 295 K): δ = 13.8 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 20.4 (t, ³J_{C,N} = 1 Hz, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 24.4 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 59.4 (t, ¹J_{C,N} = 3 Hz, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 118.5 (sept, ³J_{C,F} = 4 Hz, Ar_F-*p*-CH), 125.4 (q, ¹J_{C,F} = 272 Hz, -CF₃), 130.0 (qq, ²J_{C,F} = 32 Hz, ³J_{C,B} = 3 Hz, Ar_F-*m*-C), 135.5 (Ar_F-*o*-CH), 162.6 (q, ¹J_{C,B} = 50 Hz, Ar_F-*i*-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CD₃COCD₃, 300 K): δ = -62.5 ppm.

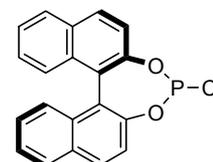
¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CD₃COCD₃, 295 K): δ = -5.8 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2973m, 2884w, 1783w, 1612m, 1471m, 1357s, 1279s, 1138s, 935w, 890m, 839m, 743w, 714m, 676m, 452w, 409w cm⁻¹.

EA: ber. C 52.14 %, H 4.38 %, N 1.27 %; gef. C 52.04 %, H 4.40 %, N 1.37 %.

9.7 Anionische monodentate Phosphorliganden

(*R*)-2-Chlor-1,3-dioxa-2-phosphacyclohepta[5,4-a;6,7-a]dinaphthalin (**256**)^[156]



Destilliertes PCl_3 (1.98 mL, 3.12 g, 22.7 mmol, 1.30 Äq.) wurde in abs. THF (30 mL) bei 0 °C vorgelegt und zu der erhaltenen farblosen Lösung abs. NEt_3 (5.35 mL, 3.89 g, 38.4 mmol, 2.20 Äq.) gegeben. Anschließend wurde (*R*)-BINOL (**255**, 5.00 g, 17.5 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (40 mL) mittels eines Spritzenmotores innerhalb von 65 min bei dieser Temperatur unter Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die resultierende farblose Suspension noch 15 min lang bei 0 °C und danach weitere 75 min bei RT gerührt. Die nun sehr viskose, milchige Mischung wurde über eine Umkehrfritte filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der zurückbleibende farblose, klebrige Schaum wurde drei Mal in abs. Et_2O (jeweils 20 mL) aufgenommen und wieder bis zur Trockene eingengt. Somit konnte Phosphorchloridit **256** in Form eines farblosen Pulvers isoliert werden (4.71 g, 13.4 mmol, 77 %).

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{ClO}_2\text{P}$ (350.73 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 7.27-7.35 (m, 2 H, Naph-7'-H), 7.40 (m_c , 2 H, Naph-8'-H), 7.44-7.52 (m, 3 H, Naph-6'-H und Naph-3'-H), 7.53 (dd, $^3J_{H,H} = 8.8$ Hz, $^3J_{H,P} = 0.8$ Hz, 1 H, Naph-3'-H), 7.96 (d, $^3J_{H,H} = 8.2$ Hz, 2 H, Naph-5'-H), 8.01 (d, $^3J_{H,H} = 8.8$ Hz, 1 H, Naph-4'-H), 8.02 (d, $^3J_{H,H} = 8.8$ Hz, 1 H, Naph-4'-H) ppm.

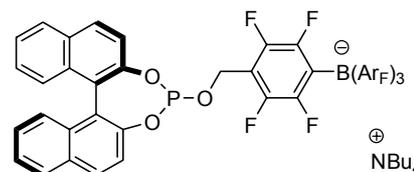
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 121.3 (d, $^3J_{C,P} = 2$ Hz, Naph-3'-CH), 121.7 (d, $^3J_{C,P} = 2$ Hz, Naph-3'-CH), 123.3 (d, $^3J_{C,P} = 2$ Hz, Naph-1'-C), 124.6 (d, $^3J_{C,P} = 6$ Hz, Naph-1'-C), 125.6 (Naph-6'-CH), 125.9 (Naph-6'-CH), 126.6 (Naph-CH), 126.9 (Naph-CH), 127.1 (Naph-CH), 127.2 (Naph-CH), 128.6 (Naph-5'-CH), 130.2 (Naph-4'-CH), 131.1 (Naph-4'-CH), 131.7 (Naph-4a'-C), 132.1 (Naph-4a'-C), 132.6 (d, $^4J_{C,P} = 2$ Hz, Naph-8a'-C), 132.9 (d, $^4J_{C,P} = 2$ Hz, Naph-8a'-C), 147.4 (d, $^2J_{C,P} = 5$ Hz, Naph-2'-C), 148.0 (d, $^2J_{C,P} = 3$ Hz, Naph-2'-C) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 178.9 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3056w, 1618w, 1585m, 1504m, 1460m, 1430w, 1358w, 1321m, 1220s, 1192m, 1152w, 1068m, 951s, 820s, 795w, 747m, 694m, 647m, 554m, 524w, 492m, 432m cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 350 (M^+ , 100), 313 (12), 268 ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}^+$, 69), 239 (60), 157 (9), 120 (17).

(*R*)-Tetrabutylammonium-{[2,3,5,6-tetrafluor-4-(1',3'-dioxa-2'-phosphacyclohepta[5',4'-a;6',7'-a]dinaphthalin-2'-yloxymethyl)-phenyl]-tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat} (**257**)



Phosphorchloridit **256** (210 mg, 0.600 mmol, 1.20 Äq.)

und abs. NEt_3 (139 μl , 101 mg, 1.00 mmol, 2.00 Äq.) wurden bei 0 °C in abs. THF (6 mL) vorgelegt. Zu der erhaltenen farblosen Lösung wurde Borat **60** (536 mg, 0.500 mmol,

1.00 Äq.) gegeben und die nun farblose Suspension 20 h lang (über Nacht) bei RT gerührt. Nach erfolgter Filtration wurde das klare, gelbliche Filtrat am RV eingengt. Der resultierende farblose Feststoff wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 20 cm, CH₂Cl₂, F10-16) aufgereinigt. Dadurch konnte das anionische Phosphit **257** in Form eines farblosen, schaumigen Feststoffes erhalten werden (644 mg, 0.465 mmol, 93 %).

C₆₇H₅₉BF₂₂NO₃P (1385.94 g·mol⁻¹):

$R_F \leq 0.73$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 0.81$ (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 12 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.14 (sext, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.33 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 2.77 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 4.86 (dd, ²J_{H,H} = 11.0 Hz, ³J_{H,P} = 8.4 Hz, 1 H, Bn-CHH), 5.09 (dd, ²J_{H,H} = 11.3 Hz, ³J_{H,P} = 6.6 Hz, 1 H, Bn-CHH), 7.22-7.30 (m, 3 H, Naph-7''-H und Naph-3''-H), 7.32 (m_c, 2 H, Naph-8''-H), 7.39-7.46 (m, 2 H, Naph-6''-H), 7.46-7.51 (m, 4 H, Ar_F-p-H und Naph-3''-H), 7.80 (s, 6 H, Ar_F-o-H), 7.84 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 1 H, Naph-4''-H), 7.89 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 1 H, Naph-5''-H), 7.92 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 1 H, Naph-5''-H), 7.97 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 1 H, Naph-4''-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 13.3$ (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 19.5 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 23.6 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 54.6 (d, ²J_{C,P} = 9 Hz, Bn-CH₂), 58.7 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 111.0 (t, ²J_{C,F} = 17 Hz, Bn-p-C), 117.4 (sept, ³J_{C,F} = 4 Hz, Ar_F-p-CH), 121.5 (Naph-3''-CH), 121.7 (Naph-3''-CH), 122.6 (d, ³J_{C,P} = 2 Hz, Naph-1''-C), 124.2 (d, ³J_{C,P} = 5 Hz, Naph-1''-C), 124.7 (q, ¹J_{C,F} = 273 Hz, -CF₃), 125.2 (Naph-6''-CH), 125.5 (Naph-6''-CH), 126.5 (Naph-CH), 126.7 (Naph-CH), 126.8 (Naph-CH), 127.1 (Naph-CH), 128.6 (Naph-5''-CH), 128.7 (Naph-5''-CH), 128.9 (q, ²J_{C,F} = 31 Hz, Ar_F-m-C), 130.5 (Naph-4''-CH), 130.7 (Naph-4''-CH), 131.2 (Naph-4a''-C), 131.7 (Naph-4a''-C), 132.5 (Naph-8a''-C), 132.9 (Naph-8a''-C), 133.9 (Ar_F-o-CH), 145.1 (dd, ¹J_{C,F} = 249 Hz, ²J_{C,F} = 19 Hz, Bn-m-C), 147.3 (d, ²J_{C,P} = 2 Hz, Naph-2''-C), 148.1 (dt, ¹J_{C,F} = 239 Hz, ²J_{C,F} = 12 Hz, Bn-o-C), 148.4 (d, ²J_{C,P} = 5 Hz, Naph-2''-C), 160.5 (br, Ar_F-i-C) ppm. (Das Signal für Bn-i-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -146.2$ (m_c, 2 F, Bn-m-F), -126.1 (p dd, $J_{F,F} = 24, 14$ Hz, 2 F, Bn-o-F), -62.5 (s, 18 F, -CF₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 143.4$ (t, ⁵J_{P,F} = 6 Hz) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = -8.4$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3064w, 2970m, 2881m, 1613m, 1509w, 1444m, 1359s, 1279s, 1232w, 1128s, 994m, 944m, 886m, 828m, 751m, 710w, 680m, 596w, 558w, 526w$ cm⁻¹.

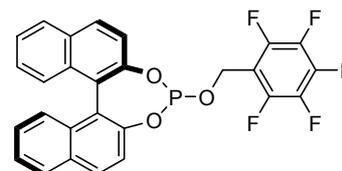
MS (–ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 1143 ([M–NBu₄][–], 100).

$[\alpha]_D^{20} = -130$ ($c = 0.480$, CHCl₃).

EA: ber. C 58.06 %, H 4.29 %, N 1.01 %; gef. C 58.04 %, H 4.28 %, N 1.10 %.

(R)-2-Pentafluorphenylmethoxy-1,3-dioxa-2-phosphacyclohepta[5,4-a;6,7-a]dinaphthalin (**258**)

Analog der Darstellung von **257** wurde Phosphorchloridit **256** (701 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) mit abs. NEt₃ (418 µL, 304 mg, 3.00 mmol, 1.50 Äq.) und C₆F₅CH₂OH (396 mg,



2.00 mmol, 1.00 Äq.) in abs. Toluol (35 mL) 19 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Das farblose Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 × 12 cm, CH₂Cl₂, F6-10) gereinigt. Somit konnte Phosphit **258** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (757 mg, 1.48 mmol, 74 %).

$C_{27}H_{14}F_5O_3P$ (512.36 $g \cdot mol^{-1}$):

$R_F = 0.78$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 4.75$ (ddt, ² $J_{H,H} = 11.6$ Hz, ³ $J_{H,P} = 6.1$ Hz, ⁴ $J_{H,F} = 1.5$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 5.06 (ddt, ² $J_{H,H} = 11.6$ Hz, ³ $J_{H,P} = 6.5$ Hz, ⁴ $J_{H,F} = 1.3$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 7.25-7.33 (m, 2 H, Naph-7'-H), 7.36 (d, ³ $J_{H,H} = 8.5$ Hz, 1 H, Naph-8'-H), 7.41 (d, ³ $J_{H,H} = 8.6$ Hz, 1 H, Naph-8'-H), 7.43-7.51 (m, 3 H, Naph-6'-H und Naph-3'-H), 7.56 (dd, ³ $J_{H,H} = 8.8$ Hz, ⁴ $J_{H,P} = 0.6$ Hz, 1 H, Naph-3'-H), 7.94 (d, ³ $J_{H,H} = 7.3$ Hz, 1 H, Naph-5'-H), 7.95 (d, ³ $J_{H,H} = 7.4$ Hz, 1 H, Naph-5'-H), 7.98 (d, ³ $J_{H,H} = 8.8$ Hz, 1 H, Naph-4'-H), 8.02 (d, ³ $J_{H,H} = 8.8$ Hz, 1 H, Naph-4'-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 53.6$ (Bn-CH₂), 110.8 (t, ² $J_{C,F} = 17$ Hz, Bn-*i*-C), 121.3 (Naph-3'-CH), 121.8 (d, ³ $J_{C,P} = 2$ Hz, Naph-3'-CH), 122.8 (d, ³ $J_{C,P} = 2$ Hz, Naph-1'-C), 124.0 (d, ³ $J_{C,P} = 5$ Hz, Naph-1'-C), 125.3 (Naph-6'-CH), 125.4 (Naph-6'-CH), 126.6 (Naph-CH), 126.6 (Naph-CH), 127.1 (Naph-CH), 127.1 (Naph-CH), 128.5 (Naph-5'-CH), 128.6 (Naph-5'-CH), 130.5 (Naph-4'-CH), 130.8 (Naph-4'-CH), 131.2 (Naph-4a'-C), 131.8 (Naph-4a'-C), 132.7 (d, ⁴ $J_{C,P} = 1$ Hz, Naph-8a'-C), 132.9 (d, ⁴ $J_{C,P} = 2$ Hz, Naph-8a'-C), 137.6 (dm_c, ¹ $J_{C,F} = 253$ Hz, Bn-*m*-C), 141.8 (dm_c, ¹ $J_{C,F} = 256$ Hz, Bn-*p*-C), 145.6 (dm_c, ¹ $J_{C,F} = 255$ Hz, Bn-*o*-C), 147.4 (d, ³ $J_{C,P} = 2$ Hz, Naph-2'-C), 148.6 (d, ³ $J_{C,P} = 5$ Hz, Naph-2'-C) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -161.9$ (m_c, 2 F, Bn-*m*-F), -153.0 (t, ³ $J_{F,F} = 21$ Hz, 1 F, Bn-*p*-F), -142.3 (m_c, 2 F, Bn-*o*-F) ppm.

