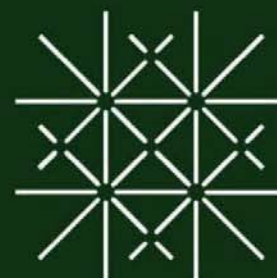


# **Chirale mono- und bidentate Phosphorliganden für die enantioselektive Metall- katalysierte Hydrierung**

**Dominik Frank**



**UNI  
BASEL**





# **Chirale mono- und bidentate Phosphorliganden für die enantioselektive Metall- katalysierte Hydrierung**

**Inauguraldissertation**

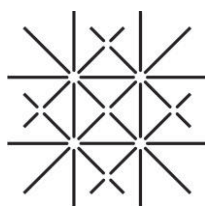
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie  
vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

**Dominik Frank**

aus Schwörstadt, Deutschland

Basel 2011



**UNI  
BASEL**



### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2011

Zugl.: Basel, Univ., Diss., 2011

978-3-86955-944-5

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag von

Prof. Dr. Andreas Pfaltz

Prof. Dr. Helma Wennemers

Basel, den 29. Juni 2011

Prof. Dr. Martin Spiess

Dekan

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2011

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2011

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-944-5



*Für meine Eltern*





Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Pfaltz im Zeitraum von Juli 2006 bis Mai 2011 am Departement Chemie der Universität Basel angefertigt.







## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, welche mit ihrer tatkräftigen und für mich so wertvollen Unterstützung am Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Besonderer Dank gilt dabei Herrn Prof. Dr. Andreas Pfaltz, der mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat und mir mit wissenschaftlichem Rat jederzeit zur Seite stand. Sowohl das ausgezeichnete Arbeitsumfeld als auch die vertrauensvoll gewährten Freiheiten ermöglichten es mir, dieses interessante Thema in den vergangenen Jahren ausführlich zu untersuchen.

Ebenfalls danken möchte ich Frau Prof. Dr. Helma Wennemers für die Durchführung des Koreferats sowie Herrn Prof. Dr. Thomas Ward für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Den ehemaligen und gegenwärtigen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die freundliche und produktive Atmosphäre. Dabei gilt mein besonderer Dank den Kolleginnen und Kollegen des Labors 204 für das stets angenehme Arbeitsklima. Besonders erwähnen möchte ich hier die Laborkollegen der „ersten Stunde“: Dr. Axel Franzke, Dr. Rui Fraga und Dr. Lars Tröndlin.

Insbesondere bedanken möchte ich mich bei Adrian Wolf, Joel Riverendo, Simon Allmendinger, Marc-André Müller, Sven Brauchli und Beat Amrein die im Rahmen diverser Praktika zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die Bestimmung unzähliger Elementaranalysen bedanke ich mich bei Herrn Werner Kirsch. Weiterhin bedanke ich mich bei Dr. Heinz Nadig, Dr. Axel Franzke, Dr. Sigmund Gunzenhauser, Christian Ebner und Florian Bächle für die Aufnahmen der Massenspektren. Selbiges gilt auch für Dr. Klaus Kulicke, Dr. Daniel Häussinger, Dr. Ivana Fleischer, Jaroslav Padevět und York Schramm hinsichtlich der NMR-Spektroskopie.

Mein ganz besonderer Dank gilt Dr. René Tannert, Adnan Ganić und Christian Ebner, die mit ihren engagierten Korrekturarbeiten einen erheblichen Teil ihrer Freizeit geopfert haben, um die Fehler in dieser Arbeit entscheidend zu reduzieren. In diesem Zusammenhang auch einen herzlichen Dank an Dr. Anthony Weatherwax und Dr. Pablo Mauleón für die Durchsicht der englischen Texte.



Bedanken möchte ich mich nochmals bei Jaroslav Padevët für die Beseitigung zahlreicher Computerprobleme.

Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Ivana Fleischer und Dr. David Vonlanthen für die gemeinsame Zeit in den Studentenlaboren E und 200 bedanken.

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

Ein spezielles Dankeschön gebührt Marina Mambelli-Johnson für die tatkräftige Unterstützung bei sämtlichen administrativen Arbeiten.

Ein herzliches Dankeschön möchte ich darüber hinaus allen Personen aussprechen, die mir in den letzten Jahren im privaten Umfeld den Rücken gestärkt haben. Dies gilt im Besonderen für meine Eltern, meine Geschwister Matthias, Christiane und Anne-Kathrin als auch meinen ehemaligen Basler Studienkollegen sowie den beiden Jungs der *Villa Spalentorweg*.

Finanzielle Unterstützung erfuhr ich durch den Schweizer Nationalfond (SNF) sowie der Universität Basel, für die ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Enantioselektive Katalyse	1
1.2	Katalytische Hydrierung	2
1.3	Mechanismus	7
1.4	Monodentate Phosphorliganden	9
1.5	Sekundäre Phosphinoxide	13
1.5.1	Synthese von SPO-Liganden	14
1.5.2	Metall-Komplexe und Anwendungen	16
1.6	Enantioselektive Hydrierung von Iminen	19
1.7	Enantioselektive Hydrierung von Ketonen	20
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>22</b>
<b>3</b>	<b>Rhodium-katalysierte Hydrierung mit neutralen und anionischen monodentaten Phosphorliganden</b>	<b>24</b>
3.1	Synthese der Boratbausteine und sekundären Amine	24
3.2	Synthese der Liganden	26
3.3	Synthese der Substrate	29
3.3.1	Darstellung von ( <i>Z</i> )-2-Acetamido-zimtsäuremethylester	29
3.3.2	Darstellung der Enamide	29
3.4	Resultate	31
3.4.1	Hydrierung von Dimethylitaconat und ( <i>Z</i> )-2-Acetamido-zimtsäuremethylester	31
3.4.2	Hydrierung von Tiglinsäure	34
3.4.3	Hydrierung der Enamide	36
3.5	NMR-Studien	42
3.6	Synthese weiterer chiraler anionischer Liganden	45
3.6.1	Austausch des Gegenions	45
3.6.2	Weitere anionische Liganden	50
3.7	Derivate der Phosphonsäure	54
3.7.1	Synthese der Liganden	55
3.7.2	NMR-Untersuchungen	56
3.7.3	Hydrierergebnisse	64
3.8	Zusammenfassung und Ausblick	66



<b>4</b>	<b>Sekundäre Phosphinoxide</b>	<b>71</b>
4.1	Synthesen	71
4.1.1	Darstellung von SPO-Liganden	71
4.1.2	Darstellung des Katalysatorvorläufers	72
4.1.3	Darstellung der Substrate	72
4.2	Hydrierergebnisse	74
4.2.1	<i>In situ</i> -Hydrierung	75
4.2.2	Hydrierung mit isoliertem Iridium-SPO-Präkatalysator	79
4.2.3	Hydrierungen durch monodentate Liganden	80
4.3	Hydrierung von Acetophenon	82
4.3.1	Mit Iridium-Katalysatoren	82
4.3.2	Mit Nickel-Katalysatoren	85
4.3.3	Mit Eisen-Katalysatoren	90
4.3.4	Mit Kupfer-Katalysatoren	91
4.4	SPO-Liganden mit Xanthengerüst	95
4.4.1	Darstellung neuer Liganden	96
4.4.1.1	Synthese von <i>mono</i> -SPO-P,P-Liganden	96
4.4.1.2	Synthese des <i>bis</i> -SPO-Liganden	101
4.4.1.3	Synthese der SPO-P,N-Liganden	101
4.4.1.4	Synthese des Phosphinoxazolinliganden	102
4.4.2	Resultate der Xanthenliganden	104
4.4.2.1	Hydrierung von Acetophenon	104
4.4.2.2	Rhodium-katalysierte Hydrierung funktionalisierter Olefine	105
4.4.2.3	Iridium-katalysierte Hydrierung unfunktionalisierter Olefine	107
4.5	Hydrierergebnisse des Oxazolin-SPO-Liganden	109
4.6	Zusammenfassung und Ausblick	111
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>115</b>
5.1	Allgemeines	115
5.1.1	Arbeitstechniken und Chemikalien	115
5.1.2	Analytische Methoden	115
5.2	Synthese der neutralen und anionischen Ligandbausteine	117
5.3	Synthese der monodentaten Liganden	125
5.4	Synthese weiterer anionischer Liganden	133
5.5	Synthese von Phosphonsäurederivaten	140



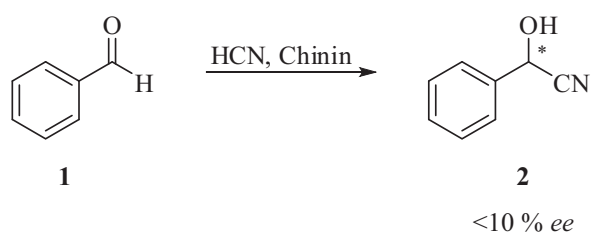
5.6	Synthese von Oxazolin-SPO-Liganden	144
5.7	Synthese von Xanthen-SPO-Liganden	146
5.8	Synthese von Phosphin-P,N-Liganden	161
5.9	Synthese von Metallkomplexen	165
5.10	Rhodium-katalysierte Hydrierung	168
5.10.1	Synthese von funktionalisierten Olefinen	168
5.10.2	Synthese des Boratadditivs	173
5.11	Synthese der Imine	174
5.12	Evaluierung diverser Katalysatoren	179
5.13	Analytische Daten der Hydrierprodukte	180
5.14	NMR-Studien	191
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>194</b>
6.1	Ergänzende Hydriertabellen	194
6.2	Abkürzungsverzeichnis	211
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>216</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>224</b>
	<b>Summary</b>	<b>226</b>



# 1 Einleitung

## 1.1 Enantioselektive Katalyse<sup>[1]</sup>

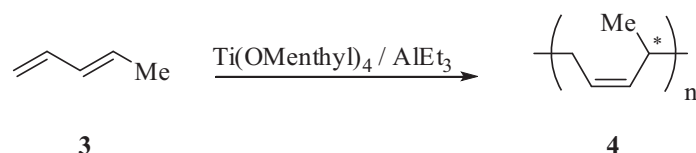
Erste Beispiele in der enantioselektiven Katalyse ohne die Verwendung von Enzymen wurden 1908 beschrieben. Bredig gelang es, aus Benzaldehyd (**1**) und HCN Mandelnitril (**2**) unter Verwendung des Organokatalysators Chinin in geringen Enantiomerenüberschüssen darzustellen (Schema 1).<sup>[2]</sup>



**Schema 1:** Chinin-katalysierte Addition von HCN an Aldehyd **1**.

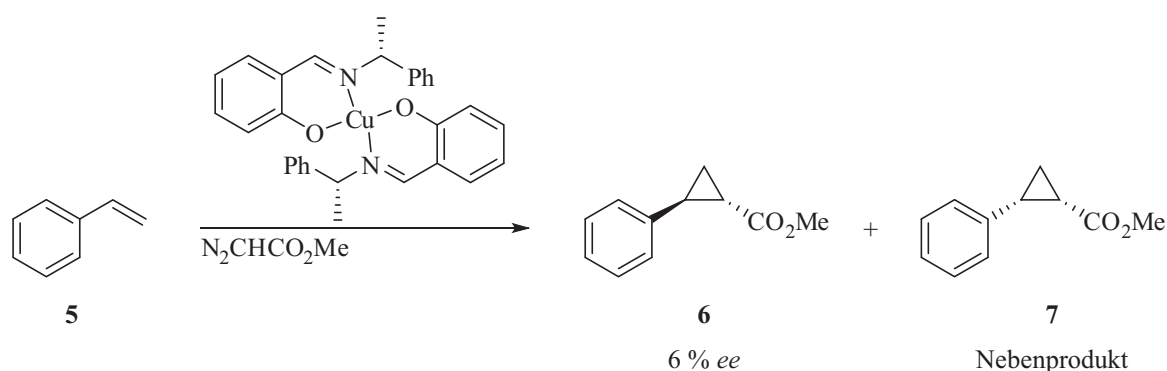
Shibata *et al.* untersuchten 1931 Metall-katalysierte asymmetrische Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff und chiralen Cobalt-Komplexen für die kinetische Auftrennung racemischer Mischungen.<sup>[3]</sup> Ende der 50er-Jahre studierten Akabori und Izumi *et al.* einen anderen Ansatz zur asymmetrischen Katalyse, basierend auf heterogener Hydrierung. Sie imprägnierten PdCl<sub>2</sub> auf Seide. Durch Reduktion mit H<sub>2</sub> formten sich auf der Oberfläche Palladium-Kolloide, welche in der heterogenen Hydrierung von Dehydroaminosäuren untersucht wurden. Dabei konnte beispielsweise für Phenylalanin 25 % *ee* erhalten werden. Jedoch waren diese Experimente nicht reproduzierbar.<sup>[4]</sup> Izumi *et al.* entwickelten daraufhin einen durch Weinsäure modifizierten auf Raney-Nickel basierenden Katalysator. Hiermit konnten bis zu 80 % *ee* in der Reduktion von Methylacetoacetat erzielt werden. Der Nachteil hierbei war, dass nur bei wenigen Substraten gute Selektivität beobachtet wurde.<sup>[5]</sup>

Als erstes Beispiel der homogenen asymmetrischen Metallkatalyse lässt sich die enantioselektive Polymerisation von Alkenen durch Natta (1961) anführen. Optisch aktive Polymere konnten so in der Polymerisation von 1,3-Pentadien (**3**) durch eine Kombination von Titan-tetramethoxid und AlEt<sub>3</sub> dargestellt werden (Schema 2).<sup>[6]</sup>



**Schema 2:** Asymmetrische Polymerisation des Diens **3** durch Natta.

In einem ersten Beispiel asymmetrischer organometallischer Katalyse außerhalb des Gebietes der Polymerisation verwendeten 1966 Nozaki *et al.* Kupfer-Salen-Komplexe für die asymmetrische Cyclopropanierung von Styrol (**5**). Auch hier konnten bereits geringe Enantiomerenüberschüsse beobachtet werden (Schema 3).<sup>[7]</sup>



**Schema 3:** Asymmetrische Cyclopropanierung von Styrol (**5**).

Im selben Jahr beschrieben Coffey<sup>[8]</sup> und Wilkinson<sup>[9]</sup> unabhängig voneinander, dass Olefine unter milden Bedingungen durch Einsatz des Präkatalysators  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  homogen hydriert werden können. Somit war die als dogmatisch aufgefasste Annahme widerlegt, dass  $\text{H}_2$  nur durch elementares Metall aktiviert und auf Alkene transferiert werden könne.

## 1.2 Katalytische Hydrierung<sup>[10, 11]</sup>

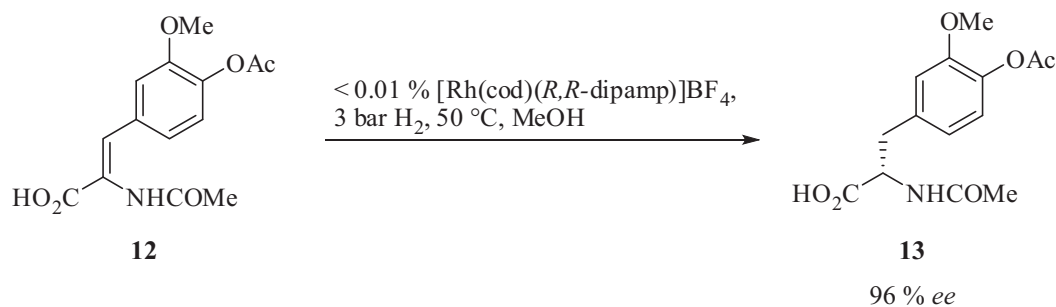
Die ersten Erfolge in der asymmetrischen katalytischen Hydrierung sind eng mit dem Namen Wilkinson und dem nach ihm benannten Komplex  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  verknüpft, welcher eine kontrollierte Reduktion von Alkenen ermöglicht. Im Jahr 1968 führte Horner die katalytische Hydrierung von  $\alpha$ -Methoxystyrol unter Verwendung chiraler Monophospane durch (6 % *ee*).<sup>[12]</sup> Nahezu zeitgleich verwendeten Knowles und Sabacky P-chirale monodentate Phospane. Sie hydrierten Atropinsäure mit CAMP (**8**, *ortho*-Anisyl-cyclohexyl-methylphosphan) und PAMP (**9**, *ortho*-Anisyl-methyl-phenyl-phosphan) jeweils mit 15 % *ee*.<sup>[13]</sup> Aufgrund der geringen Enantioselectivität sowie der komplizierten Synthese und leichten



Racemisierung der Liganden, stockte die Entwicklung der enantioselektiven Hydrierung für kurze Zeit.

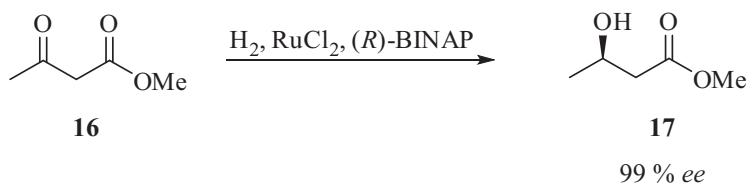
Erst durch zwei weitere wichtige Durchbrüche gewann dieses Gebiet wieder steigendes Interesse. Dabei wurden  $C_2$ -symmetrischen Liganden mit zwei identischen Phosphineinheiten entwickelt. Diese konnten aufgrund ihrer Symmetrie weniger mögliche isomere Metall-Komplexe und Intermediate bilden und führten zu verbesserten Ergebnissen. 1971 zeigten Dang und Kagan, dass die Hydrierung von (*Z*)-*N*-Acetylamido-zimtsäure mit (*R,R*)-DIOP (**10**), einem bidentaten Phosphorliganden mit der Chiralität im Ligandenrückgrat, 72 % *ee* ergab.<sup>[14, 15]</sup> Obwohl 1972 Knowles mit dem monodentaten Liganden CAMP in der Rhodium-katalysierten Hydrierung des ungesättigten *N*-Acetyl-phenylalanin-Vorläufers 90 % *ee* erreichte,<sup>[16]</sup> spielte die katalytische Hydrierung unter Verwendung chiraler monodentater Phosphorliganden in den nächsten drei Jahrzehnten nur noch eine untergeordnete Rolle.

Stattdessen wurden zahlreiche  $C_2$ -symmetrische chelatisierende Liganden synthetisiert und erfolgreich in der asymmetrischen Hydrierung eingesetzt. Einige dieser Liganden trugen das stereogene Zentrum auf dem Phosphoratom, wie zum Beispiel der von Monsanto entwickelte Ligand DIPAMP (**11**). Mit diesem Liganden wurde die industrielle Herstellung von *L*-DOPA (*L*-3,4-Dihydroxyphenylalanin), einem Medikament zur Behandlung der Parkinsonkrankheit, möglich (Schema 4).<sup>[17]</sup> Dies war die erste industriell durchgeführte asymmetrische Synthese.



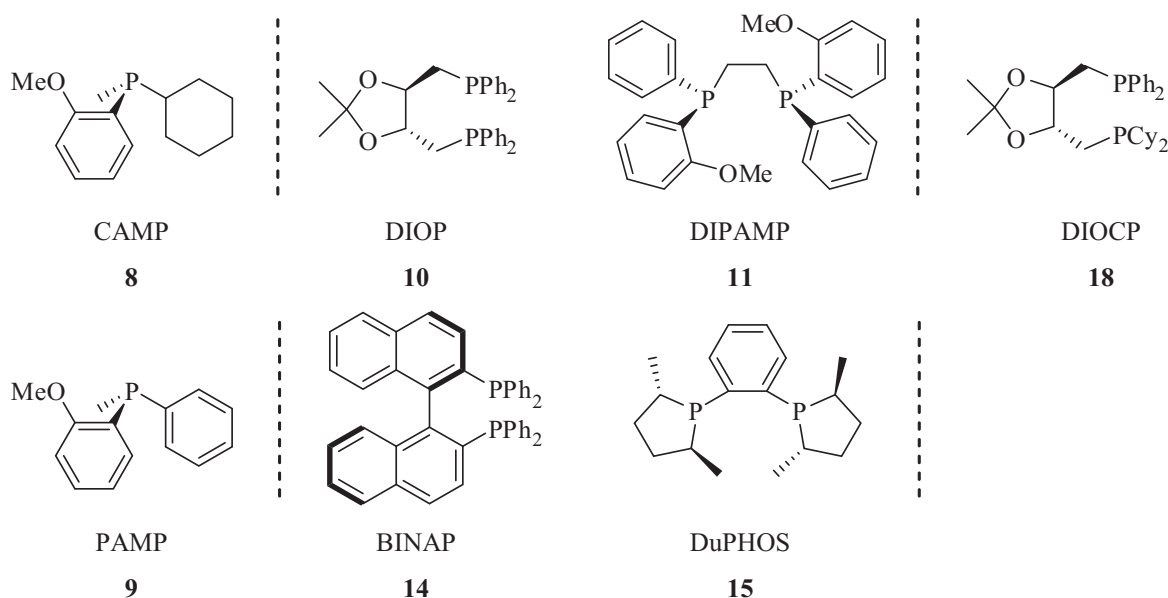
**Schema 4:** Enantioselektive Hydrierung zu einem *L*-DOPA-Vorläufer **13**.

Eingeleitet durch Ikariya und Noyori zu Beginn der 80er-Jahre verschob sich die Aufmerksamkeit zunehmend in Richtung Ruthenium. Zwei der bekanntesten Liganden aus dieser Zeit sind BINAP (**14**) von Takaya und Noyori und DuPHOS (**15**) von Burk.<sup>[18, 19]</sup> So konnte Noyori durch Ruthenium-BINAP-Komplexe hervorragende Ergebnisse auch in der Hydrierung von Ketonen erzielen. Der  $\beta$ -Ketoester **16** wurde mit 99 % *ee* zum entsprechenden Hydroxyester **17** reduziert (Schema 5).<sup>[20]</sup>



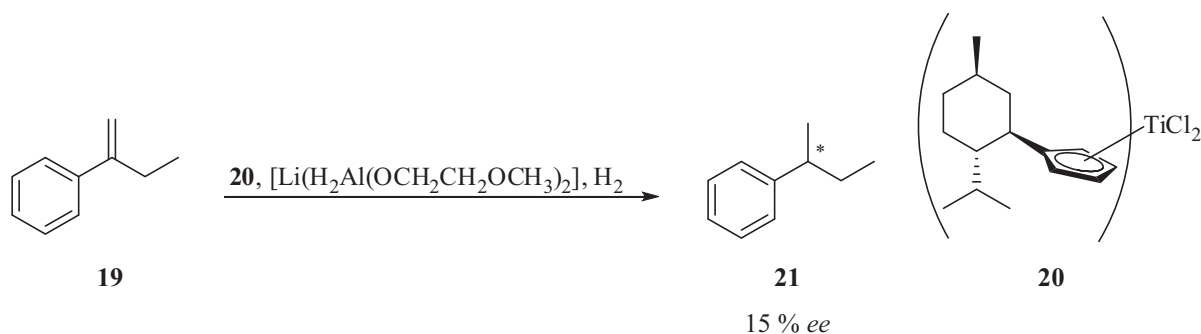
**Schema 5:** Enantioselektive Hydrierung des Ketoesters **16**.

Eine asymmetrische Modifikation des Liganden DIOP durch Achiwa *et al.* führte zum  $C_1$ -symmetrischen Liganden DIOCP (**18**). Dadurch waren gleichzeitig elektronisch und sterisch unterschiedliche Phosphingruppen in einer Ligandklasse vereint, indem eine der Diphenylphosphineinheiten in DIOP durch Dicyclohexylphosphin ersetzt wurde (Abbildung 1).<sup>[21]</sup>



**Abbildung 1:** Monodentate P-chirale P-Liganden (links), bidentate  $C_2$ -symmetrische P,P-Liganden (Mitte) und  $C_1$ -symmetrischer P,P-Ligand (rechts).

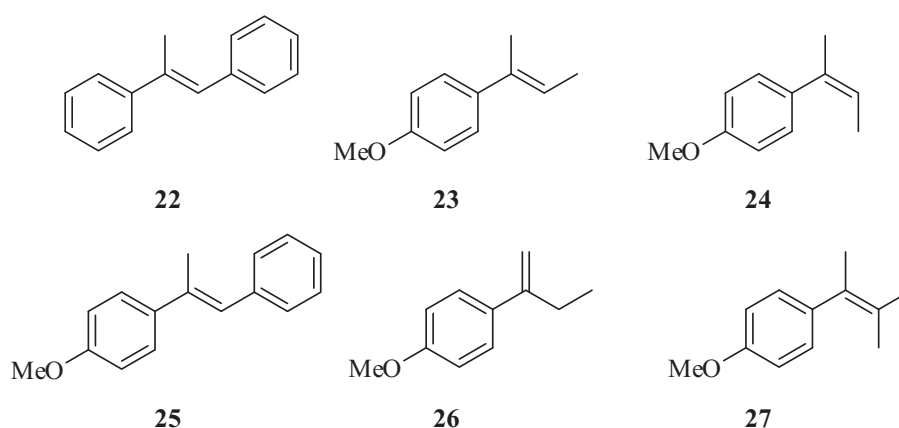
Somit waren Rhodium- und Ruthenium-basierte leistungsfähige Katalysatorsysteme für die enantioselektive Hydrierung von funktionalisierten Olefinen und Ketonen entwickelt worden. Alkene ohne funktionelle Gruppe in Nachbarschaft der Doppelbindung konnten durch Rhodium- und Ruthenium-Katalysatoren nur mit begrenztem Erfolg hydriert werden. Kagan machte erste Entwicklungen auf diesem Gebiet, indem er reduzierte chirale Titanocen-Komplexe in der Reduktion von 2-Phenyl-1-buten **19** einsetzte (Schema 6).<sup>[22]</sup> Aber auch chirale kationische Zirkonocen-Komplexe und chirale Cyclopentadienyllanthanid-Komplexe fanden für die enantioselektive Hydrierung des Alkens **19** Verwendung.<sup>[23, 24]</sup>



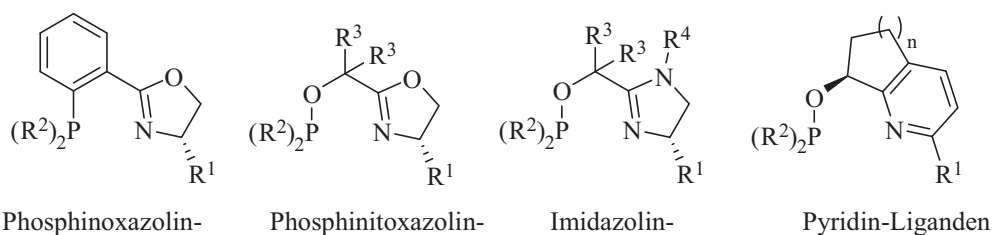
**Schema 6:** Erste enantioselective Hydrierung unfunktionalisierter Olefine durch Titanocen-Komplexe.

Der von Felkin und Morris mitentwickelte Iridium(I)-P,N-Komplex  $[(\text{C}_y\text{P})(\text{py})\text{Ir}(\text{cod})]\text{PF}_6$ , bekannt unter dem Namen Crabtree's-Katalysator, zeigte ungewöhnlich hohe Reaktivität gegenüber tri- und tetrasubstituierten Olefinen.<sup>[25]</sup>

Schließlich modifizierten Pfaltz *et al.* diesen Iridium-Komplex und verwendeten anstelle von achiralen monodentaten P- und N-Liganden durch chirale bidentate  $C_1$ -symmetrische Phosphinoxazolinliganden. Dadurch konnten unfunktionalisierte Alkene mit hervorragenden Ergebnissen unter milden Bedingungen hydriert werden (Abbildung 2).<sup>[26]</sup> Diese P,N-Liganden waren unabhängig von den Gruppen Pfaltz, Helmchen und Williams entwickelt worden.<sup>[27]</sup> Mit der Darstellung weiterer P,N-Liganden, basierend auf Oxazolin-, Imidazolin- oder Pyridinringen, konnte das Spektrum der Iridium-katalysierten Hydrierung erweitert werden (Abbildung 3).<sup>[28]</sup> Somit war ein zu Rhodium und Ruthenium komplementäres Anwendungsgebiet zugänglich.



**Abbildung 2:** Tri- und tetrasubstituierte unfunktionalisierte Olefine als Modellsubstrate für die asymmetrische Hydrierung.



**Abbildung 3:** Beispiele von P,N-Liganden.

Interessanterweise kam Kagan in seinem Rückblick über monodentate Phosphorliganden auf dem Gebiet der enantioselektiven Hydrierung zu folgender Schlussfolgerung: „We can expect that they [monophosphanes] will play a role of increasing importance in many aspects of organometallic catalysis. We hope that this review will encourage practitioners of asymmetric catalysis to consider the potential of chiral monodentate phosphines and to investigate this area which has been quite neglected till now“.<sup>[29]</sup> Diese Aussage fand hohe Beachtung. In den letzten Jahren wurde der enantioselektiven Hydrierung unter Verwendung monodentater Liganden großes Interesse geschenkt. 1999 reduzierten Guillen und Fiaud mit 1,2,5-Triphenylphospholan (**28**) *N*-Acyl-zimtsäuremethylester mit 82 % *ee*.<sup>[30]</sup> Ein Jahr später erzielten Orpen und Pringle mit einem BINOL-Phosphonit für 2-Acetylamin-acrylsäuremethylester 92 % *ee*, ein besseres Resultat als für vergleichbare Diphosphonitliganden beobachtet wurde.<sup>[31]</sup> Reetz und Sell erhielten ebenfalls mit einem BINOL-Phosphonit **29** respektable 90 % *ee* für Dimethylitaconat.<sup>[32]</sup> Jedoch gefährdeten diese Ergebnisse die Überlegenheit der Chelatliganden noch nicht. Der endgültige Durchbruch monodentater Phosphorliganden gelang erst mit chiralen BINOL-Phosphiten und Phosphoramiditen: Reetz erzielte hierbei für die Reduktion von Dimethylitaconat mit einem BINOL-Phosphit **30** ein Enantiomerenüberschuss von >99 % und Feringa mit BINOL-Phosphoramiditen **31** für verschiedene Modellsubstrate >96 % *ee* (Abbildung 4).<sup>[33, 34]</sup> Spätestens jetzt war das Interesse an der enantioselektiven katalytischen Hydrierung unter Verwendung von monodentaten Phosphorliganden geweckt. Gleichzeitig widerlegten diese Resultate das bestehende Dogma, dass auf Grund des Chelateffekts und der damit verbundenen reduzierten Flexibilität des Katalysatorsystems bidentate Liganden erforderlich wären, um hohe Enantiomerenüberschüsse zu erzielen.

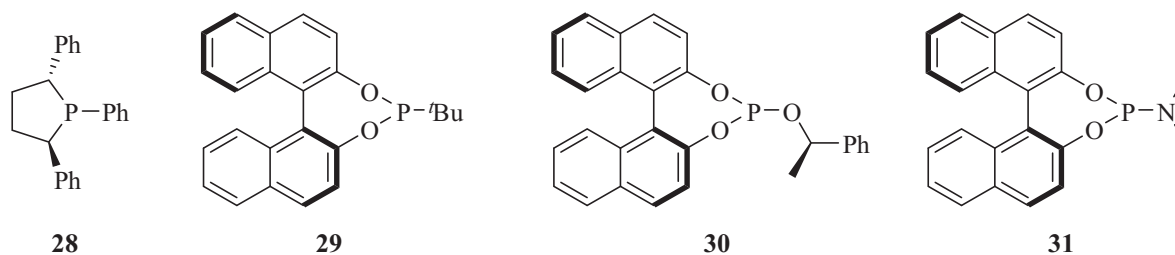


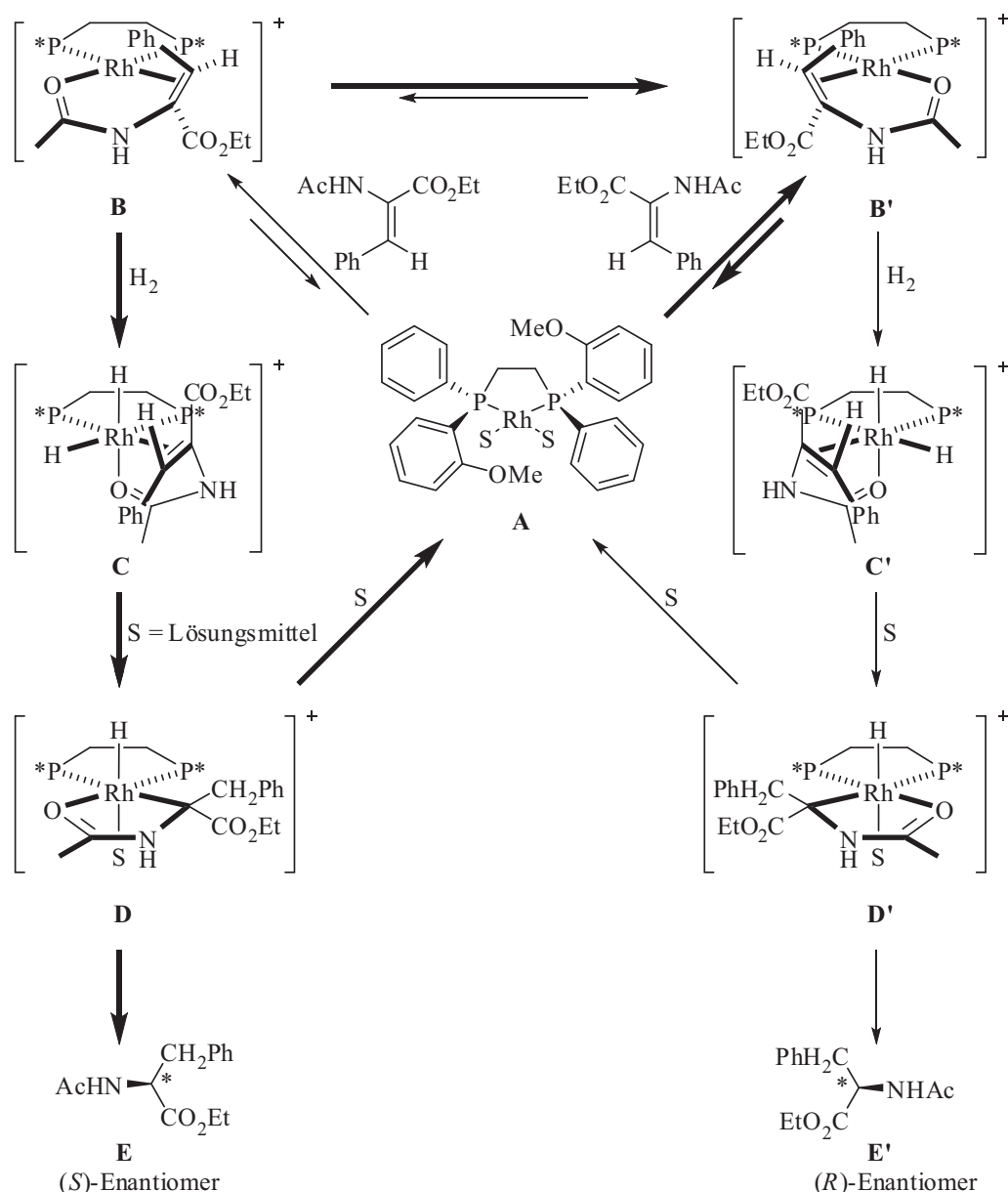
Abbildung 4: Beispiele von monodentaten Liganden.

### 1.3 Mechanismus

Es wurden große Anstrengungen vollbracht, den Katalysezyklus der Rhodium-katalysierten Hydrierung durch monodentate Liganden aufzuklären. Für die enantioselective Hydrierung mittels Rhodium-Diphosphankatalysatoren ist der genaue Ablauf der einzelnen Schritte mittlerweile bekannt (Schema 7).<sup>[10, 35]</sup>

$C_2$ -symmetrische Liganden haben den Vorteil gegenüber unsymmetrischen Chelaten, dass sie die Anzahl möglicher isomerer Metallkomplexe und verschiedener Substrat-Katalysator-Anordnungen reduzieren. Speziell in mechanistischen Untersuchungen erleichtert sich dadurch die Analyse der für die Enantioselectivität verantwortlichen Ligand-Substrat-Wechselwirkungen.

Zunächst lagert sich das Alken an das Metallzentrum an. Dabei bildet sich ein vorgelagertes Gleichgewicht der beiden Diastereomeren **B** und **B'**. Diastereomer **B'** ist wegen geringerer sterischer Wechselwirkung mit dem Katalysator begünstigt. Anschließend erfolgt die oxidative Addition des Wasserstoffs. Dieser Schritt ist irreversibel und geschwindigkeitsbestimmend. Er ist für die Selektivität verantwortlich, mit der die beiden möglichen Enantiomere des Produkts gebildet werden. Die oxidative Addition an den instabileren Komplex **B** erfolgt wesentlich schneller als an dessen stabileres Diastereomer **B'**. Somit wird das Isomer **C**, welches aus dem instabileren Metallkomplex resultiert, im Überschuss gebildet. Die Lage des schnellen vorgelagerten Gleichgewichtes ist also für das Verhältnis der Enantiomere irrelevant (Prinzip von Curtin und Hammett).



**Schema 7:** Katalysezyklus der enantioselektiven Rhodium-katalysierten Hydrierung eines Dehydroamino-säureesters mit DIPAMP als bidentatem Ligand.

Neuere Untersuchungen an elektronenreicheren Diphosphanliganden ergaben, dass der Katalysezyklus mit solchen Liganden einem leicht veränderten Ablauf folgt. Es bildet sich zunächst der Katalysator-Solvat-Dihydrid-Komplex. Dieses Dihydrid reagiert mit dem Substrat und ergibt **D** bzw. **D'**. Die Enantioselektivität wird durch die migratorische Insertion des Alkens in die Metallhydridbindung bestimmt. Dabei führt das stabilere Komplexdiastereomer zum Produkt.<sup>[36]</sup>

Im Gegensatz zum Mechanismus von Katalysatoren mit symmetrischen bidentaten Phosphinliganden ist dieser für entsprechende Komplexe mit monodentaten Phosphorliganden noch nicht aufgeklärt. Es wird vermutet, dass sich Katalysatoren mit zwei monodentaten Liganden

relativ ähnlich verhalten wie entsprechende Chelatkomplexe, also dass zwei Liganden im Übergangszustand der Reaktion ans Rhodium binden. Die Anlagerung des Substrates erfolgt als erster Schritt und die Aktivierung des Wasserstoffs wird ebenfalls als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen.<sup>[37]</sup> Jedoch unterscheidet sich der Mechanismus darin, dass das Hauptkomplexdiastereomer auch zum experimentell beobachteten Produktenantiomer führt.<sup>[38]</sup> Allerdings scheint dies nicht für alle bisher untersuchten Ligandensysteme zu gelten.<sup>[37, 38]</sup>

## 1.4 Monodentate Phosphorliganden<sup>[39]</sup>

Wie Reetz<sup>[34]</sup> und Feringa<sup>[35]</sup> zeigen konnten, sind chirale monodentate BINOL-basierte Phosphorliganden in der Lage, funktionalisierte Olefine mit hohen Enantiomerenüberschüssen von bis zu >99 % zu hydrieren. Dabei sind die erzielten Enantiomerenüberschüsse ähnlich hoch wie bei der Verwendung von Chelatliganden. Nicht nur aus diesem Grund, sondern auch wegen weiterer Vorteile der monodentaten Liganden, sind diese von erheblichem chemischen Interesse: So ist BINOL eines der kostengünstigsten chiralen Moleküle für die Synthese von Liganden. Dabei sind beide Enantiomere erhältlich. Zusätzlich lassen sich die monodentaten Liganden oftmals einfacher und schneller als bidentate Liganden herstellen, was für deren industrielle Anwendbarkeit von großem Vorteil ist und die problemlose Synthese ganzer Ligandenbibliotheken ermöglicht. Dadurch, dass dieses Forschungsgebiet über 30 Jahre hinweg stark vernachlässigt wurde, steckt viel Potential in der enantioselektiven katalytischen Hydrierung unter Verwendung monodentater Liganden.

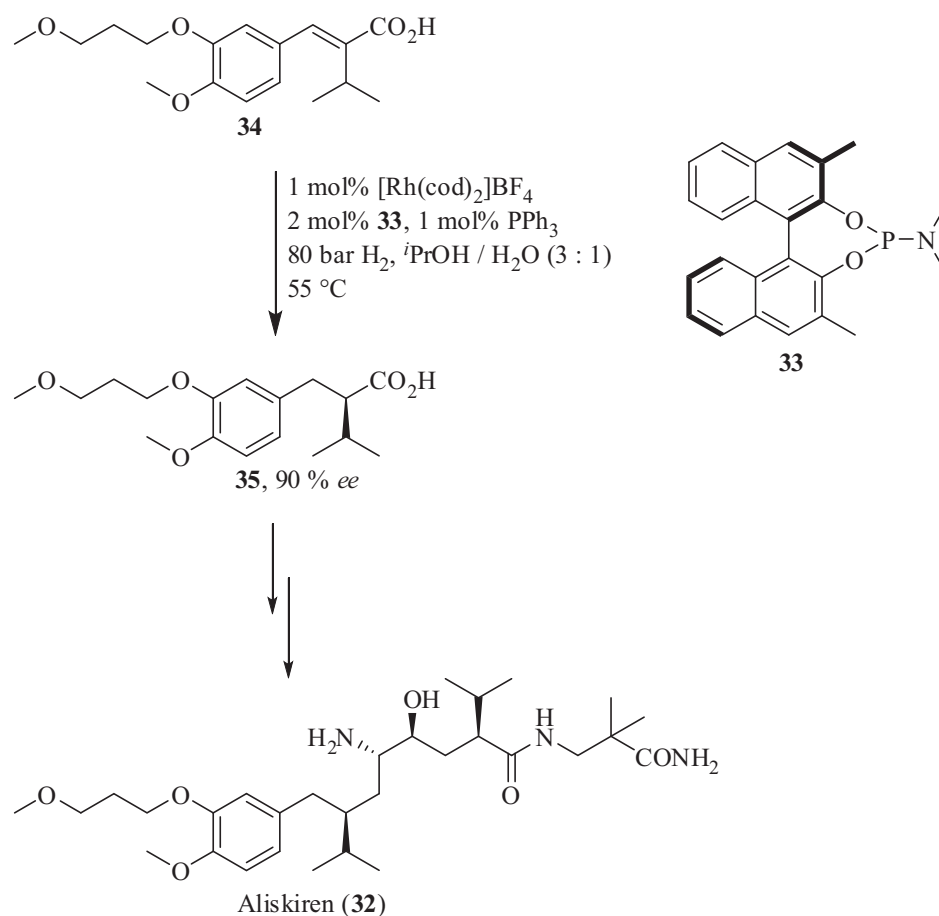
Es besteht die Möglichkeit, dass auch Mischungen zweier monodentater Phosphorliganden in der Reaktion eingesetzt werden. Dieser kombinatorische Ansatz wurde durch die Gruppen von Reetz<sup>[40]</sup> und Feringa<sup>[41]</sup> unabhängig voneinander entwickelt. Dabei wurden zunächst Mischungen bestehend aus zwei chiralen BINOL-Liganden verwendet.

Werden zwei Liganden ( $L^a$  und  $L^b$ ) in Gegenwart von Rhodium miteinander gemischt, so können drei mögliche Verbindungen gebildet werden. Die beiden Homokombinationen  $RhL^aL^a$  und  $RhL^bL^b$  und die Heterokombination  $RhL^aL^b$ . Wenn nun im Übergangszustand mindestens zwei Liganden ans Metall koordiniert sind, ist diese Methodik relevant. Dabei kommt es in den Fällen zu höherer Selektivität, in denen die Heterokombination  $RhL^aL^b$  reaktiver und vor allem selektiver als die beiden Homokombinationen  $RhL^aL^a$  und  $RhL^bL^b$  ist. Idealerweise liegt das Gleichgewicht vollständig auf Seiten des Heterokomplexes, womit die

unerwünschte weniger selektive Hintergrundreaktion der jeweiligen Homokomplexe vermieden wird. Dieses gilt speziell, wenn Ligandenmischungen aus chiralen und achiralen Liganden verwendet werden, wie es Reetz als Erster untersuchte.<sup>[42]</sup> Als Beispiel lässt sich hier die von DSM im Multitonnenmaßstab durchgeführte Produktion einer Zwischenstufe des Renininhibitors Aliskiren (**32**) anführen in der eine Mischung des monodentaten BINOL-Phosphoramids **33** und PPh<sub>3</sub> zum Einsatz kommt (Schema 8).<sup>[43]</sup>

Durch Mischungen lässt sich neben der erhöhten Enantioselektivität auch die Diastereoselektivität beeinflussen. Reetz *et al.* konnten 2005 zeigen, dass die Verwendung von Mischungen aus monodentaten Liganden in der Rhodium-katalysierten Hydrierung von Allylalkoholen mit zwei prochiralen Zentren die Diastereoselektivität von 5 : 1 auf bis zu 27 : 1 erhöht.<sup>[44]</sup>

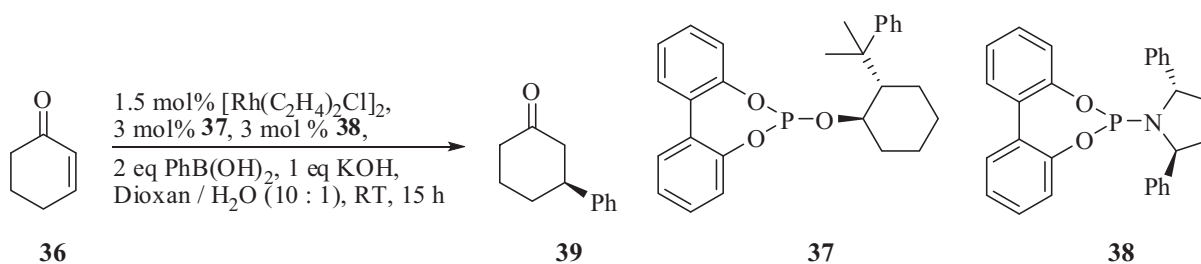
In der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Methacrylat ließ sich durch Mischungen achiraler P-Liganden die Regioselektivität steuern. So wurde durch geeignete Kombination zweier achiraler Phosphine das verzweigte Produkt bevorzugt in einem Verhältnis von 20 : 1 gebildet.<sup>[45]</sup>



**Schema 8:** Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrierung unter Verwendung von Ligandenmischungen aus chiralen und achiralen Liganden.



Somit finden monodentate Phosphorliganden neben der Hydrierung auch Anwendung in anderen Reaktionen. Auch hier ist der Einsatz der Ligandenkombinatorik zur Selektivitätssteigerung denkbar. Ein Beispiel für eine weitere Rhodium-katalysierte Reaktion ist die stereoselektive Addition einer Aryl- oder Vinylgruppe in  $\beta$ -Position elektronenarmer Olefine (Schema 9).<sup>[46]</sup> Weitere Verwendungsmöglichkeiten stellen die Kupfer-katalysierte 1,4-Addition von  $\text{Et}_2\text{Zn}$  an Enone und andere  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Systeme,<sup>[47]</sup> die Kupfer-katalysierte allylische Alkylierung,<sup>[48]</sup> die Palladium-katalysierte intramolekulare Heckreaktion<sup>[49]</sup> und Hydrosilylierung,<sup>[50]</sup> die Nickel-katalysierte Hydrovinylierung<sup>[51]</sup> sowie die Iridium-katalysierte allylische Substitution dar.<sup>[52]</sup> Kürzlich zeigten Feringa und de Vries für die Iridium-katalysierte Hydrierung von *N*-Aryliminen hohe Enantioselektivitäten mit BINOL-Phosphoramiditliganden.<sup>[53]</sup> Auch für die Ruthenium-katalysierte Hydrierung von Ketonen sind mittlerweile Beispiele mit monodentate Liganden bekannt. Jedoch wird hierbei zusätzlich noch ein chirales Diamin benötigt.<sup>[54]</sup>



**Schema 9:** Rhodium-katalysierte konjugierte Addition von Phenylboronsäure an ein cyclisches Enon **39** mit 95 % *ee* (*R*).

Betrachtet man nur die paarweise Mischung eines chiralen und eines achiralen Liganden, so lassen sich bei jeweils zehn Liganden bereits 100 neue Katalysatoren generieren, ohne dabei neue Liganden synthetisiert zu haben. Bei größeren Ligandenbibliotheken ergibt sich somit schnell eine riesige Anzahl neuer Katalysatoren.

Um in Ligandenmischungen einen möglichst hohen Anteil der gewünschten Heterokombination zu erzielen, sind verschiedene Möglichkeiten denkbar. Zum einen, wie im Beispiel des Aliskirens (**32**), lässt sich die unerwünschte achirale Homokombination durch einen erhöhten Anteil (2 eq) des chiralen Liganden **33** (teilweise) unterdrücken. Alternativ zeigte Gennari 2005, dass durch Verwendung von nichtäquivalenten Anteilen zweier Liganden in Ligandenmischungen bei gleichbleibendem Ligand-zu-Metall-Verhältnis sich weitere Verbesserungen der Enantioselektivität einstellen.<sup>[55]</sup>

Ein weiterer Ansatz basiert auf nichtkovalenten Wechselwirkungen von monodentaten Liganden untereinander, um so den Anteil der Heterokombination zu beeinflussen. Dabei



treten zusätzlich zu den primären Metall-Ligand-Bindung noch sekundäre intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den monodentaten Liganden auf. Breit und Seiche beschrieben erstmals, basierend auf dem Prinzip der bekannten Dimerisierungseigenschaften der Tautomeren 2-Pyridon / 2-Hydroxypyridin durch Wasserstoffbrücken, dieses Konzept von Selbstanlagerung („*self-assembly*“) in der regioselektiven Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen.<sup>[56]</sup> Weitere Inspiration durch die DNA-Basenpaarung führte ausschließlich zur Bildung von Heterodimeren **40**, welche auch in der enantioselektiven Hydrierung funktionalisierter Olefine untersucht wurden (Abbildung 5, A).<sup>[57]</sup>

Weitere kombinatorische Ansätze durch Verwendung von Metall-Ligand-Bindungen zeigten unter anderem die Gruppen von Takacs, Reek und van Leeuwen. Bei Takacs basieren die Katalysatoren dabei auf zwei Metallzentren, einem Strukturelement (Zn) und dem aktiven Katalysezentrum (Pd) der katalytischen allylischen Aminierung. Aus sterischen Gründen wird dabei ausschließlich das Heterodimer **41** gebildet (Abbildung 5, B).<sup>[58]</sup>

Reek und van Leeuwen entwickelten ein Zink-Porphyrin-Pyridylsystem, in dem ein monodentater Ligand im Porphyringrundgerüst intergriert ist. Ein zweiter monodentater Ligand bindet über einen zusätzliche Pyridinrest ans Zinkzentrum. Mit Rhodium bildet sich daraus ein aktiver Katalysator **42** für die enantioselektive Hydrierung von Enamiden.<sup>[59]</sup> Weitere Zink-Porphyrinsysteme konnten erfolgreich in der katalytischen Hydroformylierung oder allylische Alkylierung eingesetzt werden (Abbildung 5, C).<sup>[60, 61]</sup>

Braunstein *et al.* zeigten die Darstellung von Heterometallkomplexen **43** durch P,N-Liganden. Diese Komplexe katalysieren die Oligomerisierung von Ethylen zu linearen  $\alpha$ -Olefinen (Abbildung 5, D).<sup>[62]</sup>

Gennari nutzt in einem anderen Modell die Wechselwirkung von Säure- und Basengruppen in der Ligandenstruktur **44** und **45** aus, welche durch gegenseitige intermolekulare Interaktion vermehrt zur Bildung des Heterokomplexes führen sollte. Dies fand Anwendung in der Rhodium-katalysierten enantioselektiven Hydrierung (Abbildung 5, E).<sup>[63]</sup>

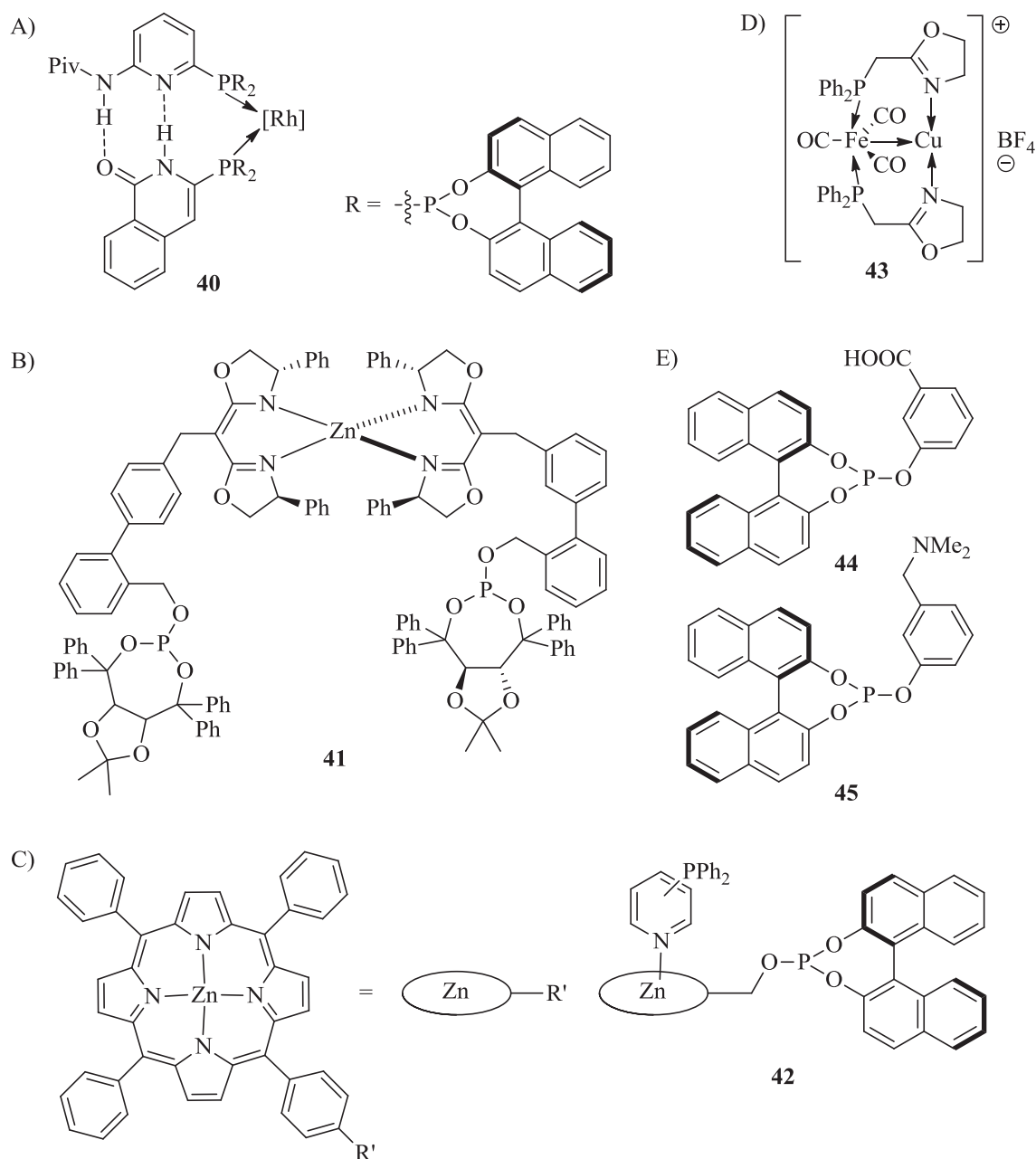
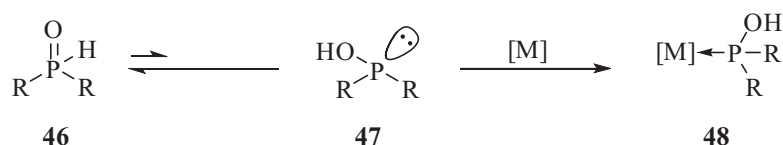


Abbildung 5: Beispiele von „self-assembly“-Liganden

## 1.5 Sekundäre Phosphinoxide<sup>[64]</sup>

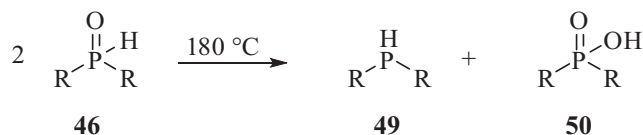
Sekundäre Phosphinoxide (SPO) werden seit 2001 vermehrt in homogener Katalyse angewendet. Es handelt sich dabei um Liganden, welche relativ oxidationsstabil und inert gegenüber Wasser sind. In Lösung liegt das pentavalente „Oxo“-Tautomer **46** im chemischen Gleichgewicht mit der trivalenten Hydroxyspezies **47** vor. Dieses Gleichgewicht, welches bei Raumtemperatur von der tetrakoordinierten Form dominiert wird, kann entweder durch

elektronegative Substituenten<sup>[65]</sup> oder durch Koordination an Übergangsmetalle in Richtung des Hydroxy-Tautomers verschoben werden (Schema 10).<sup>[66]</sup>



**Schema 10:** Tautomeres Gleichgewicht von SPO-Liganden.

Sind zwei unterschiedliche Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  am Phosphor gebunden, entsteht ein Stereozentrum, welches in Lösung erhalten bleibt und dessen chirale Information auch durch Koordination an ein Metall nicht verloren geht. Dadurch, dass SPO's ein Chiralitätszentrum am Phosphoratom tragen, ist dieses näher dem Katalysezentrum und kann somit prinzipiell eine größere Auswirkung auf enantioselektive Reaktionen haben, als vergleichbare Liganden mit chiralem Rückgrat. Obwohl SPO-Liganden relativ stabil gegenüber Sauerstoff sind, können sie doch an Luft oxidiert werden. Werden SPO-Liganden auf über 180 °C erhitzt, zersetzen sie sich durch Disproportionierung zum Phosphin **49** und zur Säure **50** (Schema 11).<sup>[67]</sup>

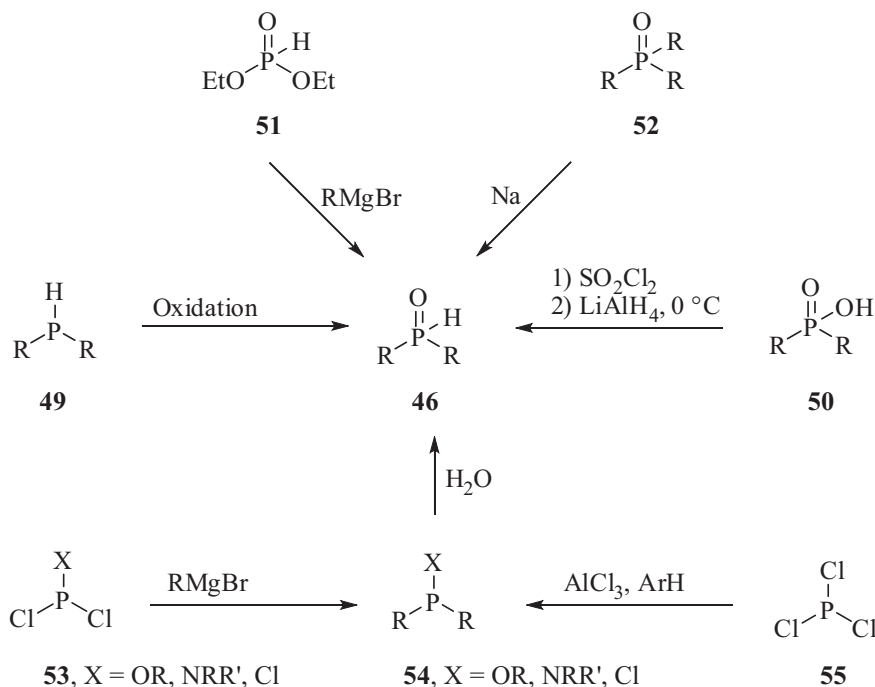


**Schema 11:** Eigendisproportionierung von SPO-Liganden bei hohen Temperaturen.

### 1.5.1 Synthese von SPO-Liganden

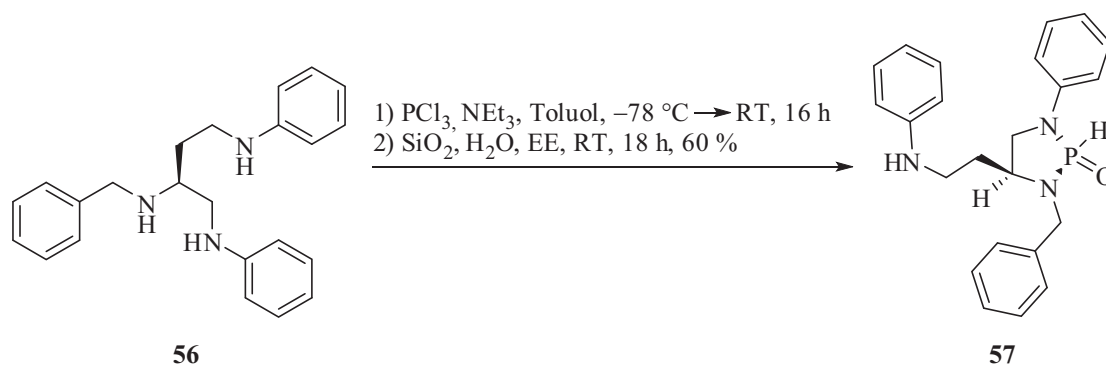
Bereits in den 50er-Jahren wurden verschiedene Möglichkeiten zur Darstellung von SPO-Liganden beschrieben. Sie dienten damals noch hauptsächlich als Zwischenstufen auf dem Weg zu Phosphin-Liganden. So resultiert beispielsweise aus dem Phosphonat **51** mit drei Äquivalenten Grignardreagenz  $\text{RMgBr}$  das SPO **46**.<sup>[68]</sup> Alternativ können sekundäre Phosphinoxide durch Oxidation des Phosphins **49**<sup>[69]</sup> bzw. Reduktion der Säure **50**<sup>[68]</sup> erhalten werden. Es wurde auch beschrieben, dass sich aus tertiären Phosphinoxiden **52** in Gegenwart von Natrium das SPO erhalten lässt.<sup>[70]</sup> Eine mittlerweile gängige Darstellungsweise ergibt sich durch Hydrolyse der P-X-Bindung eines Phosphonits, Phosphinamins oder Phosphinhalogenids durch Wasser (Schema 12).<sup>[71]</sup> Durch nukleophile Addition einer

Grignardverbindung (RMgBr) an die  $\text{PCl}_2$ -Spezies **53** ist die Verbindung **54** zugänglich. Unter Friedel-Crafts Bedingungen war es auch möglich Diarylphosphinoxide aus  $\text{PCl}_3$  (**55**) und Aromaten zu erhalten.<sup>[72]</sup>



**Schema 12:** Synthesemöglichkeiten von SPO-Liganden.

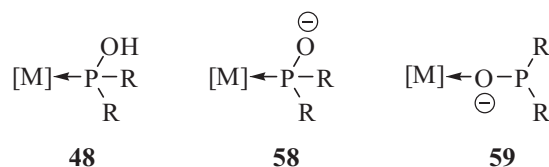
Insbesondere mit der Hydrolysemethode sind somit chirale SPO-Liganden zugänglich, wenn man von P-X-Spezies **54** mit unterschiedlichen Resten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  ausgeht. Die beiden SPO-Enantiomere können beispielweise durch die Verwendung von präparativer HPLC an chiraler Phase voneinander abgetrennt werden.<sup>[73]</sup> Eine andere Möglichkeit wurde durch Drabowicz *et al.* beschrieben. Hierbei werden die Enantiomere mit Mandelsäure in Diastereomere überführt und mittels Umkristallisation getrennt.<sup>[74]</sup> Indem chirale Amine bereits während der Synthese verwendet wurden, konnte die Arbeitsgruppe von Kolodiazhnyi diastereomerenreine borangeschützte Aminphosphine darstellen. Durch saure Hydrolyse waren enantiomerenreine SPO-Verbindungen zugänglich.<sup>[75]</sup> Ein chirales Diaminphosphinoxid konnte aus dem asymmetrischen Aminen **56** durch Hamada *et al.* dargestellt werden. Diese neuen chiralen Phosphorliganden **57** werden als Heteroatom substituierte sekundäre Phosphinoxide (HASPO) bezeichnet (Schema 13).<sup>[76]</sup>



**Schema 13:** Synthese des HASPO-Liganden **57**.

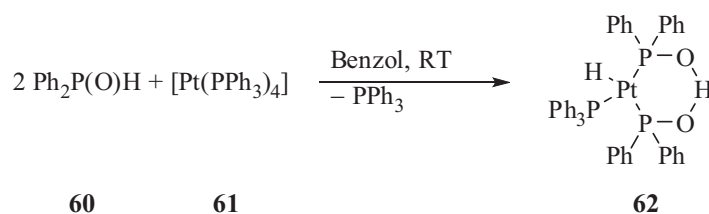
### 1.5.2 Metall-Komplexe und Anwendungen

SPO-Liganden können verschiedenartig an Übergangsmetalle koordinieren. Die Bindung der trivalenten Spezies über das Phosphorzentrum dominiert hierbei. Diese kann als neutraler bzw. anionischer Ligand vorliegen (Abbildung 6).