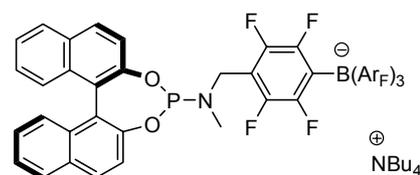
³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 137.9$ (t, ⁵ $J_{P,F} = 4$ Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3059w, 2967w, 1656m, 1620m, 1589m, 1509s, 1464m, 1431m, 1366m, 1325m, 1229m, 1202m, 1131m, 1052m, 1003s, 945s, 824s, 753m, 699m, 639m, 597w, 556m, 526w, 474w, 412w$ cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 512 (M⁺, 56), 331 ([M-CH₂C₆F₅]⁺, 9), 268 (C₂₀H₁₂O⁺, 100), 239 (17), 181 (C₆F₅CH₂⁺, 12).

$[\alpha]_D^{20} = -436$ ($c = 0.895$, CHCl₃).

**(R)-Tetrabutylammonium-}{[2,3,5,6-tetrafluor-4-
{(1',3'-dioxo-2'-phosphacyclohepta[5',4'-a;6',7'-a]-
dinaphthalin-4'-yl)-methylamino]-methyl}-phenyl]-
tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat} (259)**



Analog der Darstellung von **257** wurde Phosphorchloridit

256 (210 mg, 0.600 mmol, ca. 1.20 Äq.) mit abs. NEt₃ (209 μ L, 152 mg, 1.50 mmol, ca. 3.00 Äq.) und Borat **65** (542 mg, ca. 0.500 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (9 mL) 18 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **257** das Amin als Lösung in abs. THF zugegeben. Das farblose Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 \times 12 cm, Et₂O —F17—> CH₂Cl₂, F23-27) gereinigt. Somit konnte das anionische Phosphoramidit **259** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (474 mg, 0.339 mmol, ca. 68 %).

$C_{68}H_{62}BF_{22}N_2O_2P$ (1398.98 $g \cdot mol^{-1}$):

$R_F \leq 0.73$ (SiO₂, CH₂Cl₂).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 0.74$ (t, ³ $J_{H,H} = 7.3$ Hz, 12 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.08 (sext, ³ $J_{H,H} = 7.4$ Hz, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 1.28 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 2.17 (d, ³ $J_{H,P} = 3.3$ Hz, 3 H, -CH₃), 2.75 (m_c, 8 H, N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 4.13 (dd, ³ $J_{H,P} = 20.6$ Hz, ² $J_{H,H} = 14.5$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 4.55 (dd, ² $J_{H,H} = 14.1$ Hz, ³ $J_{H,P} = 10.1$ Hz, 1 H, Bn-CHH), 6.80 (d, ³ $J_{H,H} = 8.8$ Hz, 1 H, Naph-3''-H),

7.22-7.33 (m, 3 H, Naph-7''-H und Naph-8''-H), 7.36 (d, $^3J_{H,H} = 8.4$ Hz, 1 H, Naph-8''-H), 7.42 (m_c, 2 H, Naph-6''-H), 7.50 (d, $^3J_{H,H} = 8.8$ Hz, 1 H, Naph-3''-H), 7.54 (s, 3 H, Ar_F-p-H), 7.72 (d, $^3J_{H,H} = 8.9$ Hz, 1 H, Naph-4''-H), 7.85 (s, 6 H, Ar_F-o-H), 7.88 (d, $^3J_{H,H} = 8.2$ Hz, 1 H, Naph-5''-H), 7.91 (d, $^3J_{H,H} = 8.2$ Hz, 1 H, Naph-5''-H), 7.96 (d, $^3J_{H,H} = 8.8$ Hz, 1 H, Naph-4''-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 13.2$ (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 19.4 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 23.5 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 31.4 (d, $^2J_{C,P} = 3$ Hz, -CH₃), 41.5 (d, $^2J_{C,P} = 48$ Hz, Bn-CH₂), 58.5 (N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 112.3 (td, $^2J_{C,F} = 18$ Hz, $^3J_{C,P} = 2$ Hz, Bn-p-C), 117.4 (sept, $^3J_{C,F} = 4$ Hz, Ar_F-p-CH), 121.2 (Naph-3''-CH), 122.1 (Naph-3''-CH), 122.7 (d, $^3J_{C,P} = 2$ Hz, Naph-1''-C), 124.1 (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, Naph-1''-C), 124.7 (q, $^1J_{C,F} = 272$ Hz, -CF₃), 125.0 (Naph-6''-CH), 125.1 (Naph-6''-CH), 126.4 (Naph-CH), 126.5 (Naph-CH), 126.7 (Naph-CH), 126.8 (Naph-CH), 128.6 (Naph-5''-CH), 128.6 (Naph-5''-CH), 128.9 (q, $^2J_{C,F} = 31$ Hz, Ar_F-m-C), 130.4 (Naph-4''-CH), 130.7 (Naph-4''-CH), 131.0 (Naph-4a''-C), 131.5 (Naph-4a''-C), 132.5 (Naph-8a''-C), 132.7 (Naph-8a''-C), 134.1 (Ar_F-o-CH), 145.4 (dd, $^1J_{C,F} = 246$ Hz, $^2J_{C,F} = 18$ Hz, Bn-m-C), 148.2 (dt, $^1J_{C,F} = 239$ Hz, $J_{C,F} = 13$ Hz, Bn-o-C), 149.4 (d, $^2J_{C,P} = 4$ Hz, Naph-2''-C), 149.4 (Naph-2''-C), 160.7 (br, Ar_F-i-C) ppm. (Das Signal für Bn-i-C konnte trotz längerer Messzeit nicht detektiert werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -146.5$ (m_c, 2 F, Bn-m-F), -126.5 (p dd, $J_{F,F} = 25, 14$ Hz, 2 F, Bn-o-F), -62.5 (s, 18 F, -CF₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 149.7$ (t, $J = 24$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = -8.4$ ppm.

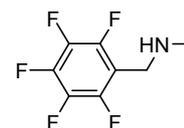
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3062\text{w}, 2970\text{m}, 2881\text{m}, 1778\text{w}, 1613\text{m}, 1508\text{w}, 1440\text{m}, 1358\text{s}, 1279\text{s}, 1128\text{s}, 1020\text{m}, 975\text{m}, 943\text{m}, 887\text{m}, 826\text{m}, 798\text{m}, 753\text{m}, 711\text{m}, 680\text{m}, 628\text{w}, 599\text{w}, 559\text{w}, 526\text{w}, 447\text{w cm}^{-1}$.

MS (–ESI, CH₂Cl₂, 50 °C): m/z (%) = 1156 ([M–NBu₄][–], 100).

$[\alpha]_D^{20} = -56.9$ ($c = 0.580$, CHCl₃).

EA: ber. C 58.38 %, H 4.47 %, N 2.00 %; gef. C 58.08 %, H 4.48 %, N 2.04 %.

Pentafluorphenylmethyl-methyl-amin (261)



Analog der Darstellung von **65** wurde MeNH₂ in THF (2.0 M, 12.5 mL, 25.0 mmol, 5.00 Äq.) mit C₆F₅CH₂Br (**262**, 755 μL , 1.30 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) 4 h lang bei RT umgesetzt. Hierbei wurde abweichend zur Synthese von **65** die Reaktion durch Zugabe von ges. Na₂CO₃-Lösung (20 mL) abgebrochen. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (3 \times 20 cm, Et₂O, F14-25) gereinigt. Somit konnte Amin **261** als farblose Flüssigkeit erhalten werden (1.01 g, 4.76 mmol, 95 %).

C₈H₆F₅N (211.13 g \cdot mol^{–1}):

$R_F = 0.22$ (SiO₂, Et₂O).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 1.51$ (s, 1 H, -NH(CH₃)), 2.40 (t, $^4J_{H,H} = 0.8$ Hz, 3 H, -NH(CH₃)), 3.89 (t, $^4J_{H,F} = 1.7$ Hz, 2 H, Bn-CH₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 35.4$ (-NH(CH₃)), 42.3 (Bn-CH₂), 113.2 (tm_c, $^2J_{C,F} = 19$ Hz, Ar-i-C), 137.5 (dm_c, $^1J_{C,F} = 253$ Hz, Ar-m-C), 140.6 (dm_c, $^1J_{C,F} = 253$ Hz, Ar-p-C), 145.5 (dm_c, $^1J_{C,F} = 245$ Hz, Ar-o-C) ppm.

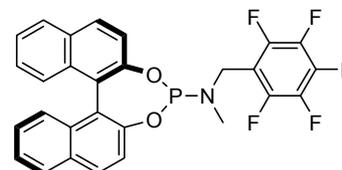
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -162.5$ (m_c, 2 F, Ar-m-F), -155.9 (t, $^3J_{F,F} = 21$ Hz, 1 F, Ar-p-F), -144.5 (dd, $^3J_{F,F} = 22$ Hz, $^4J_{F,F} = 9$ Hz, 2 F, Ar-o-F) ppm.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3292m, 2947m, 2855m, 2800m, 1774m, 1654m, 1505s, 1425w, 1357m, 1301m, 1245w, 1120s, 1013s, 952m, 907w, 759m, 713w, 665w cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 210 ($[\text{M}-\text{H}]^+$, 77), 181 ($\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2^+$, 100), 44 ($\text{CH}_2\text{NHCH}_3^+$, 69).

EA: ber. C 45.51 %, H 2.86 %, N 6.63 %; gef. C 45.60 %, H 3.00 %, N 6.60 %.

(R)-Pentafluorphenylmethyl-methyl-(1,3-dioxa-2-phosphacyclohepta[5,4-a;6,7-a]dinaphthalin-2-yl)-amin (260)



Analog der Darstellung von **257** wurde Phosphorchloridit **256**

(701 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) mit abs. NEt_3 (612 μL ,

445 mg, 4.40 mmol, 2.20 Äq.) und Amin **261** (464 mg,

2.20 mmol, 1.10 Äq.) in abs. Et_2O (20 mL) 19 h lang (über Nacht) bei RT umgesetzt. Das

farblose Rohprodukt wurde durch Chromatographie unter Argon an Kieselgel (4 \times 14 cm, CH_2Cl_2 , F7-12) gereinigt. Somit konnte Phosphoramidit **260** als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten werden (924 mg, 1.76 mmol, 88 %).