**Abbildung 6:** Koordinationsmöglichkeiten von SPO-Liganden an ein Metallzentrum.

Bereits 1975 beschrieben Roundhill *et al.* die Anlagerung von zwei Diphenylphosphinoxiden (**60**) an  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  (**61**) zum Platinkomplex **62**. Auf Grund einer intramolekularen Wasserstoffbindung ergibt sich dabei ein sogenanntes „quasi“-Chelat mit zusätzlicher konformativer Stabilität (Schema 14).<sup>[77]</sup>



**Schema 14:** Synthese eines Platin-Komplexes mit  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  (**60**).

Auf Grund ihrer einfachen Darstellung und ihrer Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit fanden SPO-Liganden Anwendung in katalytischen Reaktionen. Van Leeuwen *et al.* beschrieben erstmals den Einsatz von SPO-Liganden in der Platin-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen mit internen und terminalen Doppelbindungen.<sup>[78]</sup> Auch die Hydrolyse bzw. Amidierung von Nitrilen war durch solche Komplexe möglich.<sup>[79, 80]</sup> Kreuzkupplungen nichtaktivierter Arylchloride konnten, wie Li zeigte, durch Palladium- und Nickel-Komplexe katalysiert werden.<sup>[81]</sup> Die Palladium-Komplexe **63** und **64** wurden durch unterschiedliche Metall-SPO-Verhältnisse aus  $[\text{Pd}(\text{cod})]\text{Cl}_2$  und  $(t\text{Bu})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  erhalten. Unter basischen Bedingungen konnte das durch Wasserstoffbrücken stabilisierte Dimer **65** aus dem Monomer **63** dargestellt und ebenfalls in Kupplungsreaktionen angewendet werden (Abbildung 7).<sup>[82]</sup>

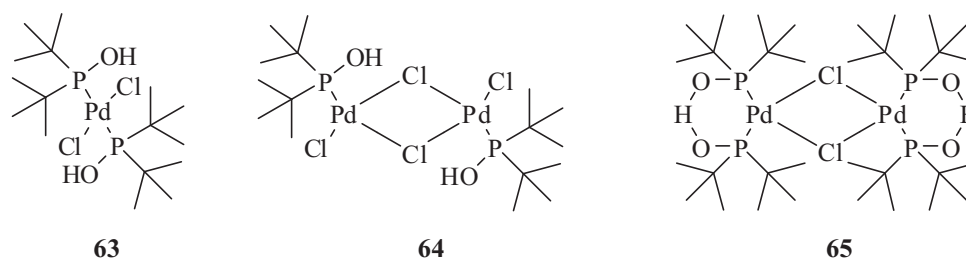


Abbildung 7: Monomere und dimere Palladium-SPO-Komplexe.

Eine enantioselektive Anwendung stellte die Palladium-katalysierte allylische Alkylierung dar, in der durch Komplexe mit dem SPO-Liganden **66** Enantiomerenüberschüsse von 80 % erzielt wurden. Geringere Selektivität als **67** und **68** zeigte ein Magnesium-verbrücktes Dimer **69** (Abbildung 8).<sup>[83]</sup>

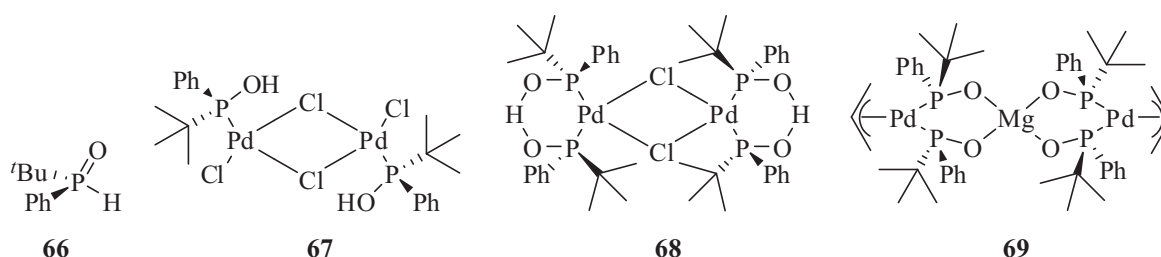
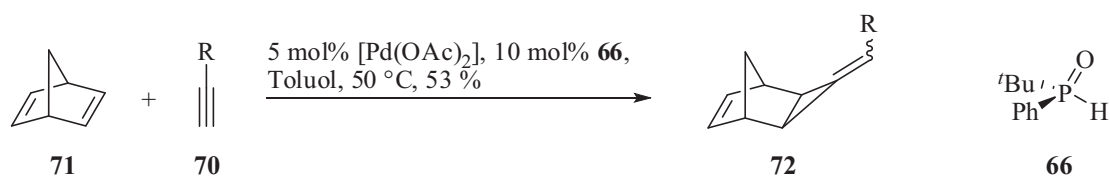


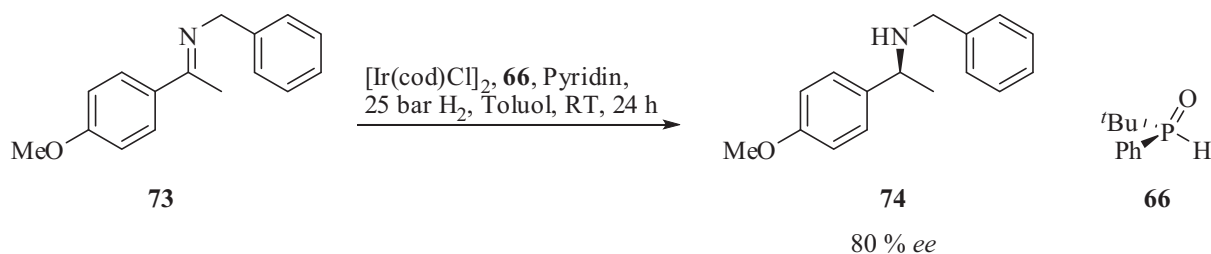
Abbildung 8: Chirale Palladium-SPO-Komplexe.

Dimere Palladium-Komplexe aus monodentaten SPO-Liganden wurden in der [2+1]-Cycloaddition terminaler Alkine **70** an Norbornenderivate **71** beschrieben, wobei durch Verwendung von **66** 59 % *ee* erreicht wurden (Schema 15).<sup>[84]</sup>



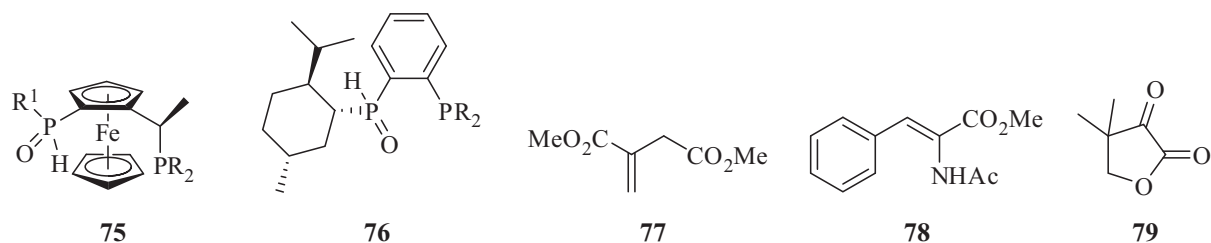
**Schema 15:** Palladium-katalysierte [2+1]-Cycloaddition mit monodentatem SPO **66**.

In der enantioselektiven Hydrierung von Imin **73** erzielte ein Iridium-SPO-Katalysator für die Umsetzung zu **74** 80 % *ee*. Es wurde der enantiomerenreine monodentate Ligand **66** verwendet, wobei 5 mol% des Katalysators eingesetzt werden mussten (Schema 16).<sup>[73]</sup> Nachfolgend wurden diese Liganden auch in der Rhodium- und Iridium-katalysierten Hydrierung weiterer Substrate untersucht.<sup>[85]</sup>



**Schema 16:** Iridium-katalysierte Hydrierung von Imin **73** durch SPO-Ligand **66**.

Kürzlich wurden in der Rhodium- und Ruthenium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von Modellsubstraten unter Verwendung von SPO-Liganden sehr gute Ergebnisse erzielt. Pugin und Pfaltz *et al.* konnten durch gemischte bidentate SPO-Phosphin-Liganden **75** und **76** sehr gute Enantiomerenüberschüsse bis zu 99 % für funktionalisierte Alkene und moderatere Ergebnisse für Ketoester bis zu 92 % *ee* erreichen (Abbildung 9).<sup>[86]</sup>

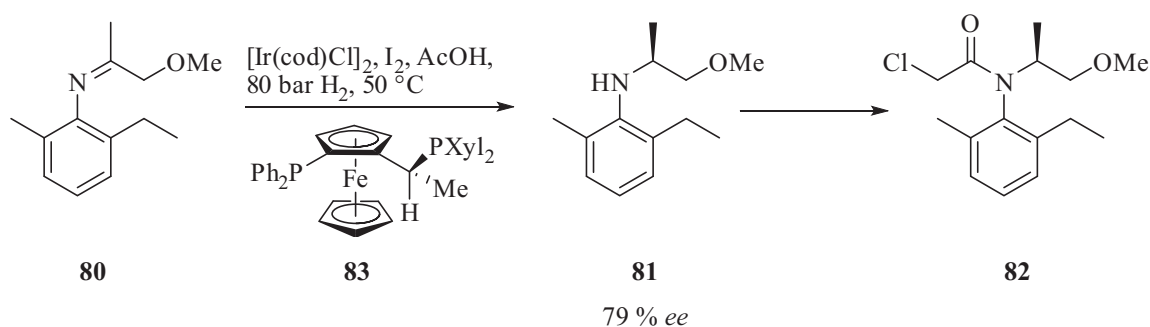


**Abbildung 9:** Bidentate Liganden JoSPOphos (**75**) und TerSPOphos (**76**) in der Hydrierung unter anderem von Diester **77**, der Dehydroaminosäure **78** und Ketoester **79**.



## 1.6 Enantioselektive Hydrierung von Iminen<sup>[87]</sup>

Chirale Amine, die entsprechenden Hydrierprodukte prochiraler Imine, sind wichtige Zielmoleküle in der synthetischen Chemie. So sind sie Zwischenprodukte in der Synthese von natürlichen und unnatürlichen biologisch aktiven Verbindungen. Sie können jedoch auch als chirale Hilfsreagenzien zur Trennung von Enantiomeren oder auch in der Synthese anderer Zielverbindungen eingesetzt werden. Im Gegensatz zur enantioselektiven Hydrierung von C=C- und C=O-Bindungen sind hier deutlich weniger produktive Katalysatorsysteme bekannt. Gründe dafür sind, dass C=N-Verbindungen oft hydrolyseempfindlich sind und zusätzlich sowohl Enamin-Tautomerisation, als auch *syn/anti*-Isomere ein Problem darstellen können. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass das Hydrierprodukt, das sekundäre Amin, an das Iridium koordiniert, was wiederum zu einer verringerten Aktivität des Katalysators führt. Nichts desto trotz konnte 1996 die erste industriell durchgeführte Hydrierung des Imins **80** zum Amin **81**, eine Vorstufe zu (*S*)-Metolachlor (**82**), erfolgreich durchgeführt werden. Der Vorläufer dieses Herbizids wurde durch eine enantioselektive Iridium-katalysierte Hydrierung mit Hilfe des Ferrocendiphosphinliganden **83** in Gegenwart von Essigsäure und Iod bei 80 bar H<sub>2</sub> und 50 °C quantitativ mit 79 % *ee* umgesetzt. Dabei konnte die Katalysatorbeladung wegen der hohen Reaktivität extrem niedrig gehalten werden (S/C > 1'000'000) (Schema 17).<sup>[88]</sup>



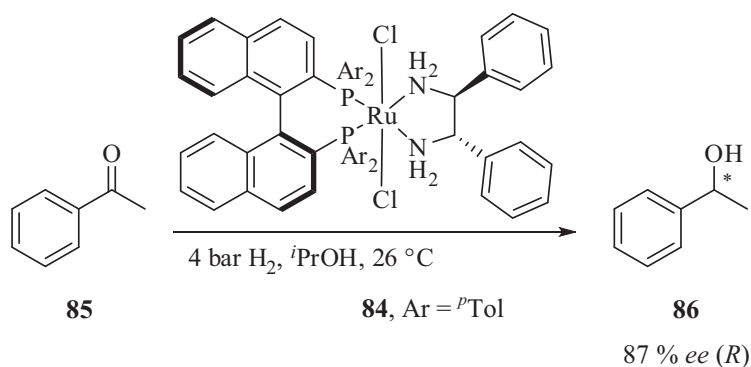
**Schema 17:** Iridium-katalysierte Hydrierung von Imin **80** durch Xyliphos (**83**) in der Synthese von Metolachlor (**82**).

Buchwald *et al.* entwickelten einen sehr effektiven chiralen Titanocen-Katalysator für die Hydrierung von cyclischen Iminen.<sup>[89]</sup> Nichtcyclische Imine werden dagegen bevorzugt mit bidentaten Iridium-P,P-<sup>[90]</sup> oder P,N-Komplexen<sup>[26, 91, 92]</sup> umgesetzt. Auch monodentate Phosphoramidite zeigten hohe Selektivitäten für nichtcyclische Imine.<sup>[53]</sup>



## 1.7 Enantioselektive Hydrierung von Ketonen<sup>[93]</sup>

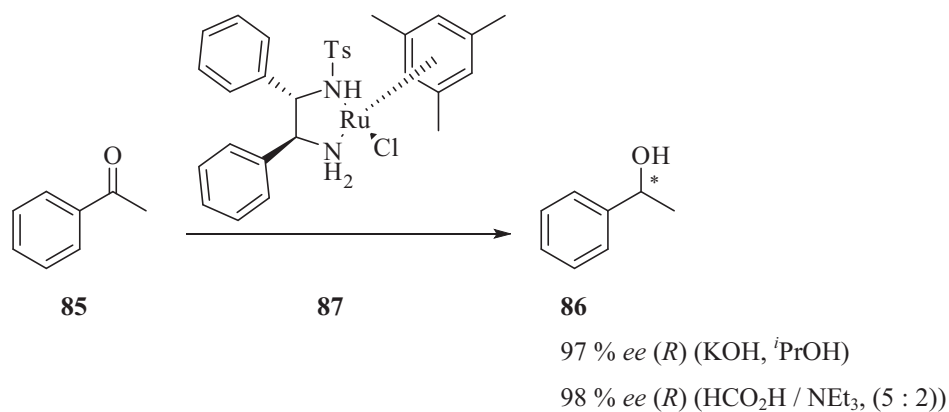
Die asymmetrische Hydrierung von Ketonen bietet hervorragende Möglichkeiten, optisch aktive sekundäre Alkohole zu generieren. Durch Variation von Metallkatalysatoren, chiralen Liganden und Reaktionsbedingungen konnten eine Vielzahl von Ketonen mit hervorragenden Ergebnissen hydriert werden. So wurden zahlreiche chirale Rhodium- und Ruthenium-Komplexe für die asymmetrische Hydrierung von funktionalisierten Ketonen wie Ketoester, Diketonen, Ketophosphonaten oder Amino- und Hydroxyketonen entwickelt. Die Hydrierung einfacher aromatischer und  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone mit einem chiralen gemischten Phosphin-Diamin-Ligand-Komplex **84** in Gegenwart einer Alkalibase war ebenfalls mit sehr guten Ergebnissen möglich (Schema 18).<sup>[94]</sup>



**Schema 18:** Asymmetrische Hydrierung von Acetophenon mit Katalysator **84**.

Alternativ zur Hydrierung mit molekularem Wasserstoff können chirale sekundäre Alkohole auch mittels Transferhydrierung von Ketonen dargestellt werden. Mit Transferhydrierung ist im Allgemeinen die Lewisäure-katalysierte Übertragung eines Hydrids und Protons von einem Wasserstoffdonor auf ein Substratakzeptor (z. B. Keton) gemeint. Bei den Akzeptoren handelt es sich um die erwähnten Ketone, aber auch Imine oder Alkene können verwendet werden. Als Wasserstoffdonoren dienen unter anderem stabile organische Moleküle wie *i*PrOH oder Ameisensäure. Die Reduktion von Ketonen mit *i*PrOH ist als Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion bekannt. Die entsprechende umgekehrte Reaktionsreihenfolge wird als Oppenauer-Oxidation bezeichnet. Die Vorteile von *i*PrOH bestehen dabei in der geringen Toxizität, hohen Löslichkeit der Substrate und den geringen Kosten hierfür, jedoch besteht auch die Möglichkeit der Rückreaktion. Dies wird durch die Verwendung von Ameisensäure als Wasserstoffdonor unterbunden, da dabei neben H<sub>2</sub> nur CO<sub>2</sub> als Nebenprodukt entsteht und somit das Keton irreversibel reduziert wird.

Im Gegensatz zur enantioselektiven Hydrierung durch  $H_2$ , wo Phosphorliganden verwendet werden, führen in der asymmetrischen Transferhydrierung chirale Diaminliganden zu hohen Selektivitäten. Oft werden Alkalibasen zugesetzt. So ergab die Reduktion von Acetophenon (**85**) mit dem chiralen Ruthenium-N,N-Komplex **87** mit KOH 97 % *ee* in *i*PrOH und 98 % *ee* in  $HCO_2H$ - $NEt_3$  (5 : 2) (Schema 19).<sup>[95]</sup>



**Schema 19:** Transferhydrierung von Acetophenon mit dem Ruthenium-Katalysator **87**.



## 2 Aufgabenstellung

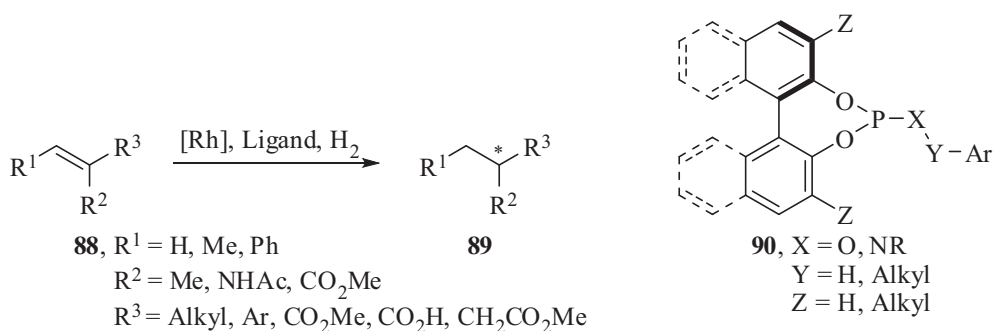
Die homogene enantioselektive Hydrierung ist eine der am besten untersuchten Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen und eine der effektivsten Methoden, um prochirale ungesättigte Verbindungen in optisch aktive Verbindungen zu überführen.

Monodentate Liganden sind mittlerweile eine echte Alternative zu Chelatliganden in der enantioselektiven Hydrierung. Dabei wurden sehr hohe Enantioselektivitäten mit Homokombinationen zweier Liganden erzielt.<sup>[34, 35]</sup> Dieses überrascht angesichts der Tatsache, dass in der Reaktionslösung Gemische von *mono*-, *bis*- und *tris*-Phosphinkomplexen vorliegen. Noch komplexere Gemische liegen bei Verwendung von Kombinationen verschiedener Liganden vor. Dennoch wurden auch hier erstaunlich hohe Enantioselektivitäten erzielt.<sup>[40]</sup>

Bisher wurden ausschließlich neutrale monodentate P-Liganden verwendet. Es stellt sich deshalb die Frage, ob durch Verwendung von anionischen Liganden bzw. Kombinationen anionischer und ladungsneutraler Liganden die katalytische Aktivität und Enantioselektivität gesteigert werden können. Wegen der Ladungsabstoßung sollte die Bildung wenig aktiver *tris*-Phosphinkomplexe unterdrückt werden. Durch Kombination anionischer und neutraler Liganden sollte es möglich sein, die Bildung von Hetero-*bis*-Ligandkomplexen zu begünstigen. Zudem erwartet man von neutralen Komplexen, die sich mit anionischen Liganden bilden, eine höhere Löslichkeit in apolaren Medien, was zu erhöhter Aktivität des Katalysators führen und eine niedrigere Katalysatorbeladung begünstigen sollte.

Wie in Voruntersuchungen bereits gezeigt werden konnte, waren die Anteile der Heterokombinationen durch Mischungen mit anionischen Liganden erhöht.<sup>[96]</sup> Diese vergleichende Untersuchung von neutralen und anionischen monodentaten chiralen Phosphorliganden hinsichtlich ihrer Effizienz in der Rhodium-katalysierten enantioselektiven Hydrierung sollte auf weitere Substrate **88** hin ausgeweitet werden. Außerdem war auch geplant achirale anionische Liganden darzustellen und sie in Mischungen in der enantioselektiven Hydrierung zu testen.

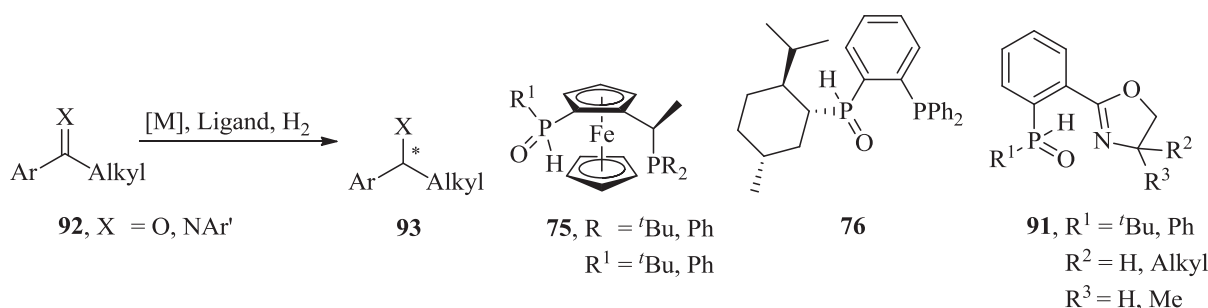
Des Weiteren sollte der Anteil der Heterokombination weiter erhöht werden. Mögliche Ansätze liegen hierbei in der Verwendung neuer anionischer Liganden, aber auch durch Liganden, welche intermolekular miteinander wechselwirken. Um mehr über die Verhältnisse von Homo- und Heterokombinationen zu erfahren, sollten dazu jeweils NMR-Studien von den jeweiligen Präkatalysatormischungen durchgeführt werden (Schema 20).



**Schema 20:** Rhodium-katalysierte Hydrierung von funktionalisierten Olefinen mit monodentate Liganden.

Sekundäre Phosphinoxide sind eine weitere Ligandenklasse, deren Anwendung als chirale Liganden in der enantioselektiven Hydrierung scheinbar vernachlässigt wurde. Zu Beginn dieser Arbeit waren erst wenige Beispiele zum Einsatz solcher Liganden bekannt.<sup>[85]</sup> Für die Iridium-katalysierte enantioselektive Hydrierung von Iminen war eine Verwendung von bidentaten SPO-P,N-Liganden noch nicht beschrieben. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es deshalb auch bidentate Liganden mit Stickstoff- und sekundärem Phosphinoxid-Donor darzustellen und auf ihre Aktivität und Selektivität in der asymmetrischen Hydrierung von Iminen zu testen. Von Interesse waren nicht nur die bidentaten zu Phosphinoxazolinen (PHOX) analogen SPO-Liganden **91**, sondern auch die Ligandenstrukturen wie **75** oder **76**, um auch sie in der Reduktion von Iminen zu untersuchen.

Außerdem war auch geplant diese Ligandenklasse für weitere Substrate wie Ketone zu untersuchen. Dabei sollten neben Iridium auch andere kostengünstigere Metalle wie zum Beispiel Kupfer oder Nickel für die Reduktion von ungesättigten Verbindungen eingesetzt werden (Schema 21).



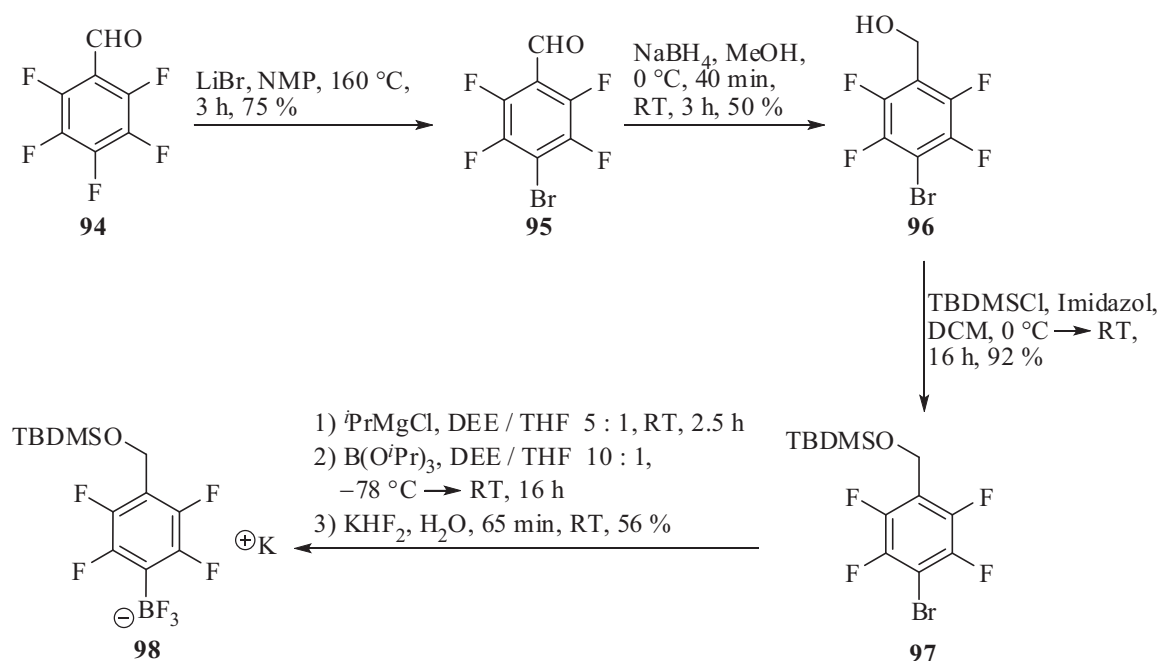
**Schema 21:** Metall-katalysierte Hydrierung mit SPO-Liganden von Iminen und Ketonen.



### 3 Rhodium-katalysierte Hydrierung mit neutralen und anionischen monodentaten Phosphorliganden

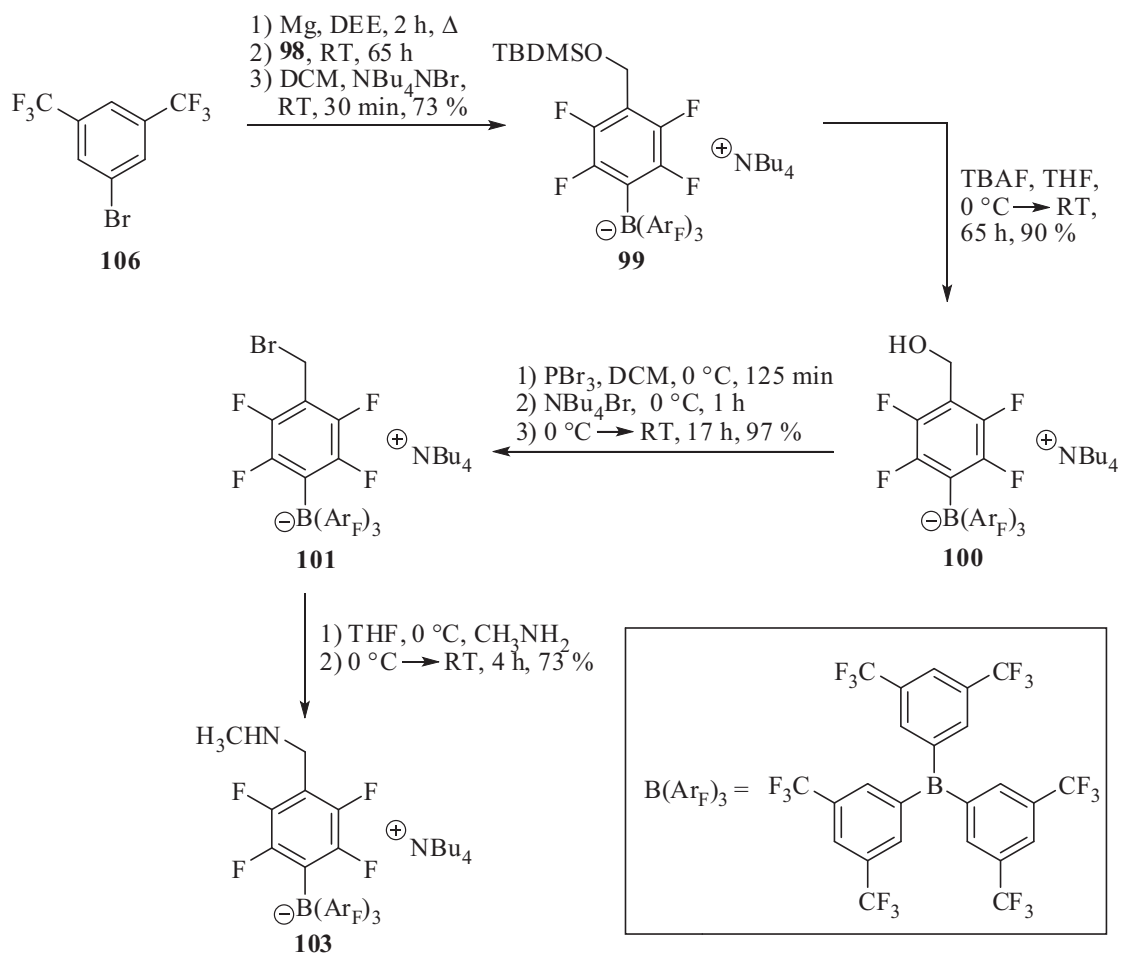
#### 3.1 Synthese der Boratbausteine und sekundären Amine

Die Synthese der Boratbausteine erfolgte ausgehend von Pentafluorbenzaldehyd (**94**) durch eine nukleophile aromatische Substitutionsreaktion. Dabei wurde mit LiBr das *para*-ständige Fluoratom durch Brom ersetzt.<sup>[97]</sup> Nach der Reduktion des Aldehyds **95** durch NaBH<sub>4</sub> zum Alkohol **96** wurde dieser mit TBDMSCl geschützt. Der Silylether **97** wurde mit <sup>t</sup>PrMgCl zum entsprechende Grignardreagenz funktionalisiert, welches mit B(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> und nachfolgend mit KHF<sub>2</sub> zum Aryltrifluorborat **98** reagierte (Schema 22).<sup>[98]</sup>

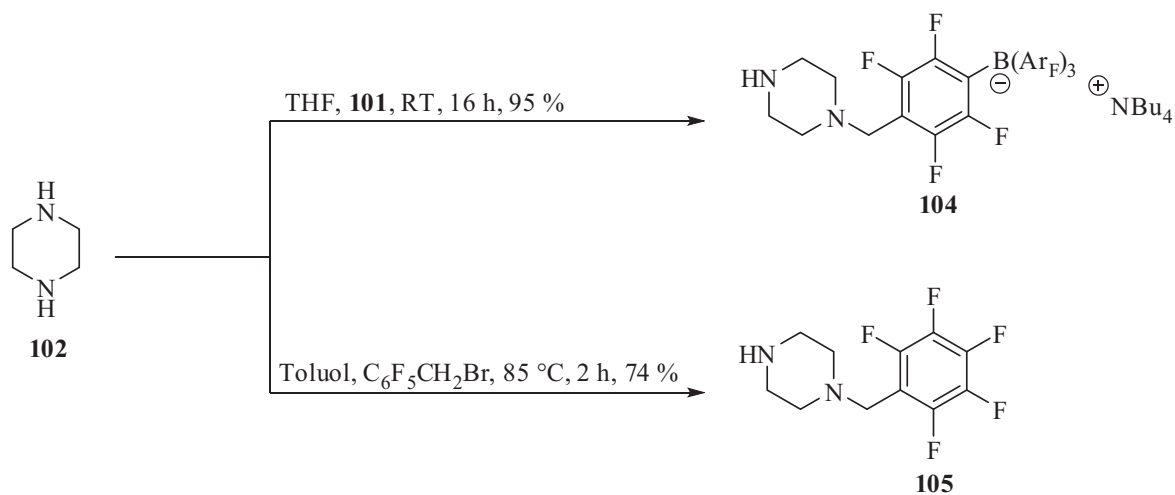


Schema 22: Synthese des Borats **98**.

Durch Umsetzung mit (Ar<sub>F</sub>)MgBr ließ sich **98** ins Borat **99** überführen. Anschließend Entschützung des Silylethers mit TBAF und Überführung des Alkohols **100** mit PBr<sub>3</sub> ergab das Benzylbromid **101**. Durch Substitutionsreaktion von **101** mit Methylamin bzw. Piperazin (**102**) wurden die gewünschten anionischen sekundären Amine **103** bzw. **104** erhalten. Analog dazu wurde aus Piperazin und C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Br das neutrale sekundäre Amin **105** dargestellt (Schema 23 und 24).<sup>[98, 99]</sup>



Schema 23: Synthese der  $\text{NBu}_4^+$ -Borate.

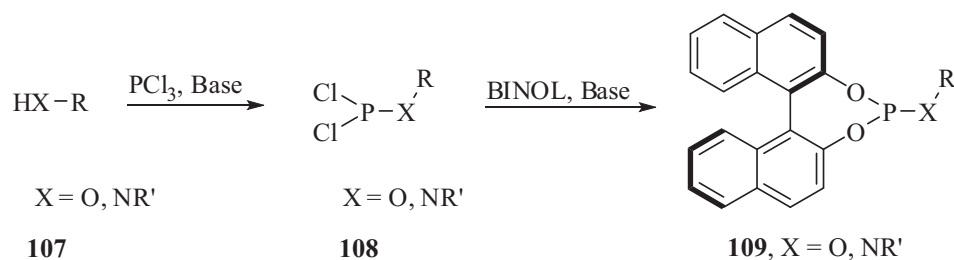


Schema 24: Synthese der sekundären Amine **104** und **105**.



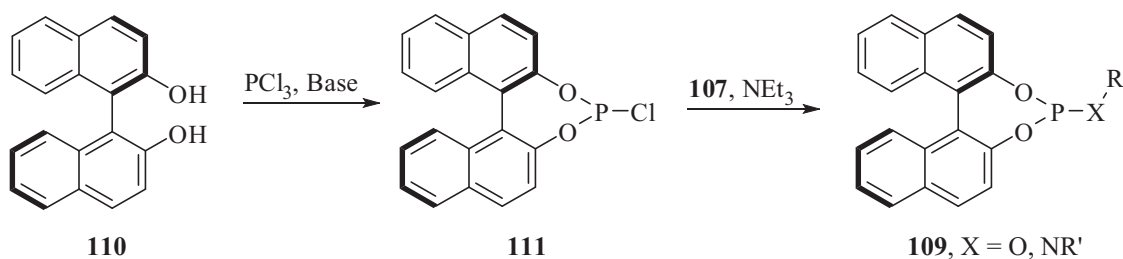
### 3.2 Synthese der Liganden

Für die Synthese von BINOL-Phosphoramiditen oder Phosphiten sind drei gängige Darstellungsprotokolle bekannt. Ein (sterisch anspruchsvolles) Nukleophil **107** wird zuerst mit  $\text{PCl}_3$  in die entsprechende  $\text{RXPCl}_2$ -Spezies **108** überführt, welche anschließend mit BINOL in Gegenwart von Base zu den Liganden umgesetzt werden (Schema 25).<sup>[100]</sup>



**Schema 25:** Synthese von BINOL-Liganden durch nukleophile Substitutionsreaktion von  $\text{PCl}_2$ -Verbindungen.

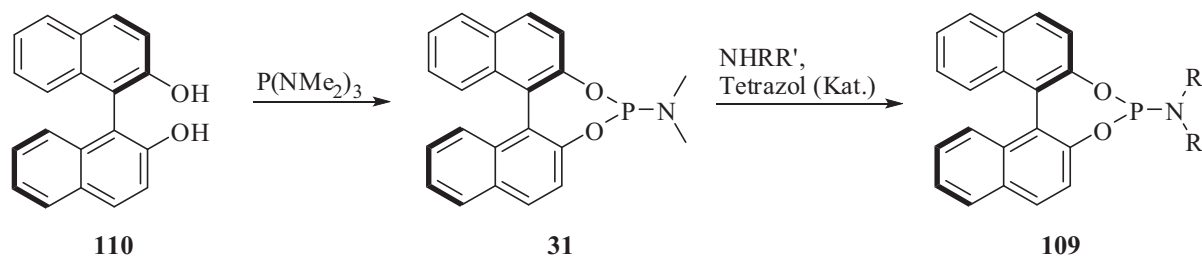
Am häufigsten wird die Darstellung aus Schema 26 verwendet. Dazu wird BINOL **110** mit  $\text{PCl}_3$  in BINOL- $\text{PCl}$  **111** überführt, um anschließend mit dem gewünschten Heteroatom-nukleophil **107**, in Gegenwart von  $\text{NEt}_3$ , zum Liganden umgesetzt zu werden.<sup>[101]</sup>



**Schema 26:** Häufigste Synthesemöglichkeit von BINOL-Liganden über BINOL- $\text{PCl}$  **111**.

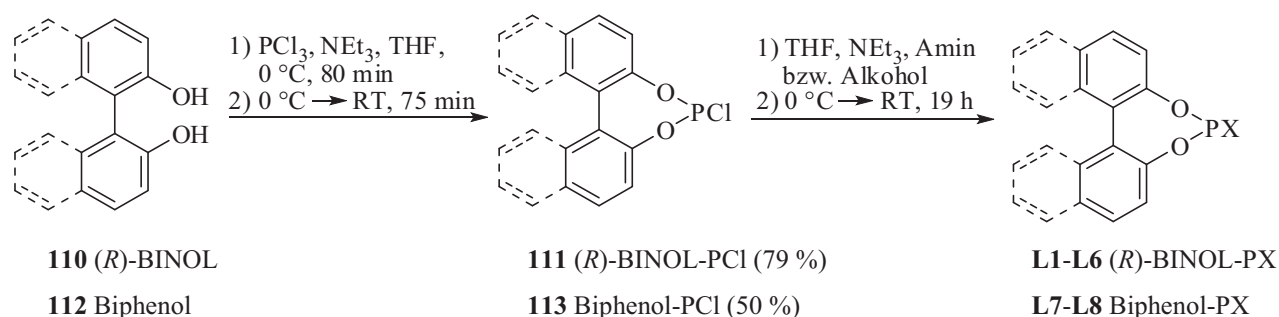
Alternativ können Phosphoramidite über einen weiteren Weg erhalten werden, wobei aus BINOL und HMPT MonoPhos (**31**) dargestellt werden kann. MonoPhos selbst kann als Ligand auftreten oder durch Substitution mit einem anderen Aminnukleophil unter basischen Bedingungen zu weiteren Phosphoramiditen **109** umgesetzt werden (Schema 27).<sup>[102]</sup>





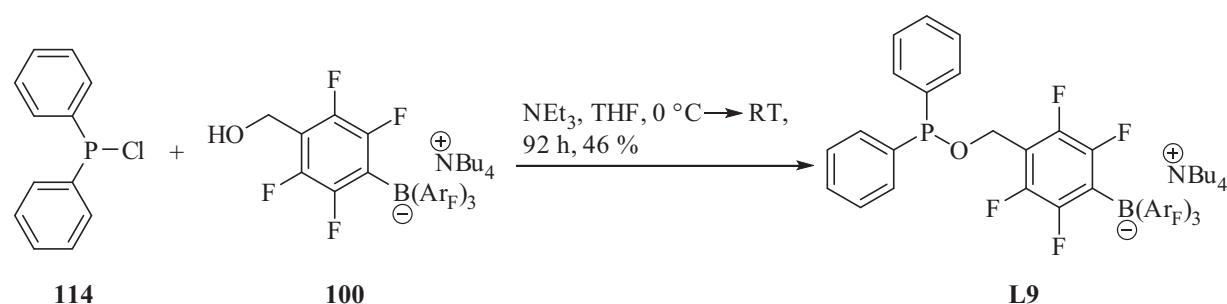
**Schema 27:** Alternative Darstellung von Phosphoramiditen über MonoPhos (31).

Die Phosphorliganden wurden entsprechend der zweiten Route (Schema 26) nach Umsetzung des entsprechenden Diols mit  $PCl_3$  zum Chlorophosphonit und nachfolgender Substitution des verbleibenden Chlorids durch einen Alkohol zum Phosphit bzw. durch ein sekundäres Amin zum Phosphoramidit erhalten (Schema 28).



**Schema 28:** Synthese der chiralen und achiralen Liganden.

Das achirale anionische Phosphinit **L9** wurde analog aus  $Ph_2PCl$  und dem anionischen Alkohol **100** dargestellt (Schema 29).



**Schema 29:** Synthese des anionischen Diphenylphosphinites **L9**.

Abbildung 10 und 11 zeigen einen Überblick über die chiralen und achiralen Liganden, die hergestellt wurden oder kommerziell erhältlich waren. Die beiden neutralen Liganden **L1** und **L2** wurden von Axel Franzke im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert.<sup>[103]</sup> Ligand **L7** war bereits aus vorherigen Untersuchungen bekannt.<sup>[96]</sup>

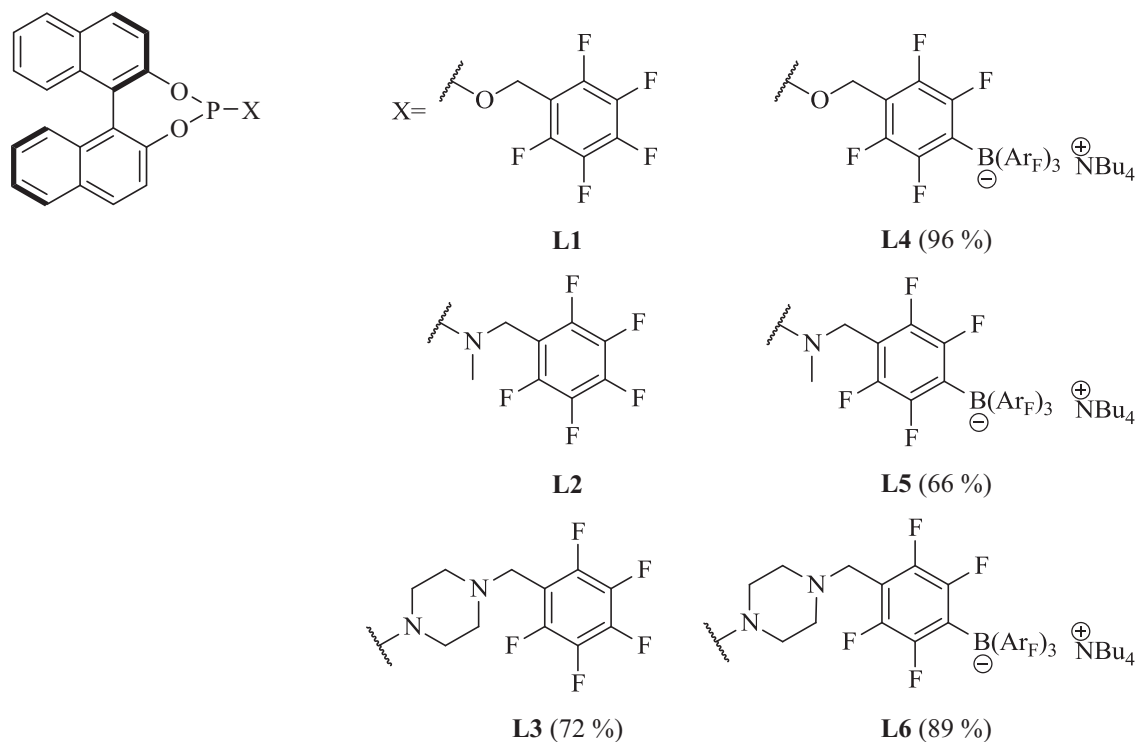


Abbildung 10: Überblick der synthetisierten chiralen BINOL-Liganden.

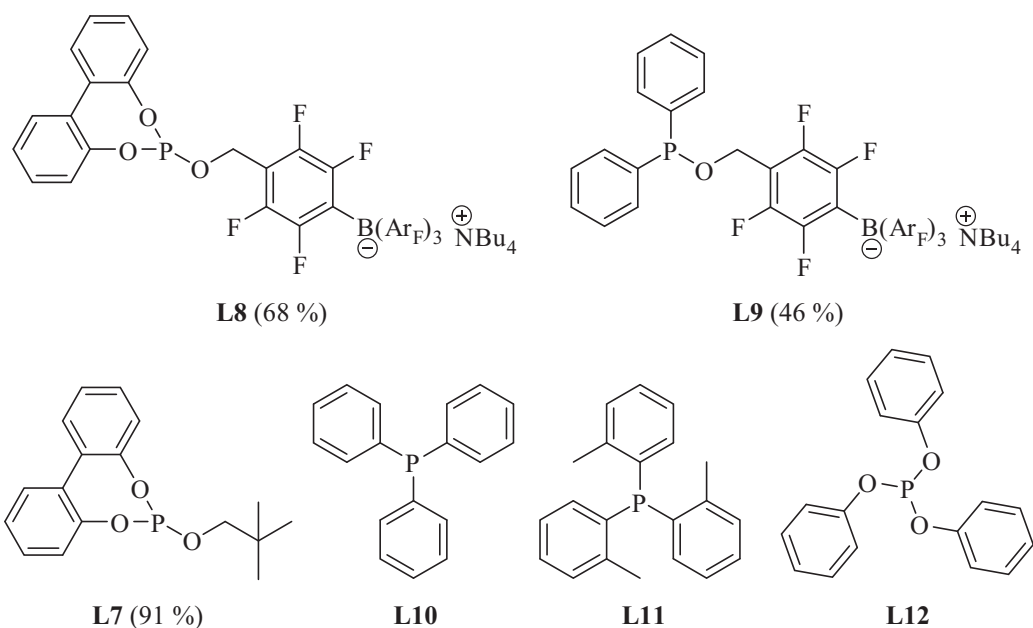
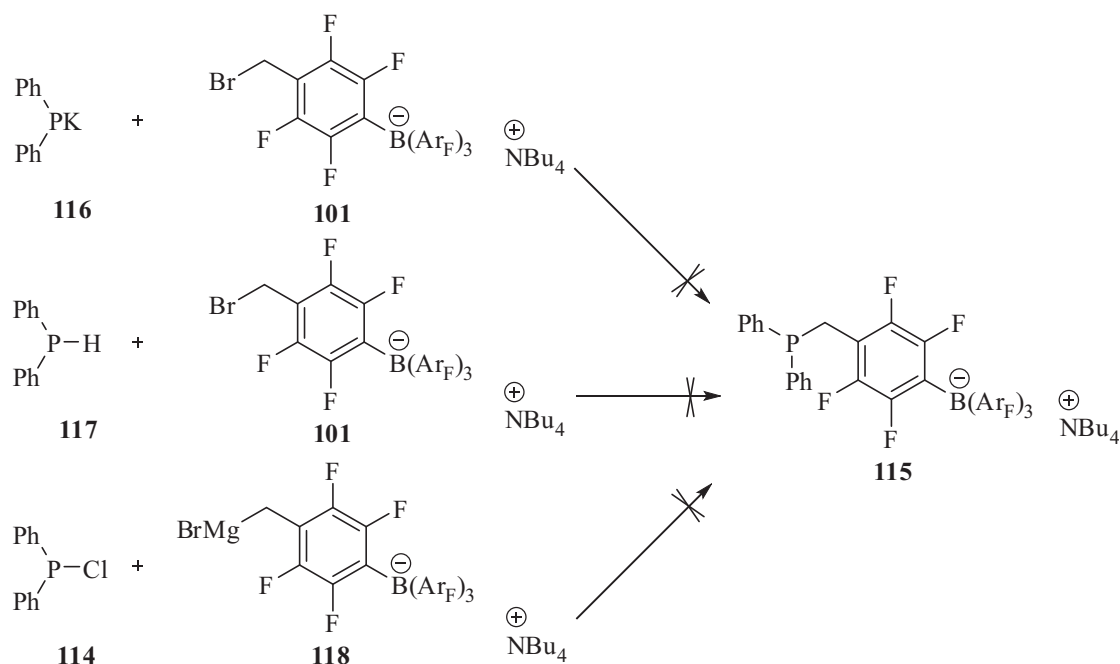


Abbildung 11: Überblick der synthetisierten und kommerziell erwerblichen achiralen Liganden.

Ein weiterer achiraler Ligand **115** mit anionischem Benzylbaustein wurde ebenfalls versucht darzustellen. Jedoch war weder eine nukleophile Substitution des Benzylbromides **101** mit **116** oder **117** noch ein nukleophiler Angriff des entsprechenden Grignardreagenzes **118** auf  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  erfolgreich (Schema 30).

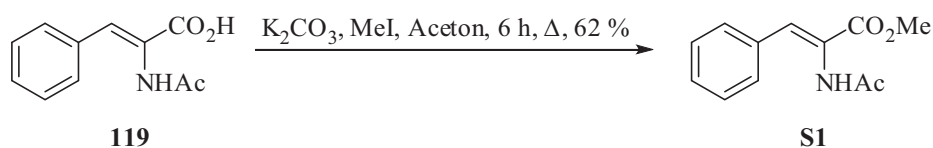


**Schema 30:** Untersuchte Synthesarten zum achiralen Phosphin **115**.

### 3.3 Synthese der Substrate

#### 3.3.1 Darstellung von (*Z*)-2-Acetamido-zimtsäuremethylester

Die Dehydroaminosäure **S1** wurde in einem Schritt durch Veresterung der Säure **119** in Gegenwart von MeI in Aceton erhalten (Schema 31).<sup>[104]</sup>

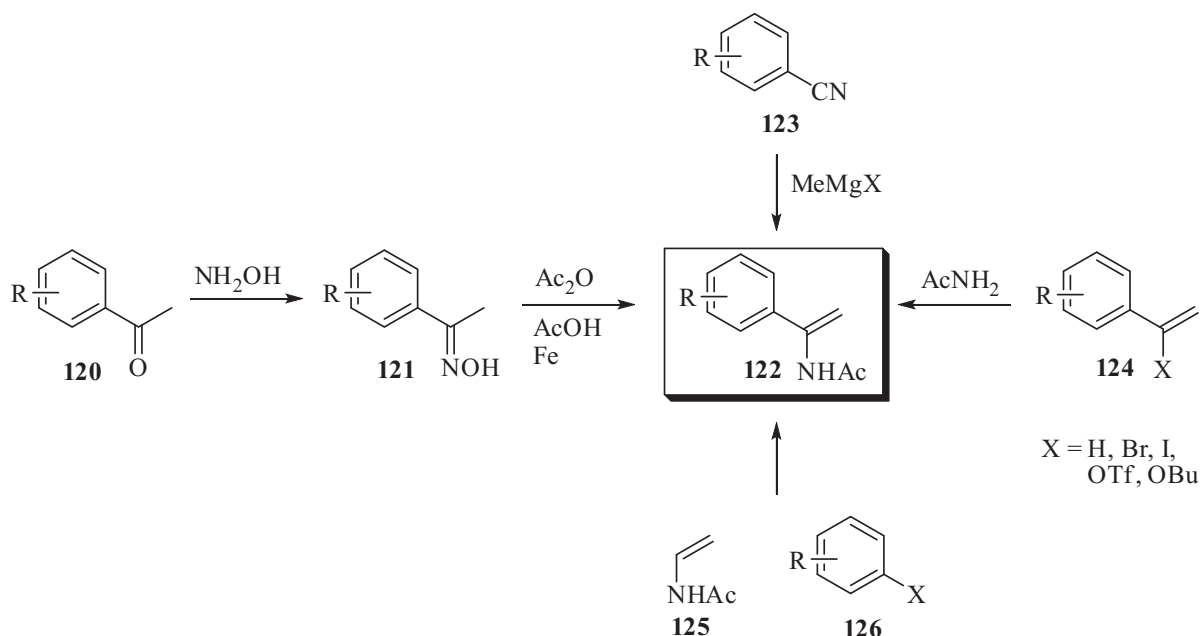


**Schema 31:** Darstellung der Dehydroaminosäure **S1** aus Zimtsäure **119**.

#### 3.3.2 Darstellung der Enamide

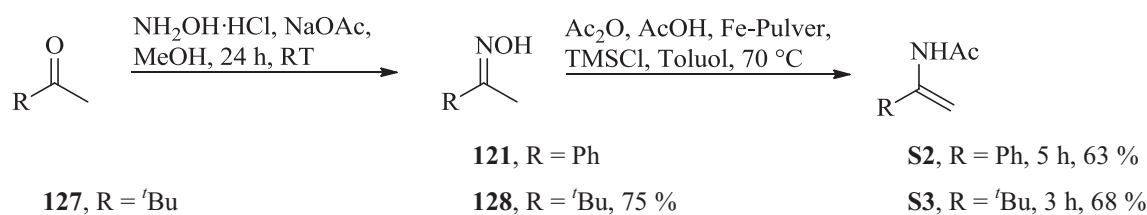
Es gibt diverse Möglichkeiten Enamide zu synthetisieren. Einerseits kann aus einem Keton **120** das entsprechende Oxim **121** gebildet und mit Essigsäureanhydrid und Eisenpulver ins Enamid **122** überführt werden. Andererseits kann durch Addition einer Organometallverbindung (meist Grignardreagenz) an ein Nitril **123**, gefolgt von einer Umsetzung des

resultierenden Imins mit dem passendem Elektrophil, das Enamid erhalten werden. Des Weiteren gibt es die Optionen der Übergangsmetall-katalysierten Kupplung von Vinylderivaten **124** mit Amiden oder einer Kupplung von *N*-Vinylacetamid (**125**) mit einem Arylhalogenid **126** (Schema 32).<sup>[105]</sup>



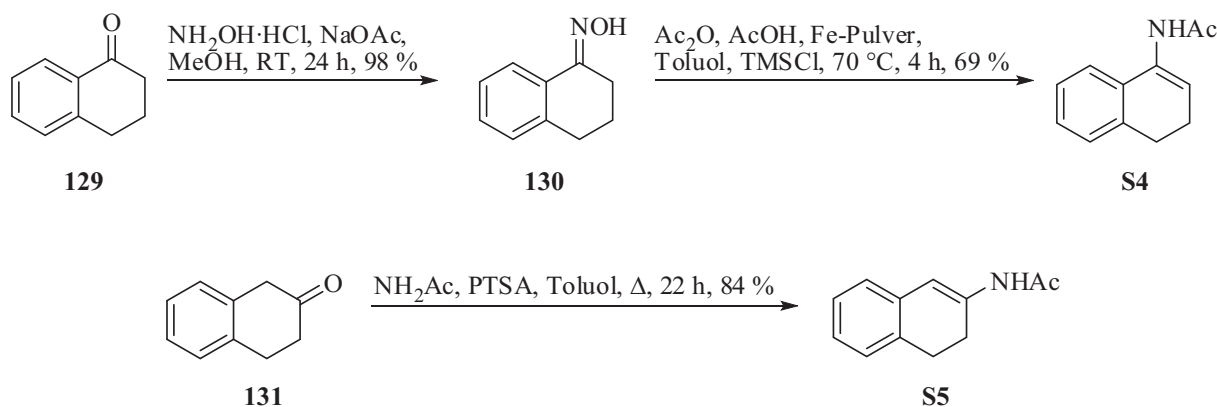
**Schema 32:** Verschiedene Wege zur Synthese von Enamiden.

Für die Darstellung nichtcyclischer Enamide wurde die zuerst beschriebene Variante gewählt. Dabei wurde das kommerziell erhältliche Keton zum Oxim umgesetzt und anschließend in Gegenwart von Eisenpulver,  $\text{Ac}_2\text{O}$ , AcOH und  $\text{TMSCl}$  in Toluol bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$  ins Enamid überführt (Schema 33).



**Schema 33:** Enamidsynthese via Oxim für nichtcyclische Ketone.

Das cyclische Enamid **S4** konnte ausgehend von **129** ebenfalls über die Oxim-Zwischenstufe **130** in guten Ausbeuten dargestellt werden.<sup>[106]</sup> Die Bildung des Oxims aus  $\beta$ -Tetralon war dagegen nicht möglich. Stattdessen wurde direkt das Keton **131** in einem Schritt mit Hilfe eines Wasserabscheiders in Toluol kondensiert, um so das gewünschte Produkt zu erhalten (Schema 34).<sup>[107]</sup>



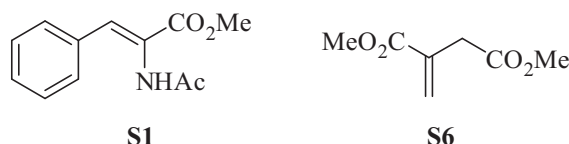
Schema 34: Synthese der cyclischen Enamide S4 und S5.

### 3.4 Resultate

Die aktiven Katalysatoren für die Rhodium-katalysierte Hydrierung wurden *in situ* aus den entsprechenden Liganden und  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  bei RT in Methylenechlorid (DCM) bzw. Ethylacetat (EE) hergestellt. Die Hydrierungen erfolgten in einem 0.33 M Reaktionsgemisch, bei 1 mol% Katalysatorbeladung. Als achirale Liganden wurden neben den käuflichen neutralen Phosphinen  $\text{PPh}_3$  und  $\text{P}(\text{}^o\text{Tol})_3$  und dem Phosphit  $\text{P}(\text{OPh})_3$  auch das neutrale Phosphit **L7** und zusätzlich das anionische Phosphit **L8** und das geladene Phosphinit **L9** untersucht (vgl. Abbildung 11). Chirale Liganden basierten auf BINOL. Die anionischen Liganden unterscheiden sich nur in der ladungstragenden Struktureinheit, dem Boratbaustein (vgl. Abbildung 10). Aus Gründen der besseren Übersicht sind hauptsächlich nur ergebnisrelevante Ausschnitte einer Tabelle aufgelistet. Die vollständigen Tabellen sind im Anhang (Kapitel 6.1) dargestellt.

#### 3.4.1 Hydrierung von Dimethylitaconat und (*Z*)-2-Acetamido-zimtsäuremethylester

Die beiden achiralen anionischen Liganden **L8** und **L9** wurden jeweils zum Einen mit den neutralen BINOL-Liganden **L1** und **L2** und zum Anderen mit den entsprechenden anionischen Analoga **L4** und **L5** in Mischungen auf ihre Selektivität in der Hydrierung der Standardsubstrate **S1** und **S6** untersucht. Hier wurden Hydrierbedingungen von 10 bar  $\text{H}_2$ , 1 h, RT in DCM oder EE verwendet (Abbildung 12).



**Abbildung 12:** Die beiden Standardsubstrate (*Z*)-2-Acetamido-zimtsäurmethylester (**S1**) und Dimethylitaconat (**S6**).

Die Ergebnisse der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung zeigten, dass die Verwendung von Heterokombinationen gegenüber Homokombinationen zu einer Verbesserung der Stereoinduktion führen kann. Dabei wurde insbesondere eine Steigerung des Enantiomerenüberschusses (*ee*) in der Hydrierung von Dimethylitaconat (**S6**) durch Verwendung der Kombination **L9** mit dem neutralen BINOL-Liganden **L1** von 4 % (**L1**) auf beachtliche 47 % gesteigert. Die Mischung aus **L9** mit BINOL-Phosphoramiditliganden **L2** führte zu einer Verbesserung von 72 % auf 87 % *ee* (Tabelle 1, Eintrag 5 und 6). Trotz der respektablen Verbesserungen konnte kein genereller Trend beobachtet werden. Ebenso oft führte die Verwendung von Heterokombinationen zu einer geringeren Stereoinduktion. Des Weiteren wurde ein starker Lösungsmittelfekt beobachtet. Während die aufgeführten Steigerungen in Ethylacetat erhalten wurden, ergaben die Hydrierungen in DCM keine signifikanten Verbesserungen durch Verwendung von Heterokomplexen (Tabelle 1). Mischungen, bestehend aus zwei verschiedenen anionischen Liganden zeigten lediglich in einem Beispiel für Dimethylitaconat (**S6**) eine leicht bessere Selektivität (Tabelle 1, Eintrag 7 bzw. Tabelle A, Kapitel 6.1).

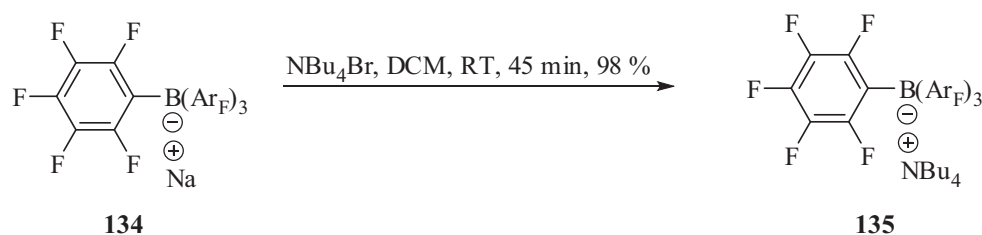
**Tabelle 1:** Untersuchung der neuen achiralen anionischen Liganden **L8** und **L9** für Dimethylitaconat (**S6**)

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	LM	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	<i>ee</i> [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	<b>L1</b>	<b>L8</b>	DCM	>99	48 ( <i>R</i> )	>99	93 ( <i>R</i> )
2	<b>L2</b>	<b>L8</b>	DCM	>99	87 ( <i>R</i> )	>99	86 ( <i>R</i> )
3	<b>L1</b>	<b>L8</b>	EE	>99	5 ( <i>R</i> )	>99	4 ( <i>R</i> )
4	<b>L2</b>	<b>L8</b>	EE	>99	14 ( <i>R</i> )	>99	72 ( <i>R</i> )
5	<b>L1</b>	<b>L9</b>	EE	>99	47 ( <i>R</i> )	>99	4 ( <i>R</i> )
6	<b>L2</b>	<b>L9</b>	EE	>99	87 ( <i>R</i> )	>99	72 ( <i>R</i> )
7	<b>L4</b>	<b>L9</b>	EE	>99	26 ( <i>R</i> )	2	6 ( <i>R</i> )
8	<b>L5</b>	<b>L9</b>	EE	>99	79 ( <i>R</i> )	>99	73 ( <i>R</i> )

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% chiraler Ligand, 1 mol% achiraler anionische Ligand, 10 bar H<sub>2</sub>, 1 h, RT.

Für die Hydrierung der Dehydroaminosäure **S1** zu Methyl-2-acetamido-3-phenylpropanoat (**133**) konnte keine Verbesserung der Ergebnisse in DCM oder EE durch Mischungen mit achiralen anionischen Liganden beobachtet werden (Tabelle B, Kapitel 6.1).

Um auszuschließen, dass der zusätzliche Boratrest des anionischen Liganden für diese Verbesserung der Ergebnisse verantwortlich ist, wurde durch Kationenaustausch aus dem entsprechenden Natrium-Borat-Salz **134** das Tetrabutylammonium-Borat-Salz **135** hergestellt und als Additiv in ausgewählten Katalysen in den Homokombinationen, sowie Ligandenmischungen, in DCM untersucht (Schema 35).



**Schema 35:** Synthese des Borats **135**.

Der Boratzusatz zeigte keinen Einfluss für die Untersuchung der Homokombinationen in DCM für **S6**. Mischungen des chiralen BINOL-Phosphits **L1** mit den achiralen Phosphiten  $\text{P}(\text{OPh})_3$  und **L7** ergaben ebenfalls keine Änderung der ohne **135** beobachteten Enantioselektivitäten für **S1** (Tabelle 2).

**Tabelle 2:** Untersuchung des Borateffektes durch Zusatz von **135** in den Homokombinationen für Dimethylitaconat (**S6**) und Ligandemischungen der Dehydroaminosäure **S1**.

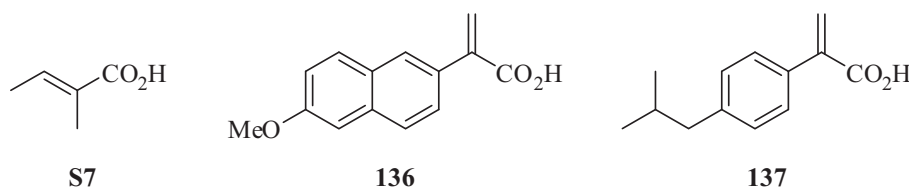
Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	Substrat	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] ohne <b>135</b>	ee [%] ohne <b>135</b>
1	<b>L1</b>	--	<b>S6</b>	>99	93 ( <i>R</i> )	>99	93 ( <i>R</i> )
2	<b>L2</b>	--	<b>S6</b>	>99	85 ( <i>R</i> )	>99	86 ( <i>R</i> )
3	<b>L1</b>	$\text{P}(\text{OPh})_3$	<b>S1</b>	>99	51 ( <i>S</i> )	>99	49 ( <i>S</i> )
4	<b>L1</b>	<b>L7</b>	<b>S1</b>	>99	36 ( <i>S</i> )	>99	35 ( <i>S</i> )

Reaktionsbedingungen: 1 mol%  $[\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4]$ , 2 mol% Ligand (L<sup>1</sup> + L<sup>2</sup>) und 2 mol% Boratzusatz **135**, 10 bar H<sub>2</sub>, DCM, 1 h, RT.



### 3.4.2 Hydrierung von Tiglinsäure

Chirale Carbonsäuren sind wichtige Zwischenprodukte in der Synthese von pharmazeutisch interessanten Verbindungen, wie bereits am Beispiel des Aliskirens (**32**) gezeigt wurde (Kapitel 1.4, Schema 8).<sup>[43]</sup> Direkte Vorstufen zu  $\alpha$ -Arylpropionsäuren gehören zu der wichtigste Klasse nichtsteroidaler entzündungshemmender Mittel, wie beispielsweise Naproxen oder Ibuprofen. Ungesättigte Carbonsäuren sind jedoch eher ein Substrat für die Ruthenium-katalysierte Hydrierung.<sup>[108]</sup> Beispiele aus der Literatur belegen jedoch, dass ungesättigte Carbonsäuren wie **S7** auch durch Rhodium-Katalysatoren mit hoher Effizienz und Enantioselektivität reduziert wurden (Abbildung 13).<sup>[109]</sup>

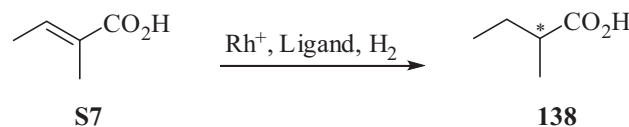


**Abbildung 13:** Tiglinsäure (**S7**) und die Vorstufen **136** und **137** zu Naproxen und Ibuprofen.

Ermuntert durch die erzielten Verbesserungen für die bereits erwähnten Hydriersubstrate Dimethylitaconat **S6** und (*Z*)-2-Acetamido-zimtsäuremethylester (**S1**) wurde die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäure **S7** in der Rhodium-katalysierten Hydrierung durch monodentate Liganden in ihren Homokombinationen und insbesondere in Ligandenmischungen untersucht. Bereits in Voruntersuchungen wurde festgestellt, dass Tiglinsäure (**S7**) in der Rhodium-katalysierten Hydrierung eine geringere Reaktivität als Dimethylitaconat (**S6**) und die Dehydroaminosäure **S1** aufwies. Deswegen wurde der Wasserstoffdruck auf 20 bar erhöht und die Reaktionszeit auf 4 h verlängert.

In polarem protischen Lösungsmittel wie *i*PrOH wurde vollständiger Umsatz erhalten, allerdings konnte keine Stereoinduktion mit den monodentaten P-Liganden **L1** - **L6** festgestellt werden. Die Reaktivität dieser Ligand-Komplexe in DCM war geringer (meist kein vollständiger Umsatz), allerdings konnte teilweise ein niedriger Enantiomerenüberschuss beobachtet werden (Tabelle 3). Auch weitere protische Lösungsmittel wie MeOH oder wässriges *i*PrOH führten ausschließlich zu racemischem Produkt (Tabelle C, Kapitel 6.1).



**Tabelle 3:** Hydrierung von **S7** durch neutrale und anionische BINOL-Liganden **L1 - L6** in der Homokombination.

Eintrag	L <sup>1</sup>	LM	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>L1</b>	DCM	35	12 (-)
2	<b>L2</b>	DCM	>99	10 (-)
3	<b>L3</b>	DCM	6	3 (-)
4	<b>L4</b>	DCM	12	rac.
5	<b>L5</b>	DCM	26	5 (-)
6	<b>L6</b>	DCM	2	4 (-)
7	<b>L1</b>	<i>i</i> PrOH	>99	rac.
8	<b>L2</b>	<i>i</i> PrOH	>99	rac.
9	<b>L3</b>	<i>i</i> PrOH	>99	rac.
10	<b>L4</b>	<i>i</i> PrOH	>99	rac.
11	<b>L5</b>	<i>i</i> PrOH	>99	rac.
12	<b>L6</b>	<i>i</i> PrOH	>99	rac.

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 2 mol% Ligand, 20 bar H<sub>2</sub>, 4 h, RT.

Die Heterokombinationen zeigten fast keinerlei Verbesserung bezüglich der Aktivität als auch der Selektivität. Lediglich Mischungen von chiralen Liganden mit PPh<sub>3</sub> in DCM zeigten optimierte Eigenschaften. Für diese Heterokomplexe wurden sowohl höhere Aktivitäten als auch eine Verbesserung der Stereoinduktion gemessen. Somit konnte der Enantiomerenüberschuss von 10 % auf 62 % gesteigert werden (Tabelle 4, Eintrag 2 bzw. Tabellen D - F, Kapitel 6.1). Mischungen aus anionischen achiralen Liganden mit den BINOL-Liganden führten ebenfalls zu keiner Ergebnissteigerung (Tabellen D - F, Kapitel 6.1).

**Tabelle 4:** Mischungen aus chiralen Liganden **L1 - L6** und PPh<sub>3</sub> in DCM und *i*PrOH für die Hydrierung von **S7**.

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	LM	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	ee [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	<b>L1</b>	PPh <sub>3</sub>	DCM	>99	56 (+)	35	12 (-)
2	<b>L2</b>	PPh <sub>3</sub>	DCM	>99	62 (+)	>99	10 (-)
3	<b>L3</b>	PPh <sub>3</sub>	DCM	12	41 (+)	6	3 (-)
4	<b>L4</b>	PPh <sub>3</sub>	DCM	96	19 (+)	12	rac.
5	<b>L5</b>	PPh <sub>3</sub>	DCM	60	34 (+)	26	5 (-)
6	<b>L6</b>	PPh <sub>3</sub>	DCM	15	24 (+)	2	4 (-)
7	<b>L1</b>	PPh <sub>3</sub>	<i>i</i> PrOH	78	rac.	>99	rac.
8	<b>L2</b>	PPh <sub>3</sub>	<i>i</i> PrOH	17	rac.	>99	rac.
9	<b>L3</b>	PPh <sub>3</sub>	<i>i</i> PrOH	>99	rac.	>99	rac.
10	<b>L4</b>	PPh <sub>3</sub>	<i>i</i> PrOH	<1	rac.	>99	rac.
11	<b>L5</b>	PPh <sub>3</sub>	<i>i</i> PrOH	27	rac.	>99	rac.
12	<b>L6</b>	PPh <sub>3</sub>	<i>i</i> PrOH	<1	rac.	>99	rac.

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% chiraler Ligand und 1 mol% PPh<sub>3</sub>, 20 bar H<sub>2</sub>, 4 h, RT.

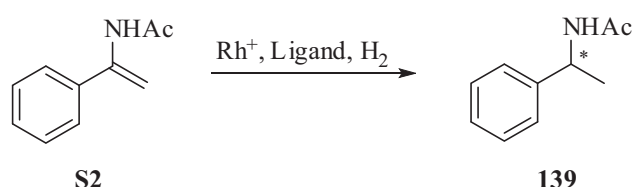


### 3.4.3 Hydrierung der Enamide

Optisch aktive  $\alpha$ -Arylalkylamine sind für die Synthese biologisch aktiver Verbindungen wertvolle Substanzen. So lassen sich durch die Hydrierung von Enamiden chirale Aminderivate darstellen. *N*-(1-Phenylvinyl)acetamid (**S2**) repräsentiert die Standardhydrierverbindung der Enamide in dieser Hinsicht.

Das Ligandensystem der sechs BINOL-Liganden erwies sich als aktiv und sehr selektiv in der katalytischen Hydrierung des Standardenamids **S2**. Der  $H_2$ -Druck hatte dabei kaum Einfluss auf die Ergebnisse. So ergaben sich vollständige Umsätze bei 20 bar  $H_2$  in DCM nach 4 h bei RT. Es konnten sehr gute Resultate (>99 % *ee*) durch die BINOL-Piperazin-Phosphoramidite **L3** und **L6** erzielt werden (Tabelle 5, Eintrag 3 und 6 bzw. Tabelle G, Kapitel 6.1)

**Tabelle 5:** Hydrierergebnisse fürs *N*-(1-Phenylvinyl)acetamid (**S2**).

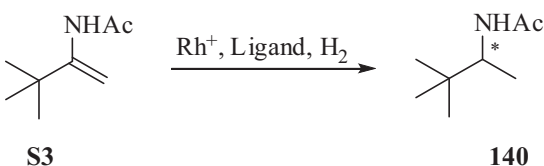


Eintrag	L <sup>1</sup>	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%] (Konf.)
1	<b>L1</b>	>99	95 (-)
2	<b>L2</b>	>99	91 (-)
3	<b>L3</b>	>99	99 (-)
4	<b>L4</b>	>99	89 (-)
5	<b>L5</b>	>99	49 (-)
6	<b>L6</b>	>99	>99 (-)

Reaktionsbedingungen: 1 mol%  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 2 mol% chiraler Ligand, 20 bar  $H_2$ , DCM, 4 h, RT.

Ein anspruchsvolleres Substrat stellt das Enamid des Pinakolins **S3** dar. Hierfür wurde mit PipPhos bei RT ein Enantiomerenüberschuss von 59 % (82 % *ee* bei 55 bar  $H_2$ ,  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) beschrieben.<sup>[110]</sup>

Tabelle 6 zeigt die Resultate der Homokombinationen jeweils in DCM und EE. In DCM wurde ein gutes Ergebnis von 81 % *ee* bei RT mit dem anionischen Phosphit **L4** erzielt (Tabelle 6, Eintrag 4). In EE war die Stereoinduktion geringer.

**Tabelle 6:** Hydrierergebnisse für *N*-(3,3-Dimethylbut-1-en-2-yl)acetamid (**S3**).


Eintrag	L <sup>1</sup>	LM	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>L1</b>	DCM	99	46 (+)
2	<b>L2</b>	DCM	80	29 (-)
3	<b>L3</b>	DCM	78	69 (-)
4	<b>L4</b>	DCM	97	81 (+)
5	<b>L5</b>	DCM	93	71 (-)
6	<b>L6</b>	DCM	84	27 (-)
7	<b>L1</b>	EE	>99	4 (+)
8	<b>L2</b>	EE	>99	8 (-)
9	<b>L3</b>	EE	>99	rac.
10	<b>L4</b>	EE	89	36 (+)
11	<b>L5</b>	EE	<1	--
12	<b>L6</b>	EE	41	15 (-)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 2 mol% chiraler Ligand, 20 bar H<sub>2</sub>, 4 h, RT.

Diverse Kombinationen erzielten in Ligandenmischungen Selektivitätssteigerungen in der Hydrierung von **S3**. Verbesserungen gegenüber der Homokombination wurden in DCM mit den achiralen Phosphiten (P(OPh)<sub>3</sub> oder **L7**) und den BINOL-Liganden **L2**, **L3** und **L6** erzielt (Tabelle 7, Eintrag 2, 8 und 12). In Ethylacetat wurden geringere Aktivitäten der Heterokombinationen gemessen. Durch Mischungen mit achiralen Phosphinen ließ sich die Selektivität geringfügig verbessern. Die Kombination des anionischen Phosphits **L4** mit P(OPh)<sub>3</sub> lieferte das beste Resultat (65 % *ee*) in diesem Lösungsmittel, jedoch wurden lediglich 38 % Umsatz erzielt (Tabelle 7, Eintrag 18 bzw. Tabelle H und I, Kapitel 6.1).

Die Ergebnisse aus Mischungen mit achiralen anionischen Liganden sind in Tabelle 8 zusammengefasst. In einigen Fällen verbesserten sich die Resultate durch solche Mischungen deutlich für dieses anspruchsvolle Substrat. Interessanterweise ergaben die Kombination des neutralen Phosphoramidits **L2** mit dem anionischen Phosphit **L8** bzw. Phosphinit **L9** jeweils ähnliche Enantiomerenüberschüsse, jedoch durch **L9** in inverser Konfiguration, verglichen mit der Homokombination (Tabelle 8, Eintrag 1 und 2). Mischungen aus zwei anionischen Liganden führten dabei zu keiner Steigerung der Enantioselektivitäten (Tabelle H und I, Kapitel 6.1).

**Tabelle 7:** Untersuchung von Mischungen für *N*-(3,3-Dimethylbut-1-en-2-yl)acetamid (**S3**).

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	LM	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	ee [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	<b>L1</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	DCM	52	53 (+)	99	46 (+)
2	<b>L2</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	DCM	35	50 (-)	80	29 (-)
3	<b>L3</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	DCM	5	9 (-)	78	69 (-)
4	<b>L4</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	DCM	56	78 (+)	97	81 (+)
5	<b>L5</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	DCM	56	22 (-)	93	71 (-)
6	<b>L6</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	DCM	54	10 (+)	84	27 (-)
7	<b>L1</b>	<b>L7</b>	DCM	99	18 (+)	99	46 (+)
8	<b>L2</b>	<b>L7</b>	DCM	99	48 (-)	80	29 (-)
9	<b>L3</b>	<b>L7</b>	DCM	98	37 (-)	78	69 (-)
10	<b>L4</b>	<b>L7</b>	DCM	>99	64 (+)	97	81 (+)
11	<b>L5</b>	<b>L7</b>	DCM	99	68 (-)	93	71 (-)
12	<b>L6</b>	<b>L7</b>	DCM	>99	42 (-)	84	27 (-)
13	<b>L2</b>	PPh <sub>3</sub>	EE	99	20 (-)	>99	8 (-)
14	<b>L6</b>	PPh <sub>3</sub>	EE	87	19 (-)	41	15 (-)
15	<b>L1</b>	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	EE	32	26 (-)	>99	4 (+)
16	<b>L2</b>	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	EE	29	31 (-)	>99	8 (-)
17	<b>L2</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	EE	5	45 (-)	>99	8 (-)
18	<b>L4</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	EE	38	65 (+)	89	36 (+)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% chiraler Ligand und 1 mol% achiraler neutraler Ligand, 20 bar H<sub>2</sub>, 4 h, RT.

**Tabelle 8:** Untersuchung von Mischungen für *N*-(3,3-Dimethylbut-1-en-2-yl)acetamid (**S3**).

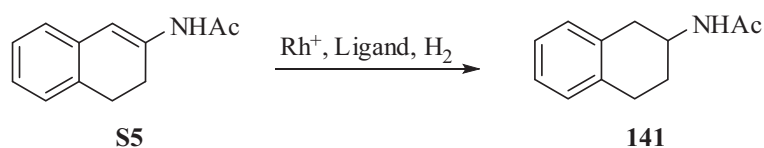
Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	LM	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	ee [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	<b>L2</b>	<b>L8</b>	DCM	98	58 (-)	80	29 (-)
2	<b>L2</b>	<b>L9</b>	DCM	>99	46 (+)	80	29 (-)
3	<b>L1</b>	<b>L8</b>	EE	72	33 (+)	>99	4 (+)
4	<b>L3</b>	<b>L9</b>	EE	97	6 (+)	>99	rac.

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% chiraler Ligand und 1 mol% achiraler anionischer Ligand, 20 bar H<sub>2</sub>, 4 h, RT.

Das cyclische Enamid des  $\beta$ -Tetralons **S5** erwies sich ebenfalls als ein sehr anspruchsvolles Substrat für monodentate Liganden. Hierfür waren für BINOL-basierende Liganden Enantiomerenüberschüsse von bis zu 34 % bekannt.<sup>[110]</sup> Die Ergebnisse der Homokombinationen (Tabelle 9), wie auch der Mischungen mit den achiralen Liganden PPh<sub>3</sub>, P(<sup>o</sup>Tol)<sub>3</sub>, P(OPh)<sub>3</sub> und **L7** (Tabelle 10), sind in nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

Aus Vorversuchen wurde deutlich, dass das Substrat **S5** eine viel geringere Reaktivität im Vergleich zu vorher beschriebenen Olefinen aufwies. Deswegen wurde der Wasserstoffdruck auf 50 bar erhöht und gleichzeitig die Reaktionszeit auf 16 h verlängert. Dennoch wurde auch unter diesen Bedingungen nicht mit allen Liganden in der Homokombination vollständiger Umsatz erhalten. Die gemessenen Selektivitäten waren sowohl in DCM als auch in EE sehr gering (Tabelle 9).

**Tabelle 9:** Hydrierergebnisse des Enamides **S5** in den Homokombinationen.



Eintrag	L <sup>1</sup>	LM	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>L1</b>	DCM	86	5 (+)
2	<b>L2</b>	DCM	32	17 (+)
3	<b>L3</b>	DCM	>99	3 (+)
4	<b>L4</b>	DCM	20	rac.
5	<b>L5</b>	DCM	56	11 (+)
6	<b>L6</b>	DCM	85	18 (+)
7	<b>L1</b>	EE	>99	rac.
8	<b>L2</b>	EE	40	5 (+)
9	<b>L3</b>	EE	>99	3 (+)
10	<b>L4</b>	EE	3	rac.
11	<b>L5</b>	EE	5	30 (+)
12	<b>L6</b>	EE	87	7 (+)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 2 mol% chiraler Ligand, 50 bar H<sub>2</sub>, 16 h, RT.

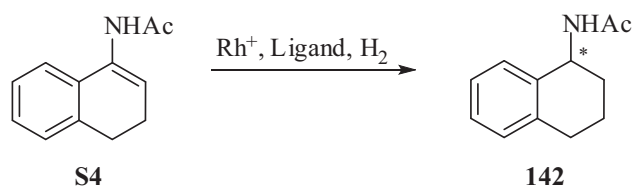
Die Heterokombinationen mit PPh<sub>3</sub> erwiesen sich als deutlich aktiver. In DCM wurde nun mit allen Kombinationen vollständiger Umsatz erhalten. Ebenfalls konnten höhere Selektivitäten beobachtet werden. Mit dem anionischen Phosphoramidit **L5** und PPh<sub>3</sub> in Kombination wurde der höchste Enantiomerenüberschuss von 36 % gemessen (Tabelle 10, Eintrag 5). Der gleiche Trend konnte auch in EE beobachtet werden, allerdings waren sowohl die Umsätze als auch die induzierten Überschüsse (30 % ee) etwas tiefer (Tabelle 10, Eintrag 16). Anionische achirale Liganden führten in einem Fall zu einer minimalen Ergebnisverbesserung (Tabelle 10, Eintrag 9). Alle weiteren Kombinationsmöglichkeiten mit achiralen Liganden P(<sup>o</sup>Tol)<sub>3</sub>, **L7** oder **L9** führten zu keiner Verbesserung der Selektivität (Tabelle J und K, Kapitel 6.1).


**Tabelle 10:** Ergebnisse der Ligandenmischungen für **S5** in DCM und EE.

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	LM	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	ee [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	<b>L1</b>	PPh <sub>3</sub>	DCM	>99	6 (+)	86	5 (+)
2	<b>L2</b>	PPh <sub>3</sub>	DCM	>99	27 (+)	32	17 (+)
3	<b>L3</b>	PPh <sub>3</sub>	DCM	>99	22 (+)	>99	3 (+)
4	<b>L4</b>	PPh <sub>3</sub>	DCM	>99	rac.	20	rac.
5	<b>L5</b>	PPh <sub>3</sub>	DCM	>99	36 (+)	56	11 (+)
6	<b>L6</b>	PPh <sub>3</sub>	DCM	>99	8 (+)	85	18 (+)
7	<b>L1</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	DCM	28	11 (+)	86	5 (+)
8	<b>L3</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	DCM	9	20 (+)	32	3 (+)
9	<b>L5</b>	<b>L8</b>	DCM	27	15 (+)	56	11 (+)
10	<b>L1</b>	PPh <sub>3</sub>	EE	76	2 (+)	>99	rac.
11	<b>L2</b>	PPh <sub>3</sub>	EE	<1	--	40	5 (+)
12	<b>L3</b>	PPh <sub>3</sub>	EE	97	18 (+)	>99	3 (+)
14	<b>L4</b>	PPh <sub>3</sub>	EE	73	7 (+)	3	rac.
15	<b>L5</b>	PPh <sub>3</sub>	EE	82	26 (+)	5	30 (+)
16	<b>L6</b>	PPh <sub>3</sub>	EE	83	30 (+)	87	7 (+)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% chiraler Ligand und 1 mol% achiraler Ligand, 50 bar H<sub>2</sub>, 16 h, RT.

Das Enamid des  $\alpha$ -Tetralons war dagegen reaktiver und konnte insbesondere selektiver reduziert werden. Mit dem anionischen Phosphit-Liganden **L4** wurde der höchste Enantiomerenüberschuss für die Homokombination von 96 % in DCM bzw. 97 % in EE gemessen, allerdings bei unvollständigem Umsatz (Tabelle 11, Eintrag 4 und 10).

**Tabelle 11:** Hydrierung des  $\alpha$ -Tetralon-Enamides **S4** in der Homokombination.


Eintrag	L <sup>1</sup>	LM	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>L1</b>	DCM	68	68 (-)
2	<b>L2</b>	DCM	19	27 (-)
3	<b>L3</b>	DCM	80	47 (-)
4	<b>L4</b>	DCM	88	96 (-)
5	<b>L5</b>	DCM	45	24 (+)
6	<b>L6</b>	DCM	>99	76 (-)
7	<b>L1</b>	EE	19	43 (-)
8	<b>L2</b>	EE	43	9 (-)
9	<b>L3</b>	EE	29	34 (-)
10	<b>L4</b>	EE	63	97 (-)
11	<b>L5</b>	EE	15	45 (+)
12	<b>L6</b>	EE	>99	20 (-)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 2 mol% chiraler Ligand, 20 bar H<sub>2</sub>, 4 h, RT.

Die Hoffnung die Aktivität und Selektivität durch Heterokombinationen weiter steigern zu können wurde nicht erfüllt. Mit dem gleichen Liganden **L4** in Kombination mit allen achiralen Liganden wie PPh<sub>3</sub> oder **L7** wurden geringere Selektivitäten gemessen. Mit den Phosphoramiditen (**L2**, **L3** und **L5**) erhöhten sich die Enantiomerenüberschüsse für die Mischung mit einem Phosphitpartner wie **L7** oder P(OPh)<sub>3</sub> (Tabelle 12, Eintrag 3, 8 und 11). Die größte Verbesserung in EE wurde von der anionischen Mischung von **L6** mit P(OPh)<sub>3</sub> von 20 % auf 52 % *ee* beobachtet (Tabelle 12, Eintrag 18).

**Tabelle 12:** Resultate der Hydrierung durch Ligandenmischungen für **S4**.

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	LM	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	<i>ee</i> [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	<b>L1</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	DCM	26	66 (-)	68	68 (-)
2	<b>L2</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	DCM	8	13 (-)	19	27 (-)
3	<b>L3</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	DCM	33	75 (-)	80	47 (-)
4	<b>L4</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	DCM	66	84 (-)	88	96 (-)
5	<b>L5</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	DCM	26	29 (+)	45	24 (+)
6	<b>L6</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	DCM	69	65 (-)	>99	76 (-)
7	<b>L1</b>	<b>L7</b>	DCM	91	25 (-)	68	68 (-)
8	<b>L2</b>	<b>L7</b>	DCM	83	52 (-)	19	27 (-)
9	<b>L3</b>	<b>L7</b>	DCM	96	53 (-)	80	47 (-)
10	<b>L4</b>	<b>L7</b>	DCM	99	76 (-)	88	96 (-)
11	<b>L5</b>	<b>L7</b>	DCM	88	68 (-)	45	24 (+)
12	<b>L6</b>	<b>L7</b>	DCM	41	76 (-)	>99	76 (-)
13	<b>L1</b>	PPh <sub>3</sub>	EE	98	19 (+)	19	43 (-)
14	<b>L2</b>	PPh <sub>3</sub>	EE	98	18 (+)	43	9 (-)
15	<b>L3</b>	PPh <sub>3</sub>	EE	95	9 (+)	29	34 (-)
16	<b>L4</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	EE	27	84 (-)	63	97 (-)
17	<b>L5</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	EE	<1	--	15	45 (+)
18	<b>L6</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	EE	30	52 (-)	>99	20 (-)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% chiraler Ligand und 1 mol% achiraler neutraler Ligand, 20 bar H<sub>2</sub>, 4 h, RT.

Auch wurden die beiden anionischen achiralen Liganden **L8** und **L9** in Kombination mit den BINOL-Liganden getestet. Für einige Kombinationen, insbesondere mit den neutralen Phosphoramiditen (**L2** und **L3**), aber auch den anionischen Phosphoramiditen (**L5** und **L6**) wurden leichte Verbesserungen mit **L8** erzielt. Allerdings konnte wiederum keine Heterokombination die 96 % *ee* des anionischen Phosphit-Liganden erreichen (Tabelle 13). Zusätzlich ergaben sich keine Ergebnisverbesserungen aus Kombinationen mit dem anionischen Phosphinit **L9**. Tabelle L und M aus Kapitel 6.1 zeigen alle ermittelten Messwerte bezüglich den Mischungen für Enamid **S4** in DCM und EE.

**Tabelle 13:** Resultate der Hydrierung durch Ligandenmischungen für **S4**.

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	LM	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	ee [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	<b>L1</b>	<b>L8</b>	DCM	96	34 (-)	68	68 (-)
2	<b>L2</b>	<b>L8</b>	DCM	95	40 (-)	19	27 (-)
3	<b>L3</b>	<b>L8</b>	DCM	88	66 (-)	80	47 (-)
4	<b>L4</b>	<b>L8</b>	DCM	94	54 (-)	88	96 (-)
5	<b>L5</b>	<b>L8</b>	DCM	60	42 (-)	45	24 (+)
6	<b>L6</b>	<b>L8</b>	DCM	95	40 (-)	>99	76 (-)
7	<b>L1</b>	<b>L8</b>	EE	30	19 (-)	19	43 (-)
8	<b>L2</b>	<b>L8</b>	EE	24	41 (-)	43	9 (-)
9	<b>L3</b>	<b>L8</b>	EE	97	4 (-)	29	34 (-)
10	<b>L4</b>	<b>L8</b>	EE	54	7 (-)	63	97 (-)
11	<b>L5</b>	<b>L8</b>	EE	96	1 (-)	15	45 (+)
12	<b>L6</b>	<b>L8</b>	EE	24	25 (-)	>99	20 (-)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% chiraler Ligand und 1 mol% achiraler Ligand, 20 bar H<sub>2</sub>, 4 h, RT.

### 3.5 NMR-Studien

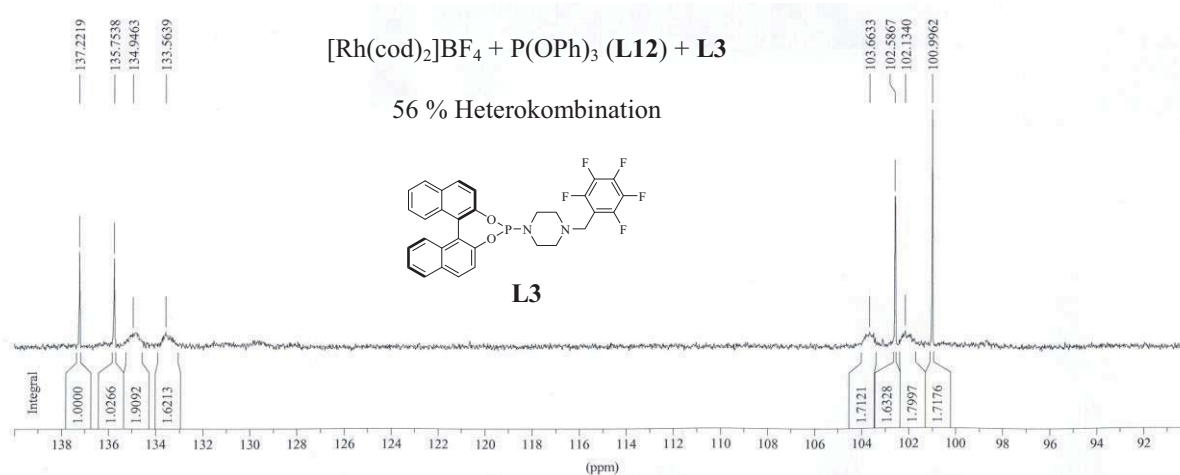
Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie bietet eine hervorragende Möglichkeit Metallkomplexe mit Phosphorliganden zu analysieren. Werden zwei verschiedene P-Liganden (L und L<sup>\*</sup>) mit einer Rhodiumquelle ([Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>) gemischt, so entsteht ein Gleichgewicht aus den drei Spezies [RhL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [RhL<sup>\*</sup><sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [RhLL<sup>\*</sup>]<sup>+</sup>. Da Rhodium den Kernspin ½ besitzt, treten die Phosphorsignale der Homokombinationen [RhL<sub>2</sub>]<sup>+</sup> bzw. [RhL<sup>\*</sup><sub>2</sub>]<sup>+</sup> als Doublett mit großer Rhodium-Phosphor-Kopplung (200 - 250 Hz) auf. Die Resonanzen der Heterokombination [RhLL<sup>\*</sup>]<sup>+</sup> enthalten auf Grund der unterschiedlichen Phosphorzentren eine zusätzliche kleinere Phosphor-Phosphor-Kopplung von ca. 50 Hz, so dass diese Signale zu einem doppeltem Doublett aufgespalten werden.

Anhand von <sup>31</sup>P-NMR-Studien wurde demonstriert, dass sich der Anteil der Heterokombination in Mischungen von achiralen mit chiralen Liganden durch anionischen Phosphite gegenüber vergleichbarem neutralen Liganden erhöht. Dabei zeigte die Kombination aus anionischem chiralen Phosphit **L4** und P(OPh)<sub>3</sub> (**L12**) eine Verteilung der drei Phosphorspezies [Rh(**L12**)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> : [Rh(**L4**)(**L12**)] : [Rh(**L4**)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> von 1 : 6 : 1 auf, was einem Anteil von 75 % entspricht. Die Heterokombination mit dem neutralen chiralen Phosphitliganden **L1** und P(OPh)<sub>3</sub> lag dagegen lediglich in einem Anteil zu 60 % vor.<sup>[96]</sup>

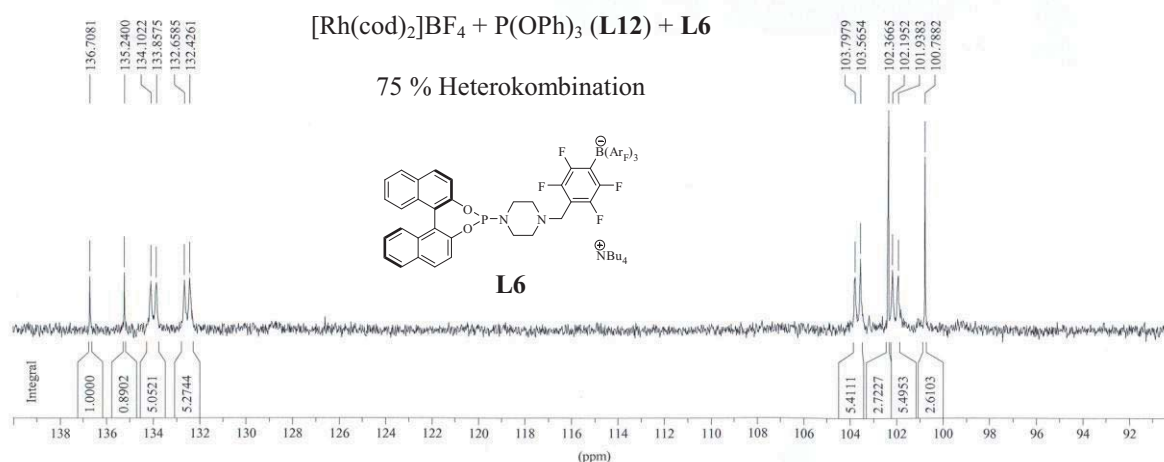
Untersuchungen der Kombination aus neutralem (**L3**) bzw. anionischem Phosphoramidit (**L6**) mit P(OPh)<sub>3</sub> (**L12**) ergaben, dass der Anteil der Heterokombination mit **L6** ebenfalls höher



war, als der Anteil der jeweiligen Mischung mit den neutralen Liganden **L3**. Die neutrale Mischung führte zu 56 % zum Heterokomplex, mit dem anionischen Liganden **L6** ergab sich dagegen ein Anteil von bis zu 75 % an Heteroverbindung (Abbildung 14 und 15).

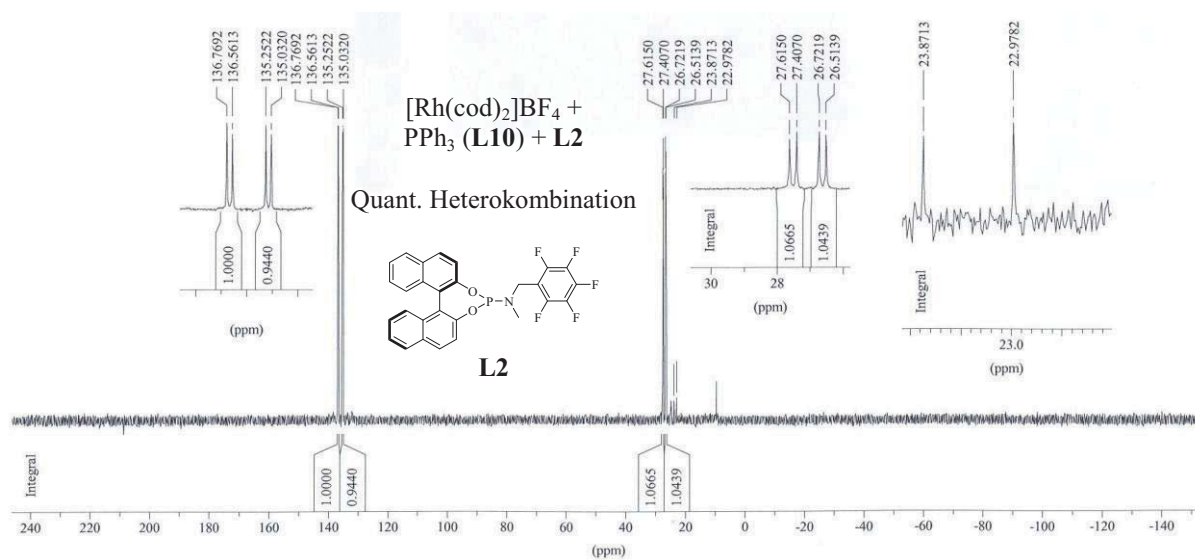


**Abbildung 14:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$   $\text{P}(\text{OPh})_3$  (**L12**) und 6  $\mu\text{mol}$  **L3** ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 136.5$  [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 224$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})_2$ ], 134.3 [dm<sub>c</sub> br,  $^1J_{\text{PRh}} = 248$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 102.9 [dm<sub>c</sub> br,  $^1J_{\text{PRh}} = 248$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 101.8 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 256$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L12}})_2$ ] ppm).

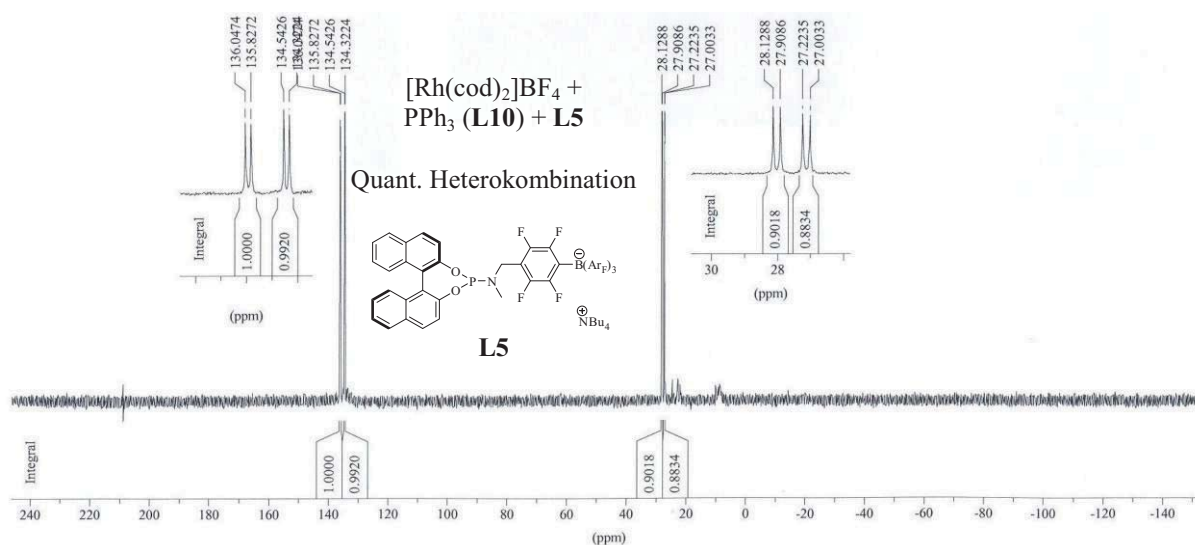


**Abbildung 15:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$   $\text{P}(\text{OPh})_3$  (**L12**) und 6  $\mu\text{mol}$  **L6** ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 136.0$  [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 238$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})_2$ ], 133.3 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 233$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 39$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 102.9 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 262$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 40$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 101.6 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 256$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L12}})_2$ ] ppm).

Mischungen aus  $\text{PPh}_3$  (**L10**) mit neutralem Phosphoramidit **L2** bzw. anionischem Phosphoramidit **L5** zeigten den Spektren zufolge dagegen keinen Unterschied. Der Anteil an Heterokombination gegenüber den möglichen Homokombinationen  $[\text{Rh}(\text{L10})_2]^+$  und  $[\text{Rh}(\text{L2})_2]^+$  bzw.  $[\text{Rh}(\text{L5})_2]^-$ , war in beiden Fällen ähnlich. Die unerwünschten Homokombinationen der  $\text{RhL}_2$ -Spezies konnten allenfalls in Spuren nachgewiesen werden (Abbildung 16 und 17).



**Abbildung 16:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$   $\text{PPh}_3$  (**L10**) und 6  $\mu\text{mol}$  **L2** ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 135.9$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 246$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 34$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L2}})(\text{P}^{\text{L10}})$ ], 27.6 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 145$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 34$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L2}})(\text{P}^{\text{L10}})$ ], 23.4 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 145$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L10}})_2$ ] ppm).

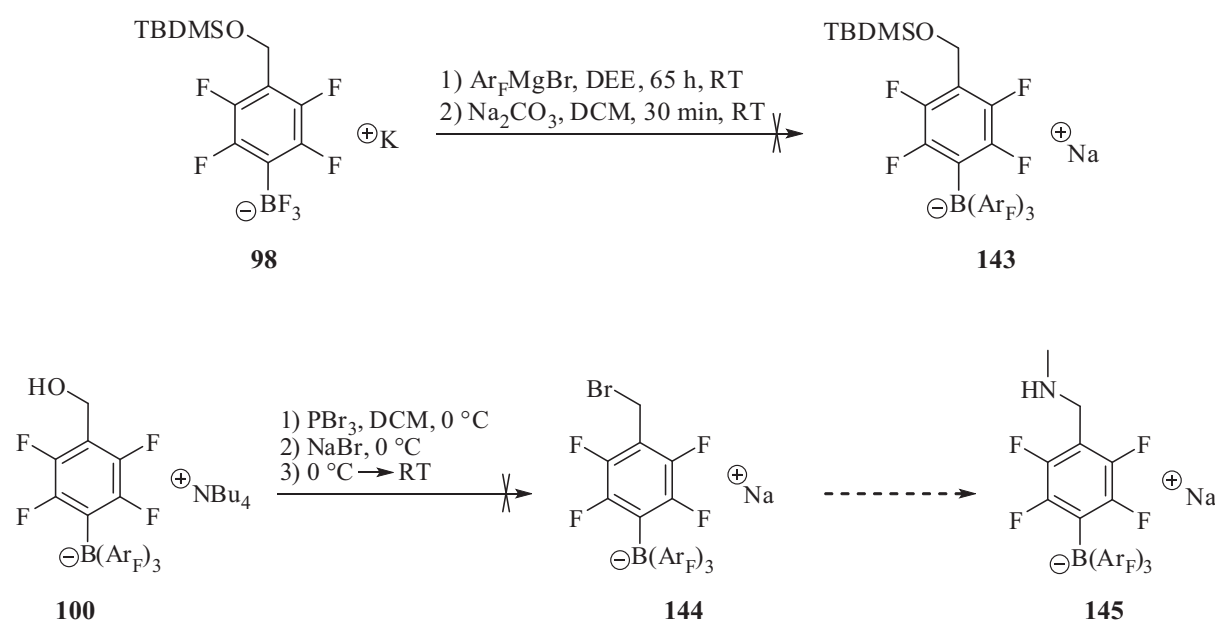


**Abbildung 17:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$   $\text{PPh}_3$  (**L10**) und 6  $\mu\text{mol}$  **L5** ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 135.2$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 244$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 36$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L5}})(\text{P}^{\text{L10}})$ ], 27.5 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 147$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 36$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L5}})(\text{P}^{\text{L10}})$ ] ppm).

## 3.6 Synthese weiterer chiraler anionischer Liganden

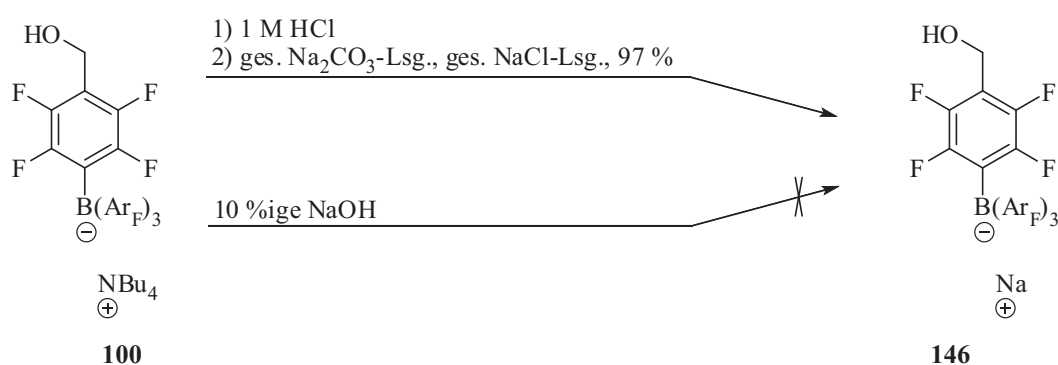
### 3.6.1 Austausch des Gegenions

Bei den bisherigen anionischen BINOL-Liganden **L4** - **L6** war jeweils Tetrabutylammonium das Gegenion zum Boratanion. Da  $\text{NBu}_4^+$  ein großes schwach bindendes Kation darstellt, ist die Wechselwirkung der anionischen Reste herabgesetzt. Wird stattdessen  $\text{Na}^+$  als Gegenion verwendet, so fällt bei der Komplexbildung mit  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  das schwer lösliche  $\text{NaBF}_4$ -Salz aus. Bedingt durch diesen Austausch bildet der anionische Ligand mit  $\text{Rh}^+$  einen zwitterionischen Komplex. Wegen der Ladungsabstoßung zweier anionischer Liganden sollte in Mischungen aus neutralen und anionischen Liganden die Bildung der Hetero-bis-Ligandkomplexe weiter begünstigt sein. Um dieses Vorhaben zu erreichen wurde in den jeweiligen Zwischenstufen der Synthese der Boratbausteine das  $\text{NBu}_4^+$ -Salz durch ein Natrium-Salz ersetzt (vgl. Schema 23). Dies erfolgte nach der Grignardreaktion des Aryltrifluorborats **98** mit **106** durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Es zeigte sich nicht das gewünschte Produkt **143** im NMR. Ähnliches Vorgehen wurde nach erfolgter Appel-Reaktion von **100** mit  $\text{PBr}_3$  angewendet. Hier wurde nach beendeter Reaktion  $\text{NaBr}$  anstelle  $\text{NBu}_4\text{Br}$  zur Reaktionsmischung zugegeben. Allerdings konnte mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass  $\text{NBu}_4^+$ -Signale immer noch vorhanden waren (Schema 36).

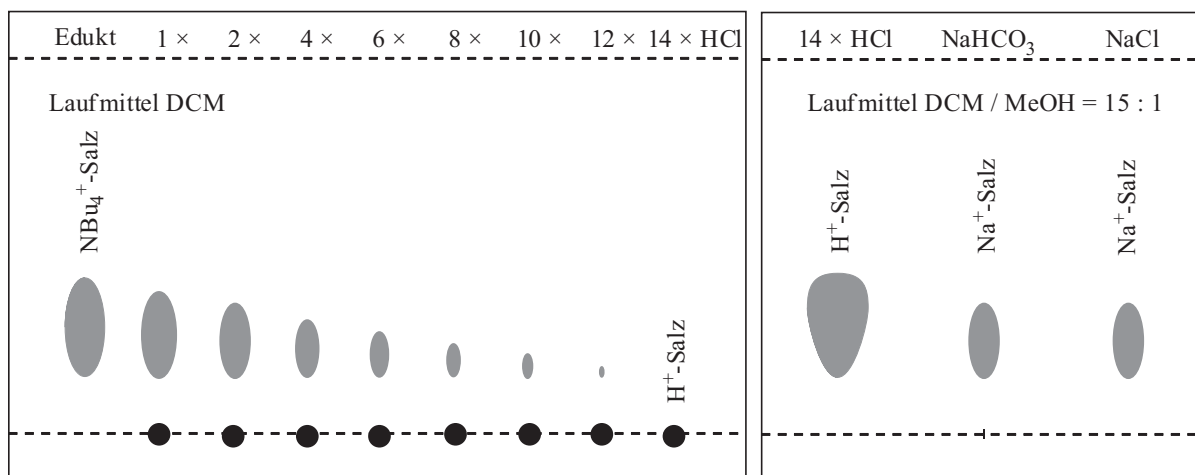


**Schema 36:** Versuche zum Kationenaustausch am Boratrest.

Wurde dagegen eine Diethylether-Lösung des anionischen Alkohols **100** mit 1 M HCl-Lösung extrahiert, so konnte das  $\text{NBu}_4^+$ -Salz schrittweise entfernt werden. Abhängig von der eingesetzten Menge des Liganden (750 mg) erfolgte der Kationenaustausch in mehreren Cyclen. Nach dem 14. Austausch konnte kein  $\text{NBu}_4^+$ -Salz mehr mittels DC nachgewiesen werden. Anschließendes waschen mit gesättigter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - und gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung ergab den kationausgetauschten Alkohol **146** (Abbildung 18). Direkte basische Extraktion von **100** mit 10 %iger  $\text{NaOH}$ -Lösung führte dagegen zu keinem Austausch des  $\text{NBu}_4$ -Kations durch  $\text{Na}^+$  (Schema 37).

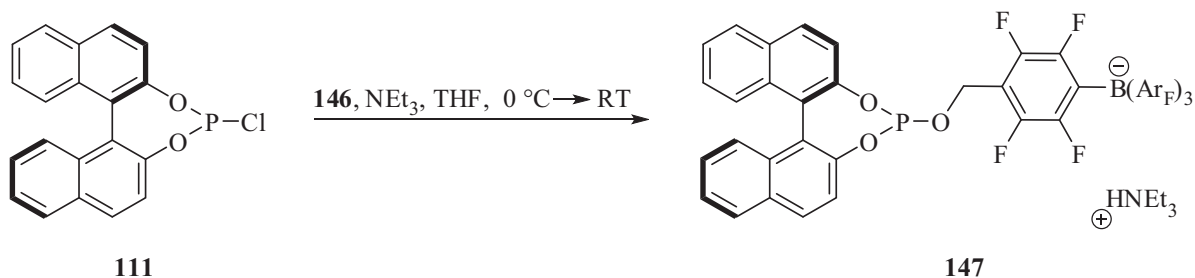


**Schema 37:** Direkter Weg zum Kationenaustausch durch Extraktion mit 1 M HCl-Lösung.



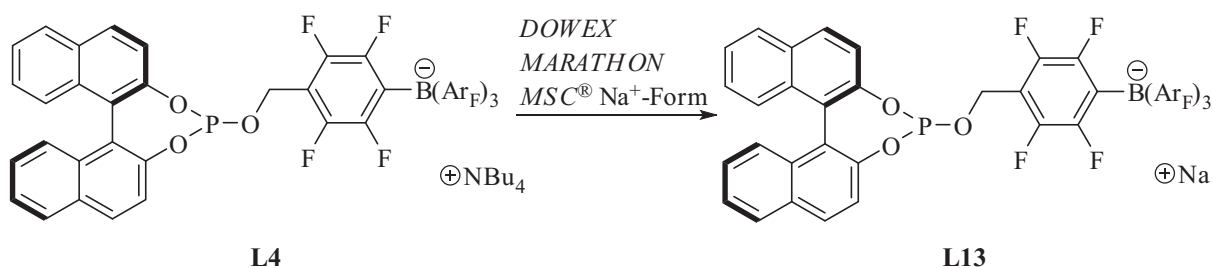
**Abbildung 18:** DC-Kontrolle des  $\text{NBu}_4^+$ - $\text{Na}^+$ -Austausches für 750 mg **100**.

Versuche, das entsprechende BINOL-Phosphit als Natrium-Salz **L13** aus Chlorophosphit **111** und dem Natriumalkohol **146** zu generieren, misslingen. Stattdessen wurde der Ligand **147** mit dem protonierten Triethylamin als Kation erhalten. Weitere Versuche mit  $\text{NaH}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Base zeigten auch keinen Erfolg (Schema 38).



**Schema 38:** Addition von **146** an (R)-BINOL-PCl in Gegenwart von  $\text{NEt}_3$ .

Ein im wässrigen Medium gängiges Verfahren stellt der Ionenaustausch mittels speziellen Austauscherharzen dar. Der *DOWEX MARATHON MSC<sup>®</sup>* Kationenaustauscher in der Natrium-Form, basierend auf einer Styroldivinylbenzol-Matrix, bietet eine Möglichkeit dazu (Schema 39).

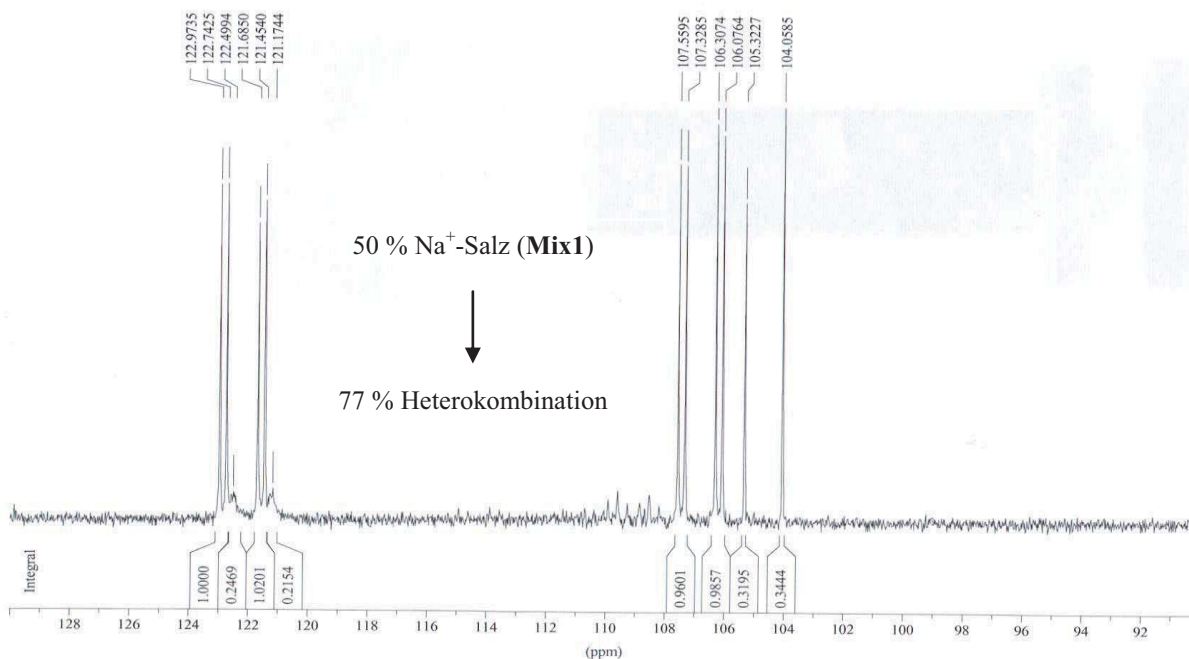


**Schema 39:** Kationenaustausch von **L4** durch *DOWEX-MARATHON MSC<sup>®</sup>*.

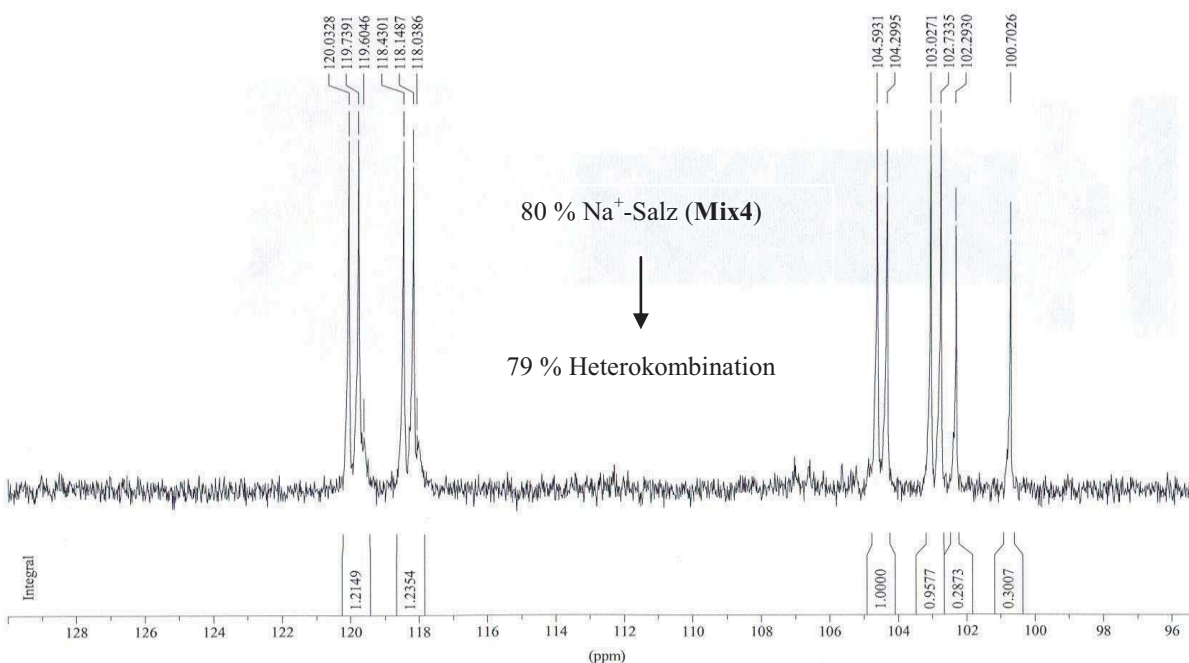
Auf Grund der Unlöslichkeit des Liganden **L4** in  $\text{H}_2\text{O}$  wurde zunächst eine passende Lösungsmittelkombination gesucht. DCM, MeOH und auch Mischungen davon waren nicht geeignet. Sie zeigten keinen Ionenaustausch bzw. teilweise Zersetzung des Liganden. Einzig Aceton mit einem geringen Anteil von  $\text{H}_2\text{O}$  (10 %) zeigte zumindest teilweisen Kationenaustausch. Jedoch waren selbst für geringe Mengen des Liganden **L4** (50 mg) nach sechs Austauschcyclen ( $1.5 \times 30$  cm) noch 5 % des Tetrabutylammoniumsalzes vorhanden.

Um einen ersten Einblick über die Effektivität der kationausgetauschten Liganden **L13** in Mischungen zu bekommen, wurden Kombinationen aus  $\text{P(OPh)}_3$  (**L12**) und **L13** mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Da der Kationenaustausch zum Liganden **L13** unvollständig erfolgt war, wurden drei verschiedenen **L4** / **L13**-Verhältnisse untersucht. Die Abbildungen 19, 20 und 21 zeigen jeweils die Spektren resultierend aus einem Anteil von 50 %, 80 % bzw. 95 % des Natrium- gegenüber des  $\text{NBu}_4^+$ -Salzes. Es wurde eine minimale Steigerung der Heterokombination beobachtet. So erhöhte sich ihr Anteil gegenüber den beiden möglichen Homokombinationen ausgehend von 75 % ohne Natrium-Salz, über 77 % und 79 % bis auf

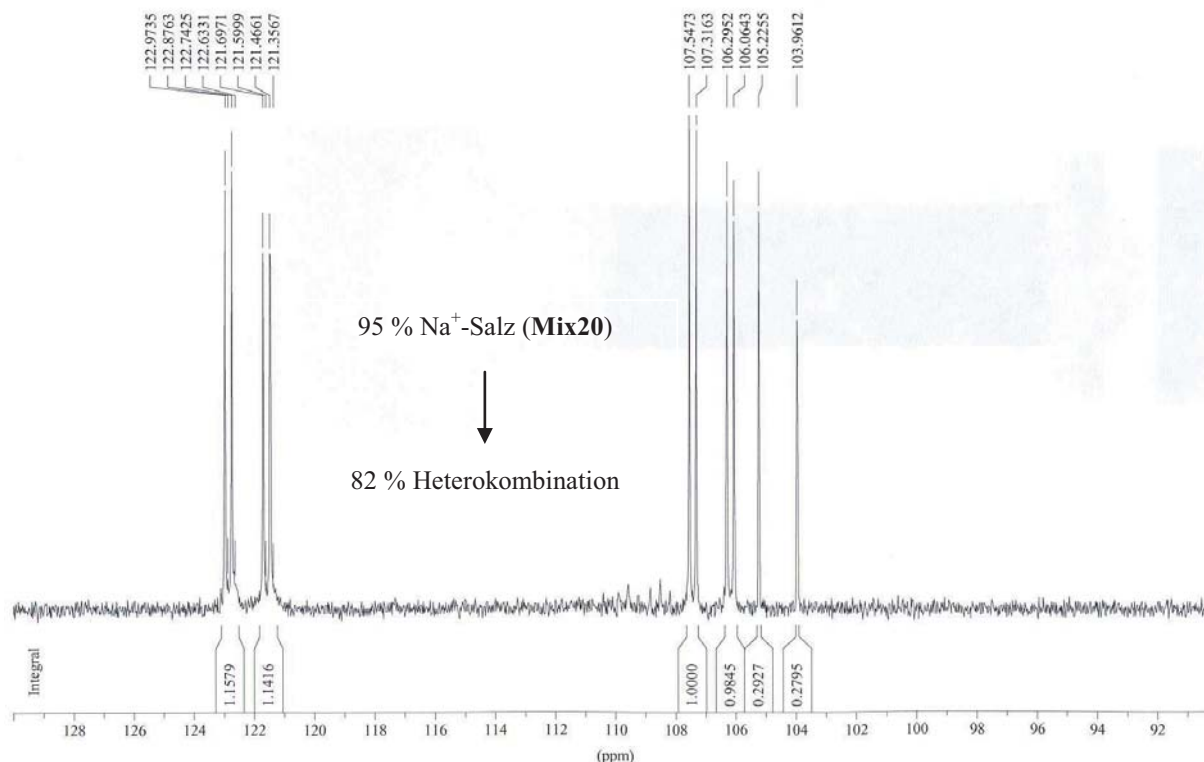
82 % resultierend aus dem höchsten Natrium-Salz-Anteil. Die Verhältnisse  $[\text{RhL}_2]^+ : [\text{RhLL}^*] : [\text{RhL}^*_2]$  steigerten sich dabei von 1 : 6 : 1 auf bis zu 1 : 9 : 1.



**Abbildung 19:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$   $\text{P}(\text{OPh})_3$  (**L12**) und 6  $\mu\text{mol}$  anionisches Phosphit **L4** / **L13** = 1 : 1 (**Mix1**) ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 122.2$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 261$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 47$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix1}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 121.8 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 268$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix1}})_2$ ], 106.8 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 254$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 47$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix1}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 104.7 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 256$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L12}})_2$ ] ppm).



**Abbildung 20:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$   $\text{P}(\text{OPh})_3$  (**L12**) und 6  $\mu\text{mol}$  anionisches Phosphit **L4** / **L13** = 4 : 1 (**Mix4**) ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 119.1$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 259$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 47$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix4}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 118.8 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 254$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix4}})_2$ ], 103.7 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 254$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 48$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix4}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 101.5 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 258$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L12}})_2$ ] ppm).



**Abbildung 21:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$   $\text{P}(\text{OPh})_3$  (**L12**) und 6  $\mu\text{mol}$  anionisches Phosphit **L4** / **L13** = 20 : 1 (**Mix20**) ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 122.2$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 258$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 47$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix20}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 122.0 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 258$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix20}})_2$ ], 106.8 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 254$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 47$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix20}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 104.6 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 256$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L12}})_2$ ] ppm).

Untersuchungen von **Mix4** (80 %  $\text{Na}^+$ - und 20 %  $\text{NBu}_4^+$ -Salz-Anteil) in der Rhodium-katalysierten Hydrierung ließen keinen einheitlichen Trend erkennen. So gab es Beispiele von Mischungen mit mäßiger Selektivitätssteigerung, allerdings auch solche mit einer Minderung des Enantiomerenüberschusses (Tabelle 14).

**Tabelle 14:** Ergebnisse ausgewählter Hydriersubstrate in Kombination von **Mix4** mit achiralen Phosphiten.

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	Substrat	LM	H <sub>2</sub> [bar]	Zeit [h]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] NBu <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ee [%] NBu <sub>4</sub> <sup>+</sup>
1	<b>Mix4</b>	<b>L7</b>	<b>S1</b>	DCM	10	1	97	64 (S)	>99	61 (S)
2	<b>Mix4</b>	<b>L7</b>	<b>S1</b>	<sup>i</sup> PrOH	10	1	10	57 (S)	>99	60 (S)
3	<b>Mix4</b>	<b>L7</b>	<b>S1</b>	EE	10	1	>99	78 (S)	>99	70 (S)
4	<b>Mix4</b>	$\text{P}(\text{OPh})_3$	<b>S3</b>	EE	20	4	36	53 (+)	38	65 (+)
5	<b>Mix4</b>	$\text{P}(\text{OPh})_3$	<b>S3</b>	DCM	20	4	80	65 (+)	56	78 (+)
6	<b>Mix4</b>	$\text{P}(\text{OPh})_3$	<b>S4</b>	DCM	20	4	63	82 (-)	66	84 (-)
7	<b>Mix4</b>	$\text{P}(\text{OPh})_3$	<b>S7</b>	DCM	20	4	36	2 (+)	40	rac.