$\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{F}_5\text{NO}_2\text{P}$ (525.41 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

R_F = 0.77 (SiO_2 , CH_2Cl_2).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 2.29 (d, $^3J_{\text{H,P}}$ = 5.1 Hz, 3 H, $-\text{CH}_3$), 4.27 (dd, $^2J_{\text{H,H}}$ = 14.2 Hz, $^3J_{\text{H,P}}$ = 13.0 Hz, 1 H, Bn- CHH), 4.44 (dd, $^2J_{\text{H,H}}$ = 14.4 Hz, $^3J_{\text{H,P}}$ = 8.9 Hz, 1 H, Bn- CHH), 7.22-7.32 (m, 3 H, Naph-7'-H und Naph-8'-H), 7.36 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.4 Hz, 1 H, Naph-8'-H), 7.40-7.47 (m, 3 H, Naph-6'-H und Naph-3'-H), 7.55 (dd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, $^4J_{\text{H,P}}$ = 0.8 Hz, 1 H, Naph-3'-H), 7.87-7.93 (m, 2 H, Naph-3'-H und Naph-5'-H), 7.94 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.2 Hz, 1 H, Naph-5'-H), 8.00 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1 H, Naph-4'-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 31.8 (d, $^2J_{\text{C,P}}$ = 4 Hz, $-\text{CH}_3$), 41.8 (d, $^2J_{\text{C,P}}$ = 43 Hz, Bn- CH_2), 111.6 (t, $^2J_{\text{C,F}}$ = 18 Hz, Bn- $i\text{-C}$), 121.7 (Naph-3'- CH), 122.0 (d, $^3J_{\text{C,P}}$ = 2 Hz, Naph-3'- CH), 123.0 (d, $^3J_{\text{C,P}}$ = 2 Hz, Naph-1'- C), 124.0 (d, $^3J_{\text{C,P}}$ = 5 Hz, Naph-1'- C), 124.9 (Naph-6'- CH), 125.1 (Naph-6'- CH), 126.3 (Naph- CH), 126.4 (Naph- CH), 127.0 (Naph- CH), 127.1 (Naph- CH), 128.4 (Naph-5'- CH), 128.5 (Naph-5'- CH), 130.4 (Naph-4'- CH), 130.6 (Naph-4'- CH), 130.9 (Naph-4a'- C), 131.6 (d, $^5J_{\text{C,P}}$ = 1 Hz, Naph-4a'- C), 132.7 (d, $^4J_{\text{C,P}}$ = 1 Hz, Naph-8a'- C), 132.9 (d, $^4J_{\text{C,P}}$ = 2 Hz, Naph-8a'- C), 137.6 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}}$ = 253 Hz, Bn- $m\text{-C}$), 141.0 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}}$ = 253 Hz, Bn- $p\text{-C}$), 145.8 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}}$ = 248 Hz, Bn- $o\text{-C}$), 149.2 (d, $^2J_{\text{C,P}}$ = 1 Hz, Naph-2'- C), 149.7 (d, $^2J_{\text{C,P}}$ = 5 Hz, Naph-2'- C) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -162.0 (m_c, 2 F, Bn- $m\text{-F}$), -154.5 (t, $^3J_{\text{F,F}}$ = 21 Hz, 1 F, Bn- $p\text{-F}$), -142.7 (m_c, 2 F, Bn- $o\text{-F}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 148.5 (t, J = 21 Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3057m, 2932m, 2815w, 1652m, 1620m, 1589m, 1505s, 1463m, 1429w, 1361m, 1328m, 1232s, 1204m, 1155m, 1120m, 1071m, 1031m, 986s, 943s, 864m, 823s, 800m, 753m, 696m, 656w, 631m, 598m, 559m, 526w, 416m cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 525 (M^+ , 90), 506 ($[\text{M}-\text{F}]^+$, 21), 313 ($[\text{M}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5]^+$, 35), 268 ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}^+$, 100), 252 (29), 239 (34), 181 ($\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2^+$, 16), 60 (13).

$[\alpha]_D^{20}$ = -358 (c = 0.865, CHCl_3).

EA: ber. C 64.01 %, H 3.26 %, N 2.67 %; gef. C 64.19 %, H 3.43 %, N 2.46 %.

9.8 Evaluierung diverser Präkatalysatoren

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die iridiumkatalysierte, enantioselektive Hydrierung bei erhöhtem Druck

In einem 3 mL-Schraubdeckelglas mit passendem Magnetrührstab wurden in der Glovebox die entsprechenden Mengen an Präkatalysator (zumeist 1 μmol , 0.01 Äq.), Substrat (zumeist 0.10 mmol, 1.0 Äq.) und erwünschtem Lösungsmittel (zumeist 0.50 mL abs. CH_2Cl_2 , 0.20 M in Substrat) vorgelegt. Hierbei wurden teilweise Stammlösungen der jeweiligen Iridiumkomplexe und Substrate verwendet. Jeweils vier dieser Gläser wurden in einem 50 mL-Autoklaven platziert, der in der Glovebox fest verschlossen wurde. Nach mehrmaligem Spülen der Gaszuleitung wurde der Autoklav mit dem erwünschten Wasserstoffdruck (zumeist 50 bar) befüllt und die Hydrierung bei RT durch Anschalten des Magnetrührers (700 Umdrehungen pro Minute) gestartet. Nach Ablauf der angestrebten Reaktionszeit (zumeist 120 min) wurde der Autoklav vorsichtig belüftet und das Gemisch mit Hexan (2 mL) verdünnt. Die resultierende Suspension wurde über eine mit Kieselgel (ca. 6 cm) befüllte Pasteurpipette filtriert, und es wurde sorgfältig mit Et_2O /Hexan (1:1, 5-10 mL) nachgewaschen. Das Eluat wurde am RV eingeeengt, der Rückstand in HPLC-Heptan (3 mL) aufgenommen und die resultierende Lösung zur Ermittlung des Umsatzes und des Enantiomerenüberschusses direkt mittels GC und HPLC untersucht.^[66b,113,161,162]

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die iridiumkatalysierte, enantioselektive Hydrierung bei Normaldruck

In einem 10 mL-Schlenkfinger mit passendem Magnetrührstab wurden in der Glovebox die entsprechenden Mengen an Präkatalysator (zumeist 1 μmol , 0.01 Äq.), Substrat (zumeist 0.10 mmol, 1.0 Äq.) und erwünschtem Lösungsmittel (zumeist 3.0 mL abs. CH_2Cl_2 , 0.033 M in Substrat) vorgelegt. Hierbei wurden teilweise Stammlösungen der jeweiligen Iridiumkomplexe und Substrate verwendet. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Septum verschlossen und aus der Glovebox ausgeschleust. Nach längerem Spülen zunächst der Zuleitung und nachher des Gasraumes über der Mischung mit Wasserstoff (ca. 1 bar) wurde die Hydrierung bei RT durch Anschalten des Magnetrührers (700 Umdrehungen pro Minute) gestartet. Nach Ablauf der angestrebten Zeit (zumeist 30 min) wurde das Gemisch im Argonstrom auf ein Volumen von ca. 0.5 mL eingedunstet und mit Hexan (2 mL) verdünnt. Die resultierende Suspension wurde über eine mit Kieselgel (ca. 6 cm) befüllte Pasteurpipette filtriert, und es wurde sorgfältig mit Et_2O /Hexan (1:1, 5-10 mL) nachgewaschen. Das Eluat wurde am RV eingeeengt, der Rückstand in HPLC-Heptan (3 mL) aufgenommen und die resultierende Lösung zur Ermittlung des Umsatzes und des Enantiomerenüberschusses direkt mittels GC und HPLC untersucht.^[66b,113,161,162]

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die kinetische Untersuchung bei erhöhtem Druck

Zur kinetischen Untersuchung der zwitterionischen Präkatalysatoren **123** und **185** sowie ihrer kationischen Analoga **133** und **187** wurde für jeden Datenpunkt ein unabhängiges Hydrierexperiment durchgeführt. Dazu wurden in einem 3 mL-Schraubdeckelglas mit passendem Magnetrührstab in der Glovebox Lösungen des Iridiumkomplexes ($2.0 \cdot 10^{-3}$ M, 10 μL ,

0.020 μmol , $2.0 \cdot 10^{-4}$ Äq.) und des Stilbensubstrates **112** (0.20 M, 0.50 mL, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) in abs. CH_2Cl_2 vorgelegt. Jeweils vier dieser Gläser wurden in einem 50 mL-Autoklaven platziert, der in der Glovebox fest verschlossen wurde. Nach mehrmaligem Spülen der Gaszuleitung wurde der Autoklav mit 50 bar Wasserstoffdruck befüllt und die Hydrierung bei RT durch Anschalten des Magnetrührers (700 Umdrehungen pro Minute) gestartet. Nach Ablauf der angestrebten Reaktionszeit (15 min bis 48 h) wurde der Autoklav vorsichtig belüftet und das Gemisch mit Hexan (2 mL) verdünnt. Die resultierende Suspension wurde über eine mit Kieselgel (ca. 6 cm) befüllte Pasteurpipette filtriert, und es wurde sorgfältig mit Et_2O / Hexan (1:1, 5-10 mL) nachgewaschen. Das Eluat wurde am RV eingeeengt, der Rückstand in HPLC-Heptan (3 mL) aufgenommen und die resultierende Lösung zur Ermittlung des Umsatzes und des Enantiomerenüberschusses direkt mittels GC und HPLC untersucht.^[161]

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Präkatalysatoraktivierung bei Normaldruck

In einem 10 mL-Schlenkfinger mit passendem Magnetrührstab wurde in der Glovebox die entsprechende Menge an Präkatalysator (10-15 μmol) in abs. CD_2Cl_2 (1-2 mL) gelöst. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Septum verschlossen und aus der Glovebox ausgeschleust. Nach längerem Spülen zunächst der Zuleitung und nachher des Gasraumes über der Mischung mit Wasserstoff (ca. 1 bar) wurde die Umsetzung bei RT durch Anschalten des Magnetrührers (700 Umdrehungen pro Minute) gestartet. Nach Ablauf der angestrebten Zeit (15-45 min) wurde das Reaktionsgemisch sofort NMR-spektroskopisch analysiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die rhodiumkatalysierte, enantioselektive Hydrierung bei erhöhtem Druck

In einem 3 mL-Schraubdeckelglas mit passendem Magnetrührstab wurden in der Glovebox der Ligand (4.4 μmol , 0.022 Äq.) sowie Lösungen von $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ (0.010 M, 0.20 mL, 2.0 μmol , 0.010 Äq.) und des Alkens (0.50 M, 0.40 mL, 0.20 mmol, 1.0 Äq.) in abs. CH_2Cl_2 vorgelegt. Jeweils vier dieser Gläser wurden in einem 50 mL-Autoklaven platziert, der in der Glovebox fest verschlossen wurde. Nach mehrmaligem Spülen der Gaszuleitung wurde der Autoklav mit 20 bar Wasserstoffdruck befüllt und die Hydrierung bei RT durch Anschalten des Magnetrührers (700 Umdrehungen pro Minute) gestartet. Nach Ablauf der angestrebten Reaktionszeit von 4 h wurde der Autoklav vorsichtig belüftet und das Gemisch mit Hexan (2 mL) verdünnt. Die resultierende Suspension wurde über eine mit Kieselgel (ca. 6 cm) befüllte Pasteurpipette filtriert, und es wurde sorgfältig mit EtOAc / Hexan (1:1, 5-10 mL) nachgewaschen. Das Eluat wurde am RV eingeeengt, der Rückstand in HPLC-EtOH (3 mL) aufgenommen und die resultierende Lösung zur Ermittlung des Umsatzes und des Enantiomerenüberschusses direkt mittels GC und HPLC untersucht.^[152e,163]

10 Anhang

10.1 Datensammlung der kinetischen Untersuchungen

10.1.1 Phosphanimidazolin-Iridiumkomplexe

Tabelle 25

Zeit [h]	Präkatalysator			
	123		133	
	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%]	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%]
0.250	10.3	70.4 (<i>S</i>)	8.2	74.9 (<i>S</i>)
0.500	15.0	70.8 (<i>S</i>)	11.0	74.9 (<i>S</i>)
0.750	17.3	69.1 (<i>S</i>)	15.1	74.2 (<i>S</i>)
1.00	17.7	70.7 (<i>S</i>)	15.2	75.2 (<i>S</i>)
1.50	20.5	70.9 (<i>S</i>)	20.2	75.0 (<i>S</i>)
2.00	21.8	68.3 (<i>S</i>)	21.3	73.0 (<i>S</i>)
3.00	23.2	68.9 (<i>S</i>)	26.8	73.9 (<i>S</i>)
4.00	29.2	68.5 (<i>S</i>)	27.1	73.4 (<i>S</i>)
6.00	31.7	70.0 (<i>S</i>)	33.4	74.3 (<i>S</i>)
8.00	38.3	68.9 (<i>S</i>)	41.5	73.6 (<i>S</i>)
10.0	38.8	69.4 (<i>S</i>)	45.5	73.7 (<i>S</i>)
12.0	39.6	70.0 (<i>S</i>)	41.2	73.8 (<i>S</i>)
16.0	41.2	68.8 (<i>S</i>)	42.7	73.2 (<i>S</i>)
20.0	45.7	69.1 (<i>S</i>)	55.3	73.6 (<i>S</i>)
24.0	51.0	68.5 (<i>S</i>)	60.4	72.9 (<i>S</i>)
48.0	64.6	68.2 (<i>S</i>)	77.9	72.3 (<i>S</i>)

10.1.2 Phosphanoxazolin-Iridiumkomplexe

Tabelle 26

Zeit [h]	Präkatalysator			
	185		187	
	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%]	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%]
0.250	23.1	96.3 (<i>R</i>)	36.7	96.1 (<i>R</i>)
0.500	26.8	96.5 (<i>R</i>)	44.2	96.5 (<i>R</i>)
0.750	23.6	96.2 (<i>R</i>)	38.4	95.8 (<i>R</i>)
1.00	27.8	96.7 (<i>R</i>)	47.9	96.6 (<i>R</i>)
1.50	30.5	97.6 (<i>R</i>)	51.2	96.9 (<i>R</i>)
2.00	26.5	96.6 (<i>R</i>)	46.3	96.5 (<i>R</i>)
3.00	30.9	96.9 (<i>R</i>)	47.6	96.7 (<i>R</i>)
4.00	24.0	95.9 (<i>R</i>)	43.3	95.9 (<i>R</i>)
6.00	31.2	96.7 (<i>R</i>)	50.2	96.6 (<i>R</i>)
8.00	29.2	95.7 (<i>R</i>)	46.5	95.9 (<i>R</i>)
10.0	30.5	96.0 (<i>R</i>)	45.2	96.2 (<i>R</i>)
12.0	31.1	96.4 (<i>R</i>)	40.2	96.5 (<i>R</i>)
16.0	23.8	95.3 (<i>R</i>)	39.8	95.6 (<i>R</i>)
20.0	26.9	95.6 (<i>R</i>)	37.9	95.9 (<i>R</i>)
24.0	30.5	95.3 (<i>R</i>)	40.0	95.6 (<i>R</i>)
48.0	38.7	95.5 (<i>R</i>)	44.4	95.7 (<i>R</i>)