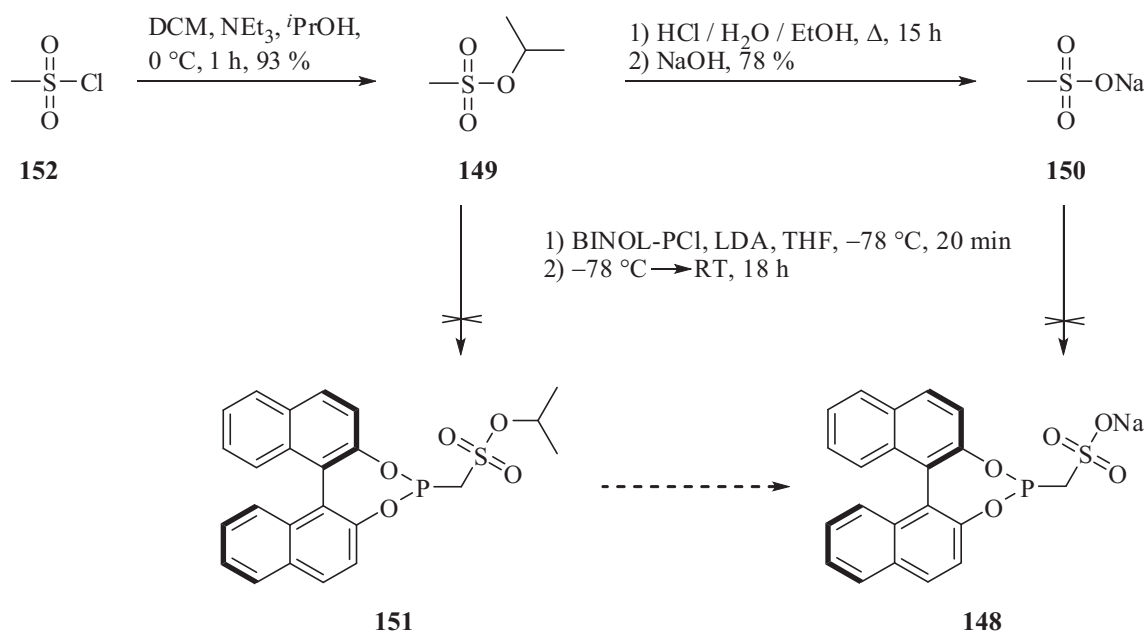
Reaktionsbedingungen: 1 mol%  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 1 mol% chirales Phosphit bestehend zu 80 % aus **L13** und zu 20 % aus **L4** (**Mix4**) und 1 mol% achirales Phosphit, RT.



### 3.6.2 Weitere anionische Liganden

NMR-Untersuchungen der Ligandenmischungen mit teilweise ausgetauschtem Natrium-Salz ergaben eine sehr geringe Steigerung des Anteils der Heterokombination von 75 % ohne Na<sup>+</sup>-Salz auf knapp 82 % durch Verwendung des nahezu vollständig kationausgetauschten Liganden. Der Einfluss des veränderten Kations war somit sehr gering, was an der recht großen Distanz der anionischen Gruppe zum Metallzentrum liegen könnte. Des Weiteren zeigten Hydrierbeispiele keine eindeutige Verbesserung der Ergebnisse. Daher sollten neue zwitterionische Liganden dargestellt werden, deren Ladung näher dem Phosphoratom ist.

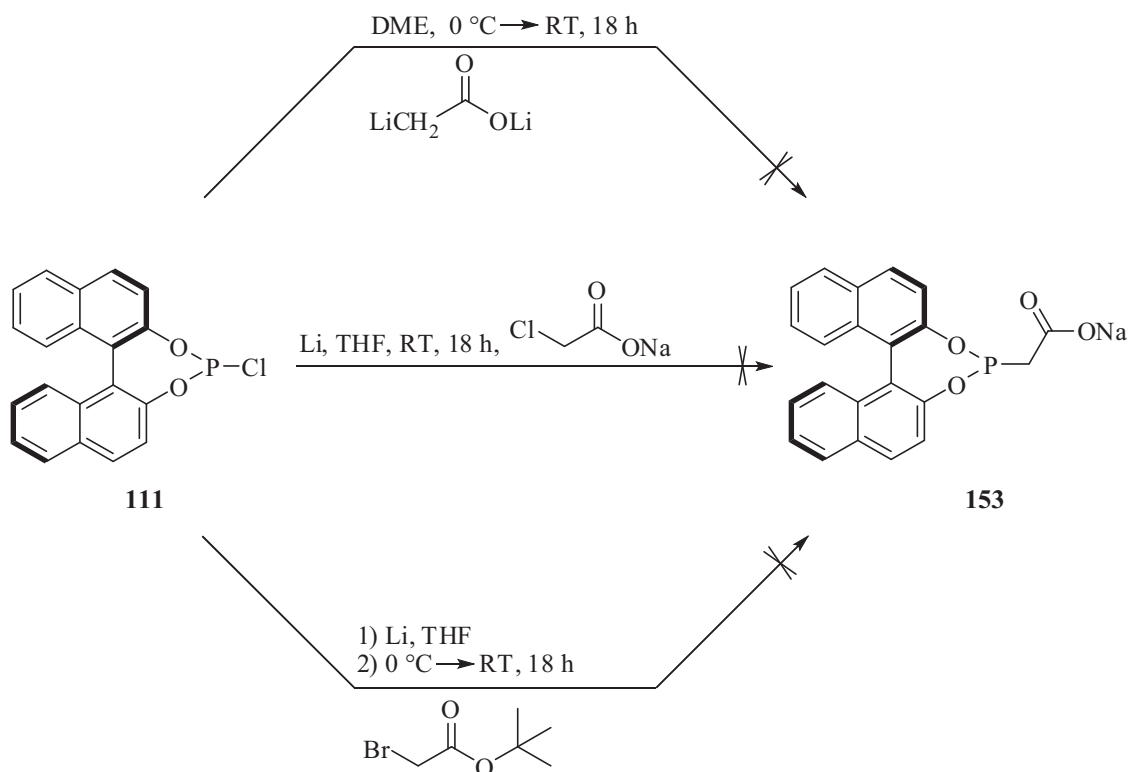
BINOL-Sulfonat **148** stellt einen solchen möglichen Liganden dar. Durch LDA wurde versucht *iso*-Propylmethansulfonat (**149**) oder Natriummethansulfonat (**150**) zu deprotonieren,<sup>[111]</sup> um das Chlor von BINOL-PCl nukleophil zu substituieren. Es bildete sich jedoch nicht **148** oder **151**, sondern jeweils das Phosphoramidit aus BINOL-PCl und Di-*iso*-Propylamin (Schema 40).



Schema 40: Reaktion von BINOL-PCl mit den Sulfonaten **149** und **150**.

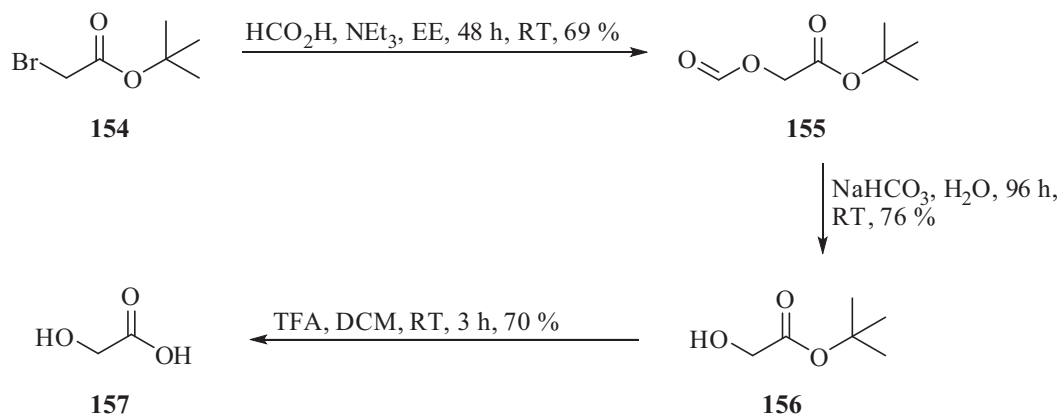
Alternativ könnten Acetatgruppen zu einer erfolgreichen anionischen Ligandklasse führen. Ähnlich wie bei den Sulfonaten war bei den Acetaten die Kupplung mit dem P-Atom als Nukleophil bzw. Elektrophil nicht möglich. Es ergaben sich jeweils zahlreiche Zersetzungsprodukte, unabhängig davon über welchen Reaktionspfad versucht wurde **153** zu erhalten (Schema 41).





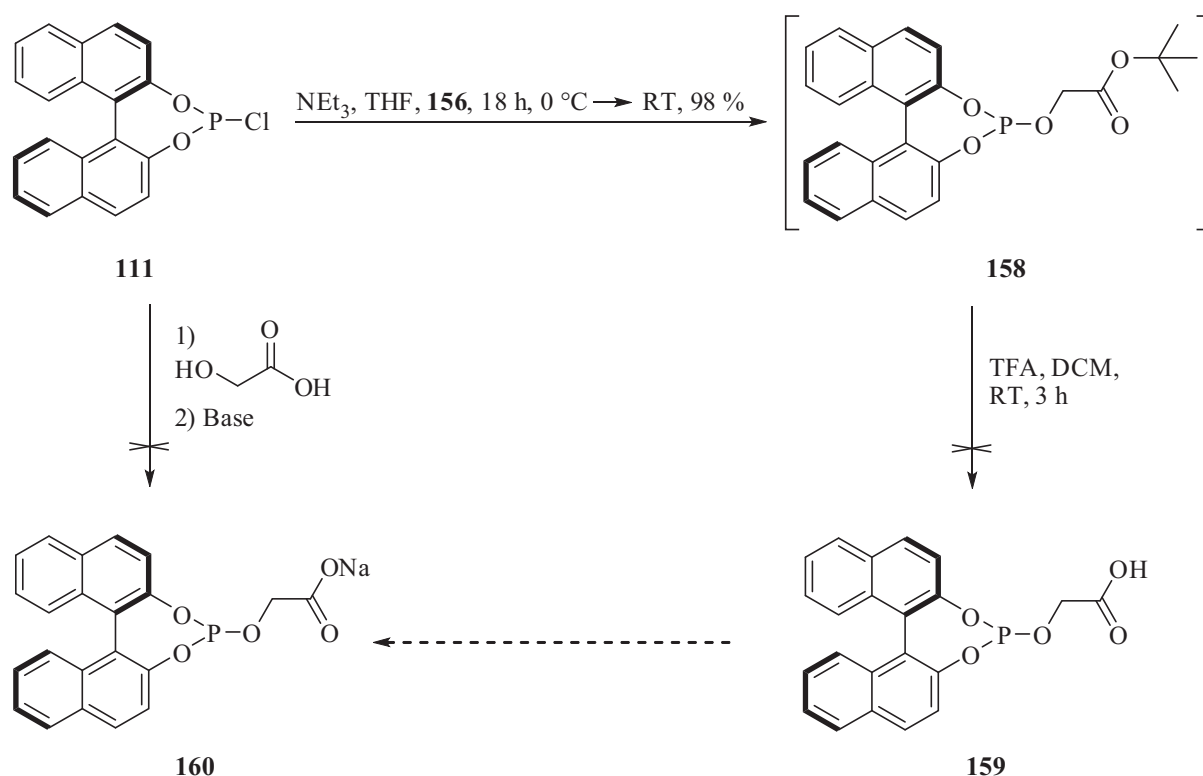
**Schema 41:** Reaktion von BINOL-PCl mit diversen Acetaten.

Basierend auf Acetat-Liganden wurde neben BINOL-Phosphonit auch BINOL-Phosphite untersucht. Eine Substitution des Bromids am Ester **154** durch Ameisensäure und anschließender Spaltung des Formiats von **155** wurde **156** erhalten.<sup>[112]</sup> Esterhydrolyse mit TFA ergab 2-Hydroxyessigsäure (**157**) (Schema 42).



**Schema 42:** Darstellung des Hydroxyesters **156**.

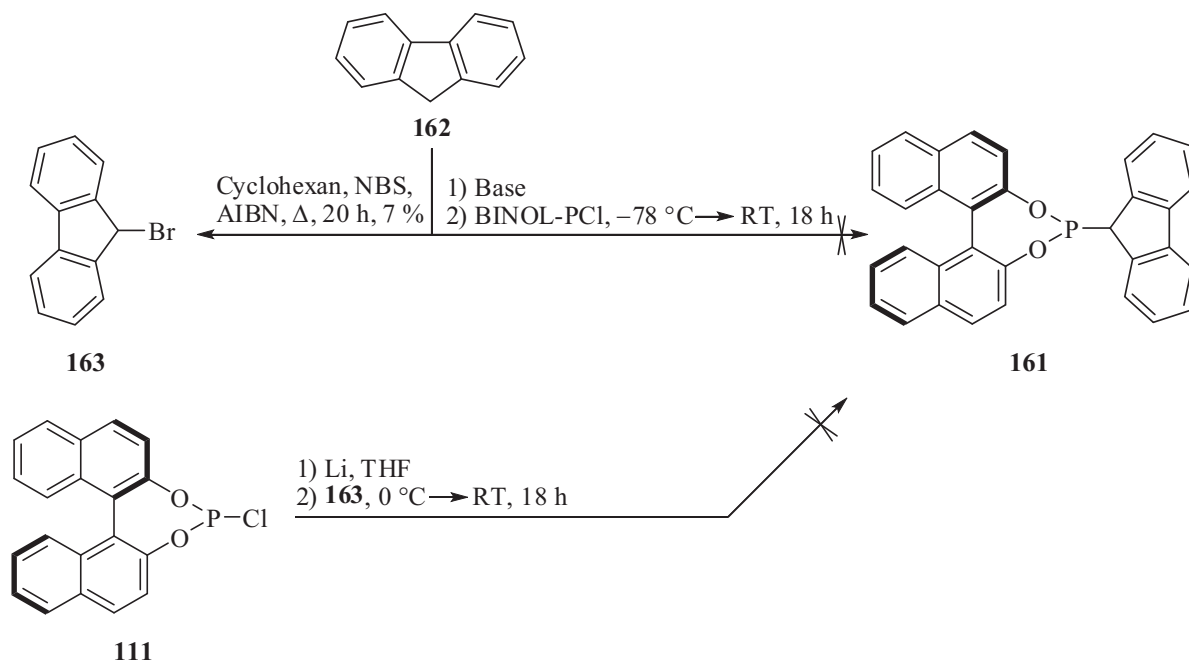
Durch nukleophile Substitutionsreaktion des Hydroxyester **156** ans BINOL-PCl konnte das Phosphit **158** isoliert werden. Unter Hydrolysebedingungen mit TFA wie auch der Einsatz von Kieselgel führten bei **158** zu zahlreichen Zersetzungsprodukten. Die alternative direkte Substitution mit **157** und nachfolgender Deprotonierung zu **160** scheiterte bereits in der Darstellung des Phosphits (Schema 43).



**Schema 43:** Reaktion von BINOL-PCl mit dem Hydroxyester **156**.

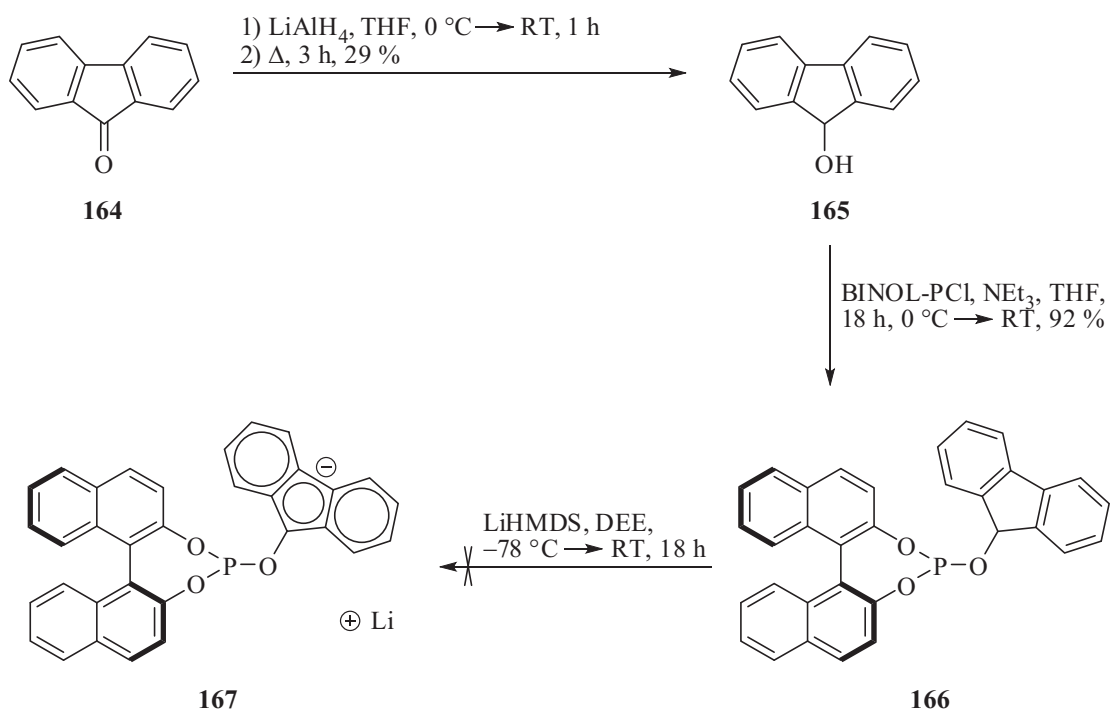
Axel Franzke konnte in seiner Dissertation indenidbasierte Iridium-Komplexe darstellen.<sup>[103]</sup> Sie zeigten jedoch eine sehr große Instabilität. Daraus ergab sich die Frage, wie sich mögliche BINOL-Fluorenyl-Phosphinit- oder Phosphitliganden verhalten würden und ob ihre Darstellung möglich wäre.

Das BINOL-Phosphinit **161** ließ sich weder durch nukleophilen Angriff des Fluorenanions **162** an BINOL-PCl, noch durch Reaktion von BINOL-PLi mit 9-Brom-Fluoren (**163**), darstellen (Schema 44).



**Schema 44:** Reaktion von Fluoren (**162**) bzw. 9-Brom-Fluoren (**163**) mit BINOL-PCl.

Dagegen konnte das Phosphit **164** durch Umsetzung mit dem sekundären Alkohol **165**, resultierend aus der Reduktion des Ketons **166** mit  $\text{LiAlH}_4$ , erhalten werden. Wie in Schema 45 ersichtlich ist, scheiterte abermals der letzte Schritt, in diesem Fall die Deprotonierung durch LiHMDS zum potentiellen anionischen Phosphit **167**.<sup>[103]</sup>



**Schema 45:** Reaktion von BINOL-PCl mit 9-Fluorenone (**165**).



### 3.7 Derivate der Phosphonsäure

Die Darstellung neuer anionischer Liganden mit der negativen Ladung näher dem P-Atom scheiterte entweder bereits in der Reaktion mit BINOL-PCl oder im letzten Schritt, der Deprotonierung. Daher wurde nach anderen Möglichkeiten gesucht, den Anteil der Heterokombination zu erhöhen.

Wie bereits in der Einleitung in Kapitel 1.4 erwähnt wurde, konnten Breit,<sup>[57]</sup> Takacs,<sup>[58]</sup> Reek und van Leeuwen<sup>[59, 60, 61]</sup> durch sogenannte „*self-assembly*“-Liganden den Anteil an der Heterokombination in Mischungen gezielt durch elektronische und sterische Effekte steuern, so dass (nahezu) ausschließlich diese Spezies vorhanden waren.

Ein ähnlicher Ansatz könnten hierbei Diarylphosphonate liefern. Vergleichbar den SPO-Liganden liegt in Lösung ein Gleichgewicht der zwei tautomeren Formen, der Oxo- und der Hydroxyform, vor, wobei das Gleichgewicht auf die Seite des Oxo-Tautomers verschoben ist (Abbildung 22).

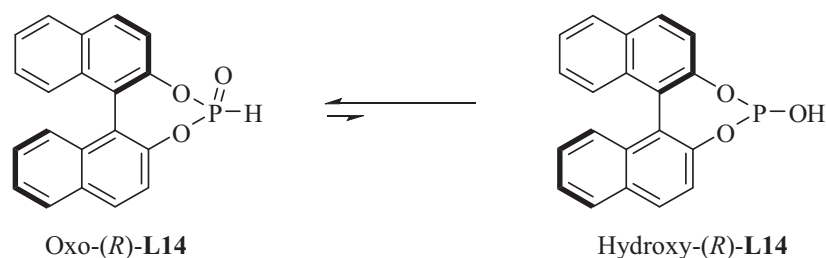


Abbildung 22: Gleichgewicht der Oxo- und der Hydroxyform des (R)-BINOL-Phosphonats.

Es ist denkbar, dass durch sekundäre Wechselwirkungen, wie beispielsweise intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen zwei Liganden, sich der Anteil der beiden möglichen Homokombinationen verringern bzw. völlig unterdrücken lässt (Abbildung 23).

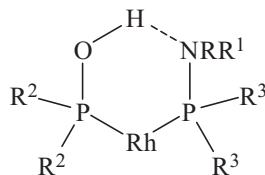
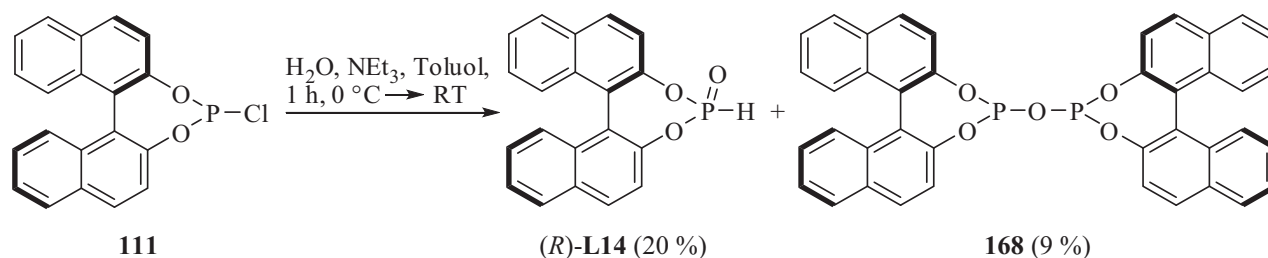


Abbildung 23: Denkbare intermolekulare Wechselwirkung durch Wasserstoffbrücken in Mischungen von monodentaten Liganden mit Phosphonaten und  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ .

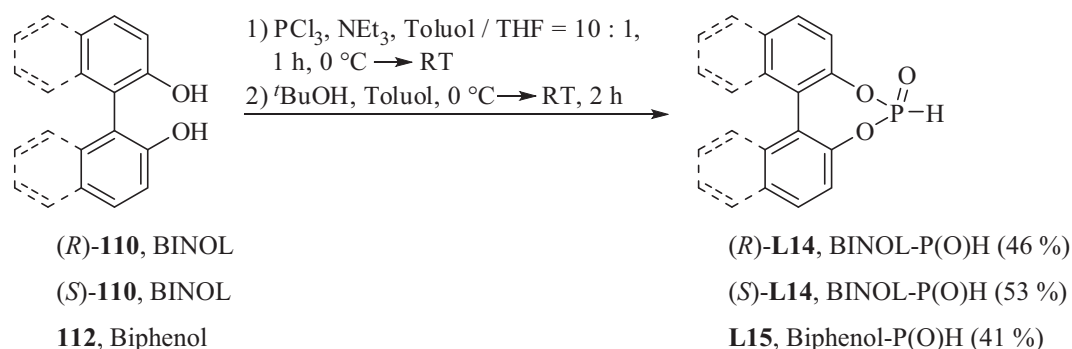
### 3.7.1 Synthese der Liganden

Zunächst wurde die Phosphonsäure (*R*)-**L14** durch Zugabe von H<sub>2</sub>O zur BINOL-PCl-Mischung in Gegenwart von NEt<sub>3</sub> hergestellt.<sup>[113]</sup> Dabei wurde, je nach Verhältnis von NEt<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O, auch das Anhydrid **168** in unterschiedlichen Mengen erhalten. (Schema 46).<sup>[114]</sup>



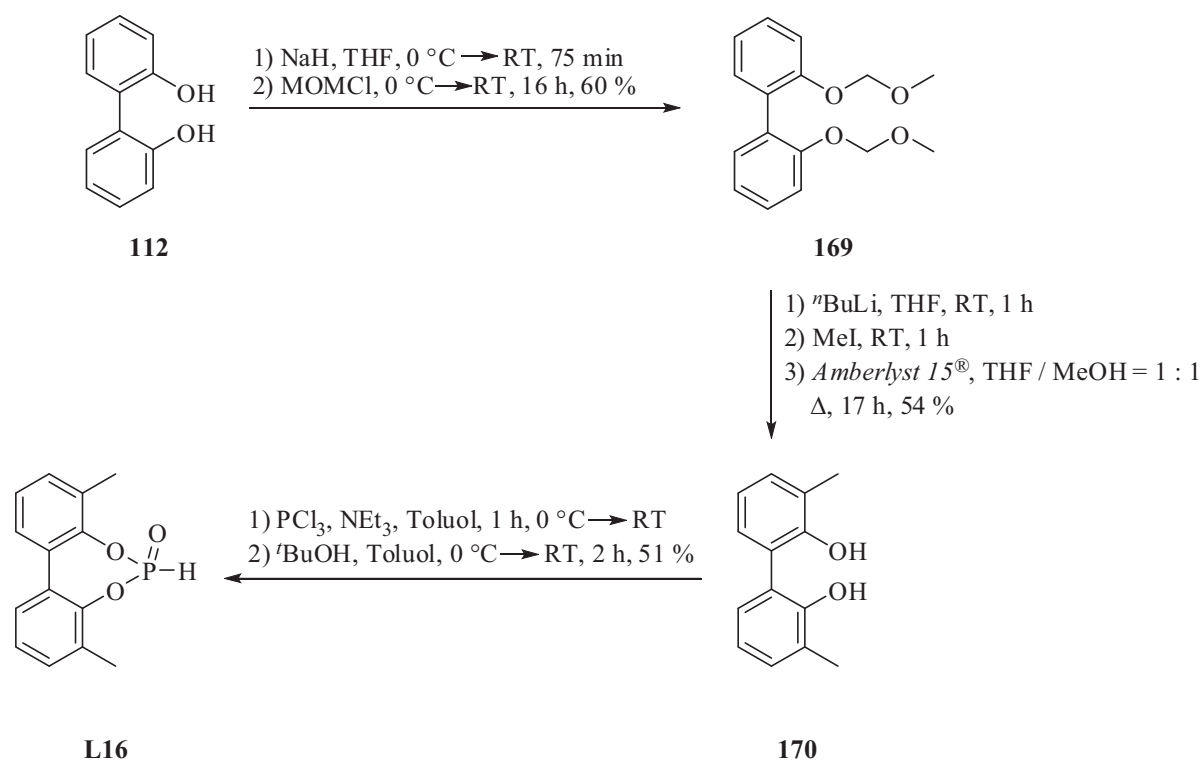
**Schema 46:** Synthese von Phosphonat (*R*)-**L14** und dem Anhydrid **168** als Nebenprodukt.

Eine verbesserte Darstellung wurde durch basenfreies Umsetzen von **111** mit *t*BuOH in Toluol erzielt. BINOL-basierte Phosphonate fielen dabei aus dem Reaktionsgemisch aus (Schema 47).<sup>[114]</sup>



**Schema 47:** Darstellung der Phosphonate (*R*)-**L14**, (*S*)-**L14** und **L15**.

Mit dem sterisch anspruchsvolleren Biphenylphosphonat **L16** wurde der Einfluss einer Substitution *ortho* zur Sauerstoff-Funktionalität untersucht. Die Synthese erfolgte in drei Schritten. Dabei wurde der Dialkohol **112** mit MOM zu **169** geschützt, anschließend selektiv mit *n*BuLi *ortho*-lithiiert und mit MeI funktionalisiert. Die Entschützung zum Diol **170** erfolgte durch Amberlyst 15<sup>®</sup>. Auf dieser Stufe konnten die *mono*- und *bis*-Methylierten Biphenole chromatographisch voneinander getrennt werden.<sup>[115]</sup> Das Phosphonat **L16** wurde analog zu (*R*)-**L14**, (*S*)-**L14** und **L15** durch direkte Umsetzung der resultierenden PCl-Spezies aus Diol **170** und PCl<sub>3</sub> mit *t*BuOH erhalten (Schema 48).<sup>[114]</sup>

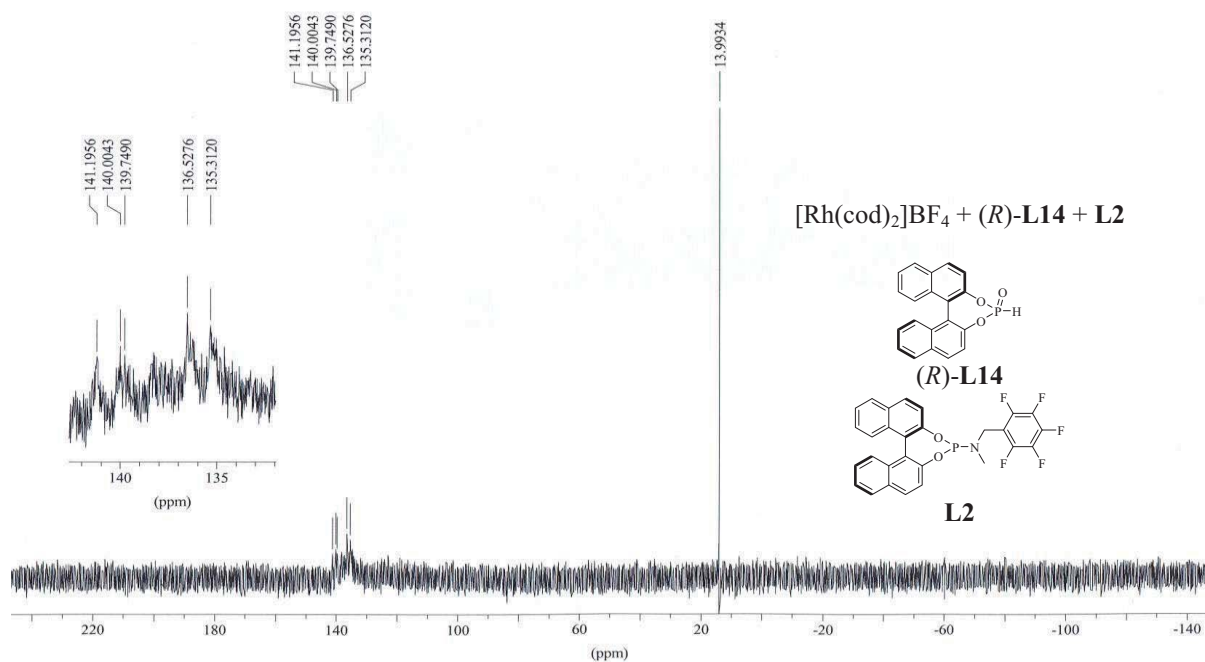


**Schema 48:** Synthese des Dimethylbiphenylphosphonats **L16**.

### 3.7.2 NMR-Untersuchungen

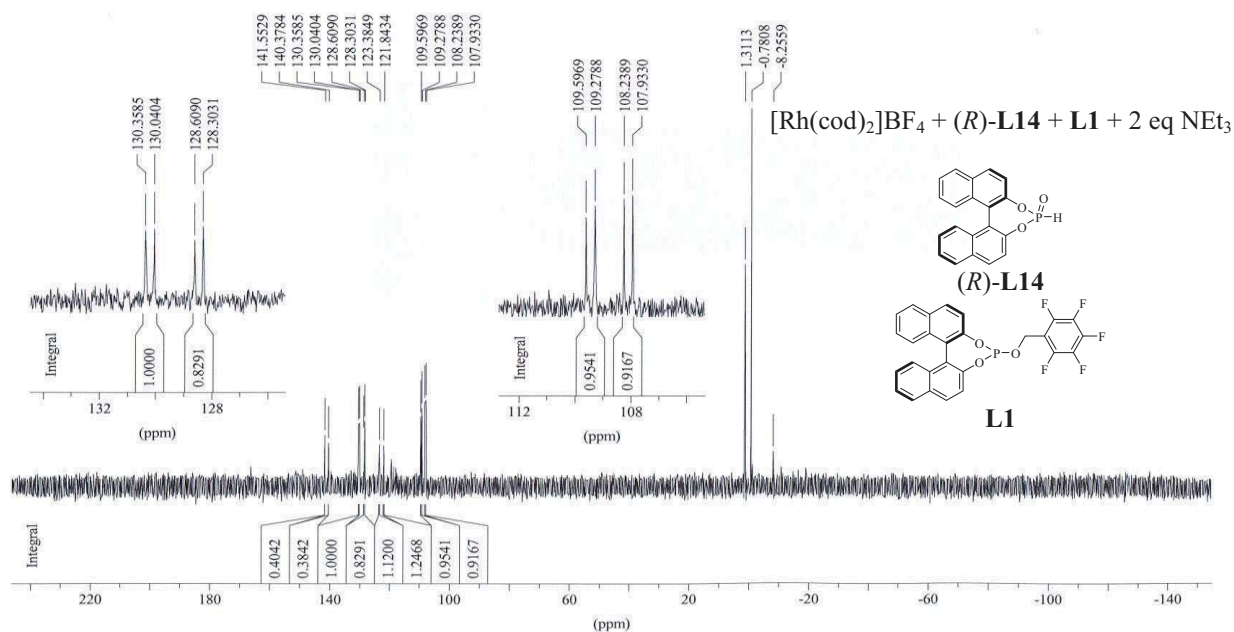
Die Phosphonate (*R*)-**L14**, (*S*)-**L14**, **L15** und **L16**, wie auch das käufliche Ph<sub>2</sub>P(O)H (**L17**), wurden in Ligandenmischungen mit BINOL-Phosphiten **L1** und **L4** bzw. Phosphoramiditen **L2**, **L3**, **L5** und **L6** im <sup>31</sup>P-NMR untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass die Mischungen nur bedingt stabil waren. Es bildete sich teilweise noch während der Messzeit eine geringe Menge eines grauen Niederschlages.

Für die Kombinationen der chiralen BINOL-Liganden mit dem Phosphonat (*R*)-**L14** ergaben die Liganden **L1** - **L5** vorwiegend zwei Signalgruppen. Ein scharfes Signal bei 14 ppm, unkoordiniertes (*R*)-**L14**, und breite Signale zwischen 130 und 140 ppm. Dabei war keine eindeutige Heterokombination als „dd“ erkennbar. Daraus folgt, dass kein Heterokomplex in ausreichend hohem Anteil vorhanden war (Abbildung 24).

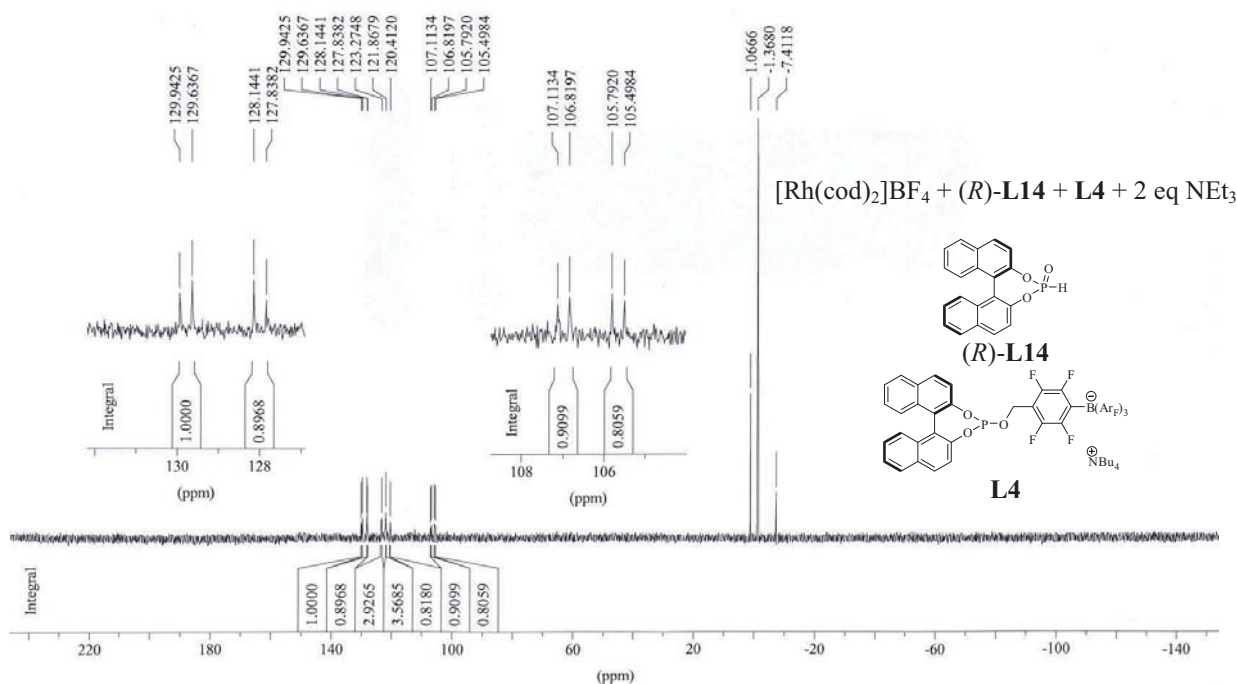


**Abbildung 24:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  (R)-L14 und 6  $\mu\text{mol}$  L2 ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K): Unter anderem  $\delta = 14.0$  [s, L14] ppm).

Wurden dagegen ca. 2 eq  $\text{NEt}_3$ , relativ zum  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , zur Ligandenmischung gegeben, so traten zumindest im Falle der BINOL-Phosphite die bekannten Signale der Heterokombination als „dd“ auf. Deren Anteil war jedoch gering (Abbildung 25 und 26).



**Abbildung 25:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  (R)-L14, 6  $\mu\text{mol}$  L1 und 12  $\mu\text{mol}$   $\text{NEt}_3$  ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K): Unter anderem  $\delta = 129.3$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 282$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 51$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L1}})(\text{P}^{\text{L14}})$ ], 122.6 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 250$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L1}})_2$ ], 109.0 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 219$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 51$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L1}})(\text{P}^{\text{L14}})$ ] ppm).

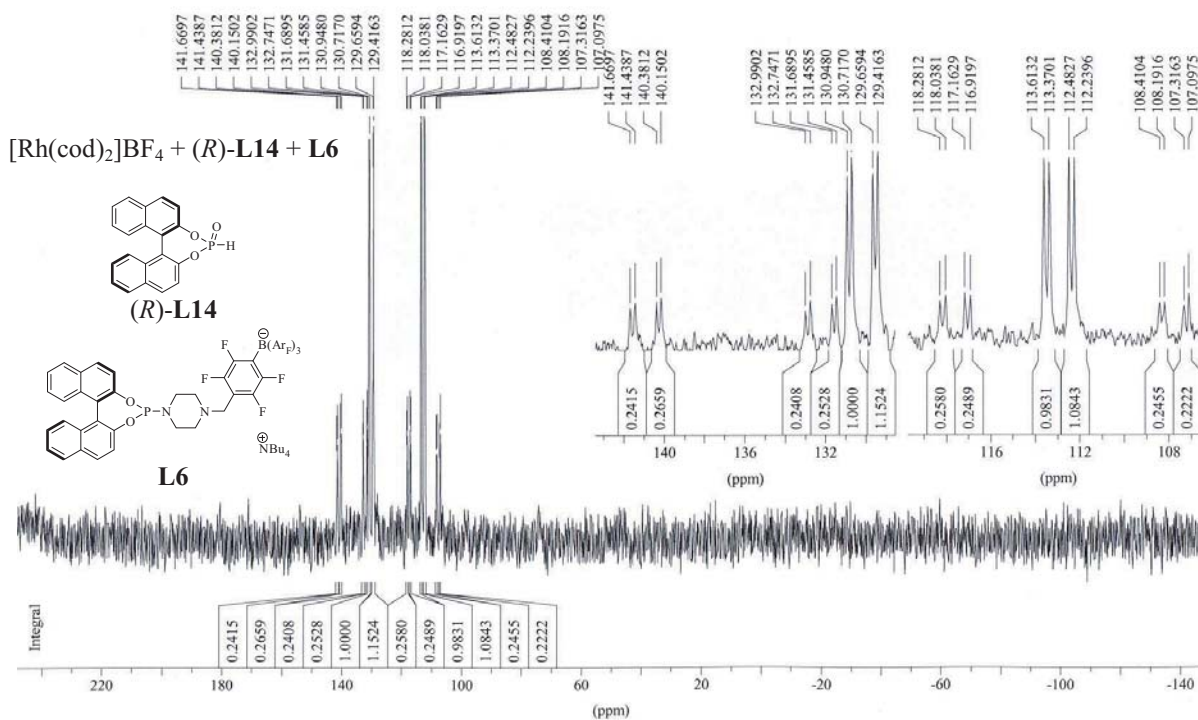


**Abbildung 26:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$  [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 6  $\mu\text{mol}$  (R)-L14, 6  $\mu\text{mol}$  L4 und 12  $\mu\text{mol}$  NEt<sub>3</sub> ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): Unter anderem  $\delta = 128.9$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 291$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 50$  Hz, Rh( $P^{\text{L}4}$ )( $P^{\text{L}14}$ )], 122.6 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 228$  Hz, Rh( $P^{\text{L}4}$ )<sub>2</sub>], 106.3 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 214$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 48$  Hz, Rh( $P^{\text{L}4}$ )( $P^{\text{L}14}$ )] ppm).

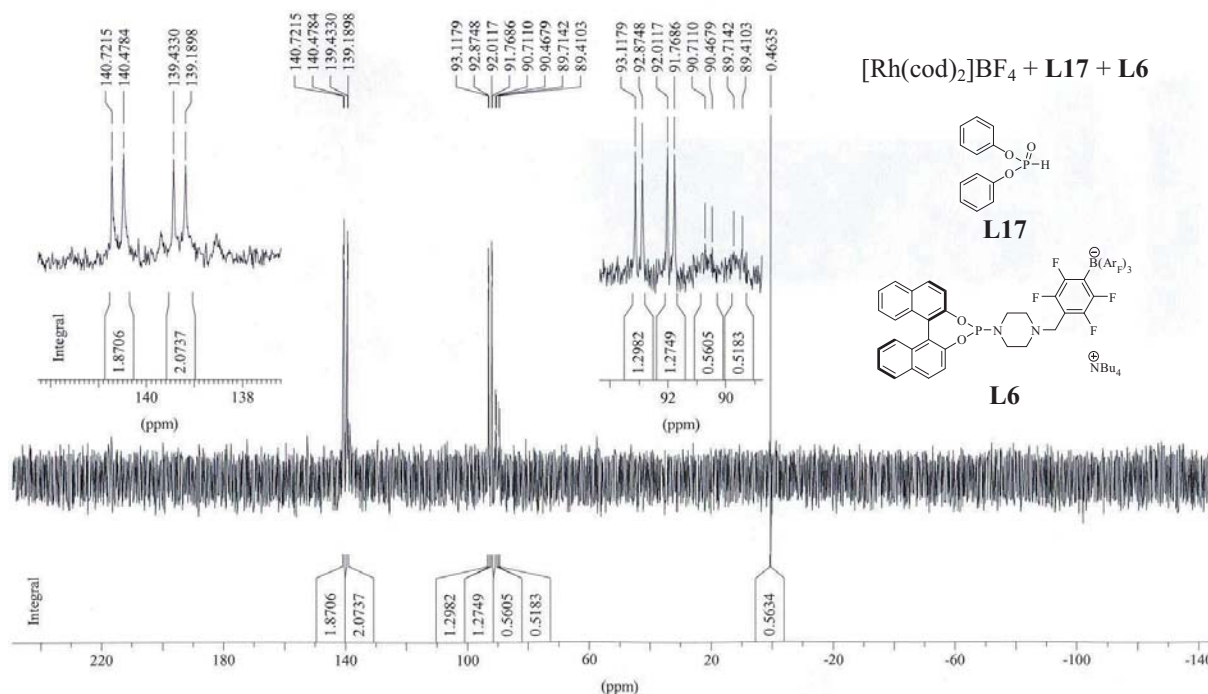
Im Gegensatz dazu zeigte das Spektrum der Mischung mit dem anionischen Phosphoramidit **L6** zumindest hauptsächlich die gewünschten Signale der Heterokombination. Jedoch traten zusätzlich weitere vier „dd“ in geringerer Intensität bzw. niedrigerem Anteil auf (Abbildung 27).

Ähnliche Spektren wurden aus Mischungen von (PhO)<sub>2</sub>P(O)H (**L17**) mit den BINOL-Liganden **L1** - **L6** erhalten. Wiederum wurden nur im Falle des anionischen Phosphoramidits **L6** Heterokombinationssignale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet (Abbildung 28).



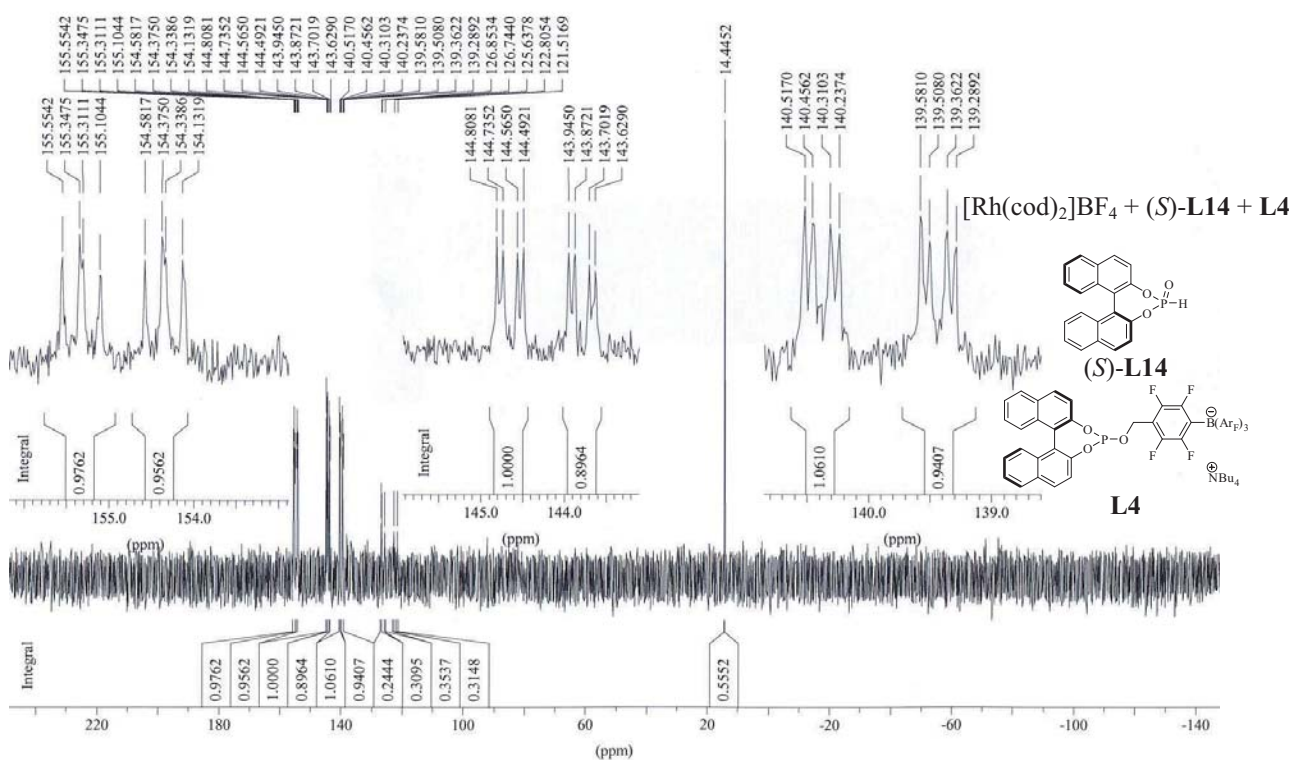


**Abbildung 27:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  (R)-L14 und 6  $\mu\text{mol}$  L6 ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K): Unter anderem  $\delta = 130.2$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 262$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 48$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L14}})$ ], 112.9 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 229$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 49$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L14}})$ ] ppm).



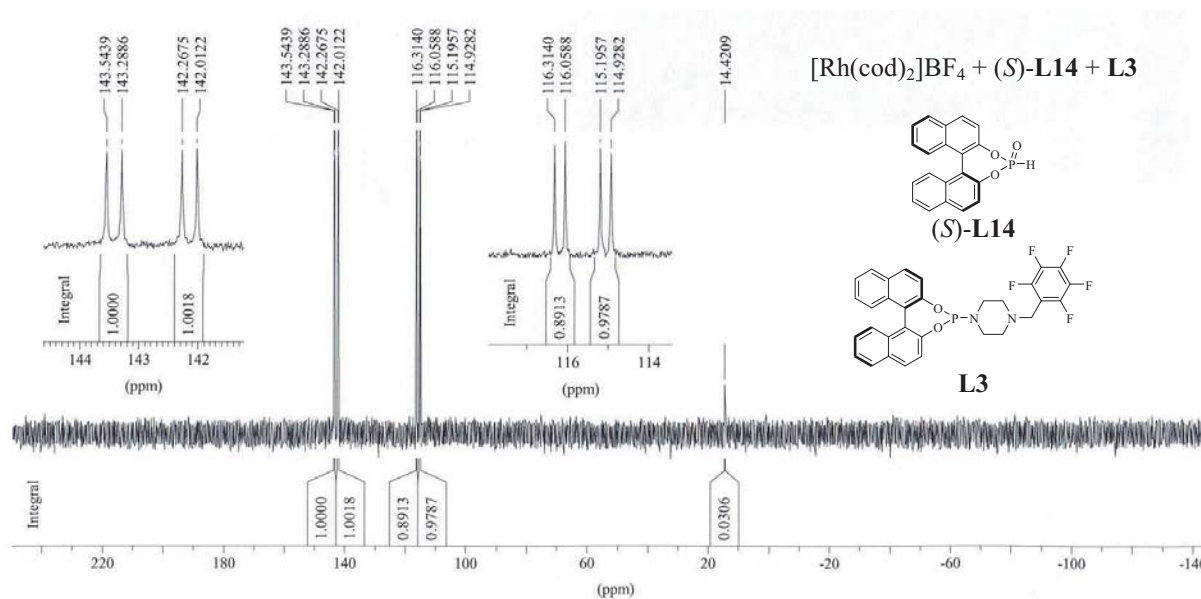
**Abbildung 28:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  L17 und 6  $\mu\text{mol}$  L6 ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K): Unter anderem  $\delta = 140.0$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 261$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 49$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L17}})$ ], 92.5 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 224$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 49$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L17}})$ ], 0.6 [s, L17] ppm).

Dagegen zeigte das enantiomere (*S*)-BINOL-P(O)H ((*S*)-**L14**) ein leicht verändertes Ergebnis. Ähnliche Spektren wie mit (*R*)-**L14** wurden in der Mischung mit den Liganden **L1**, **L2** und **L5** erhalten. Dabei waren hauptsächlich der freie ungebundene Ligand (*S*)-**L14** bei 14 ppm neben zahlreichen weiteren Peaks im Bereich 155 - 131 ppm zu sehen. Die Kombination mit **L4** ergab ein interessantes Spektrum. Neben einem gewissen Anteil an ungebundenem Phosphonat (*S*)-**L14** zeigten sich drei Hauptsignalgruppen. Sie lagen zu gleichen Anteilen vor und spalteten als „ddd“ auf. Es ließe sich spekulieren, dass dabei drei P-Spezies ans Metall gebunden sind. Jeweils zwei anionische Phosphit-Liganden **L4** und ein BINOL-P(O)H ((*S*)-**L14**) (Abbildung 29).

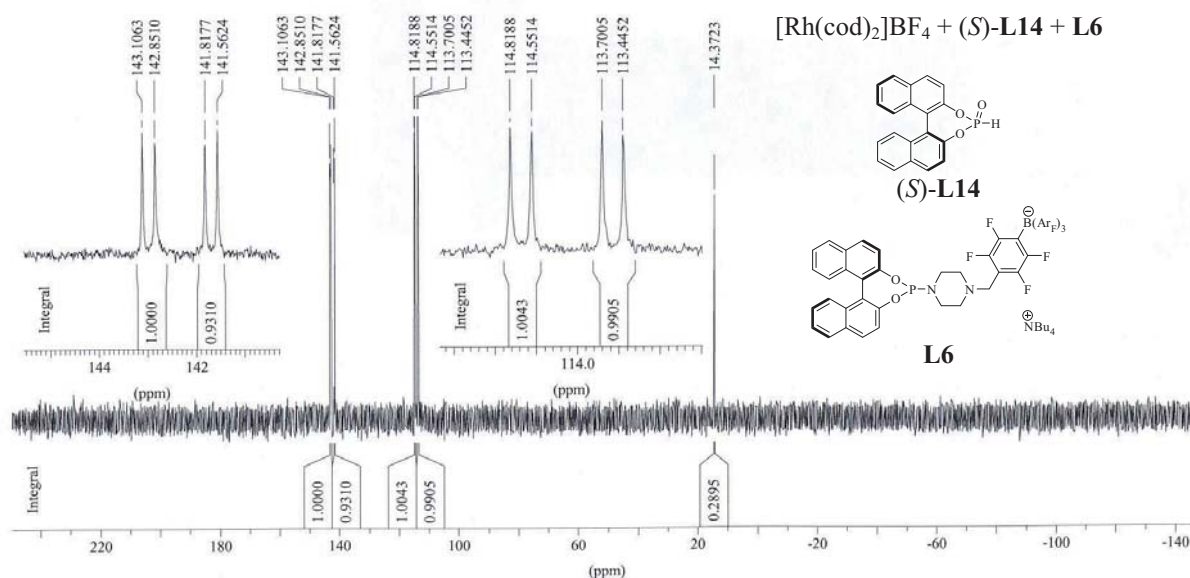


**Abbildung 29:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  (*S*)-**L14** und 6  $\mu\text{mol}$  **L4** ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K): Unter anderem  $\delta = 154.8$  [ddd,  $^1J_{\text{PRh}} = 197$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 49$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 42$  Hz], 144.2 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 175$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 49$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 15$  Hz], 139.9 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 192$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 44$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 15$  Hz], 14.4 [s, **L14**] ppm).

Für die Mischungen, bestehend aus dem neutralen und anionischen Phosphoramidit **L3** und **L6**, zeigte sich für (*S*)-**L14** die vollständig gebildete Heterokombination als einzige Verbindung in der NMR-Mischung, abgesehen von einem geringen Anteil ungebundenem (*S*)-**L14** (Abbildung 30 und 31).

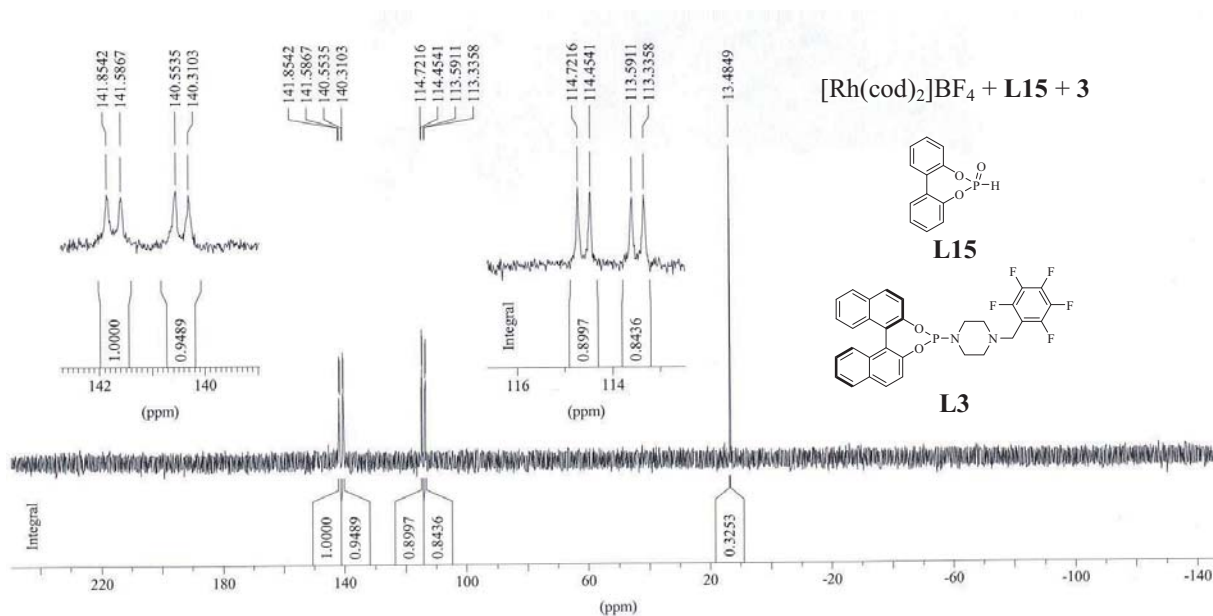


**Abbildung 30:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  (S)-L14 und 6  $\mu\text{mol}$  L3 ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 142.8$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 259$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 52$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})(\text{P}^{\text{L14}})$ ], 115.7 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 228$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 53$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})(\text{P}^{\text{L14}})$ ], 14.4 [s, L14] ppm).

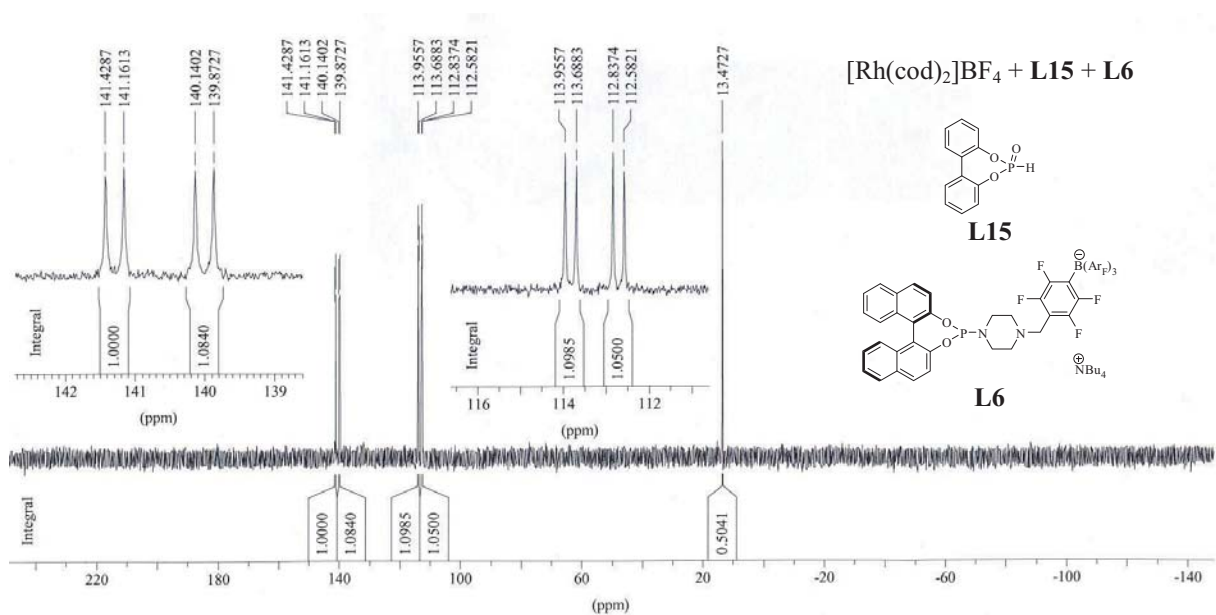


**Abbildung 31:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  (S)-L14 und 6  $\mu\text{mol}$  L6 ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 142.3$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 261$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 52$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L14}})$ ], 114.1 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 225$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 53$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L14}})$ ], 14.4 [s, L14] ppm).

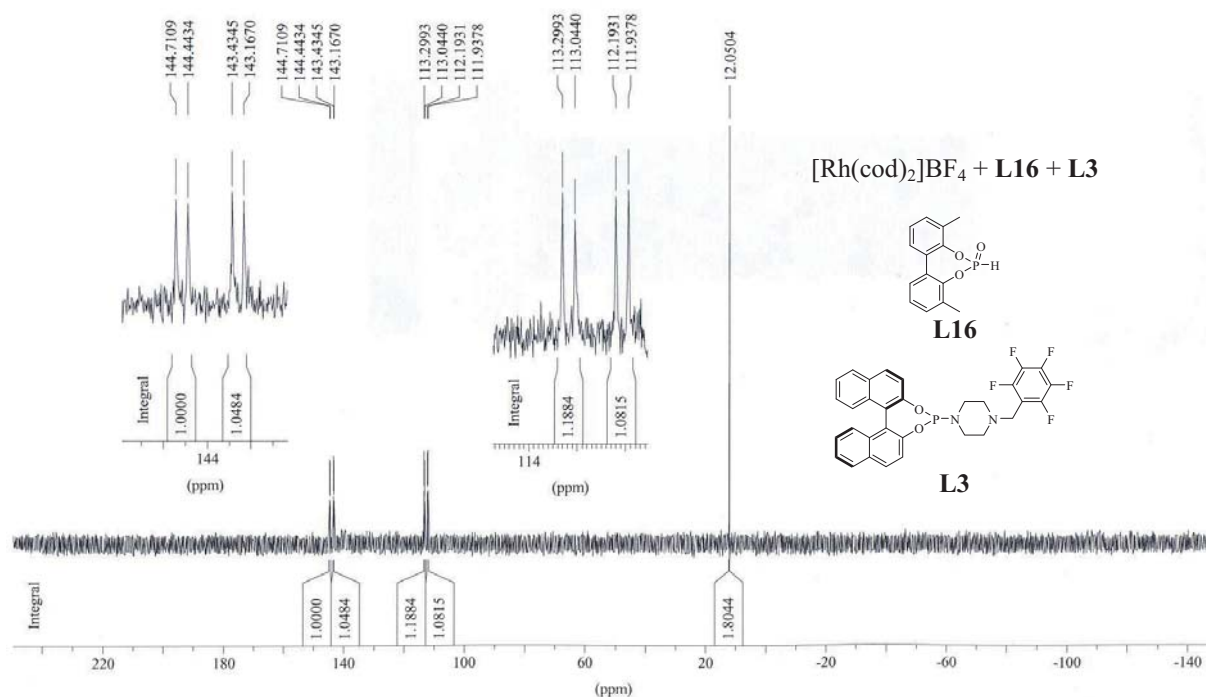
Mischungen mit den achiralen Biphenol-P(O)H-Spezies **L15** und **L16** verhielten sich ähnlich, wie Mischungen aus (S)-L14. Jeweils bei den Phosphoramiditen **L3** und **L6** zeigte sich neben etwas ungebundenem Phosphonat ausschließlich die Heterokombination (Abbildung 32 - 35). Für die anderen möglichen Mischungen mit **L1**, **L2**, **L4** oder **L5** ergaben sich abermals ungebundenes Phosphonat und ein kompliziertes Produktgemisch im Bereich 155 - 121 ppm.