10.2 Daten der Hammett-Korrelation

Tabelle 27

Präkatalysator	R	$\sigma_p^{[123]}$	ee [% (S)]	er = (S)/(R)	log er
162	Me	-0.17	56.1	3.55	0.551
172	iPr	-0.15	38.0	2.23	0.348
98	Bn	-0.09	63.8	4.52	0.655
159	Piv	0.32	-34.3	0.490	-0.310
160	Bz	0.43	-54.5	0.294	-0.531
158	Ac	0.50	-44.6	0.383	-0.417
164	SO ₂ Ph	0.68	65.1	4.72	0.674
161	Tf	0.96	54.9	3.43	0.536

10.3 Kristallstrukturdaten

In der nachfolgenden Tabelle 28 werden die Kristallstrukturdaten aller Verbindungen aufgelistet, für die aus der Röntgenmessung ein Datensatz ausreichender Güte erhalten wurde, um eine befriedigende Strukturlösung durchführen zu können. Die von den Komplexen **123**, **200**, **205** und **206** isolierten Einkristalle waren hingegen von geringerer Qualität, so dass deren Festkörperstrukturen lediglich stärker fehlerbehaftet bestimmt werden konnten. Deswegen werden die entsprechenden Werte dieser Derivate hier nicht aufgeführt. Weiterhin werden in den vorherigen Kapiteln 3.4.3, 4.2.2 und 4.3.3 deren Bindungslängen und -winkel ebenfalls nicht angegeben. Dort werden lediglich die im Kristall vorgefundenen Geometrien dieser Spezies graphisch veranschaulicht. Dies geschieht jedoch in einer aufgehellten, kontrastärmeren Darstellungsweise (Abbildungen 29, 38 und 41).

Tabelle 28

Verbindung	162a	98c
Summenformel	$C_{34}H_{39}F_6IrN_2P_2$	$C_{40}H_{43}F_6IrN_2P_2 \cdot C_4H_{10}O$
molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	843.85	994.07
Kristallmorphologie	Plättchen	Plättchen
Farbe	rot	orange
Temperatur [K]	173	173
Kristalldimensionen [mm^3]	$0.12 \times 0.13 \times 0.25$	$0.12 \times 0.21 \times 0.21$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1$	$P 2_1$
Elementarzellkonstanten [$\text{Å}, ^\circ$]	$a = 10.5452(1)$	$a = 10.2223(4)$
	$b = 15.5572(2)$	$b = 21.8207(5)$
	$c = 11.0399(1)$	$c = 10.3290(7)$
	$\alpha = 90$	$\alpha = 90$
	$\beta = 117.2050(6)$	$\beta = 115.167(4)$
	$\gamma = 90$	$\gamma = 90$
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	1610.78(3)	2085.3(2)
Z	2	2
Dichte (ber.) [$g \cdot cm^{-3}$]	1.740	1.583
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	4.306	3.342
Strahlung (λ [Å])	$Mo_{K\alpha}$ (0.71073)	$Mo_{K\alpha}$ (0.71073)
$F(000)$	836	1000
θ -Bereich der Datensammlung [$^\circ$]	2.074-32.612	3.000-32.495
Komplettheit $\theta = \max$ [%]	99.9	99.8
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 14$	$-15 \leq h \leq 13$
	$-23 \leq k \leq 23$	$-32 \leq k \leq 32$
	$0 \leq l \leq 16$	$0 \leq l \leq 15$
gemessene Reflexe	22759	85476
unabhängige Reflexe	11688 ($R_{int} = 0.031$)	15024 ($R_{int} = 0.08$)
verwendete Reflexe	10253	10904
Anzahl Parameter	407	506
goodness-of-fit	0.9886	0.9925
R	0.0284 ($I > 2 \sigma(I)$)	0.0322 ($I > 3 \sigma(I)$)
wR (alle Daten)	0.0799	0.0524
Flack-Parameter	0.030(5)	0.003(5)
Restelektronendichte [$e^- \cdot \text{Å}^{-3}$]	-2.10 / 2.24	-3.38 / 2.41

Tabelle 28 (Fortsetzung)

Verbindung	159a	160a
Summenformel	2 C ₃₈ H ₄₅ F ₆ IrN ₂ OP ₂ *C ₄ H ₁₀ O	C ₄₀ H ₄₁ F ₆ IrN ₂ OP ₂ *CHCl ₃
molare Masse [g*mol ⁻¹]	1902.01	1053.31
Kristallmorphologie	Plättchen	Plättchen
Farbe	orange	orange
Temperatur [K]	173	173
Kristalldimensionen [mm ³]	0.02 × 0.36 × 0.36	0.04 × 0.12 × 0.18
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁
Elementarzellkonstanten [Å, °]	<i>a</i> = 12.0484(2)	<i>a</i> = 20.2406(2)
	<i>b</i> = 13.6526(3)	<i>b</i> = 9.7117(1)
	<i>c</i> = 14.1113(3)	<i>c</i> = 21.7084(2)
	<i>α</i> = 61.3743(8)	<i>α</i> = 90
	<i>β</i> = 75.962(1)	<i>β</i> = 105.6731(6)
	<i>γ</i> = 73.284(1)	<i>γ</i> = 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1936.16(7)	4108.57(7)
<i>Z</i>	1	4
Dichte (ber.) [g*cm ⁻³]	1.631	1.703
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> [mm ⁻¹]	3.596	3.586
Strahlung (<i>λ</i> [Å])	MoK _α (0.71073)	MoK _α (0.71073)
<i>F</i> (000)	954	2088
<i>θ</i> -Bereich der Datensammlung [°]	1.657-30.003	2.924-29.126
Komplettheit <i>θ</i> = max [%]	99.9	99.8
Indexbereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 26
	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 19	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	0 ≤ <i>l</i> ≤ 19	0 ≤ <i>l</i> ≤ 29
gemessene Reflexe	22174	22055
unabhängige Reflexe	11266 (<i>R</i> _{int} = 0.034)	22040 (<i>R</i> _{int} = 0.00)
verwendete Reflexe	8161	15599
Anzahl Parameter	496	1010
goodness-of-fit	1.1746	1.0623
<i>R</i>	0.0379 (<i>I</i> > 3 <i>σ</i> (<i>I</i>))	0.0297 (<i>I</i> > 3 <i>σ</i> (<i>I</i>))
<i>wR</i> (alle Daten)	0.0542	0.0456
Flack-Parameter	–	0.001(6)
Restelektronendichte [e ⁻ *Å ⁻³]	-1.19 / 1.54	-1.77 / 2.17

Tabelle 28 (Fortsetzung)

Verbindung	158a	163a
Summenformel	2 C ₃₅ H ₃₉ F ₆ IrN ₂ OP ₂ *CH ₂ Cl ₂	C ₄₀ H ₄₃ F ₆ IrN ₂ O ₂ P ₂ S*CH ₂ Cl ₂
molare Masse [g*mol ⁻¹]	1828.66	1068.93
Kristallmorphologie	Plättchen	Plättchen
Farbe	rot	orange
Temperatur [K]	173	173
Kristalldimensionen [mm ³]	0.02 × 0.09 × 0.12	0.07 × 0.32 × 0.34
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> −1	<i>P</i> 2 ₁
Elementarzellkonstanten [Å, °]	<i>a</i> = 11.5320(1)	<i>a</i> = 10.9710(1)
	<i>b</i> = 12.1478(1)	<i>b</i> = 15.7195(2)
	<i>c</i> = 13.3311(1)	<i>c</i> = 12.3130(1)
	<i>α</i> = 108.4671(5)	<i>α</i> = 90
	<i>β</i> = 101.3252(5)	<i>β</i> = 98.2007(6)
	<i>γ</i> = 90.2868(5)	<i>γ</i> = 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1732.33(3)	2101.77(4)
Z	1	2
Dichte (ber.) [g*cm ⁻³]	1.753	1.689
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> [mm ⁻¹]	4.088	3.494
Strahlung (<i>λ</i> [Å])	MoK _α (0.71073)	MoK _α (0.71073)
<i>F</i> (000)	906	1064
<i>θ</i> -Bereich der Datensammlung [°]	1.647-31.992	2.981-32.568
Komplettheit <i>θ</i> = max [%]	99.9	99.7
Indexbereich	−17 ≤ <i>h</i> ≤ 16	−16 ≤ <i>h</i> ≤ 16
	−18 ≤ <i>k</i> ≤ 17	−23 ≤ <i>k</i> ≤ 23
	0 ≤ <i>l</i> ≤ 19	0 ≤ <i>l</i> ≤ 18
gemessene Reflexe	23960	15086
unabhängige Reflexe	12003 (<i>R</i> _{int} = 0.025)	15062 (<i>R</i> _{int} = 0.00)
verwendete Reflexe	9683	13418
Anzahl Parameter	478	515
goodness-of-fit	1.0382	1.0592
<i>R</i>	0.0253 (<i>I</i> > 3 <i>σ</i> (<i>I</i>))	0.0358 (<i>I</i> > 3 <i>σ</i> (<i>I</i>))
<i>wR</i> (alle Daten)	0.0341	0.0473
Flack-Parameter	–	0.033(5)
Restelektronendichte [e ⁻ *Å ⁻³]	−1.53 / 0.98	−5.42 / 2.08

Tabelle 28 (Fortsetzung)

Verbindung	164a	161a
Summenformel	$C_{39}H_{41}F_6IrN_2O_2P_2S^*CH_2Cl_2$	$C_{34}H_{36}F_9IrN_2O_2P_2S^*C_4H_8O$
molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	1054.91	1033.99
Kristallmorphologie	Blöckchen	Plättchen
Farbe	rot	rot
Temperatur [K]	173	173
Kristalldimensionen [mm^3]	$0.20 \times 0.24 \times 0.24$	$0.04 \times 0.15 \times 0.34$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1$	$P 2_1$
Elementarzellkonstanten [\AA , °]	$a = 11.134(2)$	$a = 10.1782(1)$
	$b = 15.2605(8)$	$b = 10.8748(2)$
	$c = 11.9963(9)$	$c = 18.4287(3)$
	$\alpha = 90$	$\alpha = 90$
	$\beta = 90.645(7)$	$\beta = 91.9059(8)$
	$\gamma = 90$	$\gamma = 90$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	2038.1(4)	2038.67(5)
Z	2	2
Dichte (ber.) [$g \cdot cm^{-3}$]	1.719	1.684
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	3.602	3.484
Strahlung (λ [\AA])	$Mo_{K\alpha}$ (0.71073)	$Mo_{K\alpha}$ (0.71073)
$F(000)$	1048	1028
θ -Bereich der Datensammlung [°]	3.164-32.006	2.932-32.592
Komplettheit $\theta = \max$ [%]	99.8	99.8
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16$	$-15 \leq h \leq 15$
	$-22 \leq k \leq 22$	$-16 \leq k \leq 16$
	$0 \leq l \leq 17$	$0 \leq l \leq 27$
gemessene Reflexe	81012	27094
unabhängige Reflexe	14086 ($R_{int} = 0.10$)	14829 ($R_{int} = 0.033$)
verwendete Reflexe	11482	13055
Anzahl Parameter	506	506
goodness-of-fit	1.0829	0.9416
R	0.0318 ($I > 3 \sigma(I)$)	0.0276 ($I > 2 \sigma(I)$)
wR (alle Daten)	0.0403	0.0655
Flack-Parameter	0.020(4)	0.007(4)
Restelektronendichte [$e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$]	-2.77 / 2.59	-3.28 / 3.87

Tabelle 28 (Fortsetzung)

Verbindung	81a	99	
Summenformel	C ₄₈ H ₄₅ F ₆ IrN ₂ P ₂	C ₇₆ H ₆₅ BF ₂₄ IrN ₂ P	
molare Masse [g*mol ⁻¹]	1018.05	1696.32	
Kristallmorphologie	Plättchen	Blöckchen	
Farbe	rot	orange	
Temperatur [K]	173	173	
Kristalldimensionen [mm ³]	0.27 × 0.28 × 0.48	0.16 × 0.16 × 0.20	
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 4 ₁	<i>P</i> 2 ₁	
Elementarzellkonstanten [Å, °]	<i>a</i> = 10.551(1)	<i>a</i> = 13.7699(9)	
	<i>b</i> = 10.551(1)	<i>b</i> = 12.638(2)	
	<i>c</i> = 37.369(4)	<i>c</i> = 20.8338(9)	
	<i>α</i> = 90	<i>α</i> = 90	
	<i>β</i> = 90	<i>β</i> = 104.070(6)	
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4160.1(8)	3516.8(6)	
	<i>Z</i>	4	2
	Dichte (ber.) [g*cm ⁻³]	1.625	1.602
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> [mm ⁻¹]	3.351	2.031	
Strahlung (<i>λ</i> [Å])	MoK _α (0.71073)	MoK _α (0.71073)	
<i>F</i> (000)	2032	1696	
<i>θ</i> -Bereich der Datensammlung [°]	3.183-28.515	3.024-36.038	
Komplettheit <i>θ</i> = max [%]	99.4	99.4	
	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22	
	0 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	
Indexbereich	-50 ≤ <i>l</i> ≤ 50	0 ≤ <i>l</i> ≤ 34	
	gemessene Reflexe	82524	122331
	unabhängige Reflexe	10485 (<i>R</i> _{int} = 0.13)	32948 (<i>R</i> _{int} = 0.31)
verwendete Reflexe	8928	23916	
Anzahl Parameter	533	947	
goodness-of-fit	1.0600	1.0657	
<i>R</i>	0.0306 (<i>I</i> > 3 <i>σ</i> (<i>I</i>))	0.0493 (<i>I</i> > 3 <i>σ</i> (<i>I</i>))	
<i>wR</i> (alle Daten)	0.0298	0.0723	
Flack-Parameter	0.031(5)	0.012(5)	
Restelektronendichte [e ⁻ *Å ⁻³]	-2.28 / 2.52	-5.28 / 1.93	

Tabelle 28 (Fortsetzung)

Verbindung	132a	122
Summenformel	$C_{44}H_{48}F_{11}IrN_2P_2$	$C_{62}H_{48}BF_{19}IrN_2P^*CHCl_3$
molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	1068.02	1535.42
Kristallmorphologie	Plättchen	Plättchen
Farbe	rot	orange
Temperatur [K]	173	173
Kristalldimensionen [mm^3]	$0.06 \times 0.10 \times 0.13$	$0.05 \times 0.12 \times 0.20$
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P 2_1$	$P 1$
Elementarzellkonstanten [$\text{Å}, ^\circ$]	$a = 11.1234(1)$	$a = 10.6781(2)$
	$b = 18.4536(3)$	$b = 16.2793(2)$
	$c = 11.5123(2)$	$c = 17.6306(3)$
	$\alpha = 90$	$\alpha = 85.641(1)$
	$\beta = 115.3548(8)$	$\beta = 89.1308(9)$
	$\gamma = 90$	$\gamma = 78.878(1)$
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	2135.46(6)	2998.50(8)
Z	2	2
Dichte (ber.) [$g \cdot cm^{-3}$]	1.661	1.701
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	3.284	2.489
Strahlung (λ [Å])	$Mo_{K\alpha}$ (0.71073)	$Mo_{K\alpha}$ (0.71073)
$F(000)$	1064	1520
θ -Bereich der Datensammlung [$^\circ$]	1.958-27.875	1.278-27.442
Komplettheit $\theta = \max$ [%]	100.0	99.8
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 13$	$-13 \leq h \leq 13$
	$-24 \leq k \leq 23$	$-20 \leq k \leq 21$
	$0 \leq l \leq 15$	$-22 \leq l \leq 22$
gemessene Reflexe	18275	26544
unabhängige Reflexe	10037 ($R_{int} = 0.028$)	26544 ($R_{int} = 0.00$)
verwendete Reflexe	7695	21558
Anzahl Parameter	542	1622
goodness-of-fit	0.9793	1.0550
R	0.0266 ($I > 3 \sigma(I)$)	0.0308 ($I > 3 \sigma(I)$)
wR (alle Daten)	0.0898	0.0445
Flack-Parameter	0.005(4)	0.003(3)
Restelektronendichte [$e^- \cdot \text{Å}^{-3}$]	-2.14 / 1.21	-1.36 / 2.84

Tabelle 28 (Fortsetzung)

Verbindung	98a	98b
Summenformel	$C_{47}H_{50}IrN_2O_3PS*CH_2Cl_2$	$C_{47}H_{50}BF_3IrN_2P*CH_2Cl_2$
molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	1031.12	1018.86
Kristallmorphologie	Blöckchen	Plättchen
Farbe	orange	rot
Temperatur [K]	173	173
Kristalldimensionen [mm^3]	$0.20 \times 0.22 \times 0.24$	$0.14 \times 0.18 \times 0.19$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1$	$P 2_1$
Elementarzellkonstanten [$\text{Å}, ^\circ$]	$a = 10.4498(1)$	$a = 10.5069(1)$
	$b = 21.3754(2)$	$b = 21.3934(3)$
	$c = 10.7853(1)$	$c = 10.6788(1)$
	$\alpha = 90$	$\alpha = 90$
	$\beta = 115.8634(3)$	$\beta = 115.9543(7)$
	$\gamma = 90$	$\gamma = 90$
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	2167.79(4)	2158.27(4)
Z	2	2
Dichte (ber.) [$g \cdot cm^{-3}$]	1.580	1.568
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	3.332	3.304
Strahlung (λ [Å])	$Mo_{K\alpha}$ (0.71073)	$Mo_{K\alpha}$ (0.71073)
$F(000)$	1040	1024
θ -Bereich der Datensammlung [$^\circ$]	3.547-32.518	1.904-30.041
Komplettheit $\theta = \max$ [%]	99.7	99.9
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 14$	$-14 \leq h \leq 13$
	$-32 \leq k \leq 32$	$-29 \leq k \leq 30$
	$0 \leq l \leq 16$	$0 \leq l \leq 15$
gemessene Reflexe	99530	21392
unabhängige Reflexe	15590 ($R_{\text{int}} = 0.086$)	12557 ($R_{\text{int}} = 0.078$)
verwendete Reflexe	14458	10218
Anzahl Parameter	525	551
goodness-of-fit	1.0043	1.1268
R	0.0193 ($I > 3 \sigma(I)$)	0.0357 ($I > 3 \sigma(I)$)
wR (alle Daten)	0.0232	0.0525
Flack-Parameter	0.007(2)	0.055(7)
Restelektronendichte [$e^- \cdot \text{Å}^{-3}$]	-2.49 / 2.14	-2.04 / 1.68

Tabelle 28 (Fortsetzung)

Verbindung	203	213
Summenformel	$C_{65}H_{50}BF_{24}IrNO_2P$	$C_{73}H_{56}BF_{24}IrNO_3P$
molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	1567.07	1685.21
Kristallmorphologie	Plättchen	Plättchen
Farbe	orange	rot
Temperatur [K]	173	173
Kristalldimensionen [mm^3]	$0.20 \times 0.20 \times 0.31$	$0.20 \times 0.21 \times 0.37$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1$	$P 2_1$
Elementarzellkonstanten [\AA , °]	$a = 21.4788(1)$	$a = 13.8977(1)$
	$b = 13.7639(1)$	$b = 12.6239(1)$
	$c = 22.9332(2)$	$c = 20.1989(2)$
	$\alpha = 90$	$\alpha = 90$
	$\beta = 108.7301(4)$	$\beta = 99.3438(6)$
	$\gamma = 90$	$\gamma = 90$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	6420.74(8)	3496.74(5)
Z	4	2
Dichte (ber.) [$g \cdot cm^{-3}$]	1.621	1.600
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2.219	2.044
Strahlung (λ [\AA])	$Mo_{K\alpha}$ (0.71073)	$Mo_{K\alpha}$ (0.71073)
$F(000)$	3104	1676
θ -Bereich der Datensammlung [°]	1.001-27.887	1.022-30.038
Komplettheit $\theta = \max$ [%]	99.9	100.0
Indexbereich	$-28 \leq h \leq 26$	$-19 \leq h \leq 19$
	$-18 \leq k \leq 18$	$-17 \leq k \leq 17$
	$0 \leq l \leq 30$	$0 \leq l \leq 28$
gemessene Reflexe	54939	36683
unabhängige Reflexe	30367 ($R_{int} = 0.075$)	20323 ($R_{int} = 0.030$)
verwendete Reflexe	22871	12943
Anzahl Parameter	1793	1019
goodness-of-fit	1.1496	1.1108
R	0.0431 ($I > 3 \sigma(I)$)	0.0316 ($I > 3 \sigma(I)$)
wR (alle Daten)	0.0599	0.1122
Flack-Parameter	0.029(5)	0.014(4)
Restelektronendichte [$e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$]	-2.05 / 3.82	-2.10 / 1.39

Tabelle 28 (Fortsetzung)

Verbindung	214	221
Summenformel	$C_{71}H_{60}BF_{24}IrNO_3P$	$C_{114}H_{78}B_2F_{48}Ir_2N_2O_4P_2^*$ $2^{3/4} CH_2Cl_2$
molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	1665.22	3153.36
Kristallmorphologie	Plättchen	Blöckchen
Farbe	rot	gelb
Temperatur [K]	173	173
Kristalldimensionen [mm^3]	$0.10 \times 0.18 \times 0.28$	$0.24 \times 0.31 \times 0.31$
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P 2_1$	$P 1$
Elementarzellkonstanten [$\text{Å}, ^\circ$]	$a = 13.3649(1)$	$a = 12.9269(1)$
	$b = 12.9309(2)$	$b = 15.8510(1)$
	$c = 20.7819(3)$	$c = 16.7145(2)$
	$\alpha = 90$	$\alpha = 73.0026(4)$
	$\beta = 99.2277(7)$	$\beta = 73.5387(4)$
	$\gamma = 90$	$\gamma = 89.7452(5)$
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	3545.05(8)	3129.52(5)
Z	2	1
Dichte (ber.) [$g \cdot cm^{-3}$]	1.560	1.673
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2.015	2.390
Strahlung (λ [Å])	$Mo_{K\alpha}$ (0.71073)	$Mo_{K\alpha}$ (0.71073)
$F(000)$	1660	1549.5
θ -Bereich der Datensammlung [$^\circ$]	1.544-30.055	1.348-30.055
Komplettheit $\theta = \max$ [%]	99.9	99.8
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18$	$-18 \leq h \leq 18$
	$-17 \leq k \leq 18$	$-22 \leq k \leq 22$
	$0 \leq l \leq 29$	$-23 \leq l \leq 23$
gemessene Reflexe	20256	35894
unabhängige Reflexe	20256 ($R_{int} = 0.097$)	35886 ($R_{int} = 0.00$)
verwendete Reflexe	15838	29618
Anzahl Parameter	983	1853
goodness-of-fit	1.1046	1.1165
R	0.0523 ($I > 3 \sigma(I)$)	0.0342 ($I > 3 \sigma(I)$)
wR (alle Daten)	0.0660	0.0500
Flack-Parameter	0.029(6)	0.024(3)
Restelektronendichte [$e^- \cdot \text{Å}^{-3}$]	-2.24 / 4.40	-2.13 / 1.58

10.4 Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut	HOBt	1-Hydroxybenzotriazol
Ac	Acetyl	HV	Hochvakuum
AIBN	2,2'-Azobis-(2-methyl- propionitril)	<i>i</i>	<i>ipso</i>
Äq.	Äquivalent	Im	Imidazolinyl
Ar	Aryl	Ind	Indenyl
Ar ^F	fluorierter Arylrest	kat.	katalytisch
Ar _F	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl	<i>m</i>	<i>meta</i>
ber.	berechnet	Me	Methyl
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol	Ms	Mesyl, Methylsulfonyl
Bn	Benzyl	Naph	Naphthyl
<i>n</i> Bu	1-Butyl	NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>s</i> Bu	<i>sec</i> -Butyl, 2-Butyl	NMP	1-Methyl-2-pyrrolidon
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl, 2-Methyl-2-propyl	NOE	Kern-Overhauser-Effekt
Bz	Benzoyl	Np	Neopentyl, 2,2-Dimethylpropyl
COD	1,5-Cyclooctadien	<i>o</i>	<i>ortho</i>
Cy	Cyclohexyl	Ox	Oxazolinyl
DCM	Dichlormethan, Methylenchlorid	<i>p</i>	<i>para</i>
<i>dia</i>	diastomer	Piv	Pivaloyl
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin	Ph	Phenyl
DPPE	1,2-Bis(diphenylphosphanyl)- ethan	PHIM	Phosphanimidazolin
EDC	<i>N</i> -(3-Dimethylaminopropyl)- <i>N'</i> -ethylcarbodiimid	PHOX	Phosphanoxazolin
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss	ppm	parts per million (10 ⁻⁶)
<i>er</i>	Enantiomerenverhältnis	<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl, 2-Propyl
<i>ent</i>	enantiomer	Py	Pyridin
Et	Ethyl	<i>rac.</i>	racemisch
Fc	Ferrocenyl	<i>R_F</i>	Retentionsfaktor
gef.	gefunden	RT	Raumtemperatur
ges.	gesättigt	RV	Rotationsverdampfer
HMDS	Hexamethyldisilazid	<i>sec</i>	sekundär
		<i>T_B</i>	Siedepunkt
		TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
		TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl

TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl	TMS	Trimethylsilyl
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether	TOF	turnover frequency
<i>tert</i>	tertiär	<i>o</i> Tol	<i>ortho</i> -Tolyl
Tf	Trifluormethylsulfonyl	<i>p</i> Tol	<i>para</i> -Tolyl
THF	Tetrahydrofuran	TON	turnover number
T_M	Schmelzpunkt	t_R	Retentionszeit
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- ethylendiamin	T_S	Sublimationspunkt
		Ts	Tosyl, 4-Toluolsulfonyl

Bezüglich weiterer Abkürzungen, die im experimentellen Teil bei der Angabe der analytischen Daten verwendet werden, sei an dieser Stelle auf das Kapitel 9.1.2 verwiesen.