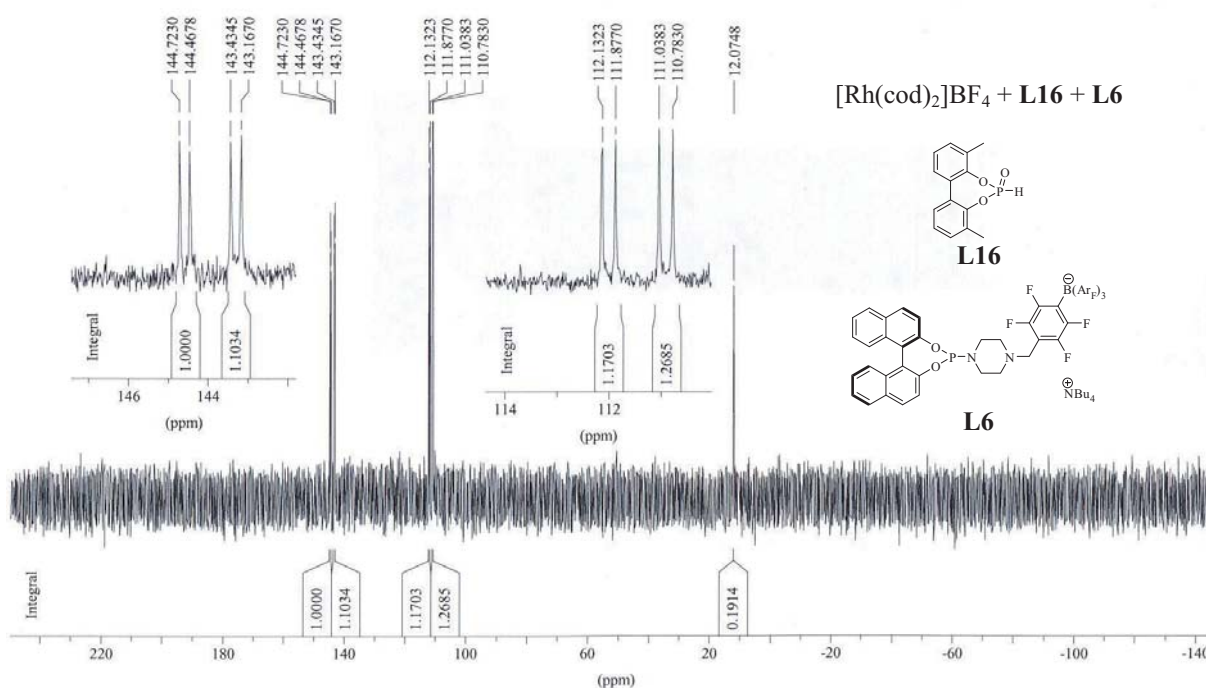
**Abbildung 32:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  **L15** und 6  $\mu\text{mol}$  **L3** ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 141.1$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 261$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 52$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})(\text{P}^{\text{L15}})$ ], 114.0 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 227$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 53$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})(\text{P}^{\text{L15}})$ ], 13.5 [s, **L15**] ppm).



**Abbildung 33:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  **L15** und 6  $\mu\text{mol}$  **L6** ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 140.6$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 261$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 54$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L15}})$ ], 113.3 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 225$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 53$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L15}})$ ], 13.5 [s, **L15**] ppm).



**Abbildung 34:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  **L16** und 6  $\mu\text{mol}$  **L3** ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 143.9$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 258$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 54$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})(\text{P}^{\text{L16}})$ ], 112.6 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 224$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 52$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})(\text{P}^{\text{L16}})$ ], 12.1 [s, **L16**] ppm).



**Abbildung 35:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  **L16** und 6  $\mu\text{mol}$  **L6** ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 143.9$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 262$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 53$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L16}})$ ], 111.5 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 222$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 52$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L16}})$ ], 12.1 [s, **L16**] ppm).



### 3.7.3 Hydrierergebnisse

Diese neu entwickelten Liganden wurden schließlich in ausgewählten Kombinationen in der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von Standardsubstraten eingesetzt (Abbildung 36). Tabelle 15 zeigt die Ergebnisse resultierend aus der Homokombination des (*R*)-BINOL-Phosphonats ((*R*)-**L14**). Der Ligand wies zwar gute Aktivität auf, allerdings auch ausnahmslos mäßige Selektivität.

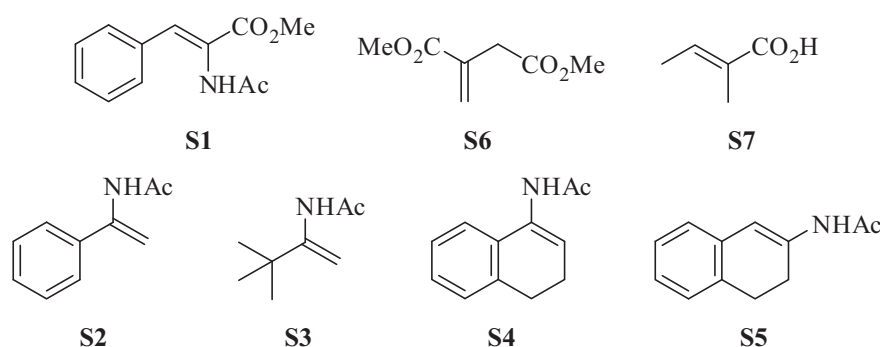


Abbildung 36: Funktionalisierte Olefine für die Rhodium-katalysierte enantioselektive Hydrierung.

Tabelle 15: Resultate der Hydrierung durch (*R*)-BINOL-P(O)H ((*R*)-**L14**).

Eintrag	Substrat	H <sub>2</sub> [bar]	Zeit [h]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>S1</b>	10	1	>99	38 ( <i>S</i> )
2	<b>S2</b>	20	4	>99	10 (–)
3	<b>S3</b>	20	4	98	rac.
4	<b>S4</b>	20	4	10	15 (–)
5	<b>S5</b>	50	16	<1	--
6	<b>S6</b>	10	1	>99	30 ( <i>R</i> )
7	<b>S7</b>	20	4	<1	--

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 2 mol% chiraler Ligand (*R*)-**L14**, DCM, RT.

Ausschließlich Mischungen des anionischen Liganden **L6** mit den Phosphonaten (*R*)-**L14** und **L17** zeigten einen hohen Anteil der Heterokombination gemäß den NMR-Studien. Eine Untersuchung dieser Kombinationen in der katalytischen Hydrierung ergab aber keinerlei Verbesserungen gegenüber den Ergebnissen, die durch **L6** jeweils in der Homokombination erzielt worden waren (Tabelle 16).

Zusätzlich zu **L6** zeigte das neutrale Phosphoramidit **L3** in Mischungen mit (*S*)-**L14** und **L16** vollständige Heterokombination des Katalysatorvorläufers. Diese Phosphoramidit-Phosphonat-Kombinationen wurden ebenfalls in der enantioselektiven Hydrierung von Tiglinsäure (**S7**) und den Enamiden **S3**, **S4** und **S5** untersucht (Tabelle 17). Für **S7** zeigte sich keine Verbesserung durch solche Ligandenmischungen. Eine leichte Steigerung von 27 % ee

auf 39 % *ee* wurde für **S3** beobachtet. Und für **S4** stellte sich mehrfach eine erhöhte Enantioselektivität dar. In der neutralen Kombination aus **L3** und (*S*)-**L14** steigerte sich der Enantiomerenüberschuss von 47 % auf 76 % und durch den anionischen Liganden **L6** wurde sogar eine Verbesserung von 76 % *ee* aus der Homokombination auf 91 % *ee* mit dem achiralen Liganden **L15** und auf 97 % *ee* mit dem enantiomeren (*S*)-BINOL-P(O)H ((*S*)-**L14**) erzielt (Tabelle 17, Eintrag 2, 10 und 14).

**Tabelle 16:** Resultate der Hydrierung durch Mischungen aus anionischem Phosphoramidit **L6** und den Phosponaten (*R*)-**L14** und **L17**.

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	Substrat	H <sub>2</sub> [bar]	Zeit [h]	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	<i>ee</i> [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	<b>L6</b>	( <i>R</i> )- <b>L14</b>	<b>S3</b>	20	4	>99	7 (+)	84	27 (-)
2	<b>L6</b>	( <i>R</i> )- <b>L14</b>	<b>S4</b>	20	4	89	20 (-)	>99	76 (-)
3	<b>L6</b>	( <i>R</i> )- <b>L14</b>	<b>S5</b>	50	16	2	22 (+)	85	18 (+)
4	<b>L6</b>	( <i>R</i> )- <b>L14</b>	<b>S7</b>	20	4	2	36 (-)	2	4 (-)
5	<b>L6</b>	<b>L17</b>	<b>S3</b>	20	4	>99	22 (-)	84	27 (-)
6	<b>L6</b>	<b>L17</b>	<b>S4</b>	20	4	98	25 (-)	>99	76 (-)
7	<b>L6</b>	<b>L17</b>	<b>S5</b>	50	16	8	2 (-)	85	18 (+)
8	<b>L6</b>	<b>L17</b>	<b>S7</b>	20	4	<1	12 (-)	2	4 (-)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% **L6**, 1 mol% (*R*)-**L14** bzw. **L17**, DCM, RT.

**Tabelle 17:** Resultate der Hydrierung durch Mischungen aus den Phosphoramiditen **L3** und **L6** und den Phosponaten (*S*)-**L14** und **L15**.

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	Substrat	H <sub>2</sub> [bar]	Zeit [h]	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	<i>ee</i> [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	<b>L3</b>	( <i>S</i> )- <b>L14</b>	<b>S3</b>	20	4	>99	rac.	78	69 (-)
2	<b>L3</b>	( <i>S</i> )- <b>L14</b>	<b>S4</b>	20	4	90	76 (-)	80	47 (-)
3	<b>L3</b>	( <i>S</i> )- <b>L14</b>	<b>S5</b>	50	16	9	8 (-)	>99	3 (+)
4	<b>L3</b>	( <i>S</i> )- <b>L14</b>	<b>S7</b>	20	4	1	8 (+)	6	3 (-)
5	<b>L3</b>	<b>L15</b>	<b>S3</b>	20	4	>99	17 (-)	78	69 (-)
6	<b>L3</b>	<b>L15</b>	<b>S4</b>	20	4	74	37 (-)	80	47 (-)
7	<b>L3</b>	<b>L15</b>	<b>S5</b>	50	16	9	12 (+)	>99	3 (+)
8	<b>L3</b>	<b>L15</b>	<b>S7</b>	20	4	<1	19 (-)	6	3 (-)
9	<b>L6</b>	( <i>S</i> )- <b>L14</b>	<b>S3</b>	20	4	85	39 (-)	84	27 (-)
10	<b>L6</b>	( <i>S</i> )- <b>L14</b>	<b>S4</b>	20	4	>99	97 (-)	>99	76 (-)
11	<b>L6</b>	( <i>S</i> )- <b>L14</b>	<b>S5</b>	50	16	5	30 (-)	85	18 (+)
12	<b>L6</b>	( <i>S</i> )- <b>L14</b>	<b>S7</b>	20	4	2	2 (+)	2	4 (-)
13	<b>L6</b>	<b>L15</b>	<b>S3</b>	20	4	61	27 (-)	84	27 (-)
14	<b>L6</b>	<b>L15</b>	<b>S4</b>	20	4	>99	91 (-)	>99	76 (-)
15	<b>L6</b>	<b>L15</b>	<b>S5</b>	50	16	4	13 (+)	85	18 (+)
16	<b>L6</b>	<b>L15</b>	<b>S7</b>	20	4	2	13 (-)	2	4 (-)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% **L3** bzw. **L6**, 1 mol% (*S*)-**L14** bzw. **L15**, DCM, RT.



Die Auswirkung der Methylgruppen des sterisch anspruchsvolleren Phosphonats **L16** wurde abschließend untersucht. Wiederum wurden Ligand **L3** und **L6** in Ligandenmischungen eingesetzt und auch hier zeigte sich für das Enamid **S4** eine sehr gute Verbesserung bezüglich der Selektivität. So steigerte sich das Ergebnis von 76 % *ee* auf 97 % *ee* für die Mischung des anionischen Liganden **L6** mit **L16** (Tabelle 18, Eintrag 6).

**Tabelle 18:** Resultate der Hydrierung durch Mischungen aus Phosphoramiditen **L3** und **L6** mit dem Phosphonat **L16**.

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	Substrat	H <sub>2</sub> [bar]	Zeit [h]	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	<i>ee</i> [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	<b>L3</b>	<b>L16</b>	<b>S3</b>	20	4	>99	3 (+)	78	69 (-)
2	<b>L3</b>	<b>L16</b>	<b>S4</b>	20	4	94	50 (-)	80	47 (-)
3	<b>L3</b>	<b>L16</b>	<b>S5</b>	50	16	65	19 (+)	>99	3 (+)
4	<b>L3</b>	<b>L16</b>	<b>S7</b>	20	4	8	3 (-)	6	3 (-)
5	<b>L6</b>	<b>L16</b>	<b>S3</b>	20	4	>99	22 (-)	84	27 (-)
6	<b>L6</b>	<b>L16</b>	<b>S4</b>	20	4	>99	97 (-)	>99	76 (-)
7	<b>L6</b>	<b>L16</b>	<b>S5</b>	50	16	94	15 (+)	85	18 (+)
8	<b>L6</b>	<b>L16</b>	<b>S7</b>	20	4	2	3 (+)	2	4 (-)

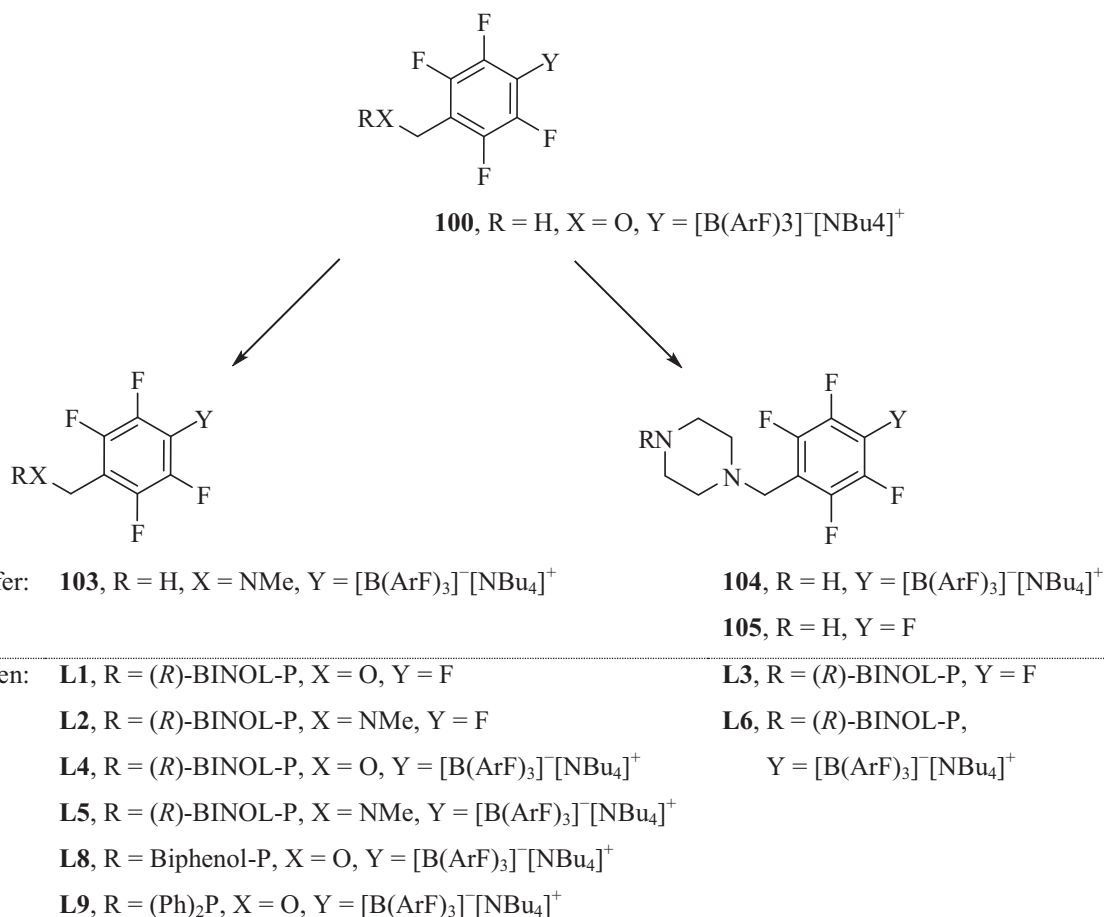
Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% chiraler Ligand, 1 mol% **L16**, DCM, RT.

### 3.8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation sollten neuartige monodentate Liganden in der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung in Homokombinationen und auch in Mischungen mit achiralen P-Liganden untersucht werden.

Der anionische Alkohol **100** konnte in einer sechsstufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 13 % dargestellt werden. Die beiden anionischen sekundären Amine **103** und **104** wurden in zwei weiteren Stufen in einer Ausbeute von 9 % und 12 % erhalten. Die chiralen und achiralen Liganden **L3** - **L8** waren, ausgehend von den entsprechenden Diolen **110** und **112**, in zwei Schritten zugänglich. Die Chlorphosphinite **111** und **113** wurden in 79 % bzw. 50 % erhalten. Die Ausbeuten des letzten Schrittes zu den Phosphiten **L4** und **L8** bzw. Phosphoramiditen **L3**, **L5** und **L6** lagen zwischen 66 % und 96 %. Zusätzlich dazu konnte das achirale anionische Phosphinit **L9** in 46 % erhalten werden (Schema 49).

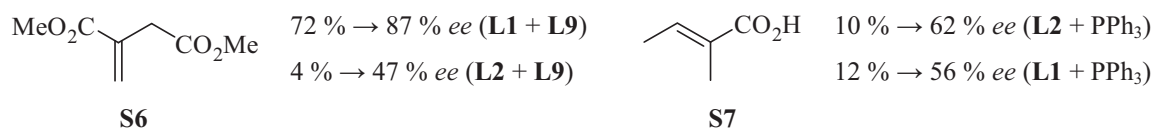




**Schema 49:** Strukturen der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und untersuchten chiralen und achiralen monodentaten Liganden.

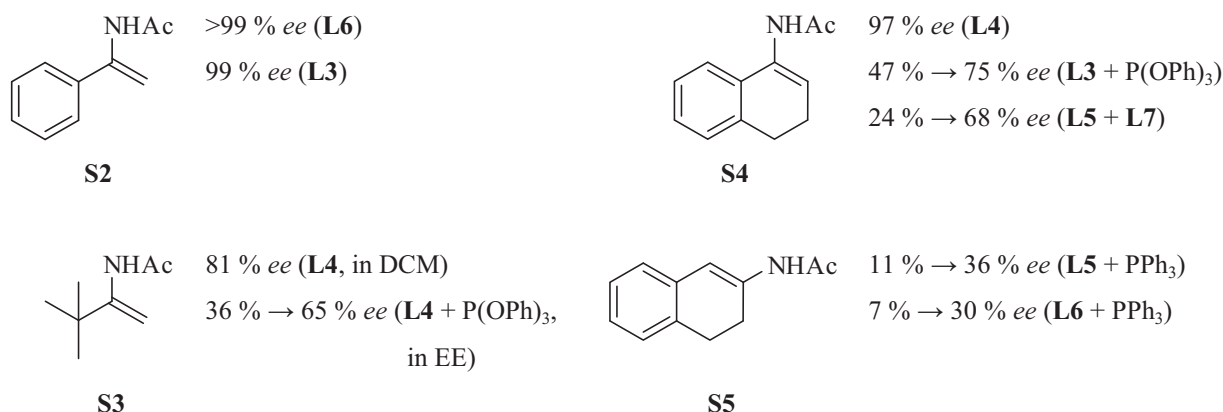
Die monodentaten Liganden wurden in der Rhodium-katalysierten Hydrierung von verschiedenen Olefinsubstraten eingesetzt. Die neuen anionischen achiralen Liganden **L8** und **L9** zeigten für die Hydrierung von Dimethylitaconat (**S6**) in einigen Kombinationen eine Selektivitätssteigerung gegenüber Homokombinationen monodentater Liganden. Für die Dehydroaminosäure **S1** konnte kein Heterokomplex gefunden werden, welche die Selektivität verbesserte.

Das Prinzip der Ligandenmischungen wurde erfolgreich auf weitere Substrate ausgeweitet. Während für Tiglinsäure (**S7**) mit Homokombinationen monodentater Liganden geringe Selektivitäten in der Hydrierung beobachtet wurden, ergab die Heterokombination mit PPh<sub>3</sub> signifikante Verbesserungen der Enantioselektivität. Dabei zeigte sich die Mischung ungeladener Liganden als selektiver als die Kombination geladener Liganden (Abbildung 37).



**Abbildung 37:** Die größten Verbesserungen des Enantiomerenüberschusses für Ligandenmischungen in der Untersuchung von Dimethylitaconat (**S6**) und Tiglinsäure (**S7**).

Zusätzlich konnten Enamide ebenfalls mit guten bis sehr guten Enantioselektivitäten hydriert werden und literaturbekannte Ergebnisse übertroffen werden. Für **S3** und **S4** erwies sich die Homokombination des anionischen Phosphits **L4** als bester Ligand. Aber auch Ligandenmischungen führten wiederum zu Ergebnissteigerungen. Generell ließ sich feststellen, dass die Kombination eines anionischen Liganden mit einem neutralen Liganden zu Verbesserungen der Enantioselektivität führte, und zwar unabhängig davon, welcher Ligand (neutral / geladen) die chirale Information trug. Mischungen aus komplett neutralen Liganden bzw. aus zwei anionischen Liganden führten seltener zu verbesserten Eigenschaften (Abbildung 38).



**Abbildung 38:** Hydrierergebnisse der besten Homokombinationen bzw. der größten Verbesserungen des Enantiomerenüberschusses für Ligandenmischungen in der Untersuchung der Enamide **S2**, **S3**, **S4** und **S5**.

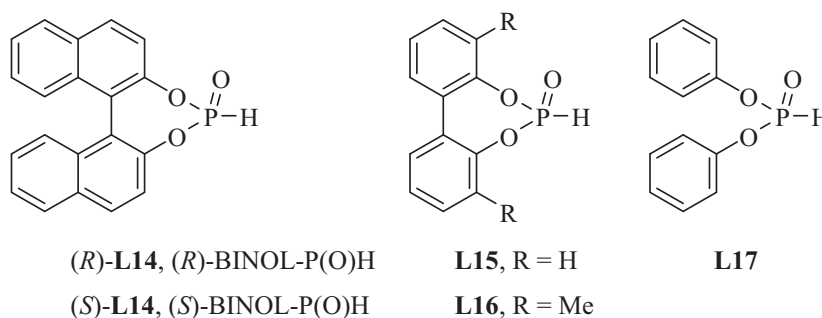
NMR-Untersuchung zeigten, dass sich durch anionische Liganden der Anteil der Heterokombination erhöhte. So wurde durch die Phosphoramidite **L3** und **L6** in Mischungen mit P(OPh)<sub>3</sub> der Heterokomplex zu 56 % in der neutralen Kombination gebildet und steigerte sich auf 75 % für den strukturell ähnlichen anionischen Liganden **L6**. Mischungen aus PPh<sub>3</sub> mit den Phosphoramiditen **L2** und **L5** zeigten keinen Unterschied im Anteil des Heterokomplexes. Die Mischungen von PPh<sub>3</sub> sowohl mit anionischem als auch neutralem Ligand führte zur vollständigen Bildung der gewünschten Heterokombination.

Des Weiteren sollte bei Kombinationen mit anionischen Liganden der Einfluss des Gegenions untersucht werden. Dazu konnte bei **L4** teilweise das Kation von NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> durch Na<sup>+</sup> mit Hilfe

von Ionenaustauscherharzen substituiert werden. Untersuchungen mittel  $^{31}\text{P}$ -NMR zeigten dabei nur einen geringen Effekt. Der Anteil der Heterokombination in Ligandenmischungen mit  $\text{P}(\text{OPh})_3$  erhöhte sich leicht.

Die Synthese weiterer anionischer Liganden, bei denen die Ladung näher am Phosphoratom liegt, konnte nicht realisiert werden. Daher scheint für zukünftige Arbeiten insbesondere die Modifikation der etablierten anionischen Liganden auf Boratbasis erfolgsversprechend für die Erhöhung des Anteils an Liganden-Heterokombinationen zu sein.

Alternativ ist eine Erhöhung des Heterokomplexes durch sekundäre Wechselwirkungen zweier Liganden, wie intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen Phosphonsäuren und Phosphoramiditen bzw. Phosphiten, denkbar. Chirale und achirale Phosphonate konnten in zwei Stufen in moderaten Ausbeuten von 41 - 53 % dargestellt werden (Abbildung 39).



**Abbildung 39:** In dieser Arbeit dargestellte chirale und achirale Phosphonsäuren  $(R)\text{-L14}$ ,  $(S)\text{-L14}$ , **L15** und **L16** und das kommerziell erwerbliche Diphenylphosphit (**L17**).

NMR-Studien ergaben hier, dass sich aus dem  $(S)$ -konfigurierten BINOL-Phosphonat  $(S)\text{-L14}$  in Mischungen mit dem  $(R)$ -Phosphoramidit **L6** die sogenannte „*matched*“-Heterokombination bildete. Zusätzlich konnten für den neutralen Liganden **L3** in den Kombinationen mit den Phosphonaten  $(S)\text{-L14}$ , **L15** und **L17** ebenfalls die Heterokombination beobachtet werden. Die Hydrierung des Enamids **S4** ergab für **L6** sehr hohe Selektivitätssteigerungen für die chirale „*matched*“-Kombination mit  $(S)\text{-L14}$  bzw. in der achiralen Mischung mit dem sterisch anspruchsvolleren Phosphonat **L16**. Auch hier sind weitere Untersuchungen möglich. So könnten weitere sterisch noch anspruchsvollere Gruppen statt der Methyleneinheit in **L16** eingebaut werden. Aber auch unterschiedliche elektronische Effekte wären denkbar.

Hinsichtlich der asymmetrischen Hydrierung sind die anionischen monodentaten Liganden also oftmals effizienter als ihre neutralen Analoga. Es konnte gezeigt werden, dass auch mit monodentaten chiralen Phosphorliganden Enantioselektivitäten von  $>99\%$  *ee* realisiert werden können. NMR-Untersuchung zeigten, dass durch die Verwendung eines anionischen



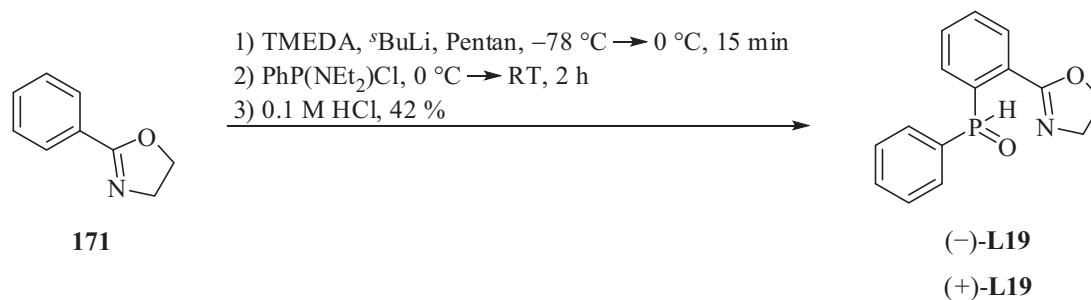
Liganden in binären Mischungen der Anteil der Heterokombination auf Kosten der beiden Homokombinationen erhöht werden kann. In den meisten Fällen führte der Einsatz von anionischen monodentaten Liganden im Vergleich zu ungeladenen Liganden zu einer weiteren Steigerung von Aktivität und/oder Selektivität in der asymmetrischen Rhodium-katalysierten Hydrierung. Aus diesen Gründen und angesichts der einfacheren, schnelleren und kostengünstigeren Herstellung monodentater Phosphite und Phosphoramidite stellen solche Liganden eine echte Alternative zu den etablierten bidentaten Phosphorliganden dar.

## 4 Sekundäre Phosphinoxide

### 4.1 Synthesen

#### 4.1.1 Darstellung von SPO-Liganden

Die Darstellung der sekundären Phosphinoxide erfolgte analog der im Kapitel 1.5, Schema 12 beschriebenen Hydrolyse von entsprechenden Aminophosphinen, welche wiederum durch *ortho*-Lithiierung des Oxazolins **171** und Umsetzung mit PhP(NEt<sub>2</sub>)Cl erhalten wurden.<sup>[116]</sup> Da PhP(NEt<sub>2</sub>)Cl nicht kommerziell erhältlich ist, wurde es zuvor ausgehend von PCl<sub>3</sub>, HNEt<sub>2</sub> und PhMgBr synthetisiert.<sup>[117]</sup> Mittels semipräparativer HPLC konnten die beiden Enantiomere von **L19** erhalten werden (Schema 50).



**Schema 50:** Synthese des SPO's **L19**.

Analog wurden die SPO-Liganden **L18**, **L20** und **L21** durch Marc Liniger während seiner Masterarbeit dargestellt.<sup>[118]</sup> Neben diesen Phenyloxazolin-basierenden Liganden wurden im Rahmen dieser Arbeit auch die von *Solvias* entwickelten Liganden **L22**, **L23**, **L24** und **L25a** untersucht (Abbildung 40).

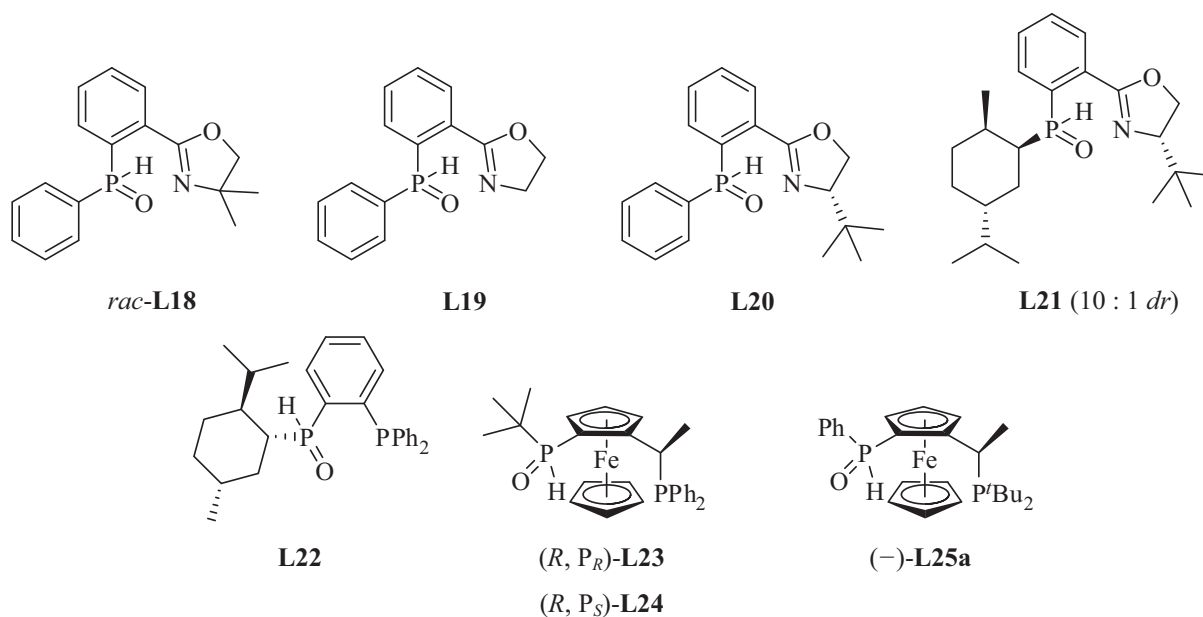


Abbildung 40: Oxazolin-SPO-Liganden und von *Solvias* entwickelte sekundäre Phosphinoxide.

#### 4.1.2 Darstellung des Katalysatorvorläufers

Für die Synthese des Katalysatorvorläufers wurde  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$  als Iridium-Quelle gewählt, welches ausgehend von  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (**172**), COD und  $\text{NaB}(\text{Ar}_F)_4$  in DCM dargestellt wurde. Mittels  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$  können die aktiven Metall-Komplexe *in situ* hergestellt werden und müssen nicht zuvor isoliert werden (Schema 51).



Schema 51: Synthese von  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$  (**173**).

#### 4.1.3 Darstellung der Substrate

Neben den bereits vorhandenen Iminen **S8**, **S9**, **S10** und **S11** (Abbildung 41) wurden weitere cyclische und auch nichtcyclische Imine dargestellt. Dabei variierten insbesondere elektronische und sterische Effekte.

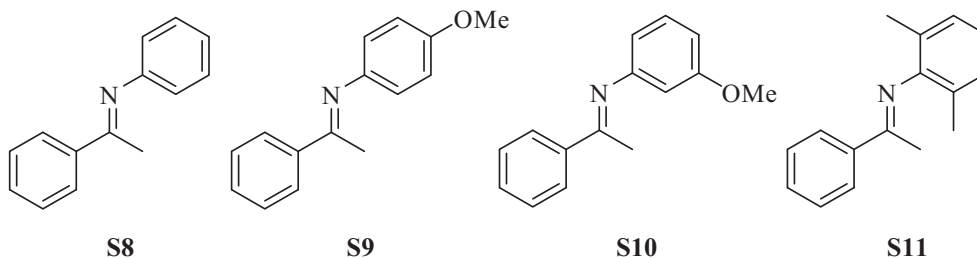
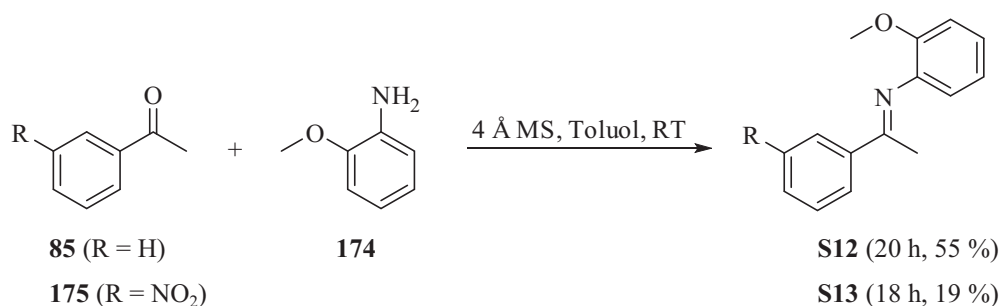
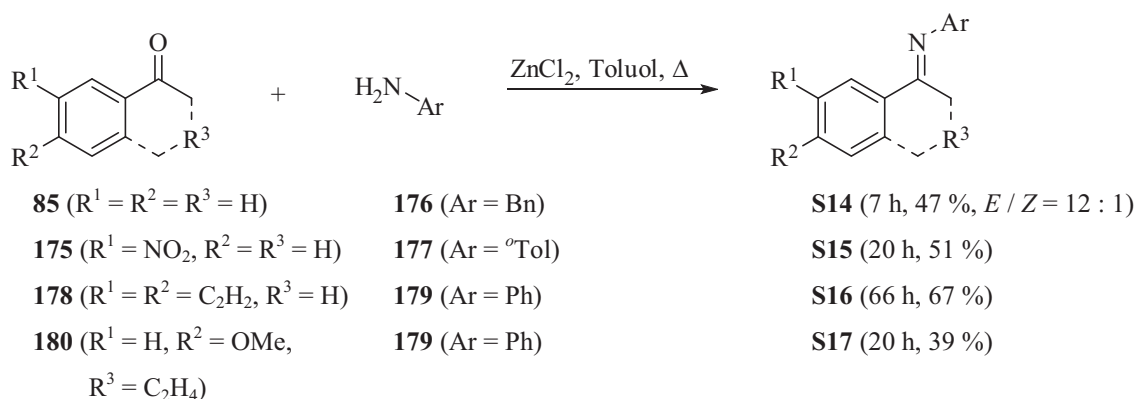


Abbildung 41: Vorhandene Imin-Substrate für die Iridium-katalysierte Hydrierung.

Die nichtcyclischen Imine wurden jeweils durch Kondensation der entsprechenden Ketone mit dem jeweiligen Amin dargestellt. Dies erfolgte entweder in Gegenwart von Molekularsieb bei RT oder unter Verwendung katalytischer Mengen von  $\text{ZnCl}_2$  in Toluol unter Rückfluss am Wasserabscheider.<sup>[53, 119]</sup> Mit Ausnahme des Benzylimins **S14** trat dabei ausschließlich das *E*-Produkt auf. Das exocyclische Imin **S17** wurde analog aus dem Keton **180** und Anilin (**179**) erhalten (Schema 52 und 53).<sup>[119]</sup>



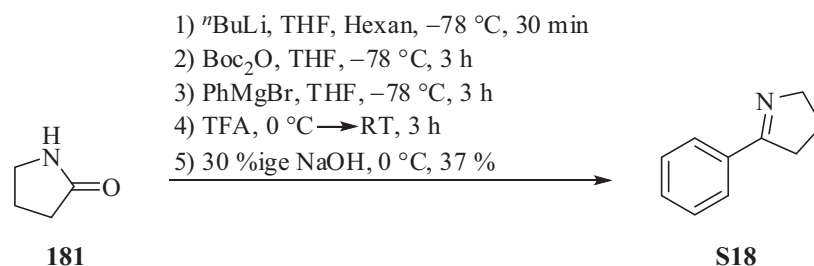
Schema 52: Iminsynthese in Gegenwart von Molekularsieb.



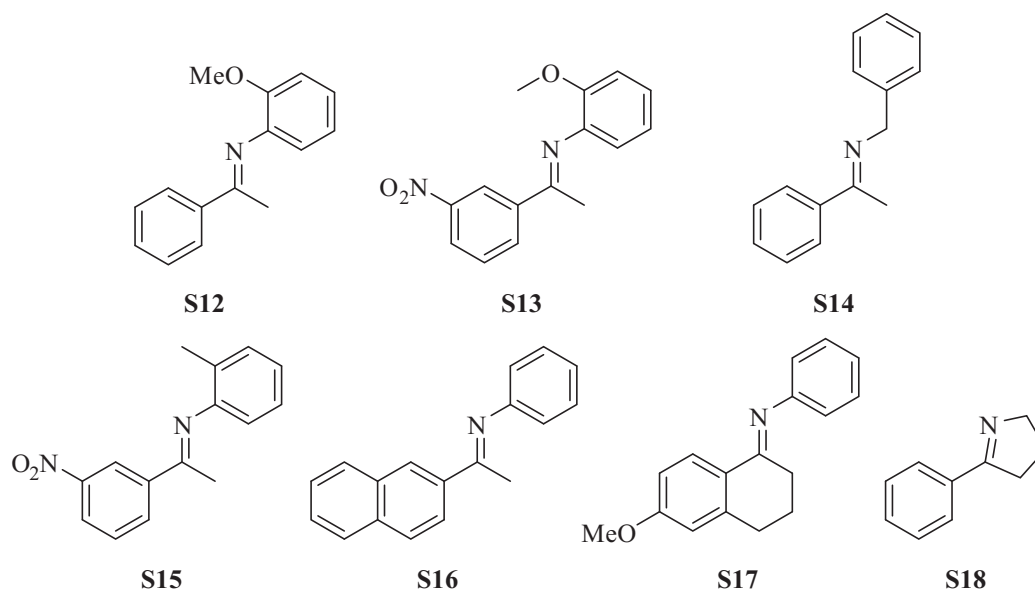
Schema 53: Iminesynthese durch  $\text{ZnCl}_2$ -katalysierte Kondensation unter Rückfluss am Wasserabscheider.

Zusätzlich dazu wurde das endocyclische Imin **S18** aus dem Lactam **181** erhalten. Dies erfolgte durch intramolekulare reduktive Aminierung des *N*-Boc-Lactams und gleichzeitigem Ringschluss mit Wasserabspaltung (Schema 54).<sup>[120]</sup>

Abbildung 42 zeigt einen Überblick über die neu dargestellten Imin-Substrate.



**Schema 54:** Synthese des endocyclischen Imins **S18**.



**Abbildung 42:** Dargestellte Imin-Substrate für die Iridium-katalysierte Hydrierung.

## 4.2 Hydrierergebnisse

Die aktiven Katalysatoren für die Iridium-katalysierte Hydrierung von Iminen wurden zunächst *in situ* bei RT in DCM, Toluol oder 1,2-Dichlorethan (DCE) hergestellt. Die Hydrierungen erfolgten in einem 0.20 M Reaktionsgemisch bei 1 mol% Katalysatorbeladung. Der selektivste Katalysator wurde schließlich separat als vorab gebildeter Komplex für die Hydrierung der Imine untersucht. Alle Hydrierungen mit diesen Komplexen wurden unter Inertgasatmosphäre angesetzt.

Aus Gründen der besseren Übersicht sind auch hier hauptsächlich nur ergebnisrelevante Ausschnitte einer Tabelle aufgelistet. Die vollständigen Tabellen sind im Anhang (Kapitel 6.1) dargestellt.



### 4.2.1 *In situ*-Hydrierung

In einem ersten Screening von verschiedenen Iridiumquellen, Lösungsmitteln, Druck, Zeit und SPO-Liganden konnte Björn Gschwend für das Standardimin **S8** zeigen, dass die Kombination aus  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$  und einem auf Ferrocen basierendem Liganden wie **L23** ein aktives und selektives System bildete. Bei 5 bar  $\text{H}_2$  in DCM wurde innerhalb von 2 h vollständiger Umsatz und ein Enantiomerenüberschuss von 75 % erreicht (Tabelle 19).<sup>[121]</sup>

**Tabelle 19:** Erste Resultate der Hydrierung vom Standardimin **S8** mit SPO-Liganden durch Björn Gschwend.

Eintrag	Ligand	LM	$\text{H}_2$ [bar]	Zeit [h]	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%] (Konf.)
1	<b>L22</b>	DCM	50	18	>99	35 ( <i>S</i> )
2	<b>L23</b>	DCM	50	18	>99	74 ( <i>R</i> )
3	<b>L22</b>	DCM	5	2	>99	38 ( <i>S</i> )
4	<b>L23</b>	DCM	5	2	>99	75 ( <i>R</i> )
5	(-)- <b>L25a</b>	DCM	5	2	38	rac.
6	<b>L22</b>	THF	50	18	>99	5 ( <i>S</i> )
7	<b>L23</b>	THF	50	18	>99	21 ( <i>R</i> )
8	<b>L22</b>	MeOH	50	18	93	46 ( <i>R</i> )
9	<b>L23</b>	MeOH	50	18	37	1 ( <i>R</i> )
10	<b>L22</b>	Tol	50	2	>99	15 ( <i>S</i> )
11	<b>L23</b>	Tol	50	2	>99	74 ( <i>R</i> )

Reaktionsbedingungen: 1 mol%  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$ , 1 mol% SPO-Ligand, RT.

Erste Untersuchungen, die diese Ergebnisse aus Tabelle 19 reproduzieren sollten, zeigten, dass die Durchführung der Katalysen unter Inertgas zu höherem Umsatz und besserer Selektivität führte. Als Lösungsmittel wurde trockenes und entgastes DCM, welches zuvor über Alox filtriert wurde, verwendet. Entsprechendes käufliches DCM von *Fluka* über Molekularsieb führte zu geringeren Enantioselektivitäten. Die Verwendung von DCE, brachte gegenüber DCM keine Verbesserung. Weiter wurde demonstriert, dass die Oxazolin-SPO-Liganden **L19** und **L20** wenig aktive und unselektive Komplexe lieferten. Deswegen wurden im weiteren Verlauf insbesondere auf Ferrocen-basierte P,P-Liganden näher untersucht (Tabelle 20).


**Tabelle 20:** Resultate der Hydrierung des Standardimins **S8**.

Eintrag	Ligand	LM	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Bemerkung
1	<b>L22</b>	DCM ( <i>Fluka</i> )	55	36 ( <i>S</i> )	--
2	<b>L23</b>	DCM ( <i>Alox</i> )	53	71 ( <i>R</i> )	--
3	<b>L23</b>	Toluol ( <i>Fluka</i> )	19	32 ( <i>R</i> )	--
4	<b>L22</b>	DCM ( <i>Fluka</i> )	>99	40 ( <i>R</i> )	Inertgas
5	<b>L23</b>	DCM ( <i>Alox</i> )	>99	75 ( <i>R</i> )	Inertgas
6	<b>L23</b>	Toluol ( <i>Fluka</i> )	>99	38 ( <i>R</i> )	Inertgas
7	<b>L22</b>	DCE ( <i>Fluka</i> )	<1	--	Inertgas
8	<b>L23</b>	DCE ( <i>Fluka</i> )	>99	68( <i>R</i> )	Inertgas
9	(-)- <b>L25a</b>	DCE ( <i>Fluka</i> )	32	32 ( <i>S</i> )	Inertgas
10	(-)- <b>L19</b>	DCM ( <i>Alox</i> )	54	rac.	Inertgas
11	<b>L20</b>	DCM ( <i>Alox</i> )	58	rac.	Inertgas

Reaktionsbedingungen:  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$ , 1 mol% SPO-Ligand, 5 bar  $\text{H}_2$ , RT, 2 h.

Zunächst wurden die externen Parameter wie die Katalysatorbeladung, Temperatur und die Verwendung von Additiven evaluiert. Es ließ sich feststellen, dass bereits 0.25 mol% Katalysator bei 5 bar  $\text{H}_2$  innerhalb von 2 h zu einem Umsatz von 99 % führte. Das Verhältnis von Substrat zu Katalysator hatte dabei keinen Einfluss auf die Selektivität. Eine weitere Verringerung der Beladung auf 0.1 mol% führte zu unvollständigem Umsatz (Tabelle 21).

**Tabelle 21:** Resultate verschiedener Katalysatorbeladungen in der Hydrierung von Imin **S8**.

Eintrag	<b>L23</b> [mol%]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	1.00	>99	75 ( <i>R</i> )
2	0.50	>99	74 ( <i>R</i> )
3	0.25	99	75 ( <i>R</i> )
4	0.10	58	76 ( <i>R</i> )

Reaktionsbedingungen: 1 mol%  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$ , **L23**, DCM, 5 bar  $\text{H}_2$ , RT, 2 h.

Hingegen zeigte die Temperatur einen bedeutenden Einfluss, sowohl auf die Reaktivität als auch auf die Selektivität. Während bei 0 °C und 5 bar  $\text{H}_2$  noch vollständiger Umsatz gemessen wurde, brach der Umsatz bei -20 °C und gleichbleibendem Druck fast vollständig ein. Selbst bei höherem Druck (50 bar  $\text{H}_2$ ) wurden lediglich 21 % Substrat reduziert. Schließlich wurde eine Temperatur von -10 °C und ein  $\text{H}_2$ -Druck von 50 bar als ideale Parameter ermittelt, womit ein Enantiomerenüberschuss von 83 % bei vollständigem Umsatz erhalten wurde (Tabelle 22).

**Tabelle 22:** Einfluss der Temperatur in der Hydrierung von Imin **S8**.

Eintrag	Temp. [°C]	H <sub>2</sub> [bar]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	RT	5	>99	75 (R)
2	0	5	>99	80 (R)
3	-20	5	1	79 (R)
4	-20	50	21	84 (R)
5	-10	50	99	83 (R)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Ir(cod)<sub>2</sub>]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>, 1 mol% **L23**, DCM, 2 h.

Durch Verwendung von Additiven kann die Reaktivität von Iridium-Katalysatoren drastisch erhöht werden. Osborn<sup>[122]</sup> und Spindler<sup>[123]</sup> konnten zeigen, dass insbesondere Iodverbindungen dafür geeignet sind. Daher wurde I<sub>2</sub>, NBu<sub>4</sub>I und KI als Additive für die Iminreduktion getestet. Ein dazu ähnliches System zeigte Achiwa mit Phtalimid als Additiv auf.<sup>[124]</sup> Des Weiteren wurden auch protische Amine wie 1,2-Ethylendiamin und Benzylimin<sup>[125]</sup> oder AcOH<sup>[88]</sup> in anderen Untersuchungen eingesetzt. Zusätzlich dazu wurde das Salz NaOAc ebenfalls getestet. Die Additive wurden in katalytischen Mengen (0.5 mol%, 1.0 mol%, 1.5 mol% und 2.0 mol%) bei jeweils 1 mol% Iridium-Katalysator [Ir(cod)<sub>2</sub>]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub> bei 5 bar H<sub>2</sub> verwendet. Phtalimid, Benzylimin, NaOAc, AcOH und KI hatten unabhängig von der eingesetzten Menge fast keinen Einfluss auf das Hydrierergebnis. Der Zusatz von Ethylendiamin führte zu geringerer Reaktivität und durch NBu<sub>4</sub>I und I<sub>2</sub> verringerten sich die Reaktivität und Selektivität. Tabelle 23 zeigt die Resultate mit I<sub>2</sub> und AcOH und einen Teil der Ergebnisse weiterer Additive (siehe auch Tabelle N, Kapitel 6.1).

**Tabelle 23:** Resultate verschiedener Additive für Imin **S8**.

Eintrag	mol% Additiv	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] ohne Additiv	ee [%] ohne Additiv
1	0.5 HOAc	>99	74 (R)	>99	75 (R)
2	1.0 HOAc	>99	74 (R)	>99	75 (R)
3	1.5 HOAc	>99	74 (R)	>99	75 (R)
4	2.0 HOAc	>99	73 (R)	>99	75 (R)
5	0.5 I <sub>2</sub>	8	31 (S)	>99	75 (R)
6	1.0 I <sub>2</sub>	9	31 (S)	>99	75 (R)
7	1.5 I <sub>2</sub>	9	24 (S)	>99	75 (R)
8	2.0 I <sub>2</sub>	9	15 (S)	>99	75 (R)
9	2.0 Phtalimid	92	74 (R)	>99	75 (R)
10	2.0 NaOAc	>99	74 (R)	>99	75 (R)
11	2.0 KI	99	75 (R)	>99	75 (R)
12	2.0 NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	<1	67 (R)	>99	75 (R)
13	2.0 NBu <sub>4</sub> I	2	rac.	>99	75 (R)
14	2.0 BnNH <sub>2</sub>	85	75 (R)	>99	75 (R)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Ir(cod)<sub>2</sub>]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>, 1 mol% **L23**, DCM, 5 bar H<sub>2</sub>, RT, 2 h.



Auch für weitere Imine erwies sich **L23** als selektivster SPO-Ligand. Tabelle 24 fasst die besten Ergebnisse zusammen. Das *para*-Methoxyphenylimin **S9** erzielte bei 50 bar H<sub>2</sub> über Nacht 76 % *ee* und **S10** ergab hierbei 74 % *ee*. Dagegen zeigten die *ortho*-Methoxyphenylimine **S12** und **S13** und das Benzylimin **S14** moderate Selektivitäten. (*E*)-*N*-Phenyl-1-(2-naphthyl)ethanimin (**S16**) konnte dagegen relativ erfolgreich mit dem höchsten Enantiomerenüberschuss von 87 % hydriert werden (Tabelle 24, Eintrag 12). Die *ortho*-Methyl-substituierten Imine **S11** und **S15**, wie auch die cyclischen Imine **S17** und **S18**, zeigten sehr geringe bzw. keine Reaktion. Die PHOX-SPO-Liganden waren unselektiv für diese Substrate (Tabelle 24 bzw. Tabelle O, Kapitel 6.1).

**Tabelle 24:** Resultate der Hydrierung von Iminen durch verschiedene SPO-Liganden.

Eintrag	Ligand	Substrat	H <sub>2</sub> [bar]	Zeit [h]	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%] (Konf.)
1	<b>L23</b>	<b>S9</b>	50	17	>99	76 (-)
2	<b>L23</b>	<b>S10</b>	50	17	>99	74 (-)
3	<b>L23</b>	<b>S11</b>	50	17	9	n.d.
4	(-)- <b>L19</b>	<b>S12</b>	5	2	89	5 (-)
5	<b>L20</b>	<b>S12</b>	5	17	>99	rac.
6	<b>L22</b>	<b>S12</b>	5	2	>99	27 (-)
7	<b>L23</b>	<b>S12</b>	5	2	>99	51 (+)
8	<b>L22</b>	<b>S13</b>	5	2	>99	9 (-)
9	<b>L23</b>	<b>S13</b>	5	2	>99	50 (+)
10	(-)- <b>L19</b>	<b>S14</b>	5	2	52	rac.
11	<b>L23</b>	<b>S14</b>	50	17	>99	61 (+)
12	<b>L23</b>	<b>S16</b>	5	2	>99	87 (-)
13	(-)- <b>L25a</b>	<b>S16</b>	5	2	7	9 (+)
14	<b>L23</b>	<b>S17</b>	50	93	91	7 (-)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Ir(cod)<sub>2</sub>]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>, 1 mol% SPO-Ligand, DCM, RT.

Die Verringerung der Temperatur führte bei nahezu allen Substraten zu einer Selektivitätssteigerung, wobei teilweise kein vollständiger Umsatz erzielt wurde. Besonders hervorzuheben sind die verbesserten Enantiomerenüberschüsse für **S10** (87 % *ee* statt 74 % *ee*) und **S16** (95 % *ee* anstelle 87 % *ee*) (Tabelle 25, Eintrag 7 und 9).

**Tabelle 25:** Resultate bei tieferen Temperaturen mit **L23**.

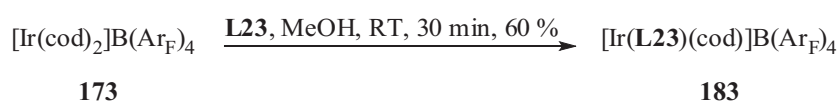
Eintrag	Substrat	Temp. [°C]	H <sub>2</sub> [bar]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	ee [%] bei RT
1	<b>S9</b>	-10	50	20	82 (+)	76 (+)
2	<b>S10</b>	-10	50	99	85 (+)	74 (-)
3	<b>S12</b>	-10	50	51	57 (+)	51 (+)
4	<b>S13</b>	-10	50	76	57 (+)	50 (+)
5	<b>S16</b>	-10	50	>99	93 (-)	87 (-)
6	<b>S17</b>	-10	50	1	--	7 (-)
7	<b>S10</b>	-10	5	>99	87 (-)	74 (-)
8	<b>S16</b>	-10	5	>99	94 (-)	87 (-)
9	<b>S16</b>	-20	5	>99	95 (-)	87 (-)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Ir(cod)<sub>2</sub>]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>, 1 mol% **L23**, DCM, 17 h.

#### 4.2.2 Hydrierung mit isoliertem Iridium-SPO-Präkatalysator

Für die bisherigen Untersuchungen der SPO-Liganden in der Imin-Hydrierung zeigte sich **L23** als selektivster Ligand. Daher wurde der Präkatalysator gebildet, um die Unterschiede gegenüber der *in situ*-Komplexierung mit den beschriebenen Substraten zu untersuchen.

Unter Standardbedingungen konnte aus dem Iridium-Dimer [Ir(cod)Cl]<sub>2</sub> und **L23** in DCM und anschließendem Ionaustausch durch NaB(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub> das [Ir(**L23**)(cod)]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub> nicht dargestellt werden. Es ergaben sich stattdessen zahlreiche Signale im <sup>31</sup>P-Spektrum. Wurde dagegen die Reaktion in MeOH durchgeführt, ließ sich der instabile Komplex **183** isolieren (Schema 55).<sup>[126]</sup>



**Schema 55:** Darstellung von [Ir(**L23**)(cod)]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub> in MeOH bei RT.

Die Hydrierung der Imine mit **183** ergab meistens schlechtere Resultate gegenüber analogen Reaktionen mit *in situ* generierten Katalysatoren. Als Begründung für diese Beobachtung lässt sich die geringe Stabilität des [Ir(**L23**)(cod)]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub> aufführen (Tabelle 26).

**Tabelle 26:** Resultate durch  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L23})]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$ .

Eintrag	Substrat	H <sub>2</sub> [bar]	Zeit [h]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] <i>in situ</i>	ee [%] <i>in situ</i>
1	<b>S8</b>	5	2	>99	69 ( <i>R</i> )	>99	75 ( <i>R</i> )
4	<b>S9</b>	50	2	96	72 (+)	>99	76 (+)
5	<b>S10</b>	5	2	>99	74 (-)	>99	74 (-)
2	<b>S12</b>	50	2	93	18 (+)	>99	51 (+)
3	<b>S14</b>	5	2	92	63 (+)	47	61 (+)
6	<b>S16</b>	5	2	>99	77 (+)	>99	87 (+)
7	<b>S17</b>	50	65	91	rac.	17	7 (-)

 Reaktionsbedingungen: 1 mol%  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L23})]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$ , DCM, RT.

### 4.2.3 Hydrierungen mit monodentate Liganden

Feringa und de Vries zeigten 2009, dass Phosphoramidite, insbesondere PipPhos (**184**), in der Iridium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von *N*-Aryl-Iminen sehr gute Selektivitäten erzielen.<sup>[53]</sup> Deswegen wurden die beschriebenen monodentaten Phosphite und Phosphoramidite **L1** - **L6** (Kapitel 3) auch in der Hydrierung der hier gezeigten Imine untersucht (Abbildung 43).

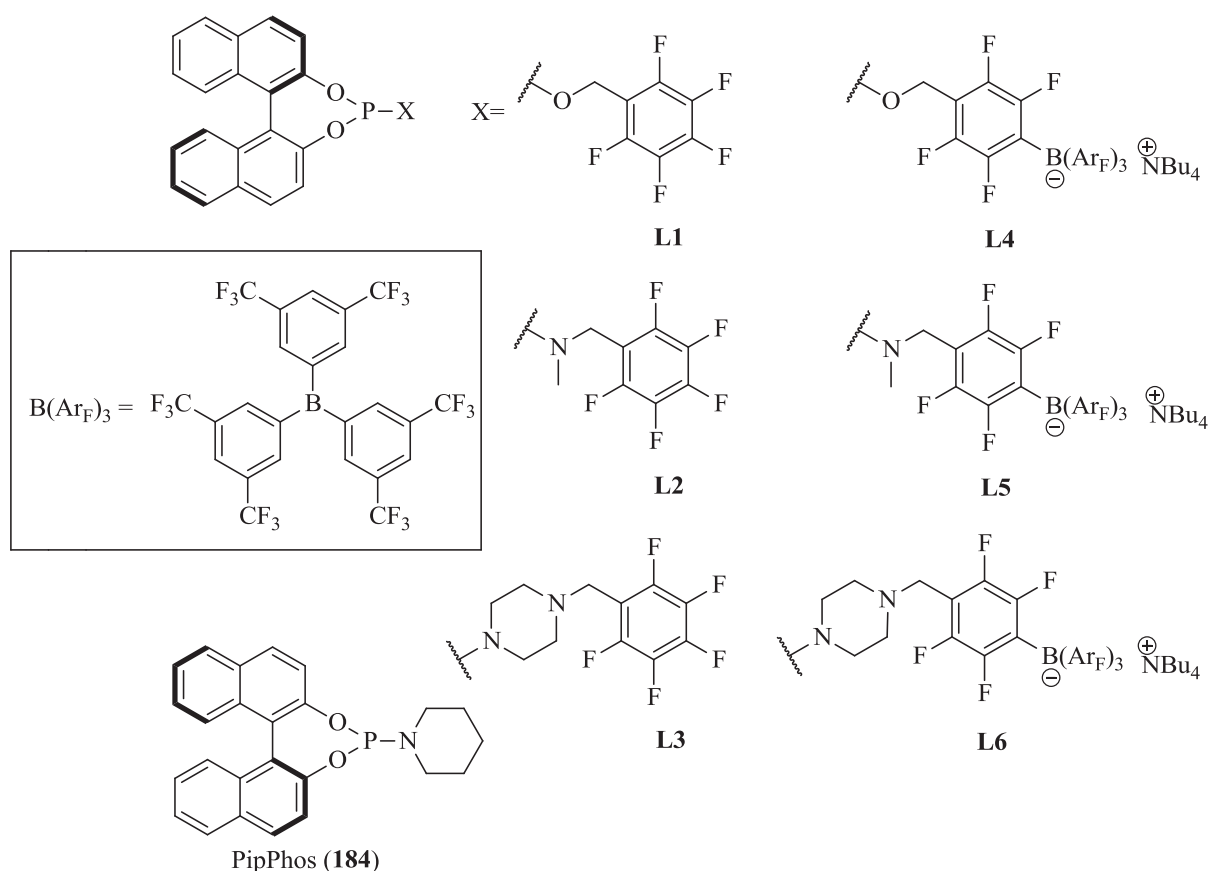

**Abbildung 43:** Monodentate BINOL-Phosphite **L1** und **L4** und Phosphoramidite **L2**, **L3**, **L5**, **L6** und PipPhos (**184**).

Tabelle 27 zeigt eine kleine Auswahl der erzielten Resultate. Insbesondere das anionische Phosphoramidit **L6** vermochte hohe Enantiomerenüberschüsse zu induzieren. So wurde beispielsweise das *meta*-Methoxyphenylimin **S10** fast enantiomerenrein (99 % *ee*) erhalten (Tabelle 27, Eintrag 6). Weitere hohe Enantioselektivitäten von über 90 % wurden für die Imine **S8**, **S9**, **S12** und **S16** erzielt. Das Benzylimin **S14** zeigte dagegen, wie auch schon bei den SPO-Liganden, schlechtere Ergebnisse. Verglichen mit PipPhos (**184**)<sup>[53]</sup> stellen diese Werte teilweise eine deutliche Verbesserung dar (Tabelle 27 bzw. Tabelle P, Kapitel 6.1).

**Tabelle 27:** Resultate der Iminhydrierung durch monodentate Liganden.

Eintrag	Ligand	Substrat	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%] (Konf.)	Umsatz [%] PipPhos	<i>ee</i> [%] PipPhos
1	<b>L6</b>	<b>S8</b>	60	91 ( <i>S</i> )	>99 (17 h, 1 bar H <sub>2</sub> )	87 ( <i>R</i> )
2	<b>L2</b>	<b>S9</b>	12	75 (-)		
3	<b>L5</b>	<b>S9</b>	>99	50 (-)		
4	<b>L6</b>	<b>S9</b>	62	90 (-)	>99 (3 h, 5 bar H <sub>2</sub> )	71 ( <i>R</i> )
5	<b>L3</b>	<b>S10</b>	46	97 (+)		
6	<b>L6</b>	<b>S10</b>	93	99 (+)	--	--
7	<b>L2</b>	<b>S12</b>	>99	76 (+)		
8	<b>L3</b>	<b>S12</b>	17	80 (+)		
9	<b>L6</b>	<b>S12</b>	93	96 (+)	>99 (10 h, 5 bar H <sub>2</sub> )	97 ( <i>R</i> )
10	<b>L2</b>	<b>S13</b>	34	70 (+)	>99 (0.2 h, 5 bar H <sub>2</sub> )	61 (+)
11	<b>L3</b>	<b>S13</b>	>99	55 (+)		
12	<b>L5</b>	<b>S13</b>	>99	45 (+)		
13	<b>L6</b>	<b>S13</b>	>99	41 (+)		
14	<b>L1</b>	<b>S14</b>	8	64 (+)		
15	<b>L4</b>	<b>S14</b>	16	53 (+)	--	--
16	<b>L2</b>	<b>S16</b>	>99	75 (+)		
17	<b>L3</b>	<b>S16</b>	43	90 (+)	--	--
18	<b>L6</b>	<b>S16</b>	99	72 (+)		

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Ir(cod)<sub>2</sub>]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>, 2 mol% monodentater Ligand, DCM, 5 bar H<sub>2</sub>, 17 h, RT.

Den Einfluss der Temperatur auf die verschiedenen Substrate unter Verwendung des Liganden **L6** zeigt Tabelle 28. Auf Grund des höheren H<sub>2</sub>-Druckes wurden meist geringere Verbesserungen bei tieferer Temperatur beobachtet. Zum einen wurde für das Nitro-Methoxyphenyl-Imin **S13** eine Steigerung der Selektivität bei 50 bar H<sub>2</sub> und -10 °C erzielt (Tabelle 28, Eintrag 7) und zum anderen für das Naphtylphenylimin **S16** eine Verbesserung von 72 % *ee* auf 89 % *ee* beobachtet (Tabelle 28, Eintrag 16).


**Tabelle 28:** Resultate bei tieferen Temperaturen durch das anionische Phosphoramidit **L6**.

Eintrag	Substrat	Temp. [°C]	H <sub>2</sub> [bar]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	ee [%] bei RT und 5 bar H <sub>2</sub>
1	<b>S8</b>	0	50	>99	83 (S)	91 (S)
2	<b>S9</b>	0	50	>99	85 (-)	90 (-)
3	<b>S10</b>	0	50	>99	80 (+)	99 (+)
4	<b>S12</b>	0	50	>99	90 (+)	96 (+)
5	<b>S8</b>	-10	50	>99	86 (+)	91 (S)
6	<b>S9</b>	-10	50	>99	85 (-)	90 (-)
7	<b>S13</b>	-10	50	>99	63 (+)	41 (+)
8	<b>S16</b>	-10	50	>99	82 (+)	72 (+)
9	<b>S8</b>	-10	20	20	78 (+)	91 (S)
10	<b>S9</b>	-10	20	>99	87 (-)	90 (-)
11	<b>S9</b>	-20	20	99	88 (-)	90 (-)
12	<b>S12</b>	-20	20	<1	--	96 (+)
13	<b>S16</b>	-20	20	99	87 (+)	72 (+)
14	<b>S9</b>	-10	5	>99	89 (-)	90 (-)
15	<b>S16</b>	-10	5	>99	86 (+)	72 (+)
16	<b>S16</b>	-20	5	>99	89 (+)	72 (+)

 Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Ir(cod)<sub>2</sub>]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>, 2 mol% **L6**, DCM, 17 h.