11 Literaturverzeichnis

- [1] A. Loupy, B. Tchoubar, *Salt Effects in Organic and Organometallic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1991**.
- [2] Übersichtsartikel: a) A. Macchioni, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2039-2073; b) K. Fagnou, M. Lautens, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 26-49; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 26-47.
- [3] ausgewählte weitere Beispiele gut verstandener Anioneneffekte: a) hydrolytische kinetische Racematspaltung von terminalen Epoxiden: L. P. C. Nielsen, C. P. Stevenson, D. G. Blackmond, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1360-1362; b) Carbonyl-En-Reaktion: J. H. Koh, A. O. Larsen, M. R. Gagné, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1233-1236; c) allylische Aminierung: U. Burckhardt, M. Baumann, A. Togni, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 155-159.
- [4] a) E. P. Kündig, C. M. Saudan, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1297-1301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1219-1223; b) D. A. Evans, J. A. Murry, P. von Matt, R. D. Norcross, S. J. Miller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 864-867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 798-800.
- [5] Übersichtsartikel: a) M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3982-3998; b) E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- [6] Übersichtsartikel: a) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116-2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066-2090; b) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927-942.
- [7] Übersichtsartikel: a) D. Sinou, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 221-237; b) F. Joó, Á. Kathó, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *116*, 3-26; c) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588-1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524-1544.
- [8] vorteilhafte Verwendung von nur monosulfonyliertem (2*S*,4*S*)-2,4-Bis(diphenylphosphanyl)pentan (BDPP): a) C. Lensink, E. Rijnberg, J. G. de Vries, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *116*, 199-207; b) C. Lensink, J. G. de Vries, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 235-238.
- [9] A. N. Vedernikov, J. C. Fettinger, F. Mohr, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11160-11161.
- [10] A. N. Vedernikov, S. A. Binfield, P. Y. Zavalij, J. R. Khusnutdinova, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 82-83.
- [11] J. Ruiz, M. Ceroni, M. Vivanco, M. P. Gonzalo, S. García-Granda, F. van der Maelen, *Chem. Commun.* **2005**, 4860-4862.
- [12] a) C. Bianchini, A. Meli, W. Oberhauser, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 11-12; b) C. Bianchini, A. Meli, V. Patinec, V. Sernau, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4945-4954; c) C. Bianchini, P. Frediani, V. Sernau, *Organometallics* **1995**, *14*, 5458-5459.
- [13] W. Kläui, M. Berghahn, G. Rheinwald, H. Lang, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2590-2592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2464-2466.
- [14] a) E. T. Papish, M. T. Taylor, F. E. Jernigan III, M. J. Rodig, R. R. Shawhan, G. P. A. Yap, F. A. Jové, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2242-2250; b) W. Kläui, M. Berghahn, W. Frank, G. J. Reiß, T. Schönherr, G. Rheinwald, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2059-2070.
- [15] W. Kläui, D. Schramm, W. Peters, G. Rheinwald, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1415-1424.
- [16] weitere Beispiele für anionische Phosphane: a) Stanna-*closo*-dodekaborat: B. Ronig, H. Schulze, I. Pantenburg, L. Wesemann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 314-320;

- b) Aluminat: H. H. Karsch, A. Appelt, F. H. Köhler, G. Müller, *Organometallics* **1985**, *4*, 231-238.
- [17] C. M. Thomas, J. C. Peters, *Organometallics* **2005**, *24*, 5858-5867.
- [18] C. M. Thomas, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8-10.
- [19] J. J. Eisch, P. O. Otieno, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3269-3276.
- [20] weitere ausgewählte Beispiele für Komplexe mit η^6 -koordinierten Boraten: a) Iridium: F. Torres, E. Sola, M. Martín, C. Ochs, G. Picazo, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **2001**, *20*, 2716-2724; b) Ruthenium: R. F. Winter, F. M. Hornung, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6197-6204; c) Zirconium: M. G. Thorn, Z. C. Etheridge, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1998**, *17*, 3636-3638.
- [21] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2339-2343.
- [22] a) I. Amer, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3674-3676; b) Z. Zhou, B. R. James, H. Alper, *Organometallics* **1995**, *14*, 4209-4212.
- [23] a) C. Dai, E. G. Robins, A. J. Scott, W. Clegg, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **1998**, 1983-1984; b) S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8863-8869; c) S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, R. T. Baker, N. J. Jones, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 304-305.
- [24] a) J. W. Strauch, G. Kehr, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 249-260; b) J. W. Strauch, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2662-2664; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2543-2546.
- [25] a) Y. Chen, G. Wu, G. C. Bazan, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1132-1136; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1108-1112; ausgewählte Beispiele ähnlicher Betaine: b) Y. H. Kim, T. H. Kim, B. Y. Lee, D. Woodmansee, X. Bu, G. C. Bazan, *Organometallics* **2002**, *21*, 3082-3084; c) B. Y. Lee, G. C. Bazan, J. Vela, Z. J. A. Komon, X. Bu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5352-5353.
- [26] Übersichtsartikel: S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203.
- [27] Übersichtsartikel: a) W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413-1418; b) M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255-270; c) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255-1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143-1170.
- [28] frühe Übersichtsartikel: a) W. E. Piers, Y. Sun, L. W. M. Lee, *Topics Catal.* **1999**, *7*, 133-143; b) M. Bochmann, *Topics Catal.* **1999**, *7*, 9-22; c) W. E. Piers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 13-18.
- [29] weitere Beispiele für „girdle-type“ Zwitterionen: a) V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2004**, *23*, 5188-5192; b) P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1455-1458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1414-1418; c) Y. Sun, W. E. Piers, S. J. Rettig, *Chem. Commun.* **1998**, 127-128; d) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1570-1572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1480-1482.
- [30] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728-2729.
- [31] B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867-1869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1755-1757.
- [32] a) G. J. Pindado, M. Thornton-Pett, M. Bouwkamp, A. Meetsma, B. Hessen, M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2457-2460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2358-2361; b) G. J. Pindado, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3115-3127.
- [33] A. H. Cowley, G. S. Hair, B. G. McBurnett, R. A. Jones, *Chem. Commun.* **1999**, 437-438.

- [34] Übersichtsartikel: a) G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 6254-6262; b) G. Erker, *Chem. Commun.* **2003**, 1469-1476; c) G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 309-317.
- [35] weitere Beispiele für „ring-type“ Zwitterionen: a) Referenz 29b; b) N. Kleigrew, T. Brackemeyer, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2001**, 20, 1952-1955; c) V. V. Burlakov, P.-M. Pellny, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. B. Shur, U. Rosenthal, *Chem. Commun.* **2000**, 241-242; d) X. Song, M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545-546, 597-600; e) J. Ruwwe, G. Erker, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 108-110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 80-82.
- [36] Y. Sun, R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, M. Parvez, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5132-5143.
- [37] a) M. Hill, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, O. Kataeva, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11046-11057; b) M. Hill, G. Kehr, G. Erker, O. Kataeva, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2004**, 1020-1021.
- [38] a) V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, A. V. Letov, K. A. Lyssenko, A. A. Korlyukov, L. I. Strunkina, M. K. Minacheva, V. B. Shur, *Organometallics* **2001**, 20, 4072-4079; b) V. V. Burlakov, S. I. Troyanov, A. V. Letov, L. I. Strunkina, M. K. Minacheva, G. G. Furin, U. Rosenthal, V. B. Shur, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 243-247; c) V. V. Burlakov, S. I. Troyanov, A. V. Letov, E. I. Mysov, G. G. Furin, V. B. Shur, *Russ. Chem. Bull.* **1999**, 48, 1012-1013.
- [39] a) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1842-1844; b) früher Übersichtsartikel: S. Trofimenko, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 17-22; Erweiterung diverser Pyrazolylborate zu N₆-Donoren: c) A. J. Amoroso, A. M. C. Thompson, J. C. Jeffery, P. L. Jones, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2751-2752; d) E. Psillakis, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **1997**, 479-480.
- [40] Übersichtsartikel: a) S. Trofimenko, *Scorpionates*, Imperial College Press, London, **1999**; b) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943-980.
- [41] a) I. Nieto, F. Cervantes-Lee, J. M. Smith, *Chem. Commun.* **2005**, 3811-3813; b) R. Fränkel, U. Kernbach, M. Bakola-Christianopoulou, U. Plaia, M. Suter, W. Ponikvar, H. Nöth, C. Moinet, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 530-545; c) U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 333-335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 310-312.
- [42] a) M. M. Ibrahim, M. Shu, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1388-1397; b) M. Garner, J. Reglinski, I. Cassidy, M. D. Spicer, A. R. Kennedy, *Chem. Commun.* **1996**, 1975-1976.
- [43] a) C. Ohrenberg, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4276-4283; b) P. J. Schebler, C. G. Riordan, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4754-4755; c) P. J. Schebler, C. G. Riordan, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 270, 543-549; d) C. Ohrenberg, C. G. Riordan, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 174, 301-311; e) C. Ohrenberg, P. Ge, P. Schebler, C. G. Riordan, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 749-754; f) P. Ge, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8406-8407.
- [44] P. Ge, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1383-1390.
- [45] a) B. S. Mandimutsira, J. L. Yamarik, T. C. Brunold, W. Gu, S. P. Cramer, C. G. Riordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9194-9195; b) P. J. Schebler, B. S. Mandimutsira, C. G. Riordan, L. M. Liable-Sands, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 331-332; c) P. Ge, C. G. Riordan, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5408-5409.

- [46] a) T. A. Betley, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5074-5084; b) A. A. Barney, A. F. Heyduk, D. G. Nocera, *Chem. Commun.* **1999**, 2379-2380.
- [47] J. C. Thomas, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5055-5073.
- [48] a) J. C. Thomas, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8870-8888; b) J. C. Thomas, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5100-5101.
- [49] a) L. Turculet, J. D. Feldman, T. D. Tilley, *Organometallics* **2004**, *23*, 2488-2502; b) J. D. Feldman, J. C. Peters, T. D. Tilley, *Organometallics* **2002**, *21*, 4065-4075; c) J. C. Peters, J. D. Feldman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9871-9872.
- [50] C. C. Lu, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5272-5273.
- [51] C. C. Lu, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15818-15832.
- [52] a) S. D. Brown, M. P. Mehn, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13146-13147; b) T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6252-6254; c) S. D. Brown, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4538-4539; d) T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10782-10783; e) S. D. Brown, T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 322-323.
- [53] D. M. Jenkins, T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11238-11239.
- [54] weitere Metallkomplexe von **25**: Eisen: a) M. P. Mehn, S. D. Brown, T. K. Paine, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. C. Peters, L. Que, Jr., *Dalton Trans.* **2006**, 1347-1351; b) C. M. Thomas, J. C. Peters, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 790-794; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 776-780; Kobalt: c) D. M. Jenkins, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7148-7165; d) D. M. Jenkins, A. J. Di Bilio, M. J. Allen, T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15336-15350; Nickel: e) H. Hou, A. L. Rheingold, C. P. Kubiak, *Organometallics* **2005**, *24*, 231-233; f) C. E. MacBeth, J. C. Thomas, T. A. Betley, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4645-4662; g) Platin: J. C. Thomas, J. C. Peters, *Polyhedron* **2004**, *23*, 489-497; h) Thallium: I. R. Shapiro, D. M. Jenkins, J. C. Thomas, M. W. Day, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2001**, 2152-2153.
- [55] T. A. Betley, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6541-6543.
- [56] T. A. Betley, J. C. Peters, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2487-2491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2385-2389.
- [57] a) M. Shu, R. Walz, B. Wu, J. Seebacher, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2502-2511; b) J. Seebacher, M. Shu, H. Vahrenkamp, *Chem. Commun.* **2001**, 1026-1027; c) C. Kimblin, T. Hascall, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5680-5681.
- [58] a) S.-J. Chiou, J. Innocent, C. G. Riordan, K.-C. Lam, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4347-4353; b) S.-J. Chiou, P. Ge, C. G. Riordan, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Chem. Commun.* **1999**, 159-160.
- [59] B. Benkmil, M. Ji, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8212-8214.
- [60] C. M. Thomas, N. P. Mankad, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4956-4957.
- [61] a) F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, C. Whitaker, J. Rius, *Organometallics* **1996**, *15*, 3154-3160; b) F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, R. Nuñez, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 193-203; c) F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, M. Lopez, J. Casabó, *Organometallics* **1993**, *12*, 3766-3768.
- [62] a) Gold: B. M. Wile, R. J. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *Organometallics* **2006**, *25*, 1028-1035; b) Iridium: J. Cipot, R. McDonald, M. Stradiotto, *Chem. Commun.* **2005**, 4932-4934; c) Rhodium: M. Stradiotto, J. Cipot, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5618-5619.
- [63] C. Mazet, V. Köhler, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4966-4969; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4888-4891.
- [64] a) C. Mazet, S. Roseblade, V. Köhler, A. Pfaltz, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1879-1882; b) C. Mazet, V. Köhler, S. Roseblade, A. Toussaint, A. Pfaltz, *Chimia* **2006**, *60*, 195-198.
- [65] P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1643-1650.