### 4.3 Hydrierung von Acetophenon

In der katalytischen Hydrierung von Iminen konnte durch Iridium vielversprechende Resultate erzielt werden. Daher sollten die SPO-Liganden auch in der Iridium-katalysierten Hydrierung der etwas reaktionsträgeren Ketone untersucht werden. Aus der Literatur waren auch Beispiele bekannt, in denen kostengünstigere Metallvorläufer wie Kupfer<sup>[127, 128, 129]</sup> oder Eisen<sup>[130, 131, 132]</sup> zum Einsatz kamen. Aber auch mit Nickelkomplexen konnte *Solvias* für die Hydrierung von Acetophenon (**S19**) moderate Enantioselektivitäten erzielen.<sup>[133]</sup>

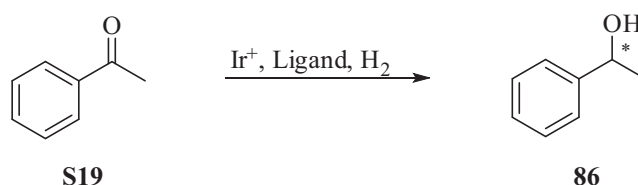
#### 4.3.1 Mit Iridium-Katalysatoren

Es wurde zunächst der Einfluss von verschiedenen Basen, Metallvorläufern und Lösungsmittel für **L22** untersucht. Tabelle 29 zeigt diese Ergebnisse. Die Iridiumquelle hatte nur geringe Auswirkung auf das Ergebnis der Hydrierung. Ebenso wenig konnte der Umsatz durch Zusatz von Basen in MeOH gesteigert werden. Der Lösungsmittelwechsel zu *i*PrOH erhöhte die Reaktivität des Komplexes und durch Zugabe von KOH (10 mol%) wurde vollständiger Umsatz erreicht. Bemerkenswert in diesem Fall ist, dass durch Zugabe von



KOH das (+)-Enantiomer mehrheitlich erhalten wurde, wohingegen ohne Base das (-)-Isomer dominiert (Eintrag 9 und 10). Die organische Base  $\text{NEt}_3$  erwies sich mit **L22** sowohl in MeOH als auch in  $i\text{PrOH}$  weniger geeignet.  $\text{KO}^t\text{Bu}$  als Base führte zu gesteigerter Reaktivität, jedoch war kaum Enantioselektivität vorhanden.

**Tabelle 29:** Resultate der Iridium-katalysierten Hydrierung von Acetophenon (**S19**) mit Basenzusatz und **L22** in MeOH und  $i\text{PrOH}$ .



Eintrag	Ir-Katalysator	LM	mol% Base	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	$[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$	MeOH	--	7	59 (-)
2	$[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$	MeOH	10 KOH	10	23 (-)
3	$[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$	MeOH	20 $\text{NEt}_3$	6	27 (-)
4	$[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$	MeOH	10 $\text{KO}^t\text{Bu}$	6	5 (-)
5	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$	MeOH	--	17	35 (-)
6	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$	MeOH	10 KOH	9	25 (-)
7	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$	MeOH	10 $\text{NEt}_3$	4	23 (-)
8	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$	MeOH	10 $\text{KO}^t\text{Bu}$	5	18 (-)
9	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$	$i\text{PrOH}$	--	16	40 (-)
10	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$	$i\text{PrOH}$	10 KOH	>99	33 (+)
11	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$	$i\text{PrOH}$	10 $\text{NEt}_3$	13	12 (-)
12	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$	$i\text{PrOH}$	10 $\text{KO}^t\text{Bu}$	80	4 (+)

Reaktionsbedingungen: 1 mol%  $\text{Ir}^+$ , 1 mol% **L22**, Base, 50 bar  $\text{H}_2$ , RT, 18 h.

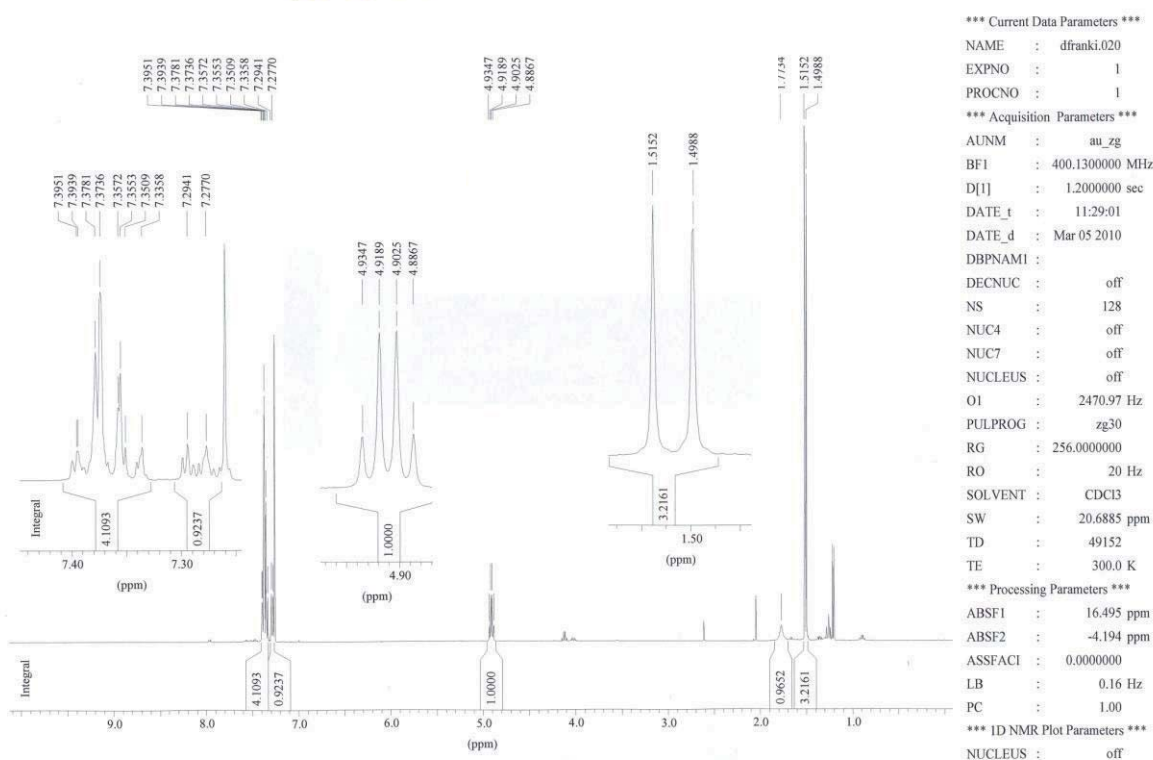
Analoge Untersuchung der Liganden **L23** und (-)-**L25a** für die Hydrierung von Acetophenon (**S19**) in MeOH und  $i\text{PrOH}$  ergaben mit allen drei Basen höhere Reaktivitäten. Trotz der geringen Aktivität (nur 31 % Umsatz) ergab  $\text{NEt}_3$  in  $i\text{PrOH}$  mit (-)-**L25a** bei 50 bar  $\text{H}_2$ -Druck und RT den besten Enantiomerenüberschuss von 65 % (Tabelle 30, Eintrag 23). Untersuchungen mit dem PHOX-SPO (+)-**L19** zeigten in  $i\text{PrOH}$  höheren Umsatz wie in MeOH, dagegen lag die Enantioselektivität in MeOH leicht über der von  $i\text{PrOH}$  (Tabelle 30).


**Tabelle 30:** Hydrierung von Acetophenon (**S19**) mit Basenzusatz in MeOH und *i*PrOH.

Eintrag	Ligand	LM	mol% Base	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%] (Konf.)
1	(+)- <b>L19</b>	MeOH	--	17	31 (-)
2	(+)- <b>L19</b>	MeOH	10 KOH	14	28 (-)
3	(+)- <b>L19</b>	MeOH	10 NEt <sub>3</sub>	12	20 (+)
4	(+)- <b>L19</b>	MeOH	10 KO <sup>t</sup> Bu	18	12 (-)
5	(+)- <b>L19</b>	<i>i</i> PrOH	--	70	2 (-)
6	(+)- <b>L19</b>	<i>i</i> PrOH	10 KOH	77	19 (-)
7	(+)- <b>L19</b>	<i>i</i> PrOH	10 NEt <sub>3</sub>	18	19 (-)
8	(+)- <b>L19</b>	<i>i</i> PrOH	10 KO <sup>t</sup> Bu	70	15 (-)
9	<b>L23</b>	MeOH	--	3	14 (-)
10	<b>L23</b>	MeOH	10 KOH	48	30 (-)
11	<b>L23</b>	MeOH	10 NEt <sub>3</sub>	52	30 (-)
12	<b>L23</b>	MeOH	10 KO <sup>t</sup> Bu	89	32 (-)
13	<b>L23</b>	<i>i</i> PrOH	--	7	13 (-)
14	<b>L23</b>	<i>i</i> PrOH	10 KOH	35	9 (-)
15	<b>L23</b>	<i>i</i> PrOH	10 NEt <sub>3</sub>	55	19 (-)
16	<b>L23</b>	<i>i</i> PrOH	10 KO <sup>t</sup> Bu	36	4 (-)
17	(-)- <b>L25a</b>	MeOH	--	2	31 (+)
18	(-)- <b>L25a</b>	MeOH	10 KOH	26	31 (-)
19	(-)- <b>L25a</b>	MeOH	10 NEt <sub>3</sub>	12	20 (+)
20	(-)- <b>L25a</b>	MeOH	10 KO <sup>t</sup> Bu	51	rac.
21	(-)- <b>L25a</b>	<i>i</i> PrOH	--	3	15 (+)
22	(-)- <b>L25a</b>	<i>i</i> PrOH	10 KOH	72	19 (-)
23	(-)- <b>L25a</b>	<i>i</i> PrOH	10 NEt <sub>3</sub>	31	65 (+)
24	(-)- <b>L25a</b>	<i>i</i> PrOH	10 KO <sup>t</sup> Bu	83	6 (-)

 Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Ir(cod)<sub>2</sub>]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>, 1 mol% Ligand, 50 bar H<sub>2</sub>, 18 h, RT.

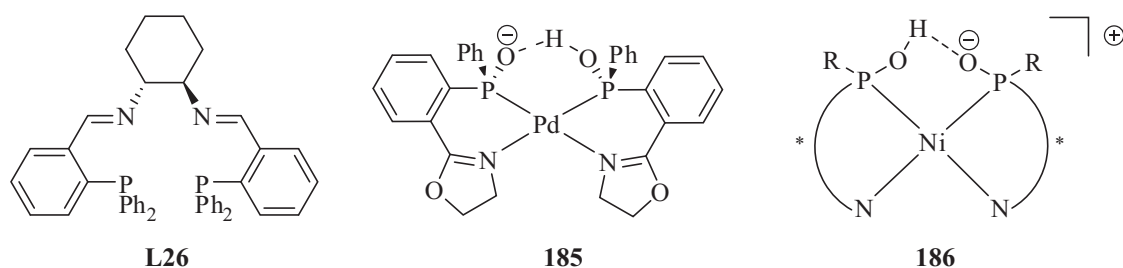
Mechanistische Untersuchung der Hydrierung von Acetophenon mit **L22** und D<sub>2</sub> ergab keine Deuterium-Signale im Produkt 1-Phenylethanol. Abbildung 44 zeigt das entsprechende <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aus dieser Untersuchung. Das CH<sub>3</sub>-Signal ist zum Doublett aufgespalten. Zudem zeigte sich selbst ohne Wasserstoffdruck bei **L22** mit KOH in *i*PrOH ein geringer Umsatz von 15 % bei 26 % *ee*. Diese Beobachtungen bekräftigen die Annahme, dass die Iridium-katalysierte Hydrierung von Acetophenon durch SPO-Ligand-Komplexe als Transferhydrierung abläuft.



**Abbildung 44:**  $^1\text{H-NMR}$  des Hydrierproduktes von Acetophenon aus 1 mol%  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$ , 1 mol% **L22**, 10 mol% KOH, 50 bar  $\text{D}_2$ , 18 h, RT ( $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.40\text{-}7.33$  (m, 4H, Ph-H), 7.30-7.27 (m, 1H, Ph-H), 4.91 (q, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, -CHOH), 1.77 (s br, 1H, -CHOH) 1.50 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ) ppm) in  $\text{CDCl}_3$ .

### 4.3.2 Mit Nickel-Katalysatoren

In Experimenten bei *Solvias* wurde in der Hydrierung von Acetophenon (**S19**) und Methylacetamidoacrylat (MAA) durch Ni(II)-Komplexe mit dem P,N,N,P-Ligand **L26** Aktivität und moderate Selektivität beobachtet.<sup>[133]</sup> Christian Ebner untersuchte in seiner Masterarbeit das Koordinationsverhalten von SPO-Liganden an Palladium(II)-Verbindungen und isolierte dabei den Komplex **185**, bestehend aus zwei bidentaten Oxazolin-SPO-Liganden **L19**.<sup>[134]</sup> Da Palladium(II)-Komplexe isoelektronisch zu Nickel(II)-Verbindungen sind, wurde versucht analoge *bis*-SPO-Nickel-Komplexe **186** darzustellen und in der katalytischen Hydrierung von **S19** zu testen (Abbildung 45).



**Abbildung 45:** P,N,N,P-Ligand **L26**, Pd(**L19**)<sub>2</sub> und mögliche H-verbrückte Ni(II)(spo)<sub>2</sub>-Komplexe **186**.

Zunächst wurde die Hydrierung von **S19** mit *in situ* generierten Nickel(II)-Komplexen (4 mol% Ni(II)-Komplex, 8 mol% SPO-Ligand, 25 mol% KO<sup>t</sup>Bu, 0.1 M Lösung in <sup>i</sup>PrOH, 60 bar H<sub>2</sub>, 16 h, 50 °C) untersucht.

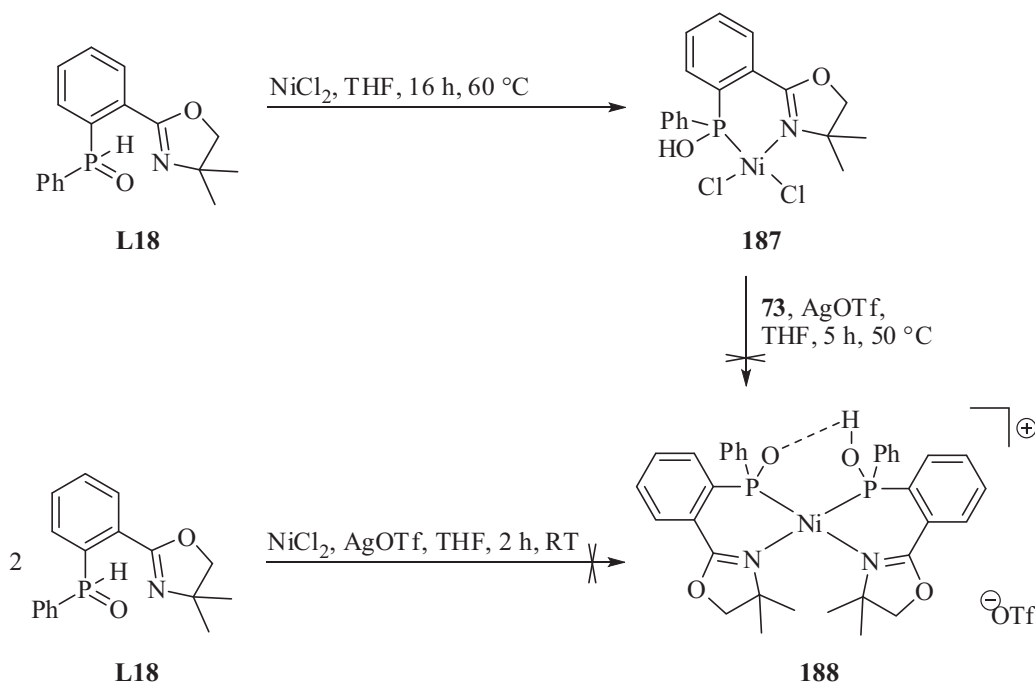
Der racemische Ligand **L18** zeigte dabei keine Aktivität mit den Katalysatorvorläufern NiBr<sub>2</sub>·MeOEt, Ni(OAc)<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O oder Ni(acac)<sub>2</sub>, hingegen wurde mit NiCl<sub>2</sub> 55 % Umsatz beobachtet (Tabelle 31).

**Tabelle 31:** Resultate der *in situ* Hydrierung von Acetphenon (**S19**) mit SPO **L18**.

Eintrag	Ni(II)	KO <sup>t</sup> Bu [mol%]	Umsatz [%]
1	Ni(OCOMe) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	25	<1
2	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	25	<1
3	NiBr <sub>2</sub> ·MeOEt	25	<1
4	Ni(acac) <sub>2</sub>	25	<1
5	NiCl <sub>2</sub>	40	55

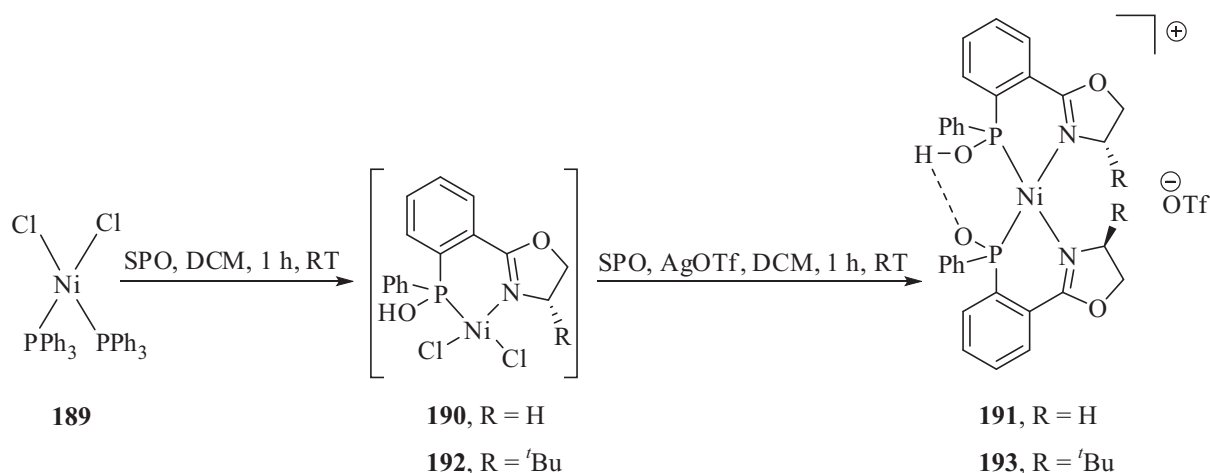
Reaktionsbedingungen: 4 mol% Ni(II), 8 mol% SPO **L18**, 25-40 mol% KO<sup>t</sup>Bu, 60 bar H<sub>2</sub>, 16 h, 50 °C.

Im folgenden wurde versucht, den möglichen P,N,N,P-Nickel-Komplex zu isolieren. Weder aus der Umsetzung von **L18** mit NiCl<sub>2</sub>, noch aus dessen Triflatsalz, konnte ein stabiler Komplex erhalten werden (Schema 56).<sup>[135]</sup> Weitere Versuche diesen Komplex zu isolieren erfolgten unter Verwendung von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und KO<sup>t</sup>Bu anstelle von AgOTf. Es zeigte sich keine Reaktion. Auch Ni(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O als Metallquelle brachte ebenfalls nicht einen stabileren Komplex hervor.



**Schema 56:** Mögliche direkte Synthese von Ni(II)(L18)<sub>2</sub>OTf (188).

Ausgehend von NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (189) und (+)-L19 als chiraler Ligand konnte über die Zwischenstufe 190 der gewünschte H-verbrückte Komplex 191 erhalten werden.<sup>[136]</sup> Der Komplex wurde mittels ESI-Massenspektroskopie ( $m/z = 599$  (M<sup>+</sup>)) beobachtet. Der instabile Komplex entfärbte sich von gelber Farbe in Lösung an der Luft sofort. Mit dem Liganden (*S,R*)-L20 konnte analog über 192 das Molekülion ( $m/z = 711$  (M<sup>+</sup>)) mittels ESI-Massenspektroskopie detektiert werden, jedoch war auch hier die Stabilität des Komplexes 193 sehr gering (Schema 57, Abbildung 46 und 47).



**Schema 57:** Weitere mögliche Synthese von Ni(II)(spo)<sub>2</sub>OTf 191 und (*S,R*)-193.

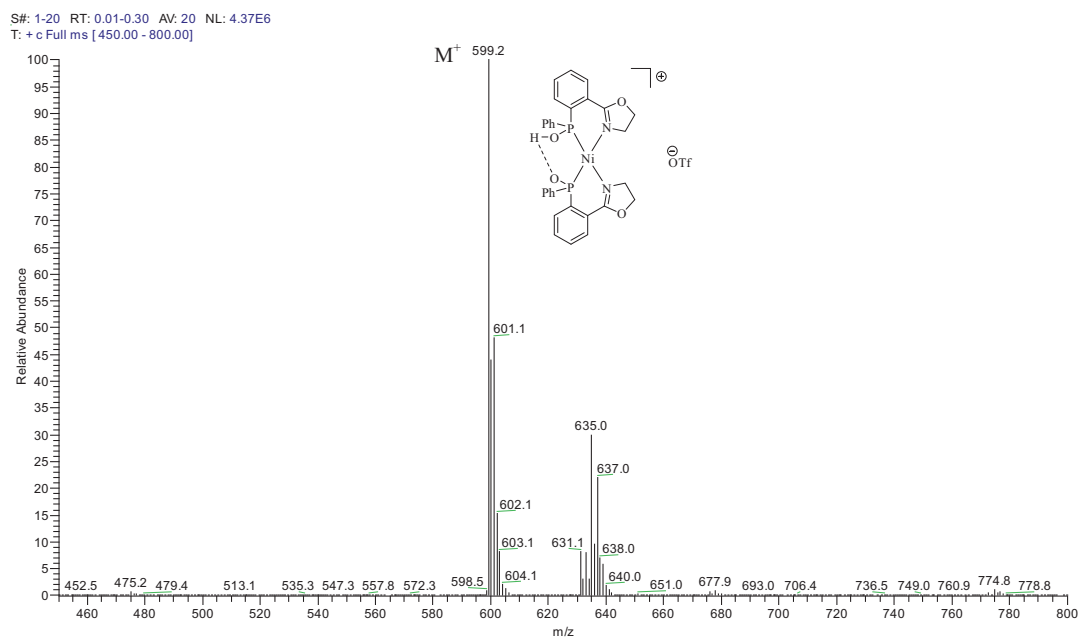


Abbildung 46: ESI-Massenspektrum vom Ni(II)(SPO)<sub>2</sub>-Komplex **191**.

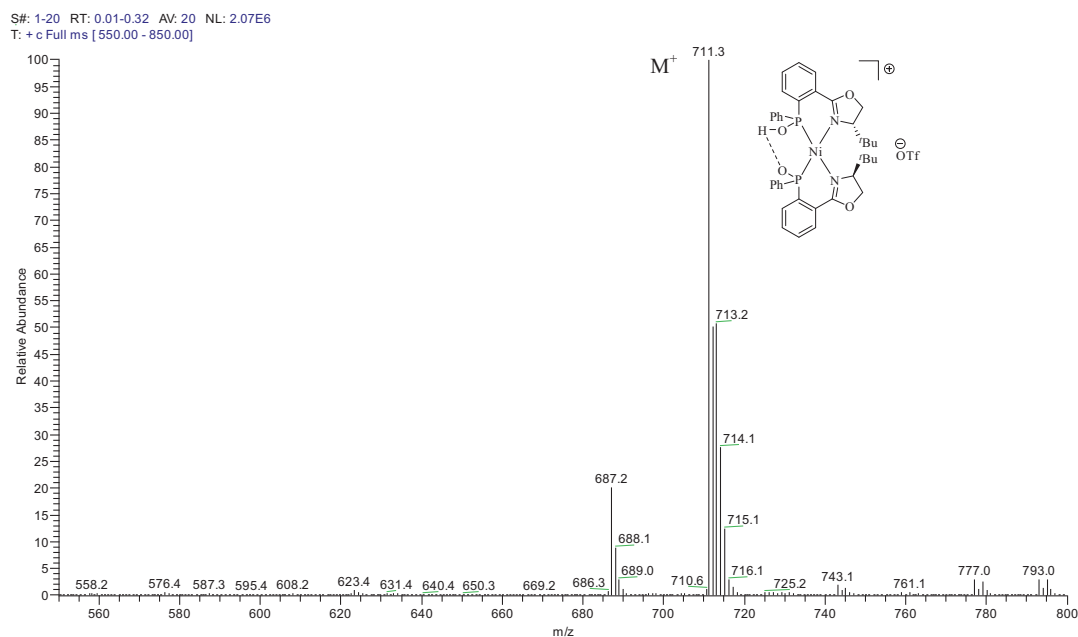
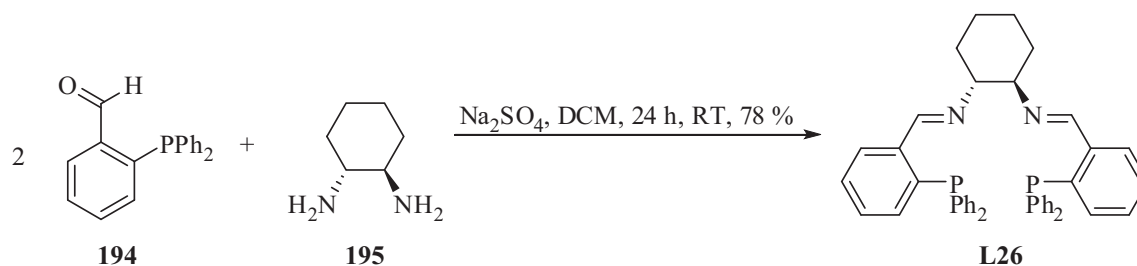


Abbildung 47: ESI-Massenspektrum vom Ni(II)(SPO)<sub>2</sub>-Komplex (*S, R<sub>p</sub>*)-**193**.

Da auch die Untersuchung dieser isolierten Komplexe **191** und **193** in der Hydrierung von Acetophenon (**S19**) jeweils racemische Produkte bei geringem Umsatz (18 % bzw. 32 %) ergaben, wurde anhand des von *Solvias* verwendeten P,N,N,P-Liganden **L26** und Nickel-Cyclohexylbutyrat weiter die Nickel-katalysierte Hydrierung auf Enantioselektivität untersucht. Dieser Ligand wurde in einer Stufe durch Kondensation des Aldehyds **194** mit dem Diamin **195** erhalten (Schema 58).<sup>[137]</sup>



**Schema 58:** Kondensationsreaktion zu dem P,N,N,P-Liganden **L26**.

Durch Verwendung von **L26** unter Inertgasatmosphäre wurde mit Nickel-Cyclohexylbutyrat erstmals niedrige Umsätze mit geringer Selektivität beobachtet. Analoge Durchführung ohne Inertgasbedingungen zeigte dabei keinen Umsatz (Tabelle 32).

**Tabelle 32:** Resultate der Hydrierung von Acetophenon (**S19**) durch Ni(II).

Eintrag	Ligand	Ni : L	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Bemerkung
1	<b>L26</b>	1 : 1	2	39 (-)	Inertgas
2	<b>L21</b>	1 : 2	22	15 (-)	Inertgas
3	(-)- <b>L19</b>	1 : 2	5	13 (+)	Inertgas
4	<b>L26</b>	1 : 1	<1	--	--
5	(-)- <b>L19</b>	1 : 2	<1	--	--
6	<b>L26</b>	1 : 1	<1	7 (+)	Inertgas
7	<b>L21</b>	1 : 2	8	14 (-)	Inertgas
8	(-)- <b>L19</b>	1 : 2	<1	10 (-)	Inertgas
9	<b>L23</b>	1 : 2	2	4 (-)	Inertgas

Reaktionsbedingungen: 4 mol% Ni(Cy(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, 4-8 mol% Ligand, 25 mol% KO<sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>PrOH, 60 bar H<sub>2</sub>, 50 °C, 18 h.

Um diesen geringen Umsatz zu steigern wurde bei erhöhter Temperatur und auch höherem Druck hydriert. Dadurch konnte zwar bei 80 °C teilweise vollständiger Umsatz erreicht werden, jedoch ohne nennenswerte Stereoiduktion. Eine Erhöhung des Druckes brachte dagegen keine Umsatzsteigerung (Tabelle 33).

**Tabelle 33:** Resultate der Hydrierung von Acetophenon **S19** durch Ni(II) bei erhöhtem Druck und Temperatur.

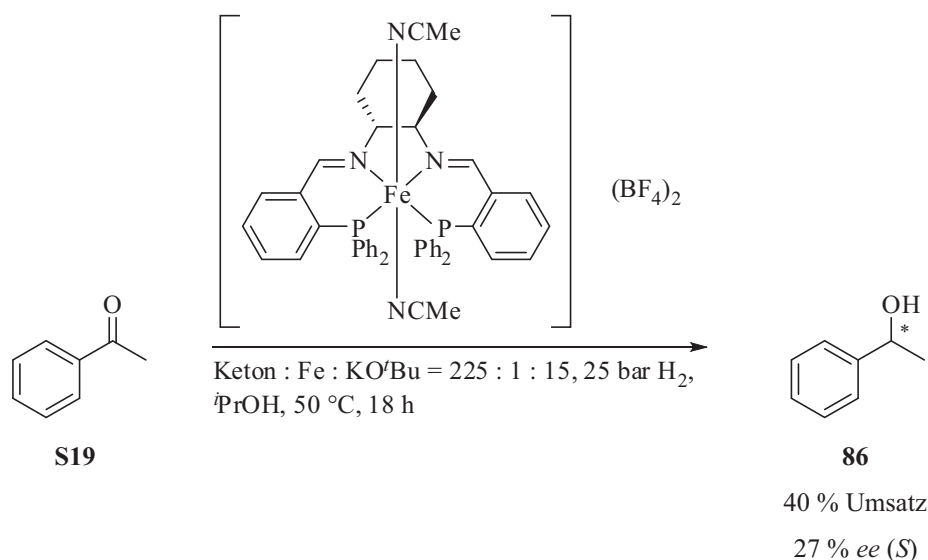
Eintrag	Ligand	Ni : L	H <sub>2</sub> [bar]	Zeit [h]	Temp. [°C]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>L23</b>	1 : 2	60	16	80	24	rac.
2	(-)- <b>L19</b>	1 : 2	60	16	80	>99	1 (-)
3	<b>L21</b>	1 : 2	60	16	80	64	9 (-)
4	<b>L24</b>	1 : 2	60	16	80	34	2 (-)
5	<b>L26</b>	1 : 1	60	16	80	25	2 (-)
6	(-)- <b>L19</b>	1 : 2	100	17	60	<1	--
7	<b>L21</b>	1 : 2	100	17	60	19	17 (-)

Reaktionsbedingungen: 4 mol% Ni(Cy(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, 4-8 mol% Ligand, 25 mol% KO<sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>PrOH.



### 4.3.3 Mit Eisen-Katalysatoren

Vor kurzem demonstrierten Morris *et al.*, dass P,N,N,P-Fe(II)-Komplexe die asymmetrische Hydrierung von Acetophenon (**S19**) katalysieren. Es wurde dabei eine Selektivität von bis zu 27 % *ee* bei 40 % Umsatz erzielt (Schema 59).<sup>[132, 138]</sup>

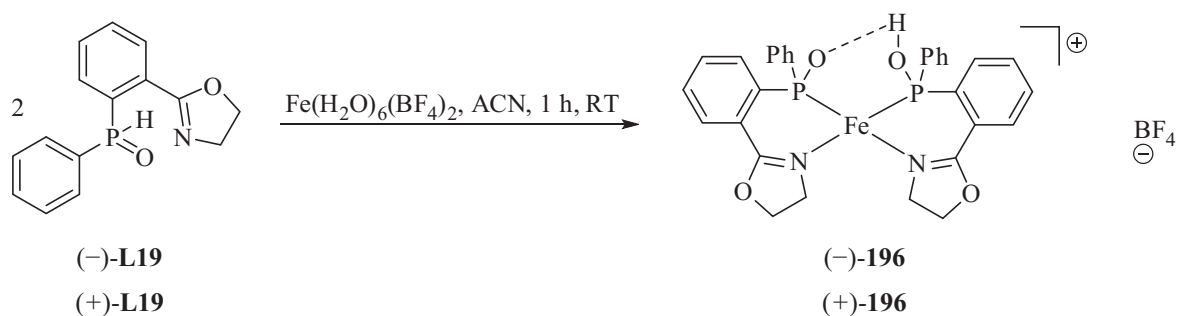


**Schema 59:** Fe(II)-katalysierte Hydrierung von Acetophenon (**S19**).

Analog zur Nickel-katalysierten Hydrierung könnten zwei SPO-Liganden über Wasserstoffbrücken einen P,N,N,P-Liganden imitieren. Die Untersuchung der *in situ*-Reaktion ergab mit FeCl<sub>2</sub> bzw. FeBr<sub>2</sub>, SPO **L18** und KO<sup>t</sup>Bu in <sup>i</sup>PrOH bei 60 bar H<sub>2</sub> und 50 °C keinen Umsatz. Mit Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zeigten die Liganden (+)-**L19** und **L21** ebenfalls keinen Umsatz (Tabelle Q, Kapitel 6.1).

Mit SPO **L19** und Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> gelang die Isolierung des Fe(II)(SPO)<sub>2</sub>-Komplexes als dessen BF<sub>4</sub>-Salz (Schema 60).<sup>[138]</sup> Die ESI-MS-Messung ließ auf die beiden Komplexe [Fe(**L19**)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [Fe(**L19**)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> mit den Massensignalen (*m/z* = 599 ([Fe(**L19**)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>)) und (*m/z* = 599 (Fe(**L19**)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>)) schließen. Der isolierte Komplex zeigte jedoch keinen Umsatz in der Hydrierung von **S19** (Tabelle R, Kapitel 6.1).

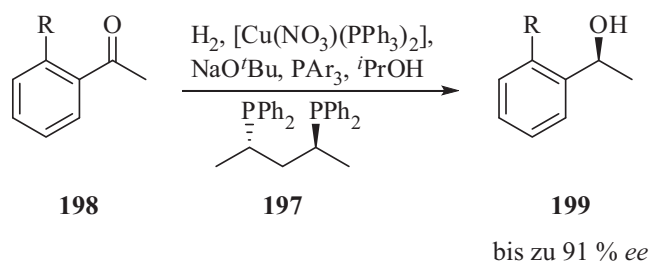




**Schema 60:** Synthese des Fe(II)(L19)<sub>2</sub>-Komplexes (-)-196 und (+)-196.

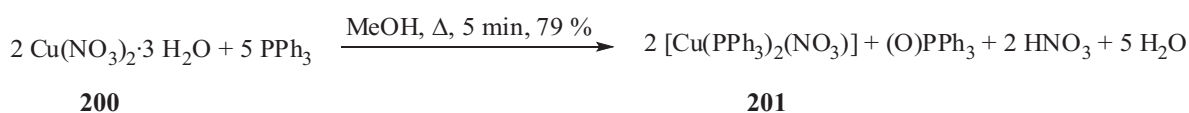
#### 4.3.4 Mit Kupfer-Katalysatoren

Im Jahr 2007 berichteten Shimizu *et al.* gute S/C-Verhältnisse von 300-3000 für ein System bestehend aus [Cu(PAr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] als Katalysatorvorläufer, chiraalem P,P-Liganden **197** und NaO<sup>t</sup>Bu für die Hydrierung von aromatischen Ketonen. Für **S19** wurde eine Enantioselektivität von 56 % erreicht und für weitere *ortho*-substituierte aromatische Ketone sogar bis 91 % *ee* (Schema 61).<sup>[128]</sup>



**Schema 61:** Hydrierung von aromatischen Ketonen durch [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)].

Die Synthese des Katalysatorvorläufers [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] erfolgte durch Reduktion von [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·3 H<sub>2</sub>O mittels PPh<sub>3</sub> in heißem MeOH (Schema 62).<sup>[139]</sup>



**Schema 62:** Synthese von [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] (**201**).

Im ersten Schritt wurden die SPO-Liganden auch auf dieses Metall in der katalytischen Hydrierung von Acetophenon untersucht. Tabelle 34 zeigt die Ergebnisse der SPO-Liganden unter Verwendung der Standardbedingungen von Shimizu bei niedrigerem Substratanteil (2.25 mol% [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)], 2.25 mol% Ligand, 2.25 mol% PPh<sub>3</sub>, 22.5 mol% NaO<sup>t</sup>Bu,



30 °C, 50 bar H<sub>2</sub>, 16 h in 0.5 ml *i*PrOH). Wiederum erwies sich **L23** als selektivster SPO-Ligand, jedoch wurde ein sehr geringer Umsatz erzielt. Weitere SPO-Liganden waren in der Kupfer-katalysierten Hydrierung praktisch nicht aktiv.

**Tabelle 34:** Hydrierung von Acetophenon (**S19**) durch [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] mit SPO-Liganden in *i*PrOH.

Eintrag	Ligand	NaO <sup>t</sup> Bu [mol%]	PPh <sub>3</sub> [mol%]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	(-)- <b>L25a</b>	--	--	<1	--
2	(-)- <b>L25a</b>	22.5	--	2	3 (-)
3	<b>L22</b>	22.5	2.25	2	3 (-)
4	<b>L23</b>	22.5	2.25	12	28 (-)
5	(-)- <b>L25a</b>	22.5	2.25	2	rac.
6	(-)- <b>L19</b>	22.5	2.25	1	rac.
7	<b>L21</b>	22.5	2.25	2	3 (-)

Reaktionsbedingungen: 2.25 mol% [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)], 2.25 mol% SPO, NaO<sup>t</sup>Bu, PPh<sub>3</sub>, *i*PrOH, 50 bar H<sub>2</sub>, 30 °C, 16 h.

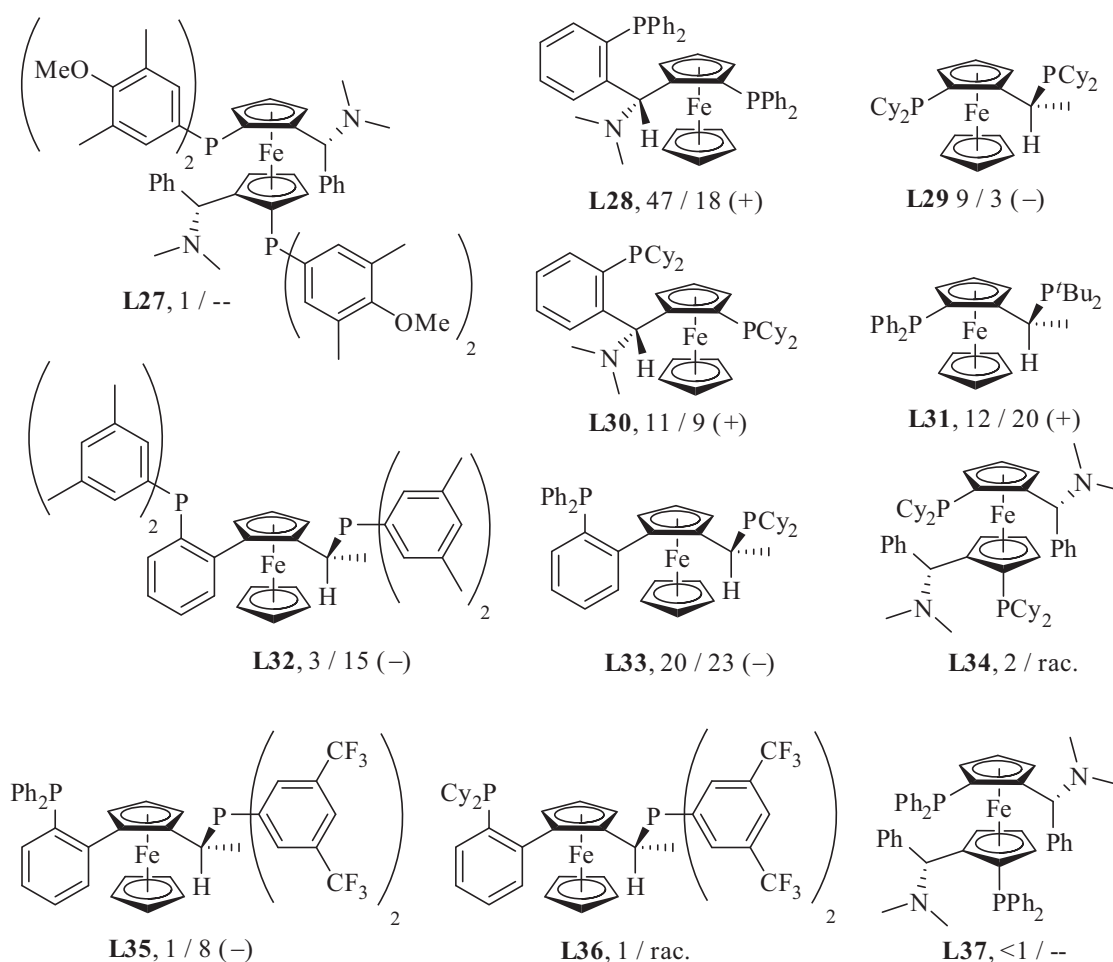
Die Untersuchung von anderen Basen, unterschiedlichen Basenanteilen, des Lösungsmittels oder den Metall-Ligand-Verhältnissen zeigte kaum eine Verbesserung. Eine Erhöhung der Temperatur auf 50 °C steigerte den Umsatz nur leicht (Tabelle 35).

**Tabelle 35:** Hydrierung von Acetophenon (**S19**) durch [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] mit **L23**.

Eintrag	<b>L23</b> [mol%]	mol% Base	LM	Temp. [°C]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	2.25	22.5 KOH	<i>i</i> PrOH	30	9	20 (-)
2	2.25	22.5 NEt <sub>3</sub>	<i>i</i> PrOH	30	--	--
3	2.25	22.5 NaO <sup>t</sup> Bu	<i>i</i> PrOH	30	14	19 (-)
4	2.25	22.5 NaO <sup>t</sup> Bu	MeOH	30	<1	--
5	4.50	22.5 NaO <sup>t</sup> Bu	<i>i</i> PrOH	30	18	32 (-)
6	2.25	56.3 NaO <sup>t</sup> Bu	<i>i</i> PrOH	30	6	34 (-)
7	2.25	113 NaO <sup>t</sup> Bu	<i>i</i> PrOH	30	7	29 (-)
8	4.50	56.3 NaO <sup>t</sup> Bu	<i>i</i> PrOH	30	12	39 (-)
9	4.50	113 NaO <sup>t</sup> Bu	<i>i</i> PrOH	30	13	34 (-)
10	2.25	22.5 NaO <sup>t</sup> Bu	<i>i</i> PrOH	50	17	25 (-)
11	2.25	56.3 NaO <sup>t</sup> Bu	<i>i</i> PrOH	50	31	20 (-)
12	2.25	11.3 NaO <sup>t</sup> Bu	<i>i</i> PrOH	50	19	28 (-)
13	4.50	22.5 NaO <sup>t</sup> Bu	<i>i</i> PrOH	50	36	31 (-)

Reaktionsbedingungen: 2.25 mol% [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)], **L23**, 2.25 mol% PPh<sub>3</sub>, 50 bar H<sub>2</sub>, 16 h.

Schließlich wurden diverse von *Solvias* erhaltene Liganden getestet. Die Ferrocen-basierenden P,P-Liganden zeigten großteils geringe Umsätze und Selektivitäten. Die besten Resultate wurden mit Systemen, welche einen großen Chelatring (acht Atome) aufweisen, beobachtet. So erzielte **L28** 47 % Umsatz bei 18 % *ee* und **L33** 20 % Umsatz bei 23 % *ee* (Abbildung 48).

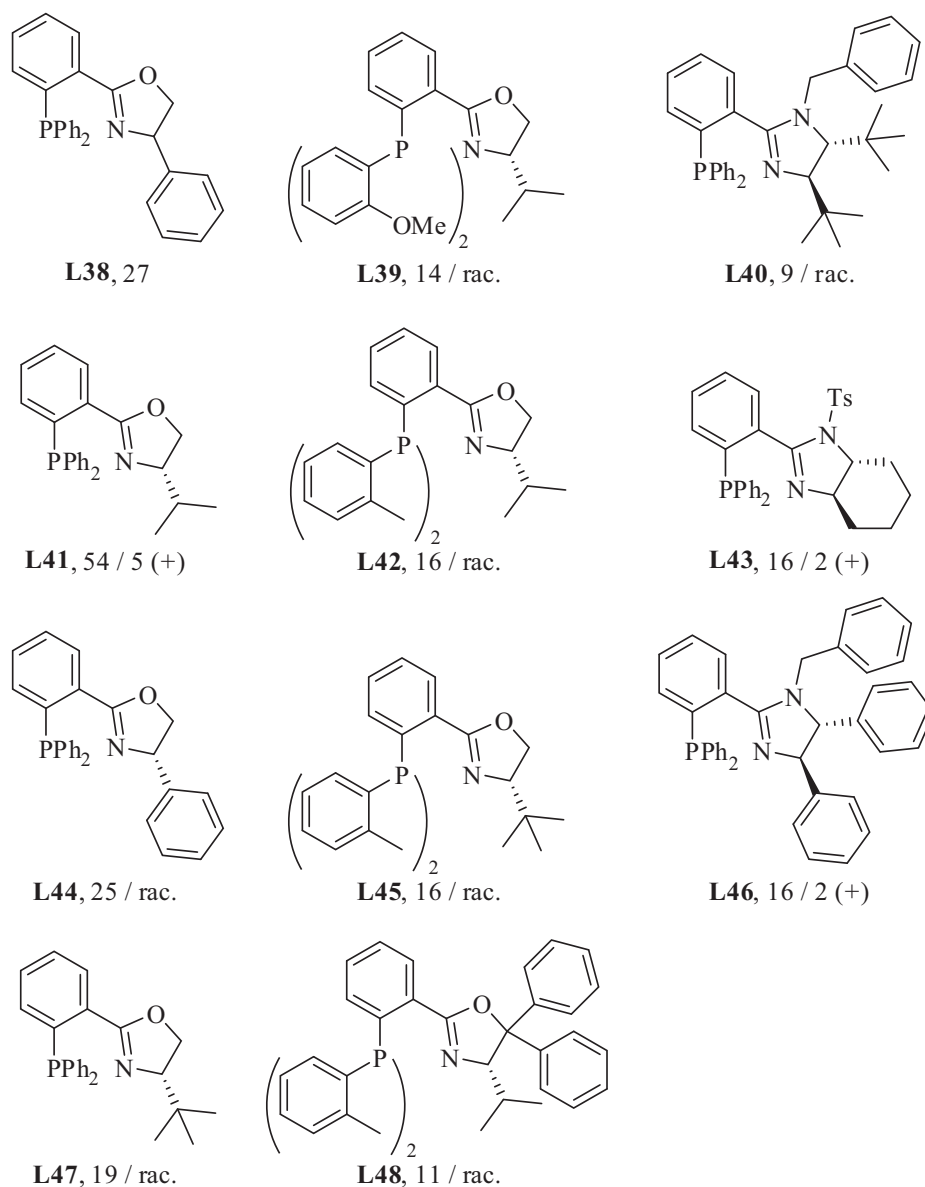


**Abbildung 48:** Umsatz / *ee*-Wert (Konf.) für *Solvias*-Liganden in der Hydrierung von Acetophenon (**S19**).

Reaktionsbedingungen: 0.5 mol% [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)], 0.5 mol% Ligand, 0.5 mol% PPh<sub>3</sub>, 5 mol% NaO<sup>t</sup>Bu, 50 bar H<sub>2</sub>, 30 °C, 16 h.

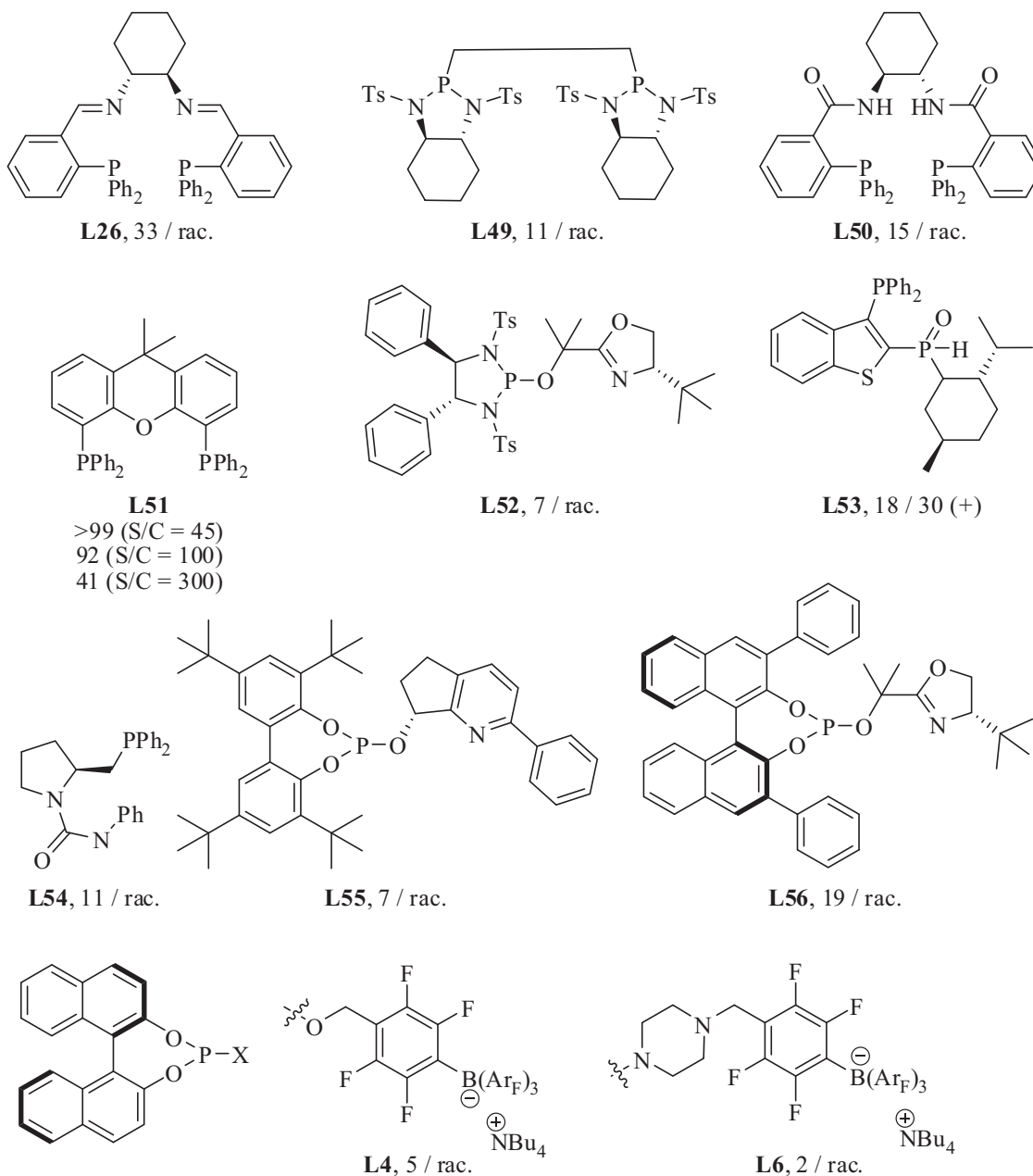
Des Weiteren wurden verschieden P,N-, P,N,N,P-, P,P- oder monodentate Liganden getestet. PHOX-Liganden zeigten in dieser Studie geringe Reaktivität und kaum Selektivität (55 % Umsatz bei 5 % *ee*) (Abbildung 49). Dagegen erzielte der Ligand **L53** die höchste Selektivität (30 % *ee*), allerdings bei geringen 18 % Umsatz. Besonders hohe Aktivität wurde bei Xantphos (**L51**) festgestellt. Hier konnte nahezu vollständiger Umsatz von 92 % bei einem S/C von 100 erzielt werden. Wie bereits die auf Ferrocen basierenden Liganden weist auch Xantphos einen großen Chelatring (acht Atome inklusive Metall) auf. Monodentate Phosphit-

und Phosphoramiditliganden sowie viele andere Chelatliganden waren nicht reaktiv genug (Abbildung 50).



**Abbildung 49:** Umsatz / *ee*-Wert (Konf.) für diverse Chelat- und monodentate Liganden in der Hydrierung von Acetophenon (**S19**).

Reaktionsbedingungen: 2.25 mol% [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)], 2.25 mol% Ligand, 2.25 mol% PPh<sub>3</sub>, 22.5 mol% NaO<sup>t</sup>Bu, 50 bar H<sub>2</sub>, 50 °C, 16 h.



**Abbildung 50:** Umsatz / *ee*-Wert (Konf.) für diverse Chelat- und monodentate Liganden in der Hydrierung von Acetophenon (**S19**).

Reaktionsbedingungen: 2.25 mol% [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)], 2.25 mol% Ligand, 2.25 mol% PPh<sub>3</sub>, 22.5 mol% NaO<sup>t</sup>Bu, 50 bar H<sub>2</sub>, 50 °C, 16 h.

#### 4.4 SPO-Liganden mit Xanthengerüst

Für Liganden ohne Ferrocengrundgerüst wurde lediglich für Xantphos (**L51**) und die SPO-Liganden **L23** und **L53** hoffnungsvolle Ergebnisse erzielt. Man erhoffte sich, dass durch Kombination von SPO-Einheiten mit einem Xanthengerüst die beiden Eigenschaften, Reaktivität und Selektivität, in einem Ligandentyp vereint werden könnten. Daraus ergaben

sich zahlreiche Möglichkeiten der Ligandenvariation, basierend auf dem Grundgerüst von Xanthen (**202**). So sind  $C_2$ -symmetrische Liganden (**203**) aus zwei SPO-Einheiten möglich oder asymmetrische Systeme mit einer SPO-Funktionalität und einer Phosphin- bzw. Oxazolineinheit als P,P- bzw. P,N-Liganden (**204** bzw. **205**) denkbar. Anstelle einer SPO-Einheit ist auch ein Phosphinoxazolinligand **206** eine weitere Option (Abbildung 51).

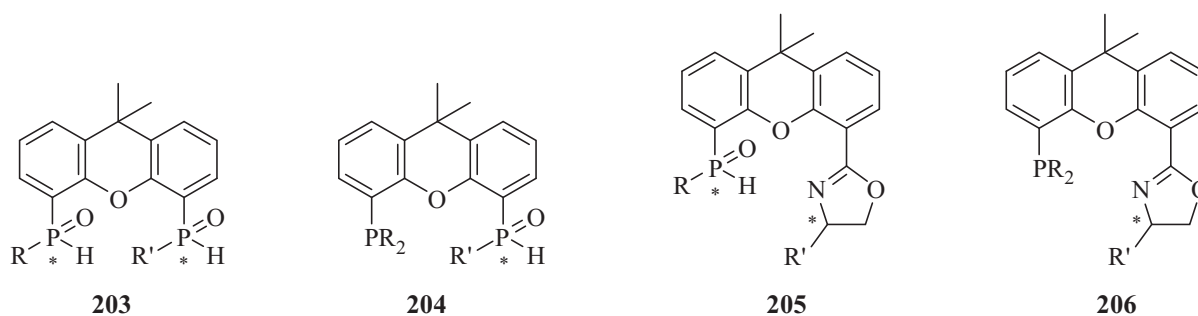
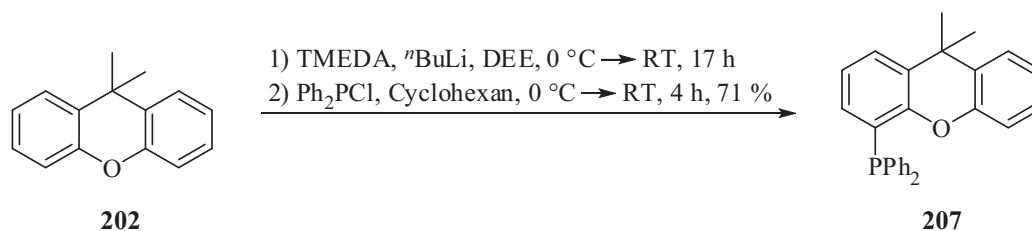


Abbildung 51: Auf dem Xanthen Grundgerüst basierende P,P- und P,N-Liganden.

#### 4.4.1 Darstellung neuer Liganden

##### 4.4.1.1 Synthese von *mono*-SPO-P,P-Liganden

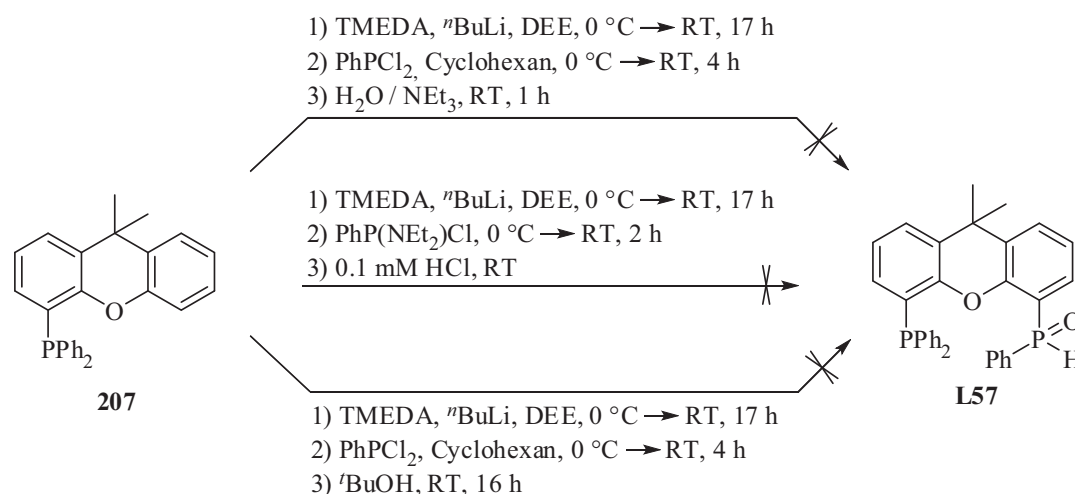
Die Phosphorfunktionalitäten sollten zunächst stufenweise eingeführt werden. Nach Lithiierung von Xanthen (**202**) mit  $n$ BuLi und Reaktion mit  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  wurde das Phosphin **207** erhalten (Schema 63).<sup>[140]</sup>



Schema 63: Synthese des monodentaten Diphenylphosphins **207** mit  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ .

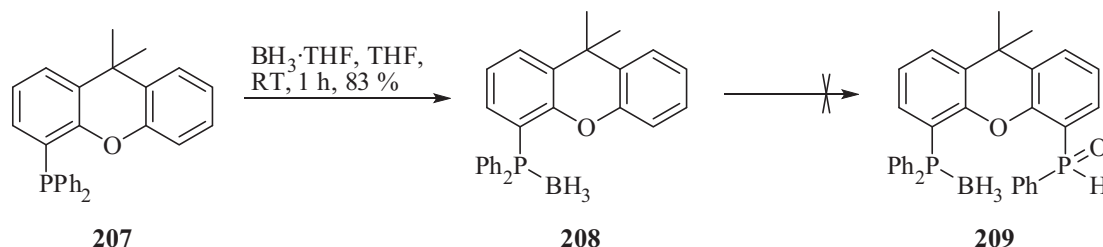
Für die Einführung der SPO-Einheit in **207** wurden verschiedene Reaktionsbedingungen, wie Lithierungsreagenzien ( $\delta$ BuLi und  $n$ BuLi), TMEDA als Additiv, Lösungsmittel (DEE und THF), P-Elektrophile ( $\text{PhP}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$  und  $\text{PhPCl}_2$ ), sowie Hydrolysebedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$  und  $t$ BuOH) untersucht. In keinem Fall waren SPO-Signale im NMR-Spektrum erkennbar.

Stattdessen wurden zahlreiche Phosphorresonanzen in der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie detektiert. Schema 64 fasst die verschiedenen getesteten Hydrolysebedingungen zusammen.



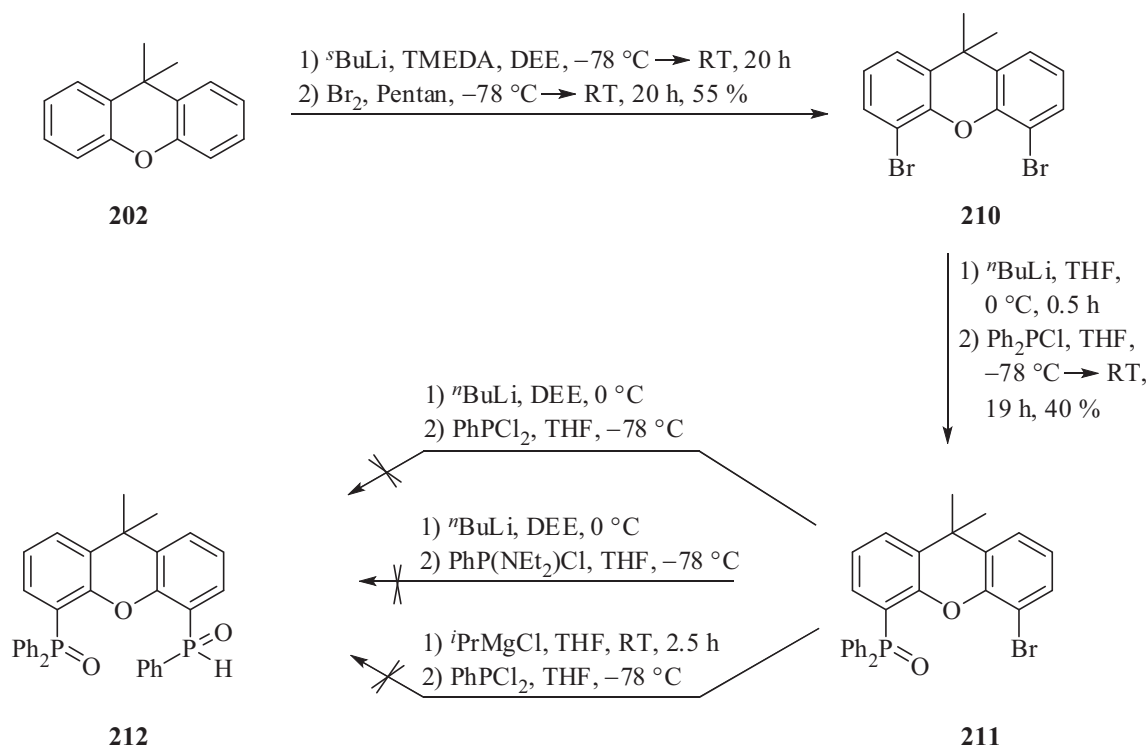
**Schema 64:** Einführung der SPO-Einheit zu **L57** ausgehend von **207** durch verschiedene Hydrolysebedingungen.

Auch das borangeschützte Phosphin **208** konnte ebenfalls nicht zum *mono*-SPO-Liganden **209** durch Umsatz mit  $n\text{BuLi}$  und  $\text{PhP}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$  bzw.  $\text{PhPCl}_2$  und anschließender Hydrolyse dargestellt werden (Schema 65).