- [66] a) D. G. Blackmond, A. Lightfoot, A. Pfaltz, T. Rosner, P. Schnider, N. Zimmermann, *Chirality* **2000**, *12*, 442-449; b) A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3047-3050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2897-2899.
- [67] S. P. Smidt, N. Zimmermann, M. Studer, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4685-4693.
- [68] a) S. P. Smidt, A. Pfaltz, E. Martínez-Viviente, P. S. Pregosin, A. Albinati, *Organometallics* **2003**, *22*, 1000-1009; b) H.-H. Wang, A. L. Casalnuovo, B. J. Johnson, A. M. Mueting, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 325-331; c) H. H. Wang, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1470-1480; d) D. F. Chodosh, R. H. Crabtree, H. Felkin, G. E. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, C67-C70.
- [69] a) J. van den Broeke, E. de Wolf, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 625-635; b) J. van den Broeke, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8085-8087; c) J. van den Broeke, M. Lutz, H. Kooijman, A. L. Spek, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Organometallics* **2001**, *20*, 2114-2117; d) H. Bohnen, C. Fritze, F. Küber, PCT Int. Application WO 9943685, 1999 (Targor GmbH); e) L. Jia, X. Yang, A. Ishihara, T. J. Marks, *Organometallics* **1995**, *14*, 3135-3137.
- [70] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245-250.
- [71] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2600-2604.
- [72] a) Methyl: J.-F. Carpentier, Z. Wu, C. W. Lee, S. Strömberg, J. N. Christopher, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7750-7767; b) *n*-Butyl: S. Döring, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 61-67; c) Neopentyl: N. Bavarian, M. C. Baird, *Organometallics* **2005**, *24*, 2889-2897.
- [73] P. Hewavitharanage, E. O. Danilov, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10653-10659.
- [74] a) M. W. Holtcamp, D. E. Warner, PCT Int. Application WO 02102857 A2, 2002 (Univation Technologies); b) E. Carnahan, M. Carney, D. Neithamer, P. N. Nickias, K.-Y. Shih, L. Spencer, PCT Int. Application WO 9719959, 1997 (Dow Chemical Co.); c) M. Ono, S. Hinokuma, S. Miyake, S. Inazawa, Eur. Patent Appl. EP 0710663 A1, 1996 (Japan Polyolefins Co.); d) H. W. Turner, PCT Int. Application WO 9311172, 1993 (Exxon Chemical Co.).
- [75] W. E. Parham, L. D. Jones, Y. A. Sayed, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1184-1186.
- [76] a) T. Delacroix, L. Bérillon, G. Cahiez, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8108-8110; b) Übersichtsartikel: P. Knochel, W. Dohle, N. Gommermann, F. F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V. A. Vu, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4438-4456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4302-4320.
- [77] R. J. DeVita, R. Bochis, A. J. Frontier, A. Kotliar, M. H. Fisher, W. R. Schoen, M. J. Wyvratt, K. Cheng, W. W.-S. Chan, B. Butler, T. M. Jacks, G. J. Hickey, K. D. Schleim, K. Leung, Z. Chen, S.-H. L. Chiu, W. P. Feeney, P. K. Cunningham, R. G. Smith, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 1716-1728.
- [78] a) B(Ar_F)₃: W. V. Konze, B. L. Scott, G. J. Kubas, *Chem. Commun.* **1999**, 1807-1808; b) B(Ar_F)₃*Py: S. C. Bourke, M. J. MacLachlan, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1989-2000.
- [79] Übersichtsartikel: S. Darses, J.-P. Genet, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4313-4327.
- [80] E. Negishi in *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. VII* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, S. 255-263 und 323-336.
- [81] G. A. Molander, B. W. Katona, F. Machrouhi, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8416-8423.
- [82] M. J. Robson, J. Williams, UK Patent Appl. GB 2171994 A, 1986 (Imperial Chemical Industries PLC).
- [83] K. Siegmann, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Organometallics* **1989**, *8*, 2659-2664.

- [84] zur mittels DFT-Methoden (BP86/SV(P)) optimierten Molekülstruktur von $B(C_6F_5)_4^-$ siehe die Supporting Information von: I. Krossing, I. Raabe, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5017-5030.
- [85] a) H.-J. Frohn, H. Franke, P. Fritzen, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 127-135; b) T. Ito, T. Iwai, T. Mizuno, Y. Ishino, *Synlett* **2003**, 1435-1438.
- [86] a) N. A. Yakelis, R. G. Bergman, *Organometallics* **2005**, *24*, 3579-3581; b) J. L. Leazer, Jr., R. Cvetovich, F.-R. Tsay, U. Dolling, T. Vickery, D. Bachert, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3695-3698.
- [87] D. Alberti, K.-R. Pörschke, *Organometallics* **2004**, *23*, 1459-1460.
- [88] Übersichtsartikel: G. Desimoni, G. Faita, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3561-3651.
- [89] ausgewählte neuere Beispiele: a) J. T. Mohr, T. Nishimata, D. C. Behenna, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11348-11349; b) V. S. Chan, I. C. Stewart, R. G. Bergman, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2786-2787; c) M. Nakamura, A. Hajra, K. Endo, E. Nakamura, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7414-7417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7248-7251; d) T. Shimada, Y.-H. Cho, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13396-13397; e) Übersichtsartikel: G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336-345.
- [90] a) Palladium: I. Özdemir, B. Çetinkaya, S. Demir, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *208*, 109-114; b) Ruthenium: B. Çetinkaya, B. Alici, I. Özdemir, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 187-192; c) Rhodium: B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Özdemir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1359-1362.
- [91] C. Botteghi, A. Schionato, G. Chelucci, H. Brunner, A. Kürzinger, U. Obermann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 17-31.
- [92] a) A. J. Davenport, D. L. Davies, J. Fawcett, D. R. Russell, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3445-3450; b) A. J. Davenport, D. L. Davies, J. Fawcett, D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 1500-1503.
- [93] a) A. Bastero, C. Claver, A. Ruiz, S. Castellón, E. Daura, C. Bo, E. Zangrando, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3747-3760; b) A. Bastero, A. Ruiz, C. Claver, B. Milani, E. Zangrando, *Organometallics* **2002**, *21*, 5820-5829; c) A. Bastero, A. Ruiz, C. Claver, S. Castellón, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3009-3011.
- [94] T. Morimoto, K. Tachibana, K. Achiwa, *Synlett* **1997**, 783-785.
- [95] G.-J. Kim, S.-H. Kim, P.-H. Chong, M.-A. Kwon, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8059-8062.
- [96] M. Casey, M. P. Smyth, *Synlett* **2003**, 102-106.
- [97] N. A. Boland, M. Casey, S. J. Hynes, J. W. Matthews, H. Müller-Bunz, P. Wilkes, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1995-2002.
- [98] J. Dupont, G. Ebeling, M. R. Delgado, C. S. Consorti, R. Burrow, D. H. Farrar, A. J. Lough, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 471-474.
- [99] S. Bhor, G. Anilkumar, M. K. Tse, M. Klawonn, C. Döbler, B. Bitterlich, A. Grotevendt, M. Beller, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3393-3396.
- [100] T. Arai, T. Mizukami, N. Yokoyama, D. Nakazato, A. Yanagisawa, *Synlett* **2005**, 2670-2672.
- [101] a) C. A. Busacca, D. Grossbach, S. J. Campbell, Y. Dong, M. C. Eriksson, R. E. Harris, P.-J. Jones, J.-Y. Kim, J. C. Lorenz, K. B. McKellop, E. M. O'Brien, F. Qiu, R. D. Simpson, L. Smith, R. C. So, E. M. Spinelli, J. Vitous, C. Zavattaro, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5187-5195; b) C. A. Busacca, D. Grossbach, R. C. So, E. M. O'Brien, E. M. Spinelli, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 595-598; c) C. Busacca, PCT Int. Application WO 0118012 A1, 2001 (Boehringer Ingelheim Pharmaceuticals, Inc.).

- [102] E. Guiu, C. Claver, J. Benet-Buchholz, S. Castellón, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 3365-3373.
- [103] F. Menges, M. Neuburger, A. Pfaltz, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4713-4716.
- [104] a) B. Fernández, I. Perillo, S. Lamdan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 1371-1374; b) J. Elguero, É. Gonzalez, J.-L. Imbach, R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, *11*, 4075-4077.
- [105] ausgewählte Beispiele: a) R. N. Constantine, N. Kim, R. C. Bunt, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2279-2282; b) P. B. Armstrong, L. M. Bennett, R. N. Constantine, J. L. Fields, J. P. Jasinski, R. J. Staples, R. C. Bunt, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1441-1445; c) A. Saitoh, K. Achiwa, K. Tanaka, T. Morimoto, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4227-4240; d) D. S. Clyne, Y. C. Mermet-Bouvier, N. Nomura, T. V. RajanBabu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7601-7611; e) T. V. RajanBabu, T. A. Ayers, G. A. Halliday, K. K. You, J. C. Calabrese, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6012-6028; f) A. Schnyder, L. Hintermann, A. Togni, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 996-998; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 931-933; g) H. Nishiyama, S. Yamaguchi, M. Kondo, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4306-4309; h) E. N. Jacobsen, W. Zhang, M. L. Güler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6703-6704; i) L. Cavallo, H. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6202-6207.
- [106] N. A. Boland, M. Casey, S. J. Hynes, J. W. Matthews, M. P. Smith, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3919-3922.
- [107] C. Dauwe, J. Buddrus, *Synthesis* **1995**, 171-172.
- [108] J. H. Forsberg, V. T. Spaziano, T. M. Balasubramanian, G. K. Liu, S. A. Kinsley, C. A. Duckworth, J. J. Poteruca, P. S. Brown, J. L. Miller, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1017-1021.
- [109] V. Zingel, S. Elz, W. Schunack, *Eur. J. Med. Chem.* **1990**, *25*, 673-680.
- [110] S. J. Coote, G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, *Synlett* **1993**, 509-510.
- [111] S. Roland, P. Mangeney, A. Alexakis, *Synthesis* **1999**, 228-230.
- [112] F. Menges, Dissertation, Universität Basel, **2004**.
- [113] P. Schnider, G. Koch, R. Prétôt, G. Wang, F. M. Bohnen, C. Krüger, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 887-892.
- [114] a) P.-L. Girard-Lauriault, M. J. Boyd, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2167-2170; b) A. Hubbuch, R. Bindewald, J. Föhles, V. K. Naithani, H. Zahn, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 394-395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 394-396; c) S.-C. Wong, G. D. J. Green, E. Shaw, *J. Med. Chem.* **1978**, *21*, 456-459; d) R. L. Colecott, R. R. Herr, J. D. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4232-4235.
- [115] a) E. Guiu, M. Aghmiz, Y. Díaz, C. Claver, B. Meseguer, C. Militzer, S. Castellón, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 627-633; b) X.-B. Jiang, A. J. Minnaard, B. Hessen, B. L. Feringa, A. L. L. Duchateau, J. G. O. Andrien, J. A. F. Boogers, J. G. de Vries, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1503-1506; c) D. Xiao, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3533-3536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3425-3428; d) F. Spindler, B. Pugin, H.-U. Blaser, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 561-562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 558-559.
- [116] a) L. Turowsky, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2135-2137; Beispiele für weitere Trisulfonylmethidanionen: b) A. G. M. Barrett, N. Bouloc, D. C. Braddock, D. Catterick, D. Chadwick, A. J. P. White, D. J. Williams, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3835-3840; c) A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, D. Catterick, D. Chadwick, J. P. Henschke, R. M. McKinnell, *Synlett* **2000**, 847-849; d) H. Böhme, R. Marx, *Chem. Ber.* **1941**, *74*, 1667-1675.
- [117] K. Zhang, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [118] a) F. J. Waller, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, D. Ramprasad, R. M. McKinnell, A. J. P. White, D. J. Williams, R. Ducray, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2910-2913; b) R. J. Koshar, R. A. Mitsch, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3358-3363; c) T. Gramstad, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4069-4079.