**Schema 65:** Synthese des geschützten Phosphins **208** und anschließender Umsetzung zum SPO **209**.

Alternativ wurde das Dibromxanthen **210** durch Dilithiierung in Gegenwart von  $\text{Br}_2$  als Elektrophil dargestellt.<sup>[141]</sup> Durch Lithium-Halogen-Austausch und Reaktion mit  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  konnte selektiv nur ein P-Atom eingeführt und **211** erhalten werden. Daraus sollte durch eine weitere Substitution das SPO-Derivat **212** zugänglich sein. Aber weder durch Verwendung von Lithierungsreagenzien noch des Grignardreagenzes  $i\text{PrMgCl}$  konnte **211** in ein geeignetes Nukleophil überführt werden, womit wiederum die Einführung des SPO's durch  $\text{PhP}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$  bzw.  $\text{PhPCl}_2$  scheiterte (Schema 66).<sup>[98]</sup>

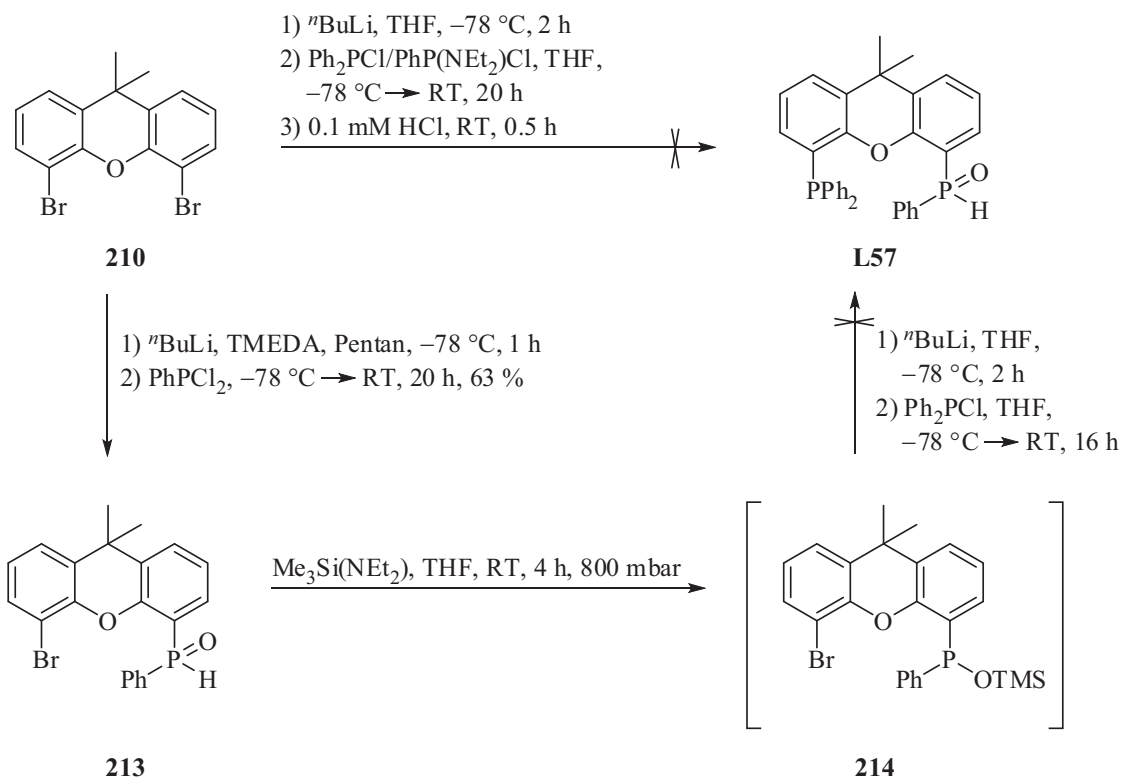


**Schema 66:** Weitere Synthesemöglichkeiten zum SPO **212** aus der Reaktion von **211** mit P-Elektrophilen.

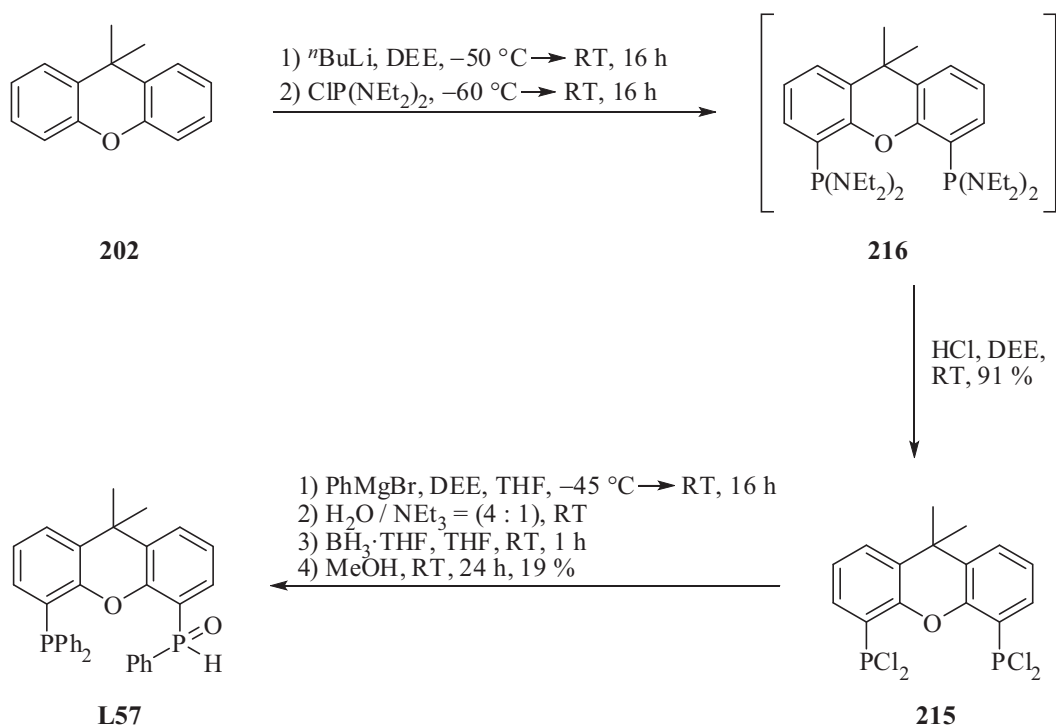
Dass die SPO-Einführung prinzipiell möglich war, zeigte die Verbindung **213**. Allerdings gelang die zweite Substitution, sowohl durch direkten Brom-Lithium-Austausch von **213** als auch Litiierung des TMS-geschützten Intermediats **214** nicht. Außerdem ergab die direkte sequenzielle Umsetzung des zweifach lithiierten Xanthens **210** mit  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  und  $\text{PhP}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$  oder die Reaktion mit einer äquimolare Mischung dieser beiden  $\text{PCl}$ -Verbindungen ebenfalls nicht das *mono*-SPO **L57** (Schema 67).

Eine weitere Variante bot sich über die Umsetzung der *bis*- $\text{PCl}_2$ -Spezies **215** mit einem Phenylnukleophil, wie  $\text{PhMgBr}$  oder  $\text{PhLi}$ . Zunächst wurde ausgehend von Xanthen durch Umsetzung mit  $n\text{-BuLi}$  und  $\text{ClP}(\text{NEt}_2)_2$  das *bis*-Diaminophosphin **216** erhalten, welches in Gegenwart von  $\text{HCl}$  zum *bis*-Dichlorophosphin **215** reagierte.<sup>[142]</sup> Durch Zugabe von drei Äquivalenten  $\text{PhMgBr}$  bzw.  $\text{PhLi}$  konnte der *mono*-SPO-P,P-Ligand **L57** schließlich erhalten werden (Schema 68).





**Schema 67:** Umgekehrte Darstellungsmöglichkeit des SPO's **L57**.

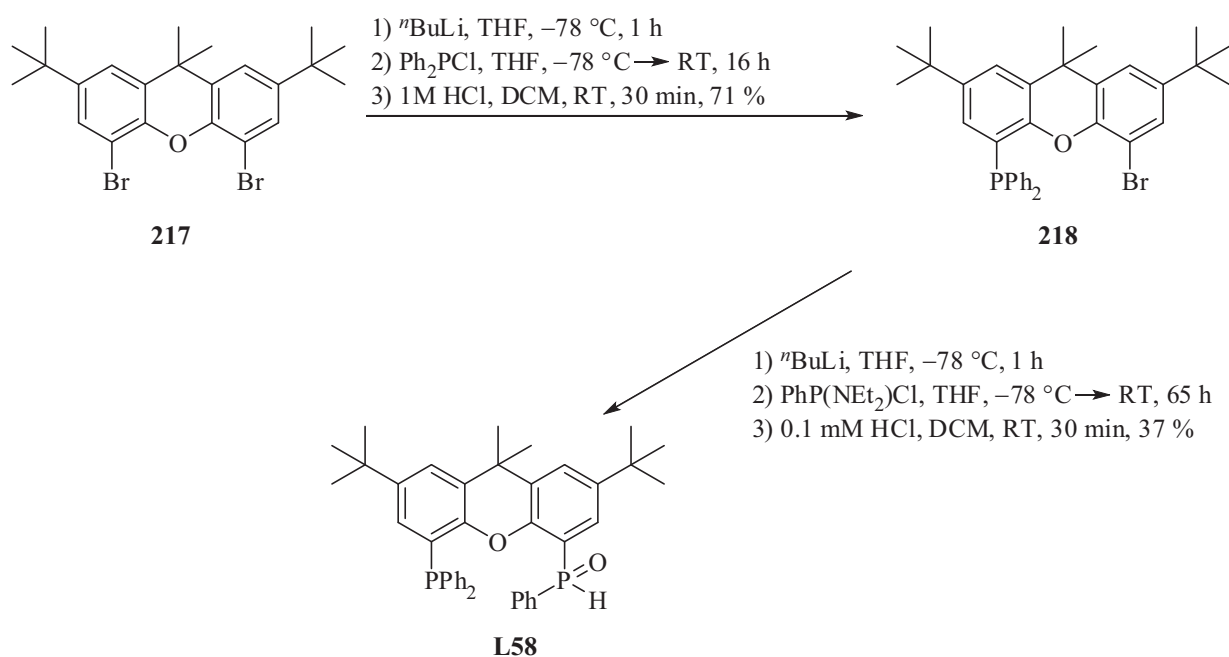


**Schema 68:** Synthese des *mono*-SPO-P,P-Liganden **L57**.

Die Trennung der beiden Enantiomere war auf Grund ihrer geringen Löslichkeit im HPLC-Elutionsmittels bzw. EtOH und der begrenzten Stabilität gegenüber Sauerstoff etwas problematisch. Geringe Mengen oxidierten innerhalb eines Tages bereits zum Phosphinoxid.

Hinzu kam die schlechte Trennbarkeit durch HPLC auf chiraler Phase auf Grund eines sehr geringen Unterschieds in den Retentionszeiten. Diese Probleme konnten durch  $\text{BH}_3$ -Schützen des Phosphins erheblich verbessert werden. So war die Löslichkeit stark erhöht und die Trennung der beiden Enantiomere nun viel einfacher möglich. Jedoch wurde dabei schon teilweise Entschützung des  $\text{BH}_3$ -Komplexes durch EtOH bzw.  $i\text{PrOH}$  und der damit verbundenen langsamen Oxidbildung, hervorgerufen durch Luftsauerstoff, beobachtet. Doch die semipräparative Trennung der geschützten Enantiomere war möglich. Die Entschützung erfolgte in MeOH bei RT und bereits entstandenes Oxid wurde säulenchromatographisch abgetrennt.<sup>[143]</sup>

Beim *tert*-Butyl-substituierten Xanthenderivat **217** war dagegen die stufenweise Einführung der beiden Phosphorfunktionalitäten möglich. Das Dibromid **217** wurde zuerst in das Phosphin **218**<sup>[144]</sup> überführt und anschließend mit  $\text{PhP}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$  zum SPO **L58** umgesetzt (Schema 69).

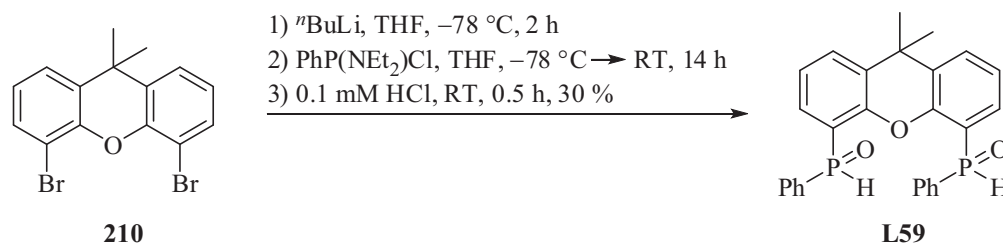


**Schema 69:** Stufenweise Synthese des SPO-Liganden **L58**.

Der  $\text{BH}_3$ -geschützte Ligand war wiederum stabiler und die Trennung auf chiraler HPLC möglich. Auf Grund der großen Peakbreite von mehreren Minuten war die Trennung durch semipräparativer HPLC nicht durchführbar.

4.4.1.2 Synthese des *bis*-SPO-Liganden

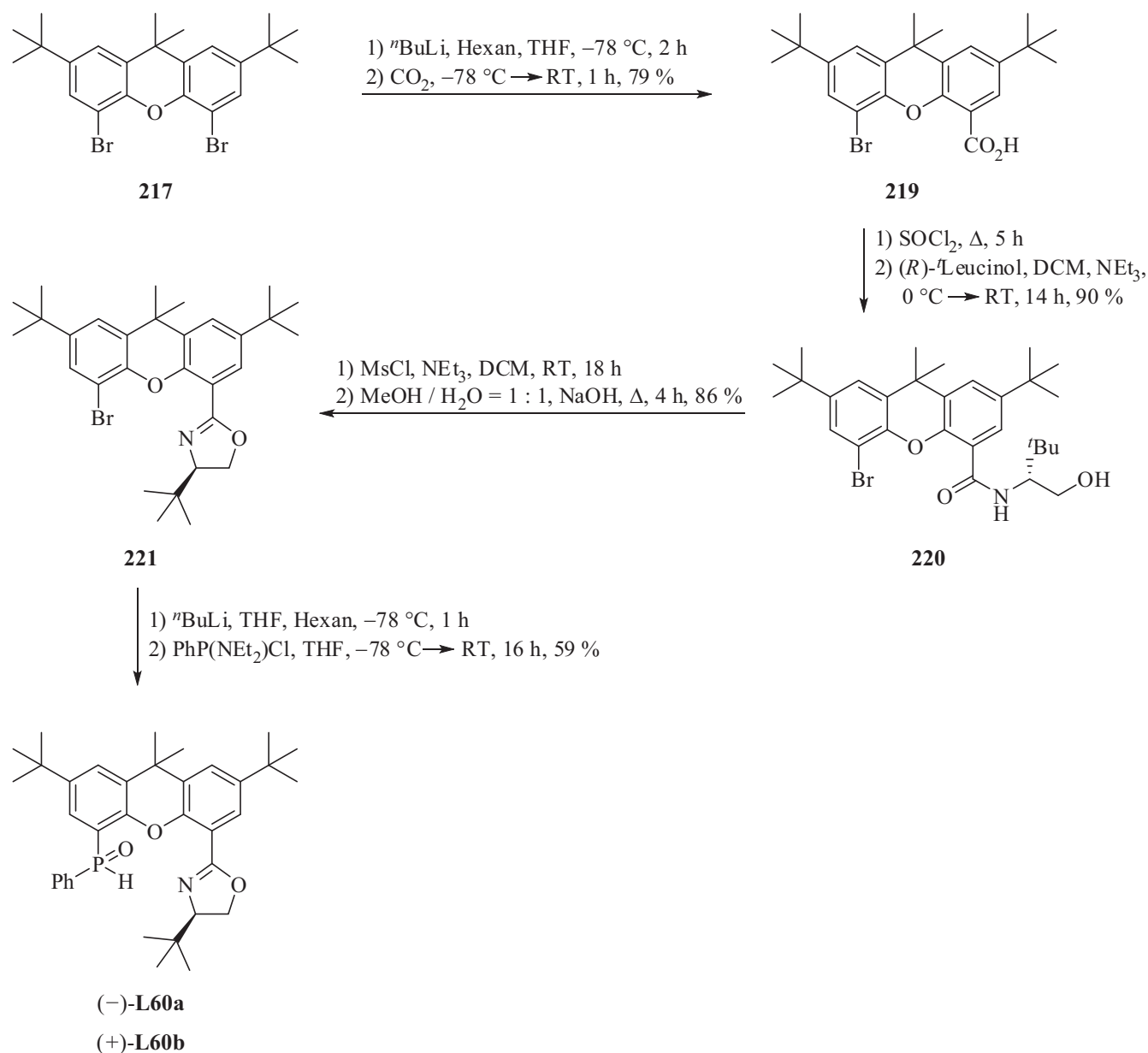
Der *bis*-SPO-Ligand **L59** wurde ausgehend vom Dibromid **210** durch doppelten Lithium-Halogen-Austausch, nachfolgender Reaktion mit dem Elektrophil PhP(NEt<sub>2</sub>)Cl und saurer Hydrolyse erhalten. Die Trennung der beiden Enantiomere sowie der *meso*-Verbindung konnte mittels semipräparativer HPLC bewerkstelligt werden (Schema 70).



**Schema 70:** Direkte Synthese des *bis*-SPO-Liganden **L59**.

## 4.4.1.3 Synthese der SPO-P,N-Liganden

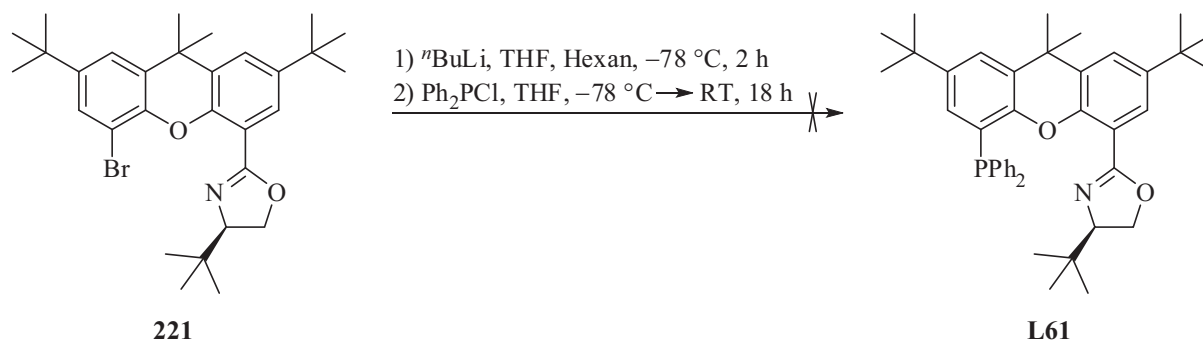
Da beim *tert*-Butyl-substituierten Xanthenderivat die sequenzielle Substitution der Aryl-Bromide zum SPO **L58** möglich war, wurde das Dibromid **217** in die Monosäure **219** durch Lithium-Halogen austausch und anschließende Reaktion mit CO<sub>2</sub> (g) überführt.<sup>[145]</sup> Diese wurde durch Thionylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt, welches mit (*R*)-*tert*-Leucinol zum Amid **220** reagierte.<sup>[146]</sup> Durch Zugabe von Mesylchlorid erfolgte der Ringschluss zum Oxazolin **221**.<sup>[146]</sup> Durch einen weiteren Lithium-Halogen-Austausch, Versetzen mit PhP(NEt<sub>2</sub>)Cl und Hydrolyse wurden die SPO-Oxazolin-Liganden als Diastereomerenpaare erhalten. Die Trennung dieser Diastereomere erfolgte mittels Säulenchromatographie. Da keine geeigneten Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse vorlagen, konnte die relative Konfiguration nicht bestimmt werden. Deshalb wurden sie auf Grund ihrer optischen Rotation unterschieden und als (-)-**L60a** und (+)-**L60b** bezeichnet (Schema 71).



**Schema 71:** Synthese der *mono*-SPO-P,N-Liganden (-)-**L60a** und (+)-**L60b** aus dem Xanthphosderivat **217**.

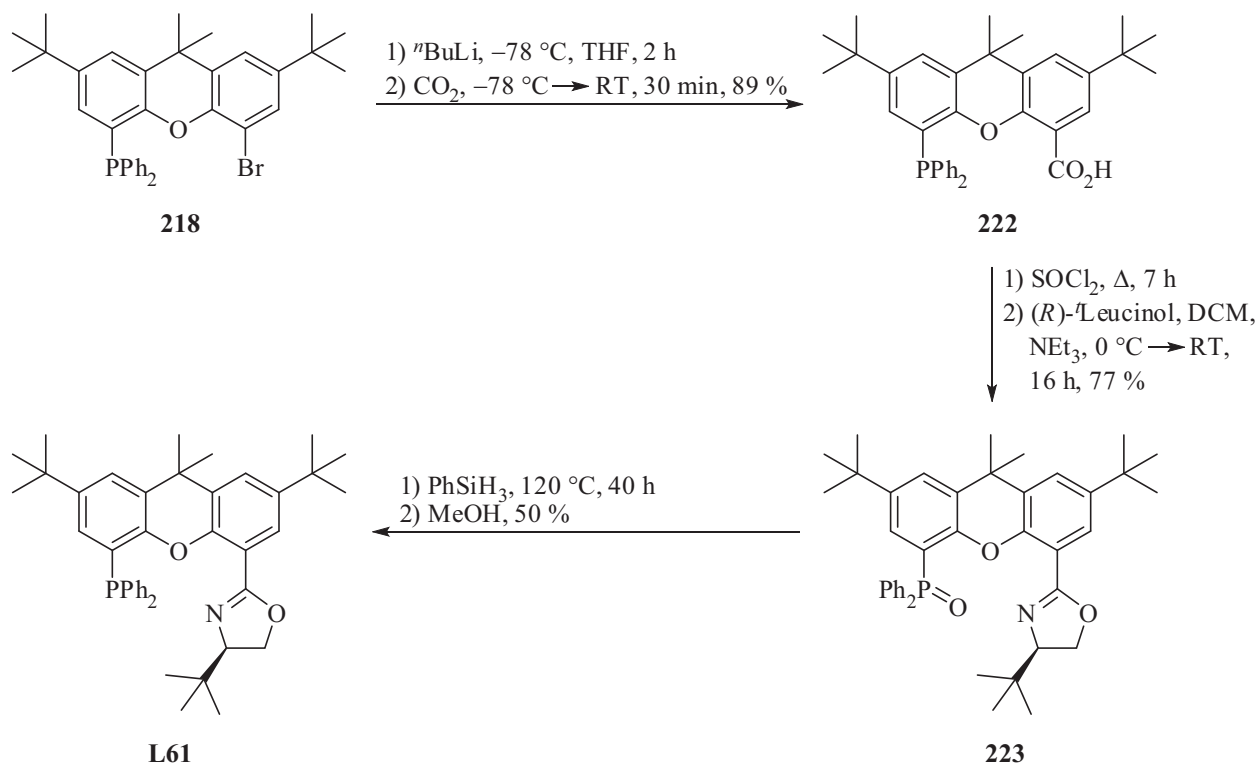
#### 4.4.1.4 Synthese des Phosphinoxazolinliganden

Anstelle des SPO-Oxazolinliganden sollte auch ein Phosphinoxazolin dargestellt werden. Ausgehend vom Arylbromid-Oxazolin **221** konnte der P,N-Ligand **L61** jedoch nicht erhalten werden (Schema 72).



**Schema 72:** Mögliche Synthese des P,N-Liganden **L61**.

Deswegen wurde die Synthesestrategie abgeändert und zunächst das Phosphin **218** ausgehend vom Dibromid **217** dargestellt (vgl. Schema 69). Anschließend wurde das zweite Brom-Atom durch ein Oxazolin substituiert. Dabei wurde das Phosphin **222** unter diesen Reaktionsbedingungen oxidiert, weshalb **223** abschließend mit  $\text{PhSiH}_3$  zum P,N-Liganden **L61** reduziert wurde (Schema 73).<sup>[147]</sup>

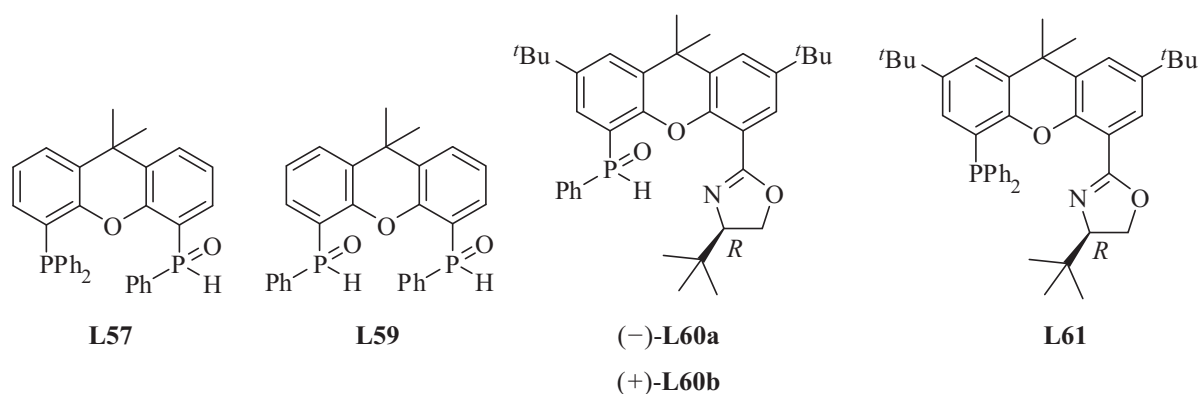


**Schema 73:** Synthese des P,N-Liganden **L61** durch Reduktion des Phosphinoxids **223**.



#### 4.4.2 Resultate der Xanthenliganden

Die vier Xanthenligandklassen, das *bis*-SPO **L59**, das *mono*-SPO-P,P **L57** und die P,N-Liganden **L60a**, **L60b** und **L61** wurden schließlich auf ihre katalytische Aktivität und Selektivität als Metallkomplexe für die Reduktion von Acetophenon untersucht. Zusätzlich folgte eine Studie von Standardhydriersubstraten in der Rhodium- und Iridium-katalysierten Hydrierung. Abbildung 52 zeigt die neuen Xanthen-basierten Liganden.



**Abbildung 52:** Auf dem Xanthengrundgerüst basierende P,P- und P,N-Liganden.

##### 4.4.2.1 Hydrierung von Acetophenon

Die Kupfer-katalysierte Hydrierung zeigte im Gegensatz zu Xantphos **L51** kaum Umsatz mit den neuen Liganden (Tabelle 36). Dagegen führten die Iridium-Xanthen-Komplexe für Acetophenon (**S19**) in allen Kombinationen zu nahezu vollständigem Umsatz. Mit Ausnahme der 58 % *ee*, erzielt mit dem *mono*-P,P-SPO **L57**, waren diese Katalysatoren wenig selektiv (Tabelle 37, Eintrag 2).

**Tabelle 36:** Resultate der Hydrierung von Acetophenon durch  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ .

Eintrag	Ligand	Zeit [h]	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%] (Konf.)
1	<b>L59</b>	16	17	rac.
2	<b>(-)-L57</b>	18	4	4 (+)
3	<b>(-)-L60a</b>	18	1	rac.
4	<b>(+)-L60b</b>	18	<1	rac.
5	<b>L61</b>	18	6	rac.

Reaktionsbedingungen: 2.25 mol%  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ , 2.25 mol% Ligand, 2.25 mol%  $\text{PPh}_3$ , 22.5 mol%  $\text{NaO}^t\text{Bu}$ , 50 °C, 50 bar  $\text{H}_2$ ,  $^i\text{PrOH}$ .

**Tabelle 37:** Resultate der Hydrierung von Acetophenon durch  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$ .

Eintrag	Ligand	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>L59</b>	83	2 (-)
2	(-)- <b>L57</b>	>99	58 (+)
3	(-)- <b>L60a</b>	90	4 (-)
4	(+)- <b>L60b</b>	94	12 (-)
5	<b>L61</b>	87	5 (-)

Reaktionsbedingungen: 1 mol%  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$ , 1 mol% Ligand, 10 mol% KO<sup>t</sup>Bu, RT, 50 bar H<sub>2</sub>, 18 h, <sup>t</sup>PrOH.

Nickel-Xanthen-Komplexe vermochten das Keton **S19** nicht zum entsprechenden Alkohol **184** zu reduzieren (Tabelle 38). Ähnliche Beobachtungen wurden für Eisen-Derivate gemacht. Lediglich bei den diastereomeren Liganden **L60a** und **L60b** zeigte sich geringer Umsatz, wobei das (-)-Diastereomer etwas reaktiver war (Tabelle 39, Eintrag 3).

**Tabelle 38:** Resultate der Hydrierung von Acetophenon durch  $\text{Ni}(\text{Cy}(\text{C}_2\text{H}_6)_3\text{CO}_2\text{H})_2$ .

Eintrag	Ligand	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>L59</b>	<1	--
2	(+)- <b>L57</b>	<1	--
3	(-)- <b>L60a</b>	<1	--
4	(+)- <b>L60b</b>	<1	--
5	<b>L61</b>	1	--

Reaktionsbedingungen: 4 mol%  $\text{Ni}(\text{Cy}(\text{C}_2\text{H}_6)_3\text{CO}_2\text{H})_2$ , 8 mol% Ligand, 25 mol% KO<sup>t</sup>Bu, 50 °C, 50 bar H<sub>2</sub>, 18 h, <sup>t</sup>PrOH.

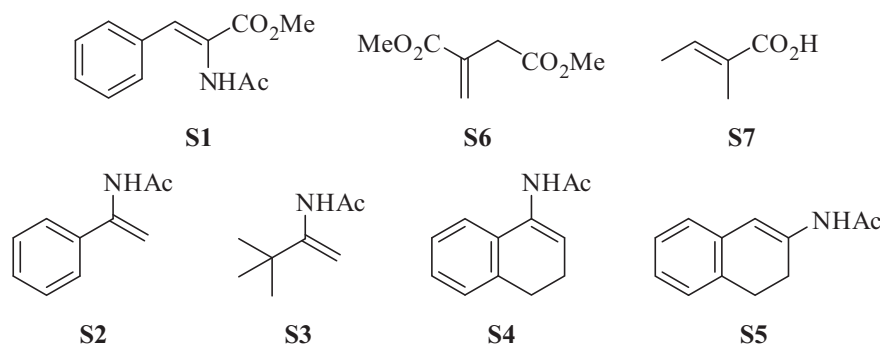
**Tabelle 39:** Resultate der Hydrierung von Acetophenon durch  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ .

Eintrag	Ligand	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>L59</b>	1	--
2	(+)- <b>L57</b>	1	--
3	(-)- <b>L60a</b>	43	4 (-)
4	(+)- <b>L60b</b>	20	rac.
5	<b>L61</b>	3	rac.

Reaktionsbedingungen: 4 mol%  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ , 8 mol% Ligand, 60 mol% KO<sup>t</sup>Bu, 50 °C, 50 bar H<sub>2</sub>, 18 h, <sup>t</sup>PrOH.

#### 4.4.2.2 Rhodium-katalysierte Hydrierung funktionalisierter Olefine

Bei der Hydrierung mit Rhodium-Komplexen zeigte das *bis*-SPO **L59**, außer bei den cyclischen Enamiden **S4** und **S5**, gute bis vollständige Umsätze (Abbildung 53). Doch die Selektivität war stets sehr gering (Tabelle 40). Ein ähnliches Resultat wurde mit dem *mono*-SPO-P,P-Liganden **L57** erhalten (Tabelle 41).



**Abbildung 53:** Funktionalisierte Olefine für die Rhodium-katalysierte enantioselektive Hydrierung durch die Xanthenderivate.

**Tabelle 40:** Resultate der Rhodium-katalysierten Hydrierung mit **L59**.

Eintrag	Substrat	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>S1</b>	70	26 ( <i>S</i> )
2	<b>S2</b>	>99	9 (–)
3	<b>S3</b>	>99	8 (+)
4	<b>S4</b>	6	32 (+)
5	<b>S5</b>	7	2 (+)
6	<b>S6</b>	>99	3 ( <i>R</i> )
7	<b>S7</b>	79	rac.

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% **L59**, 50 bar H<sub>2</sub>, 4 h, DCM, RT.

**Tabelle 41:** Resultate der Rhodium-katalysierten Hydrierung mit **L57**.

Eintrag	Substrat	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>S1</b>	2	13 ( <i>S</i> )
2	<b>S2</b>	>99	24 (–)
3	<b>S3</b>	99	19 (–)
4	<b>S4</b>	7	13 (+)
5	<b>S5</b>	<1	--
6	<b>S6</b>	>99	44 ( <i>R</i> )
7	<b>S7</b>	4	rac.

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% (–)-**L57**, 50 bar H<sub>2</sub>, 4 h, DCM, RT.

Die höchsten Reaktivitäten wiesen die SPO-P,N-Liganden **L60a** und **L60b** auf. Es konnten respektable 76 % *ee* für das Standardimin **S2** erreicht werden (Tabelle 42, Eintrag 2). Mit den diastereomeren Liganden **L60a** und **L60b** wurde in der Rhodium-katalysierten Hydrierung das sogenannte „*match*“- und „*missmatch*“-Szenario beobachtet. Während der Ligand (–)-**L60a** die „*match*“-Kombination (voller Umsatz, 76 % *ee*) repräsentierte, entspricht der Ligand (+)-**L60b** der „*missmatch*“-Kombination. Andere Olefine wurden dagegen nahezu ausschließlich in racemischer Form gebildet (Tabelle 42). Das Phosphinoxazolin **L61** war der am wenigsten reaktive wie auch selektive Ligand für diese Substrate (Tabelle 43).



**Tabelle 42:** Resultate der Rhodium-katalysierten Hydrierung mit **L60a** und **L60b**.

Eintrag	Ligand	Substrat	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	(-)- <b>L60a</b>	<b>S1</b>	66	10 ( <i>R</i> )
2	(-)- <b>L60a</b>	<b>S2</b>	>99	76 (+)
3	(-)- <b>L60a</b>	<b>S3</b>	>99	rac.
4	(-)- <b>L60a</b>	<b>S4</b>	53	rac.
5	(-)- <b>L60a</b>	<b>S5</b>	47	rac.
6	(-)- <b>L60a</b>	<b>S6</b>	>99	5 ( <i>S</i> )
7	(-)- <b>L60a</b>	<b>S7</b>	>99	rac.
8	(+)- <b>L60b</b>	<b>S1</b>	57	rac.
9	(+)- <b>L60b</b>	<b>S2</b>	>99	28 (-)
10	(+)- <b>L60b</b>	<b>S3</b>	>99	rac.
11	(+)- <b>L60b</b>	<b>S4</b>	2	--
12	(+)- <b>L60b</b>	<b>S5</b>	<1	--
13	(+)- <b>L60b</b>	<b>S6</b>	>99	rac.
14	(+)- <b>L60b</b>	<b>S7</b>	>99	rac.

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% Ligand, 50 bar H<sub>2</sub>, 4 h, DCM, RT.

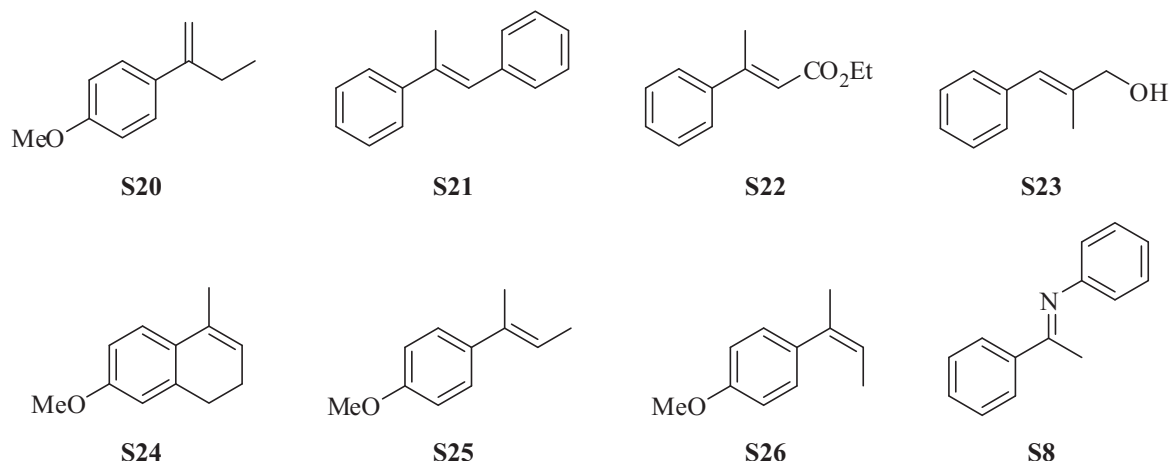
**Tabelle 43:** Resultate der Rhodium-katalysierten Hydrierung mit **L61**.

Eintrag	Substrat	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>S1</b>	8	rac.
2	<b>S2</b>	59	rac.
3	<b>S3</b>	77	6 (-)
4	<b>S4</b>	14	7 (+)
5	<b>S5</b>	<1	--
6	<b>S6</b>	3	--
7	<b>S7</b>	>99	rac.

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% **L61**, 50 bar H<sub>2</sub>, 4 h, DCM, RT.

#### 4.4.2.3 Iridium-katalysierte Hydrierung unfunktionalisierter Olefine

In der Iridium-katalysierten Hydrierung wurden die Standardsubstrate **S8** und **S20** - **S26** bei RT in DCM über Nacht durch *in situ* gebildete Komplexe mit [Ir(cod)<sub>2</sub>]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub> umgesetzt. Die Selektivitäten für das *bis*-SPO-**L59** waren sehr niedrig. Zudem traten beim terminalen Olefin **S20** und dem *E*- und *Z*-Substrat **S25** und **S26** vermehrt Isomerisierung statt Hydrierung auf. So wurde nach der Hydrierung des terminalen Alkens **S20** ein Gemisch aus 25 % Hydrierprodukt, 20 % Substrat und 55 % Isomerisierungsprodukt **S25** isoliert (Abbildung 54, Tabelle 44).



**Abbildung 54:** Unfunktionalisierte Olefine für die Iridium-katalysierte enantioselective Hydrierung durch die Xanthenderivate.

**Tabelle 44:** Resultate der Iridium-katalysierten Hydrierung mit **L59**.

Eintrag	Substrat	H <sub>2</sub> [bar]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>S20</b>	1	80 (davon 55 % <b>S25</b> )	6 ( <i>S</i> )
2	<b>S21</b>	50	3	10 ( <i>R</i> )
3	<b>S22</b>	50	55	25 ( <i>S</i> )
4	<b>S23</b>	50	>99	11 ( <i>S</i> )
5	<b>S24</b>	50	65	1 ( <i>R</i> )
6	<b>S25</b>	50	48 (davon 5 % <b>S26</b> )	4 ( <i>S</i> )
7	<b>S26</b>	50	61 (davon 19 % <b>S25</b> )	5 ( <i>R</i> )
8	<b>S8</b>	50	86	17 ( <i>S</i> )

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Ir(cod)<sub>2</sub>]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>, 1 mol% **L59**, 50 bar H<sub>2</sub>, 17 h, DCM, RT.

Keine Isomerisierung trat beim SPO **L57** auf. Die Umsätze waren besser, jedoch wurde kaum Selektivität beobachtet (Tabelle 45). Wenig bis keinen Enantiomerenüberschuss vermochten auch die SPO-P<sub>3</sub>N-Liganden **L60a** und **L60b** zu induzieren. Zusätzlich bildeten sich wieder geringe Mengen an Nebenprodukt auf Grund von Isomerisierung (Tabelle 46).

**Tabelle 45:** Resultate der Iridium-katalysierten Hydrierung mit **L57**.

Eintrag	Substrat	H <sub>2</sub> [bar]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>S20</b>	1	>99	11 ( <i>R</i> )
2	<b>S21</b>	50	93	2 ( <i>R</i> )
3	<b>S22</b>	50	94	rac.
4	<b>S23</b>	50	>99	35 ( <i>S</i> )
5	<b>S24</b>	50	65	6 ( <i>R</i> )
6	<b>S25</b>	50	>99	3 ( <i>S</i> )
7	<b>S26</b>	50	>99	rac.
8	<b>S8</b>	50	19	rac.

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Ir(cod)<sub>2</sub>]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>, 1 mol% (+)-**L57**, 17 h, DCM, RT.

**Tabelle 46:** Resultate der Iridium-katalysierten Hydrierung mit **L60a** und **L60b**.

Eintrag	Ligand	Substrat	H <sub>2</sub> [bar]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	(-)- <b>L60a</b>	<b>S20</b>	1	>99 (davon <1% <b>S25</b> )	rac.
2	(-)- <b>L60a</b>	<b>S21</b>	50	10	rac.
3	(-)- <b>L60a</b>	<b>S22</b>	50	77	rac.
4	(-)- <b>L60a</b>	<b>S23</b>	50	>99	4 ( <i>R</i> )
5	(-)- <b>L60a</b>	<b>S24</b>	50	85	rac.
6	(-)- <b>L60a</b>	<b>S25</b>	50	36 (davon 2% <b>S26</b> )	8 ( <i>S</i> )
7	(-)- <b>L60a</b>	<b>S26</b>	50	58 (davon 6% <b>S25</b> )	28 ( <i>S</i> )
8	(-)- <b>L60a</b>	<b>S8</b>	50	>99	5 ( <i>R</i> )
9	(+)- <b>L60b</b>	<b>S20</b>	1	99 (davon 1% <b>S25</b> )	rac.
10	(+)- <b>L60b</b>	<b>S21</b>	50	17	18 ( <i>R</i> )
11	(+)- <b>L60b</b>	<b>S22</b>	50	>99	rac.
12	(+)- <b>L60b</b>	<b>S23</b>	50	>99	22 ( <i>S</i> )
13	(+)- <b>L60b</b>	<b>S24</b>	50	>99	rac.
14	(+)- <b>L60b</b>	<b>S25</b>	50	83	rac.
15	(+)- <b>L60b</b>	<b>S26</b>	50	53 (davon 10% <b>S25</b> )	4 ( <i>S</i> )
16	(+)- <b>L60b</b>	<b>S8</b>	50	>99	21 ( <i>S</i> )

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Ir(cod)<sub>2</sub>]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>, 1 mol% Ligand, 17 h, DCM, RT.

Der PHOX-analoge Ligand **L61** zeigte ebenfalls geringe Reaktivität. Die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse waren moderat (Tabelle 47).

**Tabelle 47:** Resultate der Iridium-katalysierten Hydrierung mit **L61**.

Eintrag	Substrat	H <sub>2</sub> [bar]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>S20</b>	1	24	41 ( <i>S</i> )
2	<b>S21</b>	50	10	16 ( <i>S</i> )
3	<b>S22</b>	50	77	24 ( <i>R</i> )
4	<b>S23</b>	50	>99	26 ( <i>R</i> )
5	<b>S24</b>	50	41	21 ( <i>R</i> )
6	<b>S25</b>	50	62 (davon 1 % <b>S26</b> )	21 ( <i>S</i> )
7	<b>S26</b>	50	55	20 ( <i>S</i> )
8	<b>S8</b>	50	29	41 ( <i>S</i> )

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Ir(cod)<sub>2</sub>]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>, 1 mol% **L61**, 17 h, DCM, RT.

## 4.5 Hydrierergebnisse des Oxazolin-SPO-Liganden

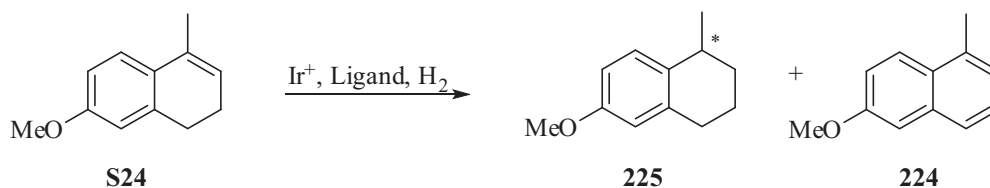
Abschließend wurden das SPO **L19** ebenfalls in der Rhodium- und Iridium-katalysierten enantioselektiven Hydrierung der jeweiligen Substrate untersucht. Die funktionalisierten Olefine reagieren mit dem Rhodium-Präkatalysator entweder überhaupt nicht oder liefern racemisches Produkt (Tabelle 48).


**Tabelle 48:** Resultate der Rhodium-katalysierten Hydrierung mit (+)-**L19**.

Eintrag	Substrat	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>S1</b>	<1	--
2	<b>S2</b>	<1	--
3	<b>S3</b>	85	8 (-)
4	<b>S4</b>	--	--
5	<b>S5</b>	4	11 (+)
6	<b>S6</b>	>99	rac.
7	<b>S7</b>	>99	rac.

 Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% (+)-**L19**, 50 bar H<sub>2</sub>, 4 h, DCM, RT.

Dagegen konnten die unfunktionalisierten Olefine in der Iridium-katalysierten Hydrierung etwas erfolgreicher im Bezug auf die Enantiomerenüberschüsse reduziert werden. So konnte in zwei Fällen leicht erhöhte Selektivität beobachtet werden. Das terminale Olefin **S20** konnte mit 35 % *ee* und der ungesättigte Ester **S22** mit 41 % *ee* hydriert werden. Jedoch traten für die Olefine **S20**, **S25** und **S26** geringe Mengen an jeweiligen Isomerisierungsprodukten auf. Zusätzlich zeigte sich beim cyclischen Olefin **S24** ein etwas größerer Anteil von 20 % an dehydrogeniertem Nebenprodukt **224** (Schema 74, Tabelle 49).


**Schema 74:** 6-Methoxy-1-methylnaphthalin (**224**) als Nebenprodukt bei der Iridium-katalysierten Hydrierung des cyclischen Olefins **S24** zu **225**.

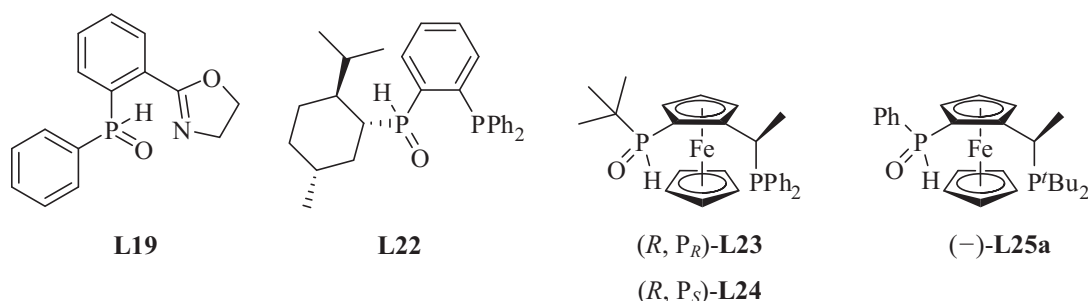
**Tabelle 49:** Resultate der Iridium-katalysierten Hydrierung mit (+)-**L19**.

Eintrag	Substrat	H <sub>2</sub> [bar]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>S20</b>	1	86 (davon 4 % <b>S25</b> )	35 ( <i>R</i> )
2	<b>S21</b>	50	16	7 ( <i>S</i> )
3	<b>S22</b>	50	89	41 ( <i>R</i> )
4	<b>S23</b>	50	>99	13 ( <i>S</i> )
5	<b>S24</b>	50	61 (davon 20 % <b>224</b> )	3 ( <i>R</i> )
6	<b>S8</b>	50	>99	3 ( <i>S</i> )
7	<b>S25</b>	50	51 (davon 4 % <b>S26</b> )	8 ( <i>R</i> )
8	<b>S26</b>	50	46 (davon 6 % <b>S25</b> )	3 ( <i>R</i> )

 Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Ir(cod)<sub>2</sub>]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>, 1 mol% (+)-**L19**, 17 h, DCM, RT.

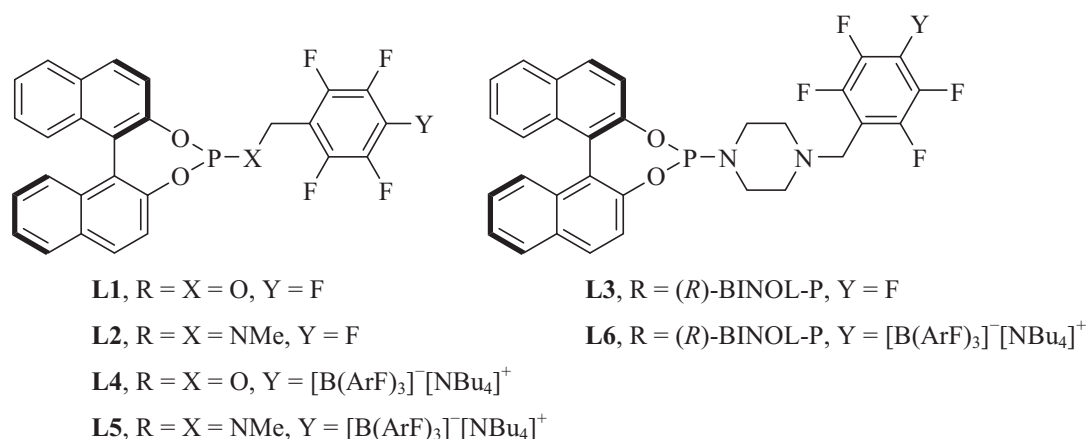
## 4.6 Zusammenfassung und Ausblick

Im weiteren Verlauf dieser Dissertation sollten bidentate SPO-Liganden in der Iridium-katalysierten Hydrierung von Iminen untersucht werden. Der SPO-Ligand **L19** ließ sich aus dem Oxazolin nach Umsetzung mit  $t\text{BuLi}$  und  $\text{PhP}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$  darstellen. Die Enantiomere wurden mittels semipräparativer HPLC an chiraler Phase getrennt. Die anschließende Hydrierung der Imine erfolgte mit dem *in situ* aus  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$  hergestellten Präkatalysator. Es wurde eine große Temperaturabhängigkeit der Selektivität beobachtet. Als bester Ligand für alle eingesetzten Substrate erwies sich **L23**, wobei das Naphtylderivat **S16** mit 95 % *ee* bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten wurde (Abbildung 55).

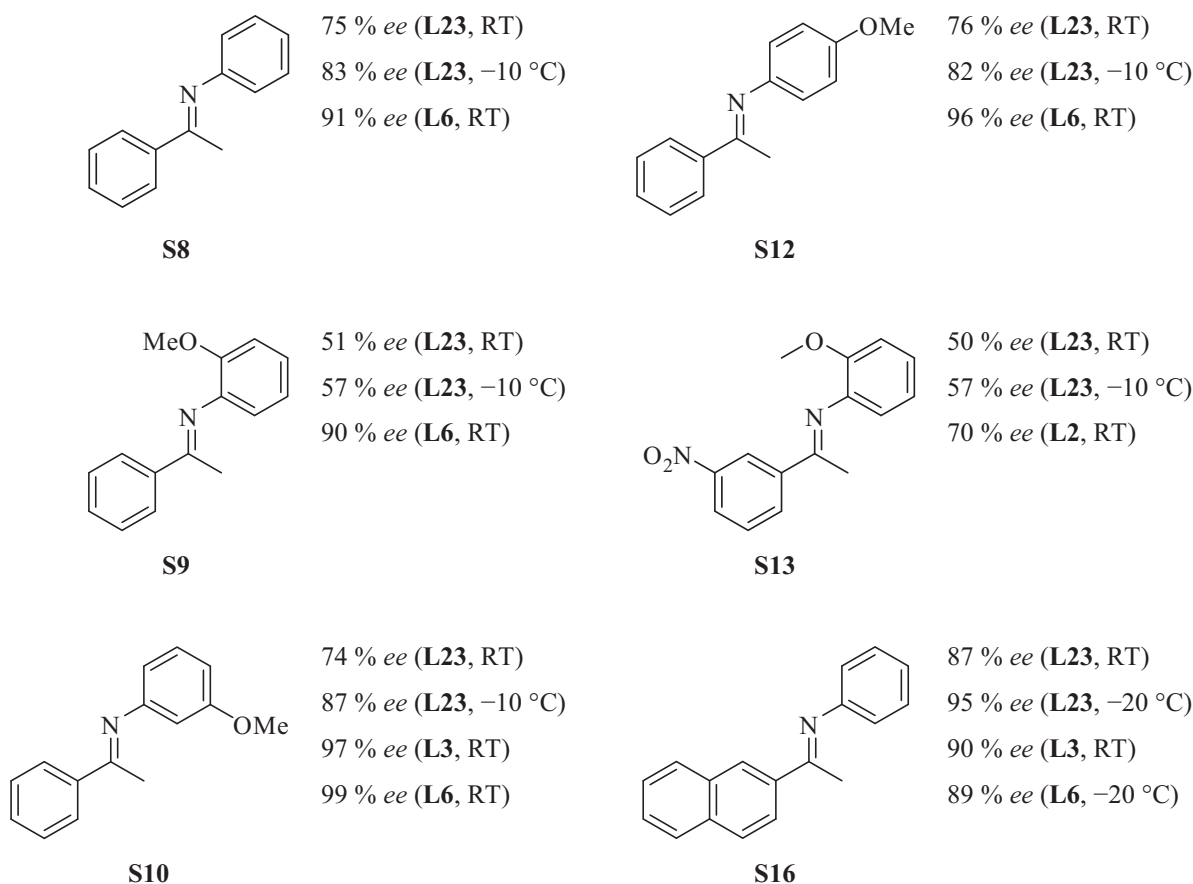


**Abbildung 55:** PHOX- und P,P-SPO-Liganden in der Untersuchung der enantioselektiven Metall-katalysierten Hydrierung von Iminen und Acetophenon.

In Hydrierungen von Iminen zeigten monodentate BINOL-Liganden **L1 - L6** sehr gute Enantioselektivität mit Ligand **L6** für das *meta*-Methoxyphenyl-Imin **S10** von bis zu 99 % *ee*. Durch eine Verringerung der Temperatur konnte für das sehr reaktive Naphtylphenylimin **S16** der Enantiomerenerüberschuss mit dem anionischen monodentaten Phosphoramidit **L6** um 17 % auf 89 % gesteigert werden (Abbildung 56 und 57).



**Abbildung 56:** Strukturen der chiralen monodentaten Liganden für die Iridium-katalysierte Hydrierung von Iminen.

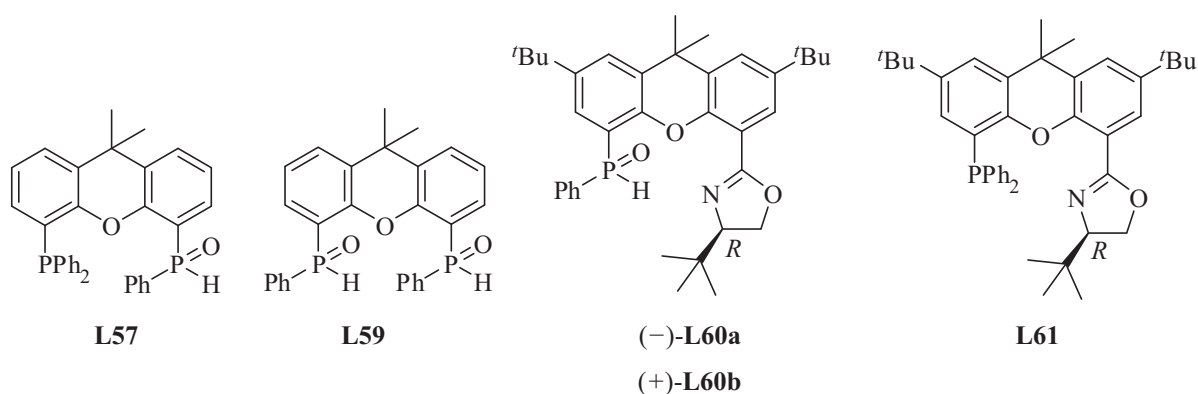


**Abbildung 57:** Resultate aus der Iridium-katalysierten Hydrierung von Iminen durch bidentate SPO-Liganden und monodentate BINOL-Liganden.

Schließlich sollten die SPO-Liganden auch in der Reduktion von Ketonen getestet werden. Die Iridium-katalysierte Hydrierung von Acetophenon erfolgte mit PHOX-SPO-Liganden ohne Enantioselektivität. **L22** und **L23** ergaben dagegen teilweise moderate Enantiomerenüberschüsse. Die Reaktivität der Katalysatorsysteme konnte durch Basenzusatz gesteigert werden. Ein Deuterierungsexperiment ließ auf den Mechanismus einer

Transferhydrierung schließen. Andere eingesetzte Metall-SPO-Komplexe zeigten keine Reaktivität (Eisen) oder nur sehr geringe Umsätze (Nickel und Kupfer).

Ausgehend von einem Ligandenscreening in der Kupfer-katalysierten Hydrierung von Acetophenon (**S19**) wurde auf Xantphosderivate als vielversprechende Liganden geschlossen. Deshalb wurden neue chirale Xanthenliganden hergestellt. Die nukleophile Substitution von PhMgBr an der  $\text{PCl}_2$ -Spezies **215** ergab das *mono*-SPO **L57** in 19 % Ausbeute. Das *bis*-SPO **L59** wurde in einer Stufe aus dem Dibromid **210** in 30 % Ausbeute erhalten. Wie auch für das *mono*-SPO **L57** wurde für **L59** die Trennung mit Hilfe semipräparativer chiraler HPLC durchgeführt. Durch stufenweise Einführung der Oxazolin- und SPO-Gruppe war der *mono*-SPO-P,N-Ligand **L60** in vier Stufen in 36 % Ausbeute zugänglich und die Trennung der Diastereomere mittels Säulenchromatographie möglich. Das PHOX-Analogon **L61** wurde ebenfalls in vier Schritten aus dem Dibromid **217** dargestellt, wobei die Kupplung zum Phosphin vor der Synthese des Oxazolins erfolgte. Die Ausbeuten lagen hier bei 29 % (Abbildung 58).



**Abbildung 58:** Auf Xanthen basierte P,P- und P,N-Liganden.

Eine Untersuchung in der katalytischen Hydrierung von Acetophenon mit verschiedenen Metallen sowie der Rhodium- und Iridium-katalysierten Hydrierung von Olefinen ergab keine hohen Enantiomerenüberschüsse. Die besten Ergebnisse wurden mit 76 % *ee* in der Rhodium-katalysierten Hydrierung von *N*-(1-Phenylvinyl)acetamid (**S2**) durch **(-)-L60a** und in der Iridium-katalysierten Reduktion mit *bis*-SPO **L59** von Acetophenon (**S19**) mit 59 % *ee* erhalten. Inwieweit sich P,N-SPO-Liganden in der enantioselektiven katalytischen Hydrierung etablieren werden, wird die Zukunft zeigen. Fest steht zumindest, dass durch Ferrocen basierte Phosphin-SPO-Liganden erste vielversprechende Ergebnisse in der Hydrierung von Iminen erzielt werden konnten. Die PHOX-SPO und Xanthen-SPO-Derivate bieten sich auch als Liganden in anderen katalytischen Reaktionen wie der allylischen

Aminierung an. Weiter bestehen noch große strukturelle Variationsmöglichkeiten bei diesen Liganden. So wären Substituenten am Phosphoratom mit unterschiedlichen sterischen oder elektronischen Eigenschaften sicherlich interessant. Veränderungen am Oxazolinring bzw. der Einsatz von Imidazolin-P,N-SPO-Liganden bieten eine weitere Möglichkeit in dieser Hinsicht.



# 5 Experimenteller Teil

## 5.1 Allgemeines

### 5.1.1 Arbeitstechniken und Chemikalien

Sämtliche Reaktionen mit hydrolyse- oder oxidationsempfindlichen Substanzen wurden mit Hilfe einer Glovebox mit Stickstoffatmosphäre (Labmaster 130, MBraun) oder unter Verwendung der Standardschlenktechnik unter Argon durchgeführt. Die hierfür verwendeten Glasgeräte wurden vorher im Trockenofen bei 120 °C gelagert, heiß zusammengesetzt und nochmals mit der entleuchteten Bunsenbrennerflamme im Hochvakuum ausgeheizt.

Pentan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Dichlormethan und Toluol wurden entweder mittels Standardmethoden getrocknet und kurz vor ihrer Verwendung unter Stickstoff destilliert<sup>[148]</sup> oder über aktiviertes Aluminiumoxid filtriert (PureSolv, Innovative Technology Inc).<sup>[149]</sup> Alle anderen absoluten Solventien, sowie die in der Glovebox verwendeten Lösungsmittel, wurden von Fluka über Molekularsieb bezogen und direkt eingesetzt. Dies gilt vor allem für die enantioselektiven katalytischen Hydrierungen, mit Ausnahme für die Hydrierungen der Imine. Hierfür wurde getrocknetes Dichlormethan vom Lösungsmittelsystem (PureSolv, Innovative Technology Inc),<sup>[149]</sup> gelagert über getrocknetem Aluminiumoxid der Firma Aldrich (basisch, Korngröße ca. 150 nm, Brockman I), verwendet.

Deuterierte Lösungsmittel wurden mittels der „freeze-pump-thaw“-Methode entgast (mindestens drei Cyclen), unter Argon über Molekularsieb (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bzw. über Calciumhydrid (CDCl<sub>3</sub>) getrocknet und bis zu ihrer Verwendung im Dunkeln aufbewahrt.

Chromatographische Reinigungen erfolgten an Kieselgel 60 der Firma Merck (Darmstadt, Korngröße 40-63 nm). Die hierzu, wie auch für die Aufarbeitung, verwendeten Lösungsmittel wurden in technischer Qualität erworben und vorher destillativ gereinigt und falls nötig auch entgast. Die Laufmittelgemische werden in Volumenanteilen angegeben, wobei Hexan und Pentan Isomerengemische bezeichnen.

Kommerziell erhältliche Ausgangsmaterialien wurden von Acros, Fluka, Aldrich, Lancaster, Cambridge Isotope Laboratories (CIL) oder Strem Chemicals bezogen und, soweit nicht anders angegeben, direkt ohne vorherige Reinigung eingesetzt. Triethylamin wurde zur Trocknung mehrere Stunden unter Argon und Calciumhydrid refluxiert und anschließend abdestilliert.

### 5.1.2 Analytische Methoden

**Schmelzpunkt ( $T_M$ ):** Die Schmelzpunkte wurden auf einem Büchi 535-Gerät gemessen und nachträglich nicht korrigiert.

**NMR-Spektroskopie (NMR):** Die Aufnahmen der jeweiligen NMR-Spektren erfolgte auf den Geräten Avance 250, 400 und 500 der Firma *Bruker*. Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) sind in ppm relativ zu dem jeweiligen Standard angegeben. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mittels des Restprotonensignals des Lösungsmittels und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit Hilfe des Signals des deuterierten Lösungsmittels als interne Referenz, bezogen auf Tetramethylsilan ( $\delta = 0.00$  ppm), kalibriert. Für die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren diente  $\text{BF}_3 \cdot (\text{Et}_2\text{O})$  ( $\delta = 0.0$  ppm), für die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren  $\text{CFCl}_3$  ( $\delta = 0.0$  ppm) und für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren 85 %ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\delta = 0.0$  ppm) als externe Referenz. Die Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale erfolgte mit Hilfe von ATP- bzw. DEPT135-Experimenten, sowie teilweise zweidimensionalen Korrelationspektren (COSY, HMBC, HMQC, NOESY). Die Spinmultiplizitäten werden wie folgt bezeichnet: s = Singulett, s br = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett; quint = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett,  $m_c$  = zentriertes Multipllett, m = Multipllett.

**Infrarotspektroskopie (IR):** Die IR-Spektren wurden auf einem Perkin Elmer 1600 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Flüssigkeiten und Öle wurden als Film zwischen Natriumchloridplatten (NaCl) und Feststoffe als Kaliumbromidpressling (KBr) analysiert. Klebrige Verbindungen wurden in wenig  $\text{CDCl}_3$  gelöst und die Lösung auf eine Natriumchloridplatte eingedunstet und der zurückbleibende Film vermessen (NaCl). Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen ( $\tilde{\nu}$ ) in der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die Signalintensitäten werden wie folgt bezeichnet: w = schwach, m = mittel, s = stark.

**Massenspektroskopie (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 (FAB, Fast Atom Bombardement). Bei der FAB-Methode diente 3-Nitrobenzylalkohol (NBA) als Matrix. Die ESI-Massenspektren (Elektrospray-Ionisation) wurden von F. Bächle, C. Ebner, Dr. A. Franzke oder Dr. S. Gunzenhauser auf einem *Finnigan* MAT LCQ sowie einem *Varian* 1200L Triple Quad MS/MS gemessen. Die jeweiligen Signale werden in  $m/z$ -Werte angegeben, wobei deren relative Intensitäten bezogen auf den Basispeak in Klammern in % angegeben sind.

**Elementaranalyse (EA):** Die Mikroanalysen wurden von Herr W. Kirsch im mikroanalytischen Labor des Departements Chemie der Universität Basel auf einem *Leco* CHN-900 durchgeführt. Die Angaben erfolgen in Massenprozenten.