- [119] a) E. Hirsch, S. Hünig, H.-U. Reißig, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 399-401; b) A. M. van Leusen, B. A. Reith, A. J. W. Iedema, J. Strating, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1972**, *91*, 37-49; c) M. Hojo, Z.-I. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4496-4497; d) W. E. Truce, G. D. Madding, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *31*, 3681-3687.
- [120] Beispiele für die Synthese von Sulfonylen aus Sulfonylfluoriden und Metallorganen oder stabilisierten Carbanionen: a) L. L. Frye, E. L. Sullivan, K. P. Cusack, J. M. Funaro, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 697-701; b) A. S. Kende, J. S. Mendoza, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1125-1126; c) A. I. Khodair, A. A. Abdel-Wahab, A. M. El-Khawaga, *Z. Naturforsch.* **1978**, *33b*, 403-406; d) H. Fukuda, F. J. Frank, W. E. Truce, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1420.
- [121] B. R. Baker, G. J. Lourens, *J. Med. Chem.* **1968**, *11*, 666-672.
- [122] a) A. R. Beaglehole, S. P. Baker, P. J. Scammells, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 4973-4980; b) A.-H. Li, L. Chang, X.-D. Ji, N. Melman, K. A. Jacobson, *Bioconjugate Chem.* **1999**, *10*, 667-677.
- [123] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- [124] a) X. Cui, Y. Fan, M. B. Hall, K. Burgess, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6859-6868; b) Y. Fan, X. Cui, K. Burgess, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16688-16689; c) C. Mazet, S. P. Smidt, M. Meuwly, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14176-14181; d) R. Dietiker, P. Chen, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5629-5632; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5513-5516; e) P. Brandt, C. Hedberg, P. G. Andersson, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 339-347.
- [125] a) P. Barbaro, C. Bianchini, F. Laschi, S. Midollini, S. Moneti, G. Scapacci, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1622-1630; b) K. K. Chow, C. A. McAuliffe, S. G. Murray, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1701-1702; c) L. Vaska, D. L. Catone, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5324-5325.
- [126] H. J. Lawson, J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6223-6227.
- [127] a) Übersichtsartikel: A. Pfaltz, J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hörmann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schönleber, S. P. Smidt, B. Wüstenberg, N. Zimmermann, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 33-43; b) P. G. Cozzi, F. Menges, S. Kaiser, *Synlett* **2003**, 833-836; c) D. Drago, P. S. Pregosin, A. Pfaltz, *Chem. Commun.* **2002**, 286-287.
- [128] a) D. Liu, Q. Dai, X. Zhang, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6460-6471; b) D. Liu, W. Tang, X. Zhang, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 513-516; c) W. Tang, W. Wang, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 973-976; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 943-946; d) D.-R. Hou, J. Reibenspies, T. J. Colacot, K. Burgess, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5391-5400.
- [129] J. Blankenstein, Dissertation, Universität Basel, **2001**.
- [130] R. Stohler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [131] M. Peer, J. C. de Jong, M. Kiefer, T. Langer, H. Rieck, H. Schell, P. Sennhenn, J. Sprinz, H. Steinhagen, B. Wiese, G. Helmchen, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7547-7583.
- [132] A. Lightfoot, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [133] S. O. Grim, A. W. Yankowsky, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1236-1239.
- [134] S. McIntyre, E. Hörmann, F. Menges, S. P. Smidt, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 282-288.
- [135] S. Roseblade, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [136] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995** (101), S. 1838-1841.
- [137] R. H. Crabtree, H. Felkin, G. E. Morris, T. J. King, J. A. Richards, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, C7-C9.
- [138] R. C. Schnabel, P. S. Carroll, D. M. Roddick, *Organometallics* **1996**, *15*, 655-662.
- [139] J. D. Feldman, J. C. Peters, T. D. Tilley, *Organometallics* **2002**, *21*, 4050-4064.
- [140] M. A. Esteruelas, M. P. García, F. J. Lahoz, M. Martín, J. Modrego, E. Oñate, L. A. Oro, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3473-3480.

- [141] a) Übersichtsartikel: G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3245-3249; ausgewählte Beispiele: b) S. Qiao, D. A. Hoic, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6329-6330; c) D. A. Hoic, J. R. Wolf, W. M. Davis, G. C. Fu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1315-1318; d) D. A. Hoic, W. M. Davis, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8480-8481.
- [142] cyclopentadienidbasierte Phosphanoxazoline, die durch ein Metallfragment koordinativ stabilisiert werden: a) Fe(C₅Me₅): F. M. Geisler, G. Helmchen, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2486-2492; b) Re(CO)₃: C. Bolm, L. Xiao, M. Kesselgruber, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 145-152; c) Mn(CO)₃: S. Kudis, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3210-3212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3047-3050; Fe(C₅H₅): d) Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Synlett* **1995**, 79-81; e) C. J. Richards, T. Damalidis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, *Synlett* **1995**, 74-76.
- [143] a) W. Treibs, H. Orttmann, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 545-551; b) 1H-Inden-2-carbonylchlorid (**265**): J. N. Marx, D. C. Cringle, *Synth. Commun.* **1973**, *3*, 95-98.
- [144] Isomerisierungsverhalten ähnlicher Indenylphosphane: a) J. Cipot, D. Wechsler, M. Stradiotto, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Organometallics* **2003**, *22*, 5185-5192; b) K. A. Fallis, G. K. Anderson, N. P. Rath, *Organometallics* **1992**, *11*, 885-888.
- [145] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley, New York, **2001** (3), S. 92-95.
- [146] a) I. Takei, Y. Nishibayashi, Y. Arikawa, S. Uemura, M. Hidai, *Organometallics* **1999**, *18*, 2271-2274; b) S. Smidt, Dissertation, Universität Basel, **2003**.
- [147] a) D. R. Boyd, N. D. Sharma, N. I. Bowers, R. Boyle, J. S. Harrison, K. Lee, T. D. H. Bugg, D. T. Gibson, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1298-1307; b) O. Meth-Cohn, C. Moore, P. H. van Rooyen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 1793-1801.
- [148] a) J. S. Hrkach, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2070-2075; b) T. Saegusa, H. Ikeda, *Macromolecules* **1973**, *6*, 808-811; c) T. Saegusa, H. Ikeda, H. Fujii, *Macromolecules* **1973**, *6*, 315-319; d) T. Saegusa, H. Ikeda, H. Fujii, *Macromolecules* **1972**, *5*, 359-362.
- [149] a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445-1446; b) L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1034-1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 942.
- [150] Übersichtsartikel: W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029-3069.
- [151] a) C. Claver, E. Fernandez, A. Gillon, K. Heslop, D. J. Hyett, A. Martorell, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Chem. Commun.* **2000**, 961-962; b) M. T. Reetz, G. Mehler, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4047-4049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3889-3890; c) M. van den Berg, A. J. Minnaard, E. P. Schudde, J. van Esch, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11539-11540.
- [152] ausgewählte Beispiele: a) Y. Liu, C. A. Sandoval, Y. Yamaguchi, X. Zhang, Z. Wang, K. Kato, K. Ding, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14212-14213; b) Y. Liu, K. Ding, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10488-10489; c) H. Bernsmann, M. van den Berg, R. Hoen, A. J. Minnaard, G. Mehler, M. T. Reetz, J. G. de Vries, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 943-951; d) S. Wu, W. Zhang, Z. Zhang, X. Zhang, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3565-3567; e) H. Huang, Z. Zheng, H. Luo, C. Bai, X. Hu, H. Chen, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2355-2361; f) R. Hoen, M. van den Berg, H. Bernsmann, A. J. Minnaard, J. G. de Vries, B. L. Feringa, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1433-1436; g) A.-G. Hu, Y. Fu, J.-H. Xie, H. Zhou, L.-X. Wang, Q.-L. Zhou, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2454-2456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2348-2350.
- [153] a) C. Monti, C. Gennari, U. Piarulli, J. G. de Vries, A. H. M. de Vries, L. Lefort, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6701-6717; b) M. T. Reetz, X. Li, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9709-9714; c) D. Peña, A. J. Minnaard, J. A. F. Boogers, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1087-1089; d) M. T. Reetz, T. Sell,

- A. Meiswinkel, G. Mehler, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 814-817; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 790-793.
- [154] a) R. Hoen, J. A. F. Boogers, H. Bernsmann, A. J. Minnaard, A. Meetsma, T. D. Tiemersma-Wegman, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4281-4284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4209-4212; b) M. T. Reetz, X. Li, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3019-3021; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2959-2962; c) M. T. Reetz, G. Mehler, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4593-4596.
- [155] a) M. T. Reetz, Y. Fu, A. Meiswinkel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1440-1443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1412-1415; b) M. T. Reetz, A. Meiswinkel, G. Mehler, K. Angermund, M. Graf, W. Thiel, R. Mynott, D. G. Blackmond, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10305-10313; c) Y. Fu, X.-X. Guo, S.-F. Zhu, A.-G. Hu, J.-H. Xie, Q.-L. Zhou, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4648-4655; d) D. Peña, A. J. Minnaard, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, B. L. Feringa, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 475-478; e) M. van den Berg, A. J. Minnaard, R. M. Haak, M. Leeman, E. P. Schudde, A. Meetsma, B. L. Feringa, A. H. M. de Vries, C. E. P. Maljaars, C. E. Willans, D. Hyett, J. A. F. Boogers, H. J. W. Henderickx, J. G. de Vries, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 308-323.
- [156] J. Scherer, G. Huttner, M. Büchner, J. Bakos, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 45-58.
- [157] D. Frank, Masterarbeit, Universität Basel, **2006**.
- [158] *Purification of Laboratory Chemicals* (Eds.: D. D. Perrin, W. L. F. Armarego), Pergamon Press, Oxford, **1988** (3).
- [159] D. L. Reger, T. D. Wright, C. A. Little, J. J. S. Lamba, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3810-3814.
- [160] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515; darüber hinaus wurden folgende Verschiebungen verwendet: THF-D₈: $\delta = 1.73, 3.58$ (¹H) bzw. 25.4, 67.6 (¹³C) ppm; CD₂Cl₂: $\delta = 5.32$ (¹H) bzw. 54.0 (¹³C) ppm; Toluol-D₈: $\delta = 2.09, 6.98, 7.00, 7.09$ (¹H) bzw. 20.4, 125.5, 128.3, 129.2, 137.9 (¹³C) ppm.
- [161] J. Blankenstein, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4577-4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4445-4447.
- [162] Umsatzbestimmung von **117** und **118** mittels GC (Restek Rtx 1701, 60 kPa He, 100 °C/ 2 min/ 7 °C*min⁻¹/ 250 °C/ 10 min): $t_R = 13.5$ (Produkt), 14.2 (Substrat) min für **117** sowie $t_R = 14.2$ (Produkt), 16.1 (Substrat) min für **118**.
- [163] T. Belsler, Dissertation, Universität Basel, **2004**.

Lebenslauf

Name: Axel Franzke
Geburtsdatum: 12. März 1977
Geburtsort: Ansbach, Deutschland
Nationalität: deutsch

Ausbildung

November 2002 – November 2006 **Doktorarbeit**
an der Universität Basel, Schweiz unter der Anleitung von Prof. Dr. Andreas Pfaltz: „*Zwitterionische Iridiumkomplexe als Katalysatoren für enantioselektive Hydrierungen*“

Oktober 1997 – September 2002 **Chemiestudium**
an der Universität Regensburg, Deutschland
Vordiplom: Oktober 1999
Diplom: September 2002
Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof. Dr. Oliver Reiser: „*Synthese eines bifunktionellen Bisoxazolin-Liganden und dessen Anwendung in der asymmetrischen Katalyse*“

Juni 1996 **Abitur**
am Platen-Gymnasium Ansbach, Deutschland

Weitere Tätigkeiten

Oktober 2004 – März 2006 **Assistenz**
der organischen Praktika für Chemiestudenten an der Universität Basel, Schweiz

September 1996 – Juni 1997 **Wehrdienst**
beim Gebirgsjägerbataillon 233 in Mittenwald, Deutschland

Stipendien

April 2003 – März 2005 Kekulé-Stipendium der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie e.V. (FCI)

März 2000 – September 2002 Stipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes

November 1997 – September 2002 Stipendium für besonders Begabte nach dem Bayerischen Begabtenförderungsgesetz (BayBFG)

Während meiner Ausbildung an der Universität Regensburg, Deutschland und der Universität Basel, Schweiz besuchte ich Vorlesungen und Seminare folgender Dozenten:

K. Barbey, H. Brunner, R. Buchner, J. Daub, B. Dick, H. Gores, H. Hauptmann, R. Hutterer, B. König, N. Korber, H. Krienke, W. Kunz, H. Lengfellner, A. März, R. Naef, R. Neueder, A. Penzkofer, A. Pfaltz, A. Pfitzner, O. Reiser, G. Schmeer, A. Vogler, H. Walter, H.-J. Wittmann, O. Wolfbeis, H. Yersin.

Erklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation „*Zwitterionische Iridiumkomplexe als Katalysatoren für enantioselektive Hydrierungen*“ nur mit der darin angegebenen Hilfe verfasst und bei keiner anderen Universität und keiner anderen Fakultät der Universität Basel eingereicht habe.

Basel, den 30. November 2006

Axel Franzke