**Spezifische Rotation ( $[\alpha]_D^{20}$ ):** Die spezifischen Drehwerte wurden auf einem *Perkin Elmer* Polarimeter 341 gemessen. In einer 1 ml fassenden Küvette der Weglänge 10 cm wurde in dem jeweils beschriebenen Lösungsmittel der Drehwert der chiralen Verbindung bei einer Wellenlänge von 589 nm bestimmt. Die Konzentration  $c$  ist in g/100 ml angegeben.

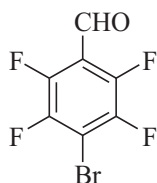
**Dünnschichtchromatographie (DC):** Es wurden Polygram SIL G/UV<sub>254</sub>-Fertigplatten der Firma *Macherey-Nagel* mit einer Schichtdicke von 0.2 mm verwendet. Die visuelle Detektion erfolgte durch UV-Licht bei einer Wellenlänge von 254 nm und falls notwendig durch Behandeln in einer Cerammoniummolybdat-, basischen Kaliumpermanganat- oder Ninhydrin-Lösung.

**Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC):** Für die HPLC-Analysen kam ein System der Firma *Shimadzu* zum Einsatz, bestehend aus System Controller SCL-10A<sub>VP</sub>, Säulenofen CTO-10AC<sub>VP</sub>, Pumpensystem LC10-AD<sub>VP</sub>, Entgaser DGU-14A, Autosampler SIL-10AD<sub>VP</sub> sowie Diodenarraydetektor SDP-M10A<sub>VP</sub> bzw. UV-Detektor SPD-10A<sub>VP</sub>. Dabei wurden chirale Säulen von *Daicell Chemical Industries* verwendet (Chirasel OD-H, AD-H und OJ, jeweils  $4.6 \times 250$  mm). Es wurden Laufmittelgemische aus <sup>n</sup>Heptan und <sup>i</sup>Propanol verwendet. Die semipreparativer HPLC erfolgte auf chiralen Säulen von *Daicell Chemical Industries* (Chirasel OD und AD, jeweils  $20 \times 250$  mm). Hierfür wurden Laufmittelgemische aus <sup>n</sup>Hexan und <sup>i</sup>Propanol verwendet.

**Gaschromatographie (GC):** Die gaschromatographischen Analysen wurden auf den Geräten GC 8000 Top, HRGC 5300 Mega Series MFC 500, HRGC 8533 Mega2 Series MFC 800 der Firma *Carlo Erba Instruments* und GC2010 Plus der Firma *Shimadzu* durchgeführt. Zur Umsatzbestimmung wurden die achiralen Säule *Restek Rtx-1701* ( $0.25 \mu\text{m} \times 0.25 \text{mm} \times 30 \text{m}$ ) oder *Macherey Nagel Optima 5-Amin* ( $0.50 \mu\text{m} \times 0.25 \text{mm} \times 30 \text{m}$ ) verwendet. Die chirale Trennung zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses erfolgte auf einer  $\beta$ -Cyclodextrin-diethyl-<sup>t</sup>butyl-silyl-, Hydroxy- $\beta$ -3P *Macherey Nagel*-,  $\gamma$ -Cyclodextrin-Trifluoracetyl G-TA- oder 6-Methyl-2,3-pentyl- $\gamma$ -Cyclodextrin-Säule ( $0.25 \mu\text{m} \times 0.25 \text{mm} \times 30 \text{m}$ ).

## 5.2 Synthese der neutralen und anionischen Ligandbausteine

### 4-Brom-2,3,5,6-tetrafluor-benzaldehyd (**95**)<sup>[97]</sup>



Zu einer Suspension von wasserfreiem LiBr (10.1 g, 116 mmol, 1.14 eq) in abs. NMP (60 ml) wurde Pentafluorbenzaldehyd (**94**, 12.7 ml, 20.0 g, 102 mmol, 1.00 eq) getropft und die resultierende Mischung 3 h lang bei  $160^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die braune Reaktionslösung über Celite filtriert und auf Wasser (225 ml) gegossen. Der entstandene braune Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen ( $2 \times 15$  ml) und im Exsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet (19.7 g, 75 %).

$\text{C}_7\text{HBrF}_4\text{O}$  (256.98 g/mol):

$T_M = 106\text{-}108^\circ\text{C}$ .

$R_F = 0.41$  ( $\text{SiO}_2$ , EE / Hex = 1 : 10).

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 10.30\text{-}10.27$  (m, 1H, -CHO) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 182.1$  (d,  $J = 2$  Hz, ArCHO), 146.7 (ddm<sub>c</sub>,  $^1J_{CF} = 265$  Hz,  $^2J_{CF} = 14$  Hz, Ar-*m*-C), 144.2 (ddm<sub>c</sub>,  $^1J_{CF} = 252$  Hz,  $^2J_{CF} = 14$  Hz, Ar-*o*-C), 114.6 (t,  $^2J_{CF} = 10$  Hz, Ar-*p*-C), 107.5 (t,  $^2J_{CF} = 22$  Hz, Ar-*o*-C) ppm.

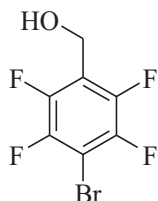
<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -132.4$  (m<sub>c</sub>, 2F, Ar-*m*-F);  $-145.1$  (m<sub>c</sub>, 2F, Ar-*o*-F) ppm.

IR (NaCl,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2920\text{w}$ ,  $1728\text{s}$ ,  $1631\text{m}$ ,  $1502\text{s}$ ,  $1398\text{m}$ ,  $1280\text{m}$ ,  $1032\text{m}$ ,  $970\text{w}$ ,  $927\text{s}$ ,  $741\text{s cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 256 (87,  $M^+$ ), 226 (17,  $[M-CHO]^+$ ), 148 (44,  $[M-CHO-Br]^+$ ), 99 (49), 79 (23).

**EA:** berechnet für  $C_7HBrF_4O$  (256.98 g/mol): C 32.72 %, H 0.39 %  
 gefunden: C 32.53 %, H 0.47 %.

**(4-Brom-2,3,5,6-tetrafluor-phenyl)-methanol (96)**<sup>[98]</sup>



Zu einer braunen Lösung des Aldehyds **95** (19.0 g, 73.4 mmol, 1.00 eq) in abs. MeOH (180 ml) wurde bei 0 °C innerhalb von 30 min  $NaBH_4$  (2.80 g, 73.4 mmol, 1.00 eq) portionsweise gegeben. Danach wurde die Mischung für weitere 10 min bei 0 °C und anschließend für 3 h bei RT gerührt. Das braune Reaktionsgemisch wurde auf Wasser (750 ml) gegossen und MeOH unter vermindertem Druck entfernt. Die resultierende Suspension wurde im Kühlschrank (4 °C) abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen ( $3 \times 10$  ml) und im Exsikkator über  $P_2O_5$  getrocknet. Die wässrigen Phasen wurden mit DEE ( $4 \times 200$  ml) extrahiert, die vereinigten Etherphasen über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingengt. Insgesamt wurde Benzylalkohol **96** in Form eines braunen, klebrigen Feststoffes isoliert (12.9 g, 50 %).

$C_7H_3BrF_4O$  (259.00 g/mol):

$T_M = 65-66$  °C.

$R_F = 0.42$  ( $SiO_2$ , Hex / EE = 4 : 1).

**$^1H$ -NMR** (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta = 4.82$  (d,  $^3J_{HH} = 6.4$  Hz, 2H,  $-CH_2OH$ ), 2.04 (br s, 1H,  $-CH_2OH$ ) ppm.

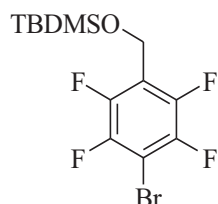
**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta = 145.2$  (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{CF} = 250$  Hz, Ar-*o*-C), 144.9 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{CF} = 249$  Hz, Ar-*m*-C), 118.2 (t,  $^2J_{CF} = 18$  Hz, Ar-*i*-C), 100.2 (tm<sub>c</sub>,  $^2J_{CF} = 22$  Hz, Ar-*p*-C), 53.1 (s,  $-CH_2OH$ ) ppm.

**$^{19}F\{^1H\}$ -NMR** (376.5 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K)  $\delta = -134.2$  (m<sub>c</sub>, 2F, Ar-*m*-F),  $-144.3$  (m<sub>c</sub>, 2F, Ar-*o*-F) ppm.

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu} = 3166w, 2932m, 2861m, 1497s, 1258m, 1110m, 1016m, 838m, 783m$   $cm^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 258 (100,  $M^+$ ), 239 (83), 210 (44), 99 (36), 179 (17), 162 (32), 150 (50), 130 (28), 99 (24), 81 (18).

**EA:** berechnet für  $C_7H_3BrF_4O$  (259.00 g/mol): C 32.46 %, H 1.17 %  
 gefunden: C 32.48 %, H 1.23 %.

**(4-Brom-2,3,5,6-tetrafluor-benzyloxy)-tert-butyl-dimethylsilan (97)**<sup>[98]</sup>

Zu einer Lösung des Alkohols **96** (12.5 g, 48.3 mmol, 1.00 eq) und Imidazol (6.57 g, 96.5 mmol, 2.00 eq) in DCM (150 ml) wurde bei 0 °C eine Lösung von TBDMSCl (10.9 g, 72.4 mmol, 1.50 eq) in DCM (55 ml) innerhalb von 6 min getropft und die Mischung über Nacht (16 h) bei RT gerührt. Die resultierende braune Suspension wurde auf eine 1 M HCl-Lösung (360 ml) gegossen und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit DCM (3 × 200 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (150 ml) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 7 × 15 cm, Hex / EE = 16 : 1) und dabei wurde **97** als hellgelbes Öl erhalten (16.6 g, 92 %).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>BrF<sub>4</sub>OSi (373.26 g/mol):

$R_F = 0.55$  (SiO<sub>2</sub>, Hex / EE = 16 : 1).

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 4.77$  (t, <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> = 1.6 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 0.90 (s, 9H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.12 (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

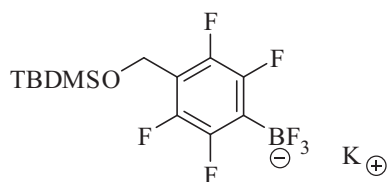
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 145.4$  (ddm<sub>c</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 251 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 14 Hz, Ar-*o*-C), 144.8 (dm<sub>c</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 248 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 16 Hz, Ar-*m*-C), 118.7 (t, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 18 Hz, Ar-*p*-C), 99.7 (tm<sub>c</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22 Hz, Ar-*i*-C), 53.4 (m<sub>c</sub>, -CH<sub>2</sub>O-), 25.9 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.5 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -5.4 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (376.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = -134.8$  (m<sub>c</sub>, 2F, Ar-*m*-F), -143.8 (m<sub>c</sub>, 2F, Ar-*o*-F) ppm.

IR (NaCl):  $\tilde{\nu} = 2954s, 2860m, 1486s, 1261s, 1099s, 1051m, 918m, 837s, 782s$  cm<sup>-1</sup>.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 317 (100, [M-<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>), 255 (18, [M-Br-2F]<sup>+</sup>), 241 (21, [M-OSi(<sup>t</sup>Bu)Me<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 162 (12), 77 (95).

EA: berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>BrF<sub>4</sub>OSi (373.26 g/mol): C 41.83 %, H 4.59 %  
 gefunden: C 41.86 %, H 4.48 %.

**Kalium-[4-(tert-butyl-dimethyl-silyloxy)methyl]-2,3,5,6-tetrafluor-phenyl]-trifluorborat (98)**<sup>[98]</sup>

Eine 2 M Lösung von *iso*-Propylmagnesiumbromid in THF (22.1 ml, 44.1 mmol, 1.00 eq) wurde bei RT tropfenweise zu einer Lösung des Arylbromids **97** (16.5 g, 44.1 mmol, 1.00 eq) in DEE (110 ml) gegeben. Die resultierende dickflüssige Suspension wurde für 2.5 h bei RT gerührt, danach weiterer DEE (110 ml) zugegeben, das Gemisch auf -78 °C abgekühlt und Bortri-*iso*-propoxid (20.4 ml, 16.6 g, 88.3 mmol, 2.00 eq) zügig zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wurde das Reaktionsgemisch über Nacht (16 h) gerührt, mit wenigen Tropfen MeOH versetzt und die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Dieses viskose farblose Rohprodukt wurde in DEE (350 ml) aufgenommen, dazu innerhalb von 15 min eine Lösung von KHF<sub>2</sub> (29.3 g, 375 mmol, 8.50 eq) in Wasser (175 ml) unter Rühren getropft und die resultierende farblose Suspension für 90 min bei RT kräftig gerührt. Das farblose Zweiphasensystem wurde bei

vermindertem Druck eingengt, der feste Rückstand mit Aceton ( $5 \times 120$  ml) extrahiert, die vereinigten Extrakte über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der farblose Feststoff wurde für 35 min in DCM (70 ml) kräftig bei RT gerührt, filtriert, mit DCM ( $2 \times 20$  ml) gewaschen und getrocknet. Dabei wurde **98** als farbloses Pulver erhalten (9.98 g, 56 %).

$C_{13}H_{17}BF_7KOSi$  (400.26 g/mol):

$T_M > 280$  °C (Zersetzung).

$^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , 300 K):  $\delta = 4.78$  (t,  $^4J_{HF} = 1.4$  Hz, 2H,  $-CH_2O-$ ), 0.89 (s, 9H,  $-C(CH_3)_3$ ), 0.11 (s, 6H,  $Si(CH_3)_2$ ) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.2 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , 295 K):  $\delta = 2.4$  (q,  $^1J_{BF} = 43$  Hz) ppm.

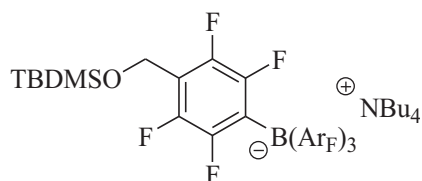
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , 300 K):  $\delta = 148.8$  (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{CF} = 239$  Hz, Ar-*o*-C), 145.1 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{CF} = 244$  Hz, Ar-*m*-C), 117.3 (t,  $^2J_{CF} = 19$  Hz, Ar-C), 116.5 (t,  $^2J_{CF} = 18$  Hz, Ar-C), 53.8 (s,  $-CH_2O-$ ); 26.1 (s,  $-C(CH_3)_3$ ), 18.8 (s,  $-C(CH_3)_3$ ), -5.4 (s,  $Si(CH_3)_2$ ) ppm.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , 300 K):  $\delta = -136.8$  (m<sub>c</sub>, 3F,  $-BF_3$ ), -137.8 (m<sub>c</sub>, 2F, Ar-*o*-F), -150.9 (m<sub>c</sub>, 2F, Ar-*m*-F) ppm.

IR (NaCl):  $\tilde{\nu} = 3446w$ , 2957m, 2860w, 1454s, 1285s, 1084s, 1037s, 978s, 903s, 841m, 809m, 780m, 637w  $cm^{-1}$ .

MS (ESI, DCM, 323 K):  $m/z$  (%) = 361 (100,  $[M-K]^-$ ), 247 (30).

### Tetrabutylammonium-[4-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxymethyl)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl]-tris[3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl]-borat (**99**)<sup>[98]</sup>



Zu einer 0.5 M Arylgrignard-Lösung, bestehend aus 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)-benzol (**106**, 4.00 ml, 6.84 g, 23.4 mmol, 6.24 eq), Magnesiumspähnen (579 mg, 24.6 mmol, 6.56 eq) und DEE (40 ml), wurde das Borat **98**

(1.50 g, 3.75 mmol, 1.00 eq) bei 0 °C portionsweise gegeben. Die braune Suspension wurde 68 h lang bei RT gerührt und anschließend auf eine Lösung von  $Na_2CO_3$  (10.2 g) in Wasser (130 ml) gegossen. Das resultierende Zweiphasengemisch wurde für 30 min bei RT gerührt. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit DEE ( $3 \times 50$  ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $Na_2SO_4$  getrocknet, filtriert und die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Das resultierende braune Öl wurde in DCM (70 ml) aufgenommen und mit einer Lösung von Tetrabutylammoniumbromid (1.45 g, 4.50 mmol, 1.20 eq) in DCM (25 ml) versetzt. Die Suspension wurde für 30 min bei RT gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Das braune Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingengt, der Rückstand anschließend mittels Säulenchromatographie ( $SiO_2$ ,  $4.5 \times 15$  cm, DEE  $\rightarrow$  DCM) gereinigt und **99** als brauner Feststoff isoliert (3.24 g, 73 %).

$C_{53}H_{62}BF_{22}NOSi$  (1185.93 g/mol):

$R_F = \leq 0.85$  ( $SiO_2$ , DCM).

$T_M = 59.5-60$  °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.77$  (s, 6H,  $\text{Ar}_F\text{-}o\text{-H}$ ), 7.49 (s, 3H,  $\text{Ar}_F\text{-}p\text{-H}$ ), 4.75 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 2.91 (m<sub>c</sub>, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.46 (m<sub>c</sub>, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.24 (sext,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.90 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.89 (s, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.09 (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (160.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = -7.6$  (s) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 148.2$  (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{\text{CF}} = 245$  Hz,  $\text{Ar-}m\text{-C}$ ), 145.1 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{\text{CF}} = 252$  Hz,  $\text{Ar-}o\text{-C}$ ), 134.1 (s,  $\text{Ar}_F\text{-}o\text{-CH}$ ), 128.8 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 32$  Hz,  $\text{Ar}_F\text{-}m\text{-C}$ ), 124.7 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 273$  Hz,  $-\text{CF}_3$ ), 117.4 (m<sub>c</sub>,  $\text{Ar}_F\text{-}p\text{-CH}$ ), 114.9 (t,  $^2J_{\text{CF}} = 18$  Hz,  $\text{Ar-}i\text{-C}$ ), 58.9 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 53.7 (s,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 25.9 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 23.6 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.5 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 18.6 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 13.2 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $-5.4$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

Die Signale für  $\text{Ar-}p\text{-C}$  und  $\text{Ar}_F\text{-}i\text{-C}$  konnten trotz längerer Analysenzeit nicht detektiert werden.

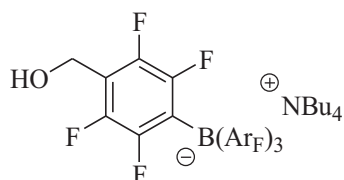
**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -63.4$  (s, 18F,  $-\text{CF}_3$ ),  $-128.0$  (m<sub>c</sub>, 2F,  $\text{Ar-}o\text{-F}$ ),  $-148.5$  (m<sub>c</sub>, 2F,  $\text{Ar-}m\text{-C}$ ) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2972\text{m}$ ,  $2887\text{w}$ ,  $1617\text{m}$ ,  $1441\text{s}$ ,  $1360\text{s}$ ,  $1282\text{s}$ ,  $1129\text{s}$ ,  $889\text{m}$ ,  $841\text{s}$ ,  $680\text{m}$   $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (ESI, DCM, 323 K):  $m/z$  (%) = 943 (100,  $[\text{M-NBu}_4]^-$ ), 863 (24).

**EA**: berechnet für  $\text{C}_{53}\text{H}_{62}\text{BF}_{22}\text{NOSi}$  (1185.93 g/mol): C 53.68 %, H 5.27 %, N 1.18 %  
gefunden: C 53.44 %, H 5.11 %, N 0.96 %.

### Tetrabutylammonium-(2,3,5,6-tetrafluor-4-hydroxymethyl-phenyl)-tris[3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl]-borat (100)<sup>[98]</sup>



Zu einer Lösung des Silylethers **99** (10.4 g, 8.75 mmol, 1.00 eq) in THF (40 ml) wurde TBAF (2.53 g, 8.01 mmol, 2.00 eq) bei  $0^\circ\text{C}$  portionsweise gegeben. Die schwarze Lösung wurde 1 h bei RT gerührt und anschließend unter vermindertem Druck eingengt. Der dunkle Rückstand wurde in Wasser (60 ml) und DEE (90 ml) aufgenommen und die wässrige Phase nach erfolgter Phasentrennung mit DEE ( $3 \times 60$  ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (30 ml) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Das braune Öl wurde mittels Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $4.5 \times 15$  cm, DEE  $\rightarrow$  DCM) gereinigt und **100** als farbloser Feststoff erhalten (3.86 g, 90 %).

$\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{BF}_{22}\text{NO}$  (1071.67 g/mol):

$R_F \leq 0.25$  ( $\text{SiO}_2$ , DCM).

$T_M = 125\text{-}127^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.81$  (s, 6H,  $\text{Ar}_F\text{-}o\text{-H}$ ), 7.50 (s, 3H,  $\text{Ar}_F\text{-}p\text{-H}$ ), 4.72 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.93 (m<sub>c</sub>, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.11 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 1H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 1.47 (m<sub>c</sub>, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.23 (sext,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.85 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 160.8$  ( $\text{dm}_c$ ,  $J = 93$  Hz,  $\text{Ar}_F$ -*i*-C), 148.2 ( $\text{dm}_c$ ,  $^1J_{CF} = 239$  Hz,  $\text{Ar}$ -*m*-C), 145.0 ( $\text{dm}_c$ ,  $^1J_{CF} = 247$  Hz,  $\text{Ar}$ -*o*-C), 134.0 (s,  $\text{Ar}_F$ -*o*-CH), 128.8 (q,  $^2J_{CF} = 31$  Hz,  $\text{Ar}_F$ -*m*-C), 124.7 (q,  $^1J_{CF} = 272$  Hz,  $-\text{CF}_3$ ), 117.3 ( $\text{m}_c$ ,  $\text{Ar}_F$ -*p*-CH), 114.5 (t,  $^2J_{CF} = 18$  Hz,  $\text{Ar}$ -*i*-C), 58.9 ( $\text{m}_c$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 53.1 (s,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 23.6 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.5 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13.1 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

Das Signal für  $\text{Ar}$ -*p*-C konnte trotz längerer Analysenzeit nicht detektiert werden.

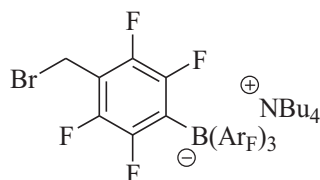
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -63.4$  (s, 18F,  $-\text{CF}_3$ ),  $-127.6$  (dd,  $J_{FF} = 25$ , 14 Hz, 2F,  $\text{Ar}$ -*o*-F),  $-149.5$  (dd,  $J_{FF} = 25$  Hz, 14 Hz, 2F,  $\text{Ar}$ -*m*-F) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3650\text{w}$ ,  $3447\text{w}$ ,  $2976\text{m}$ ,  $2885\text{w}$ ,  $1614\text{w}$ ,  $1444\text{s}$ ,  $1361\text{s}$ ,  $1284\text{s}$ ,  $1164\text{s}$ ,  $1125\text{s}$ ,  $887\text{m}$ ,  $713\text{m}$ ,  $681\text{m}$   $\text{cm}^{-1}$ .

MS (ESI, DCM, 323 K):  $m/z$  (%) = 829 (100,  $[\text{M}-\text{NBu}_4]^+$ ).

EA: berechnet für  $\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{BF}_{22}\text{NO}$  (1071.67 g/mol): C 52.66 %, H 4.51 %, N 1.31 %  
gefunden: C 52.73 %, H 4.40 %, N 1.34 %.

### Tetrabutylammonium-(4-Brommethyl-2,3,5,6-tetrafluor-phenyl)-tris[3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl]-borat (**101**)<sup>[98]</sup>



Zu einer gelben Lösung des Borats **100** (3.10 g, 2.89 mmol, 1.00 eq) in DCM (20 ml) wurde Tribromphosphin (204  $\mu\text{l}$ , 588 mg, 2.17 mmol, 0.75 eq) bei 0 °C tropfenweise gegeben.

Nachdem 2 h lang bei 0 °C gerührt worden war, wurde Tetrabutylammoniumbromid (1.21 g, 3.76 mmol, 1.30 eq) zugegeben und mit DCM (5 ml) nachgespült. Die resultierende Mischung wurde für eine weitere Stunde bei 0 °C und dann über Nacht (17 h) bei RT im Dunkeln gerührt. Die gelbe Reaktionsmischung wurde auf DEE (150 ml) gegossen und das Gemisch mit Wasser (25 ml), halbgesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (25 ml) und gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung (25 ml) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit DEE (2  $\times$  35 ml) reextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und bei vermindertem Druck eingengt. Die Reinigung der viskosen gelben Masse erfolgte mittels Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 5  $\times$  14 cm, DCM), um **101** als farblosen Feststoff zu erhalten (3.18 g, 97 %).

$\text{C}_{47}\text{H}_{47}\text{BBrF}_{22}\text{N}$  (1134.56 g/mol):

$R_F \leq 0.75$  ( $\text{SiO}_2$ , DCM).

$T_M = 95\text{-}96$  °C.

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.78$  (s, 6H,  $\text{Ar}_F$ -*o*-H), 7.49 (s, 3H,  $\text{Ar}_F$ -*p*-H), 4.53 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{Br}$ ), 2.94 ( $\text{m}_c$ , 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.50 ( $\text{m}_c$ , 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.26 (sext,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.91 (t,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 133.9$  (s,  $\text{Ar}_F$ -*o*-CH), 128.9 (q,  $^2J_{CF} = 32$  Hz,  $\text{Ar}_F$ -*m*-C), 124.7 (q,  $^1J_{CF} = 273$  Hz,  $-\text{CF}_3$ ), 117.4 ( $\text{m}_c$ ,  $\text{Ar}_F$ -*p*-CH), 112.6-112.2 (m,  $\text{Ar}$ -*i*-C), 59.0 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 23.7 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.6 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 18.5 (s,  $-\text{CH}_2\text{Br}$ ), 12.9 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

Die Atome  $\text{Ar}$ -*o*-C,  $\text{Ar}$ -*m*-C,  $\text{Ar}$ -*p*-C und  $\text{Ar}_F$ -*i*-C konnten trotz längerer Analysenzeit nicht detektiert werden.



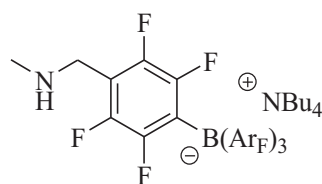
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -63.4$  (s, 18F,  $-\text{CF}_3$ ),  $-127.0$  ( $m_c$ , 2F,  $\text{Ar}_F\text{-}o\text{-CH}$ ),  $-146.9$  ( $m_c$ , 2F,  $\text{Ar-}m\text{-F}$ ) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2976m, 2883w, 1614w, 1447s, 1360s, 1281s, 1161s, 1125s, 970m, 890m, 838w, 681m \text{ cm}^{-1}$ .

MS (ESI, DCM, 323 K):  $m/z$  (%) = 891 (100,  $[\text{M-NBu}_4]^-$ ).

EA: berechnet für  $\text{C}_{47}\text{H}_{47}\text{BBrF}_{22}\text{N}$  (1134.56 g/mol): C 49.76 %, H 4.18 %, N 1.23 %  
 gefunden: C 49.68 %, H 4.17 %, N 1.37 %.

### Tetrabutylammonium-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(methylamin-methyl)-phenyl]-tris[3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl]-borat (**103**)<sup>[98]</sup>



Zu einer eisgekühlten 2 M Lösung von Methylamin in THF (1.32 ml, 2.64 mmol, 5.00 eq) wurde Benzylbromid **101** (600 mg, 529  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) gegeben. Es wurde mit THF (5 ml) verdünnt und das Gemisch 3 h lang bei RT gerührt. Die farblose Suspension wurde auf gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (15 ml) gegossen und mit DEE ( $4 \times 25$  ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung (10 ml) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $3 \times 15$  cm,  $\text{DCM} / \text{MeOH} = 10 : 1$ ) gereinigt und dabei **103** als farbloser Schaum erhalten (416 mg, 73 %).

$\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{BF}_{22}\text{N}_2$  (1084.71 g/mol):

$T_M = 53\text{-}54$  °C.

$R_F = 0.24$  ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{DCM} / \text{MeOH} = 10 : 1$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.76$  (s, 6H,  $\text{Ar}_F\text{-}o\text{-H}$ ), 7.49 (s, 3H,  $\text{Ar}_F\text{-}p\text{-H}$ ), 3.86 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ ), 2.93 ( $m_c$ , 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.42 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ ), 1.48 ( $m_c$ , 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.26 (sext,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.91 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 134.2$  (s,  $\text{Ar}_F\text{-}o\text{-CH}$ ), 128.9 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 32$  Hz,  $\text{Ar}_F\text{-}m\text{-C}$ ), 124.7 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 274$  Hz,  $-\text{CF}_3$ ), 117.4 ( $m_c$ ,  $\text{Ar}_F\text{-}p\text{-CH}$ ), 58.9 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 42.2 (s,  $-\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ ), 34.8 (s,  $-\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ ), 23.7 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.5 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13.2 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

Die Signale für  $\text{Ar-}i\text{-C}$ ,  $\text{Ar-}o\text{-C}$ ,  $\text{Ar-}m\text{-C}$ ,  $\text{Ar-}p\text{-C}$  und  $\text{Ar}_F\text{-}i\text{-C}$  konnten trotz längerer Analysenzeit nicht detektiert werden.

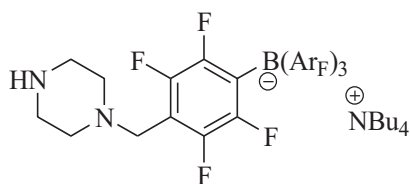
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -63.4$  (s, 18F,  $-\text{CF}_3$ ),  $-126.9$  ( $m_c$ , 2F,  $\text{Ar-}o\text{-F}$ ),  $-148.4$  ( $m_c$ , 2F,  $\text{Ar-}m\text{-F}$ ) ppm.

IR ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2970w, 2880w, 1610w, 1443m, 1357s, 1279s, 1130s, 908s, 735s \text{ cm}^{-1}$ .

MS (ESI, DCM, 373 K):  $m/z$  (%) = 842 (100,  $[\text{M-NBu}_4]^-$ ).



### Tetrabutylammonium-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(piperazin-1'-yl-methyl)-phenyl]-tris[3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl]-borat (**104**)



Zu einer Lösung des anionischen Benzylbromids **101** (1.00 g, 880  $\mu$ mol, 1.00 eq) in THF (5 ml) wurde Piperazin (**102**, 304 mg, 3.53 mmol, 4.00 eq) gegeben. Nachdem 19 h bei RT gerührt worden war, wurde die farblose Suspension mit 1 M Natronlauge (20 ml) versetzt und die Mischung mit DCM (3  $\times$  30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2  $\times$  20 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Dabei wurde **104** ohne weitere Reinigung als farbloser Feststoff erhalten (954 mg, 95 %).

C<sub>51</sub>H<sub>56</sub>BF<sub>22</sub>N<sub>3</sub> (1139.79 g/mol):

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 7.78 (s, 6H, Ar<sub>F</sub>-*o*-H), 7.48 (s, 3H, Ar<sub>F</sub>-*p*-H), 3.65 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>-), 2.91 (m<sub>c</sub>, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.8 Hz, 2H, HN(CHH-)<sub>2</sub>), 2.49 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>), 1.54 (s, 2H, HNC(HH-)<sub>2</sub>), 1.47 (m<sub>c</sub>, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.25 (sext, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K)  $\delta$  = -7.5 (s) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 134.1 (s, Ar<sub>F</sub>-*o*-CH), 128.8 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 31 Hz, Ar<sub>F</sub>-*m*-C), 124.7 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 273 Hz, -CF<sub>3</sub>), 117.3 (m<sub>c</sub>, Ar<sub>F</sub>-*p*-CH), 111.2 (s, Ar-*p*-C), 58.9 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 53.7 (s, -CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>-)), 49.9 (s, -CH<sub>2</sub>Ar), 46.2 (s, HN(CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>), 23.7 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.6 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.3 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

Die Signale für Ar-*i*-C, Ar-*o*-C, Ar-*m*-C, und Ar<sub>F</sub>-*i*-C konnten trotz längerer Analysenzeit nicht detektiert werden.

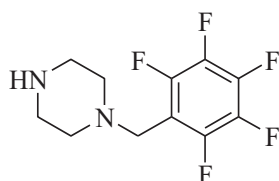
<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (376.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = -63.3 (s, 18F, -CF<sub>3</sub>), -128.0 (dd, J<sub>FF</sub> = 25, 14 Hz, 2F, Ar-*o*-F), -146.1 (dd, J<sub>FF</sub> = 25, 14 Hz, 2F, Ar-*m*-F).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2973m, 2885w, 1616m, 1443s, 1360s, 1280s, 1125s, 1012s, 887m, 837m, 713m, 680s cm<sup>-1</sup>.

MS (ESI, DCM, 323 K):  $m/z$  (%) = 897 (100, [M-NBu<sub>4</sub>]<sup>-</sup>).

EA: berechnet für C<sub>51</sub>H<sub>56</sub>BF<sub>22</sub>N<sub>3</sub> (1139.79 g/mol): C 53.74 %, H 4.95 %, N 3.69 %  
 gefunden: C 53.98 %, H 4.90 %, N 3.63 %.

### 1-Pentafluorphenylmethyl-piperazin (**105**)<sup>[99]</sup>



Zu einer Lösung des Pentafluorbenzylbromids (1.51 ml, 2.61 g, 10.0 mmol, 1.00 eq) in Toluol (65 ml) wurde Piperazin (**102**, 3.46 g, 40.0 mmol, 4.00 eq) bei RT gegeben. Die farblose Suspension wurde 2 h lang bei 85 °C gerührt, anschließend auf RT abgekühlt, filtriert und unter vermindertem Druck die flüchtigen Komponenten entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 2 M HCl-Lösung (13 ml) und DCM (20 ml) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM (2  $\times$  20 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit festem NaOH auf

pH 14 gestellt und mit DCM ( $3 \times 30$  ml) extrahiert. Diese vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser ( $2 \times 15$  ml) und gesättigter NaCl-Lösung (15 ml) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. **105** wurde ohne weitere Reinigung als farbloser Feststoff erhalten (1.98 g, 74 %).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_5\text{N}_2$  (266.21 g/mol):

$T_M = 68\text{-}69$  °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 3.71$  (t,  $^4J_{\text{HF}} = 2.0$  Hz, 2H, Ar $\text{CH}_2$ -), 2.87 (m<sub>c</sub>, 4H, - $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 2.45 (s, 4H, NH( $\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>), 1.45 (br s, 1H, NH( $\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 145.8$  (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{\text{CF}} = 248$  Hz, Ar-*o*-C), 140.7 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{\text{CF}} = 246$  Hz, Ar-*p*-C), 137.5 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 254$  Hz, Ar-*m*-C), 110.4 (tm<sub>c</sub>,  $^2J_{\text{CF}} = 19$  Hz, Ar-*i*-C), 53.5 (s, - $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 49.2 (s, Ar $\text{CH}_2$ -), 46.1 (s, HN( $\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -142.3$  (dd,  $J_{\text{FF}} = 23$ , 9 Hz, 2F, Ar-*m*-F), -147.2 (td,  $J_{\text{FF}} = 22$ , 8 Hz, 2F, Ar-*o*-F), -156.1 (t,  $^3J_{\text{FF}} = 21$  Hz, 1F, Ar-*p*-F) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3425\text{w}$ , 3234m, 2952m, 2818s, 1657m, 1501s, 1452s, 1329m, 1116s, 1019s, 938s, 837s  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 266 (24,  $\text{M}^+$ ), 224 (100,  $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}]^+$ ), 181 (87,  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2]^+$ ), 56 (21).

**EA:** berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_5\text{N}_2$  (266.21 g/mol): C 49.63 %, H 4.16 %, N 10.52 %  
 gefunden: C 49.67 %, H 4.07 %, N 10.47 %.

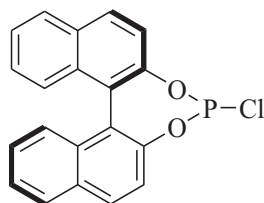
### 5.3 Synthese der monodentaten Liganden

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift Phosphorchlorid<sup>[150]</sup>

Zu einer Lösung von abs. Trichlorphosphin (1.30 eq) in THF (1 ml / mmol) wurde bei 0 °C abs.  $\text{NEt}_3$  (2.20 eq) gegeben und anschließend innerhalb von 65 min eine Lösung des Diols (1.00 eq) in THF (3 ml / mmol) zugetropft. Die farblose Suspension wurde für 15 min bei 0 °C gerührt, bevor weiteres THF (0.5 ml / mmol) zugegeben und nochmals für 75 min bei RT gerührt wurde. Nach Filtration über eine Umkehrfritte wurde das Filtrat im HV eingengt und der resultierende farblose Rückstand mit DEE ( $3 \times 20$  ml) aufgenommen und wieder eingengt.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift Monodentat<sup>[103]</sup>

Zu einer farblosen Lösung der  $\text{PCl}$ -Verbindung (1.00 eq) in THF (10 ml / mmol) wurde bei 0 °C nacheinander abs.  $\text{NEt}_3$  (2.20 eq) und ein Amin bzw. ein Alkohol (1.10 eq) gegeben. Die farblose Suspension wurde über Nacht (16 h) bei RT gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit THF (10 ml) gewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt.

**(R)-4-Chlor-3,5-dioxa-4-phospha-cyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin (111)**

Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Phosphorchlorid wurde BINOL **110** (4.78 g, 16.7 mmol, 1.00 eq) mit  $\text{NEt}_3$  (5.12 ml, 3.72 g, 36.8 mmol, 2.20 eq) und  $\text{PCl}_3$  (1.89 ml, 2.97 g, 21.7 mmol, 1.30 eq) in THF (70 ml) umgesetzt. Dabei wurde **111** als farbloser Feststoff erhalten (4.46 g, 79 %).

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{ClO}_2\text{P}$  (350.73 g/mol):

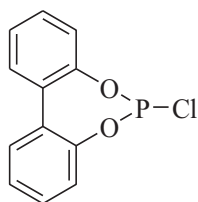
$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 8.03-7.95 (m, 4H, Naph-*H*), 7.54-7.45 (m, 4H, Naph-*H*), 7.41-7.28 (m, 4H, Naph-*H*) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 147.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 3$  Hz, Naph-C), 147.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5$  Hz, Naph-C), 132.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2$  Hz, Naph-C), 132.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2$  Hz, Naph-C), 132.2 (s, Naph-C), 131.7 (s, Naph-C), 131.1 (s, Naph-CH), 130.2 (s, Naph-CH), 128.6 (s, Naph-CH), 126.9 (s, Naph-CH), 126.8 (s, Naph-CH), 126.8 (s, Naph-CH), 126.6 (s, Naph-CH), 125.8 (s, Naph-CH), 125.7 (s, Naph-CH), 124.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5$  Hz, Naph-C), 123.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3$  Hz, Naph-C), 121.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2$  Hz, Naph-CH), 122.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2$  Hz, Naph-CH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 175.2 (s) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3057w, 1583m, 1503m, 1458m, 1320m, 1220s, 1191s, 1067m, 951s, 818s, 745s, 491s  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 350 (100,  $\text{M}^+$ ), 268 (89,  $[\text{M}-\text{OPCl}]^+$ ), 239 (81), 119 (18).

**6-Chlor-5,7-dioxa-6-phospha-dibenzo[*a,c*]cyclohepten (113)**

Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Phosphorchlorid unter Verwendung von 2,2'-Biphenol (**112**, 3.00 g, 16.1 mmol, 1.00 eq),  $\text{NEt}_3$  (4.93 ml, 3.58 g, 35.4 mmol, 2.20 eq) und  $\text{PCl}_3$  (1.83 ml, 2.88 g, 20.9 mmol, 1.30 eq) in THF (70 ml) wurde **113** als gelbes Öl erhalten, welches nach einiger Zeit erstarrte und einen gelben Feststoff ergab (2.02 g, 50 %).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClO}_2\text{P}$  (250.62 g/mol):

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta$  = 7.52 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H, Biph *H*), 7.43 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H, Biph-*H*), 7.38 (tdd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 0.7$  Hz, 2H, Biph-*H*), 7.24 (dm<sub>c</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H, Biph-*H*) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta$  = 149.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6$  Hz, Biph-C), 131.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3$  Hz, Biph-C), 130.3 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2$  Hz, Biph-CH), 129.7 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 1$  Hz, Biph-CH), 126.5 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 1$  Hz, Biph-CH), 122.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2$  Hz, Biph-CH) ppm.

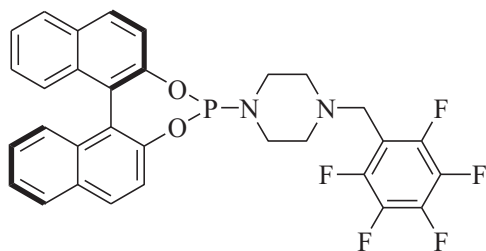
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta$  = 176.3 (s) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3056w, 1599w, 1498m, 1473s, 1433s, 1285m, 1245s, 1196s, 1092m, 1039m, 908s, 859s, 765s, 706m, 599m  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 250 (83,  $M^+$ ), 215 (100,  $[M-Cl]^+$ ), 168 (53,  $[M-OPCl]^+$ ), 139 (26).

**EA:** berechnet für  $C_{12}H_8ClO_2P$  (250.62 g/mol): C 57.51 %, H 3.22 %  
 gefunden: C 57.62 %, H 3.34 %.

**(R)-1-(3',5'-Dioxa-4'-phospha-cyclohepta[2',1'-a;3',4'-a']dinaphthalin-4'-yl)-4'-pentafluor-phenylmethylpiperazin (L3)**



Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Monodentat wurde BINOL-PCl **111** (832 mg, 2.37 mmol, 1.00 eq) mit dem Amin **105** (695 mg, 2.61 mmol, 1.10 eq) und  $NEt_3$  (726  $\mu$ l, 528 mg, 5.22 mmol, 2.20 eq) in THF (25 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung ( $SiO_2$ ,

$4 \times 10$  cm, EE / Hex = 10 : 1) wurde **L3** als farbloser Feststoff erhalten (986 mg, 72 %).

$C_{31}H_{22}F_5N_2O_2P$  (580.48 g/mol):

$R_F$  = 0.63 ( $SiO_2$ , EE / Hex = 10 : 1).

**$^1H$ -NMR** (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.95 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.8 Hz, 1H, Naph-*H*), 7.89 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.1 Hz, 2H, Naph-*H*), 7.87 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.8 Hz, 1H, Naph-*H*), 7.48 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.8 Hz, 1H, Naph-*H*), 7.42-7.38 (m, 3H, Naph-*H*), 7.33 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.8 Hz, 1H, Naph-*H*), 7.31 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.8 Hz, 1H, Naph-*H*), 7.28-7.21 (m, 2H, Naph-*H*), 3.65 (s, 2H,  $ArCH_2$ -), 3.08-3.03 (m, 2H,  $PN(CHH)_2$ ), 2.96 (s, 2H,  $PN(CHH)_2$ ), 2.42-2.22 (m, 4H,  $-CH_2N(CH_2)_2$ ) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 150.0 (d,  $^2J_{CP}$  = 5 Hz, Naph-*C*), 149.7 (s, Naph-*C*), 146.0 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{CF}$  = 259 Hz, Ar-*o-C*), 141.0 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{CF}$  = 250 Hz, Ar-*p-C*), 237.8 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{CF}$  = 254 Hz, Ar-*m-C*), 133.2 (d,  $^3J_{CP}$  = 2 Hz, Naph-*C*), 132.1 (s, Naph-*C*), 131.8 (s, Naph-*C*), 131.2 (s, Naph-*C*), 130.7 (s, Naph-*CH*), 130.4 (s, Naph-*CH*), 128.7 (s, Naph-*CH*), 128.7 (s, Naph-*CH*), 127.3 (s, Naph-*CH*), 127.3 (s, Naph-*CH*), 126.5 (s, Naph-*CH*), 125.2 (s, Naph-*CH*), 125.1 (s, Naph-*CH*), 124.3 (d,  $^3J_{CP}$  = 5 Hz, Naph-*C*), 124.3 (d,  $^3J_{CP}$  = 2 Hz, Naph-*C*), 122.4 (s, Naph-*CH*), 122.3 (d,  $^3J_{CP}$  = 2 Hz, Naph-*CH*), 110.5 (t,  $^2J_{CF}$  = 18 Hz, Ar-*i-C*), 53.5 (d,  $^3J_{CP}$  = 5 Hz,  $ArCH_2N(CH_2)_2$ ), 44.5 (d,  $^2J_{CP}$  = 19 Hz,  $PN(CH_2)_2$ ) ppm.

**$^{19}F\{^1H\}$ -NMR** (376.5 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = -142.4 (dd,  $J_{FF}$  = 23, 8 Hz, 2F, Ar-*m-F*), -155.8 (t,  $^3J_{FF}$  = 21 Hz, 1F, Ar-*p-F*), -163.2 (td,  $J_{FF}$  = 22, 8 Hz, 2F, Ar-*o-F*) ppm.

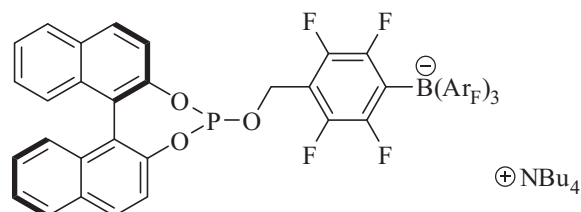
**$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (162.0 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 141.6 (s) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3054w, 2935w, 2810w, 1736w, 1652w, 1620w, 1589w, 1501s, 1328m, 1232m, 1128m, 1066m, 1028m, 941s, 821m, 750m  $cm^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 580 (35,  $M^+$ ), 315 (18), 265 (100), 181 (21).

$[\alpha]_D^{20}$  = -335 ( $c$  = 0.940,  $CHCl_3$ ).

**EA:** berechnet für  $C_{31}H_{22}F_5N_2O_2P$  (580.48 g/mol): C 64.14 %, H 3.82 %, N 4.83 %  
 gefunden: C 64.20 %, H 4.08 %, N 4.79 %.

**(R)-Tetrabutylammonium-}{[2,3,5,6-tetrafluor-4-(4'-(3'',5''-dioxo-4''-phosphacyclohepta[2'',1''-a;3'',4''-a']dinaphthalin-4''-yloxymethyl)-phenyl)]-tris[3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl]-borat} (L4)**

Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Monodentat wurde BINOL-PCl **111** (210 mg, 600  $\mu\text{mol}$ , 1.40 eq) mit dem Alkohol **100** (460 mg, 429  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) und  $\text{NEt}_3$  (137  $\mu\text{l}$ , 99.6 mg, 1.00 mmol, 2.30 eq) in

THF (5 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ,  $3 \times 12$  cm, DEE  $\rightarrow$  DCM) wurde **L4** als farbloser Feststoff erhalten (574 mg, 96 %).

$\text{C}_{67}\text{H}_{59}\text{BF}_{22}\text{NO}_3\text{P}$  (1385.95 g/mol):

$R_F \leq 0.75$  ( $\text{SiO}_2$ , DCM).

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.97$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.92 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.89 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.84 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.80 (s, 6H,  $\text{Ar}_F$ -*o-H*), 7.49 (s, 3H,  $\text{Ar}_F$ -*p-H*), 7.49-7.46 (m, 1H, Naph-*H*), 7.45-7.42 (m, 1H, Naph-*H*), 7.42-7.39 (m, 1H, Naph-*H*), 7.35-7.30 (m, 2H, Naph-*H*), 7.29-7.21 (m, 3H, Naph-*H*), 5.09 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 11.4$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 6.7$  Hz, 1H,  $\text{ArCHH-}$ ), 4.86 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 11.4$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 8.3$  Hz, 1H,  $\text{ArCHH-}$ ), 2.77 (m<sub>c</sub>, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.31 (m<sub>c</sub>, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.13 (sext,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.81 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K)  $\delta = -8.1$  (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 148.5$  (s, Naph-*C*), 147.4 (s, Naph-*C*), 134.0 (s,  $\text{Ar}_F$ -*o-CH*), 133.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 1$  Hz, Naph-*C*), 132.7 (s, Naph-*C*), 131.9 (s, Naph-*C*), 131.4 (s, Naph-*C*), 130.8 (s, Naph-*CH*), 130.6 (s, Naph-*CH*), 129.0 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 31$  Hz,  $\text{Ar}_F$ -*m-C*), 128.8 (s, Naph-*CH*), 128.7 (s, Naph-*CH*), 127.2 (s, Naph-*CH*), 126.9 (s, Naph-*CH*), 126.8 (s, Naph-*CH*), 126.6 (s, Naph-*CH*), 125.6 (s, Naph-*CH*), 125.3 (s, Naph-*CH*), 124.8 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 273$  Hz,  $-\text{CF}_3$ ), 124.1 (s, Naph-*C*), 122.7 (s, Naph-*C*), 121.8 (s, Naph-*CH*), 121.6 (s, Naph-*CH*), 117.5 (m<sub>c</sub>,  $\text{Ar}_F$ -*p-CH*), 66.1 (s,  $\text{ArCH}_2$ -), 58.8 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 23.7 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.6 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13.4 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

Die Signale für  $\text{Ar-}i\text{-C}$ ,  $\text{Ar-}m\text{-C}$ ,  $\text{Ar-}o\text{-C}$ ,  $\text{Ar-}i\text{-C}$  und  $\text{Ar-}p\text{-C}$  konnten trotz längerer Analysenzeit nicht detektiert werden.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -63.4$  (s, 18F,  $-\text{CF}_3$ ),  $-127.0$  (dd,  $J_{\text{FF}} = 25, 13$  Hz, 2F,  $\text{Ar-}o\text{-F}$ ),  $-147.1$  (m<sub>c</sub>, 2F,  $\text{Ar-}m\text{-F}$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 139.8$  (t,  $^3J_{\text{HP}} = 7$  Hz) ppm.

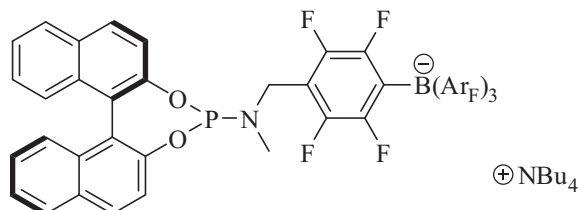
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2971\text{w}$ ,  $2882\text{w}$ ,  $1615\text{w}$ ,  $1445\text{m}$ ,  $1359\text{m}$ ,  $1280\text{s}$ ,  $1126\text{s}$ ,  $943\text{m}$ ,  $827\text{m}$ ,  $679\text{w}$   $\text{cm}^{-1}$ .

MS (ESI, DCM, 323 K):  $m/z$  (%) = 1143 (100,  $[\text{M-NBu}_4]^+$ ).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -129$  ( $c = 1.25$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

EA: berechnet für  $\text{C}_{67}\text{H}_{59}\text{BF}_{22}\text{NO}_3\text{P}$  (1385.95 g/mol): C 58.06 %, H 4.29 %, N 1.01 %  
gefunden: C 58.08 %, H 4.33 %, N 1.08 %

**(R)-Tetrabutylammonium**{[2,3,5,6-tetrafluor-4- $\{$ 4'-(3'',5''-dioxo-4''-phosphacyclohepta[2'',1''-a;3'',4''-a']dinaphthalin-4''-yl)-methylamino-1'-yl]-methyl}-phenyl]-tris[3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl]-borat} (**L5**)



Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Mono-  
dentat wurde BINOL-PCl **111** (161 mg,  
460  $\mu$ mol, 1.20 eq) mit dem Amin **104**  
(410 mg, 0.384 mmol, 1.00 eq) und  $\text{NEt}_3$   
(160  $\mu$ l, 116 mg, 1.15 mmol, 3.00 eq) in THF

(10 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ,  $3 \times 15$  cm, DEE  $\rightarrow$  DCM) wurde **L5** als farbloser Feststoff erhalten (425 mg, 66 %).

$\text{C}_{68}\text{H}_{62}\text{BF}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$  (1398.98 g/mol):

$R_F \leq 0.75$  ( $\text{SiO}_2$ , DCM).

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.95$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.91 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.87 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.84 (s, 6H,  $\text{Ar}_F$ -*o-H*), 7.72 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.53 (s, 3H,  $\text{Ar}_F$ -*p-H*), 7.50 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.44-7.38 (m, 2H, Naph-*H*), 7.35 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.30 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.29-7.21 (m, 2H, Naph-*H*), 6.80 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 1H, Naph-*H*), 4.55 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 14.4$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 10.1$  Hz, 1H,  $\text{ArCHH-}$ ), 4.12 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 20.6$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 14.5$  Hz, 1H,  $\text{ArCHH-}$ ), 2.76 (m<sub>c</sub>, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.17 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 3.8$  Hz, 3H,  $-\text{NCH}_3$ ), 1.29 (m<sub>c</sub>, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.08 (sext,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K)  $\delta = -7.9$  (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 160.7$  (m<sub>c</sub>,  $\text{Ar}_F$ -*i-C*), 149.5 (s, Naph-*C*), 149.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz, Naph-*C*), 148.2 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{\text{CF}} = 239$  Hz,  $\text{Ar-}m\text{-C}$ ), 145.5 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{\text{CF}} = 244$  Hz,  $\text{Ar-}o\text{-C}$ ), 134.1 (s,  $\text{Ar}_F$ -*o-CH*), 132.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 1$  Hz, Naph-*C*), 132.5 (s, Naph-*C*), 131.5 (s, Naph-*C*), 131.0 (s, Naph-*C*), 130.7 (s, Naph-*CH*), 130.4 (s, Naph-*CH*), 128.9 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 31$  Hz,  $\text{Ar}_F$ -*m-C*), 128.6 (s, Naph-*CH*), 128.6 (s, Naph-*CH*), 126.8 (s, Naph-*CH*), 126.7 (s, Naph-*CH*), 126.5 (s, Naph-*CH*), 126.4 (s, Naph-*CH*), 125.1 (s, Naph-*CH*), 125.0 (s, Naph-*CH*), 124.8 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272$  Hz,  $-\text{CF}_3$ ), 124.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5$  Hz, Naph-*C*), 122.8 (s, Naph-*C*), 122.1 (s, Naph-*CH*), 121.2 (s, Naph-*CH*), 117.5 (m<sub>c</sub>,  $\text{Ar}_F$ -*p-CH*), 112.3 (m<sub>c</sub>,  $\text{Ar-}p\text{-C}$ ), 58.6 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 41.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 49$  Hz,  $\text{ArCH}_2\text{-}$ ), 31.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 3$  Hz,  $-\text{NCH}_3$ ), 23.6 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.4 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13.2 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

Das Signal für  $\text{Ar-}i\text{-C}$  konnte trotz längerer Analysenzeit nicht detektiert werden.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -63.4$  (s, 18F,  $-\text{CF}_3$ ),  $-127.4$  (dd,  $J_{\text{FF}} = 24, 14$  Hz, 2F,  $\text{Ar-}o\text{-F}$ ),  $-147.4$  (td,  $J_{\text{FF}} = 25, 15$  Hz, 2F,  $\text{Ar-}m\text{-F}$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (202.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 146.1$  (t,  $^3J_{\text{HP}} = 25$  Hz) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3067\text{w}, 2967\text{m}, 2881\text{w}, 1442\text{m}, 1357\text{s}, 1279\text{s}, 1124\text{s}, 974\text{m}, 946\text{m}, 887\text{w}, 824\text{m}, 681\text{m cm}^{-1}$ .

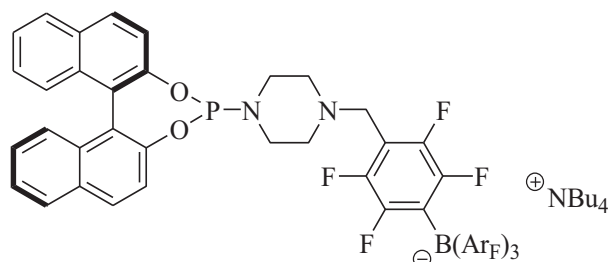
**MS** (ESI, DCM, 323 K):  $m/z$  (%) = 1156 (100,  $[\text{M}-\text{NBu}_4]^+$ ), 842 (10).

$[\alpha]_D^{20} = -56.0$  ( $c = 1.27$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**EA**: berechnet für  $\text{C}_{68}\text{H}_{62}\text{BF}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$  (1398.98 g/mol): C 58.38 %, H 4.47 %, N 2.00 %  
gefunden: C 58.32 %, H 4.35 %, N 2.03 %



**(R)-Tetrabutylammonium-}{[2,3,5,6-tetrafluor-4-}{[4'-(3'',5'')-dioxo-4''-phosphacyclohepta[2'',1''-a;3'',4''-a']dinaphthalin-4''-yl]-piperazin-1'-yl]-methyl}-phenyl]-tris[3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl]-borat} (L6)**



Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Monodentat wurde BINOL-PCl **111** (328 mg, 925  $\mu\text{mol}$ , 1.05 eq) mit dem Amin **104** (954 mg, 836  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) und  $\text{NEt}_3$  (369  $\mu\text{l}$ , 268 mg, 2.65 mmol, 3.00 eq) in THF (15 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ,  $3 \times$

11 cm, DCM / MeOH = 25 : 1) wurde **L6** als farbloser Feststoff erhalten (1.08 g, 89 %).

$\text{C}_{71}\text{H}_{67}\text{BF}_{22}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$  (1454.06 g/mol):

$R_F = 0.83\text{-}0.44$  ( $\text{SiO}_2$ , DCM / MeOH = 25 : 1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 8.00$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.96-7.91 (m, 3H, Naph-*H*), 7.88 (s, 6H,  $\text{Ar}_F$ -*o-H*), 7.57 (s, 3H,  $\text{Ar}_F$ -*p-H*), 7.54 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.45-7.41 (m, 2H, Naph-*H*), 7.37 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz, 2H, Naph-*H*), 7.33 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.30-7.24 (m, 2H, Naph-*H*), 3.62 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2$ -), 3.12-3.06 (m, 2H,  $\text{PN}(\text{CHH})_2$ ), 3.01 (br s, 2H,  $\text{PN}(\text{CHH})_2$ ), 2.90 (m<sub>c</sub>, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.38 (br s, 4H,  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 1.47 (m<sub>c</sub>, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.27 (sext,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.91 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K)  $\delta = -8.1$  (s) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 161.1$  (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{\text{CB}} = 60$  Hz,  $\text{Ar}_F$ -*i-C*), 149.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4$  Hz, Naph-*C*), 149.6 (s, Naph-*C*), 148.2 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{\text{CF}} = 241$  Hz,  $\text{Ar}_F$ -*m-C*), 145.5 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{\text{CF}} = 244$  Hz,  $\text{Ar}_F$ -*o-C*), 134.1 (s,  $\text{Ar}_F$ -*o-CH*), 132.8 (s, Naph-*C*), 132.6 (s, Naph-*C*), 131.5 (s, Naph-*C*), 131.1 (s, Naph-*C*), 130.4 (s, Naph-*CH*), 130.3 (s, Naph-*CH*), 128.8 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 31$  Hz,  $\text{Ar}_F$ -*m-C*), 128.6 (s, Naph-*CH*), 128.6 (s, Naph-*CH*), 126.8 (s, Naph-*CH*), 126.7 (s, Naph-*CH*), 126.3 (s, Naph-*CH*), 126.3 (s, Naph-*CH*), 125.0 (s, Naph-*CH*), 124.8 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272$  Hz,  $-\text{CF}_3$ ), 124.8 (s, Naph-*CH*), 124.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5$  Hz, Naph-*C*), 122.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2$  Hz, Naph-*C*), 122.2 (s, Naph-*CH*), 122.1 (s, Naph-*CH*), 117.4 (m<sub>c</sub>,  $\text{Ar}_F$ -*p-CH*), 111.6 (t,  $^2J_{\text{CF}} = 18$  Hz,  $\text{Ar}_F$ -*p-C*), 58.9 (t,  $J = 3$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 49.5 (s,  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 44.4 (s,  $\text{ArCH}_2$ -), 44.3 (s,  $\text{PN}(\text{CH}_2)_2$ ), 23.7 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.6 (t,  $J = 1$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13.2 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

Das Signal für  $\text{Ar}_F$ -*i-C* konnte trotz längerer Analysenzeit nicht detektiert werden.

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (376.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = -63.7$  (s, 18F,  $-\text{CF}_3$ ),  $-128.6$  (dd,  $J_{\text{FF}} = 25, 14$  Hz, 2F,  $\text{Ar}_F$ -*o-F*),  $-146.8$  (dd,  $J_{\text{FF}} = 24, 14$  Hz, 2F,  $\text{Ar}_F$ -*m-F*) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (202.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 142.2$  (s) ppm.

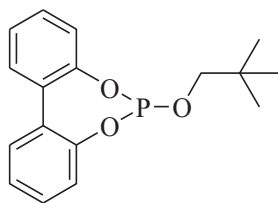
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3063\text{w}, 2971\text{m}, 2882\text{w}, 1615\text{m}, 1441\text{s}, 1359\text{s}, 1279\text{s}, 1126\text{s}, 943\text{s}, 680\text{m}$   $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (ESI, DCM, 323 K):  $m/z$  (%) = 1211 (100,  $[\text{M}-\text{NBu}_4]^-$ ).

$[\alpha]_D^{20} = -129$  ( $c = 0.930$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**EA**: berechnet für  $\text{C}_{71}\text{H}_{67}\text{BF}_{22}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$  (1454.06 g/mol): C 58.65 %, H 4.64 %, N 2.89 %  
gefunden: C 58.77 %, H 4.59 %, N 2.92 %.



**6-(2',2'-Dimethyl-propoxy)-5,7-dioxa-6-phospha-dibenzo[*a,c*]cyclohepten (L7)**

Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Monodentat wurde Biphenol-PCl **113** (500 mg, 2.00 mmol, 1.00 eq) mit Neopentylalkohol (176 mg, 2.00 mmol, 1.00 eq) und  $\text{NEt}_3$  (418  $\mu\text{l}$ , 304 mg, 3.00 mmol, 1.50 eq) in THF (20 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ,  $3 \times 11$  cm, DEE) wurde **L7** als farbloses Öl erhalten, welches nach einiger Zeit erstarrte und ein farbloses Pulver ergab (550 mg, 91 %).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$  (302.30 g/mol):

$R_F = 0.75$  ( $\text{SiO}_2$ , DEE).

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 7.47$  (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H, Biph-*H*), 7.37 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H, Biph-*H*), 7.28 (tm<sub>c</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 2H, Biph-*H*), 7.18 (dm<sub>c</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 2H, Biph-*H*), 4.64 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 7.3$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.91 (s, 9H,  $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

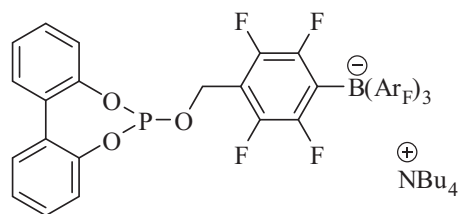
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 150.0$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5$  Hz, Biph-*C*), 131.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3$  Hz, Biph-*C*), 130.0 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 1$  Hz, Biph-*CH*), 129.3 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 1$  Hz, Biph-*CH*), 125.1 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 1$  Hz, Biph-*CH*), 122.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 1$  Hz, Biph-*CH*), 74.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7$  Hz,  $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.2 (s,  $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 139.4$  (s) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3061\text{w}$ , 2958m, 2867m, 1499m, 1473m, 1434s, 1362w, 1246m, 1208s, 1184m, 1096m, 1011s, 893s, 852m, 819s, 768s, 701m, 592m, 512m  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 302 (5,  $\text{M}^+$ ), 232 (100,  $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{10}]^+$ ), 215 (20,  $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}]^+$ ), 168 (24), 139 (10).

**EA:** berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$  (302.30 g/mol): C 67.54 %, H 6.33 %  
 gefunden: C 67.53 %, H 6.40 %.

**Tetrabutylammonium- $\{$ tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl] $\{$ 4-[(dibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-yloxy)methyl]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl $\}$ borat $\}$  (L8)**

Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Monodentat wurde Biphenol-PCl **113** (275 mg, 1.10 mmol, 1.00 eq) mit dem anionischen Alkohol **100** (1.18 g, 1.10 mmol, 1.00 eq) und  $\text{NEt}_3$  (305  $\mu\text{l}$ , 222 mg, 2.19 mmol, 2.00 eq) in THF (15 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ,  $3 \times 11$  cm, DCM / MeOH = 100 : 3) wurde **L8** als farbloser Feststoff erhalten (966 mg, 68 %).

$\text{C}_{59}\text{H}_{55}\text{BF}_{22}\text{NO}_3\text{P}$  (1285.83 g/mol):

$R_F \leq 0.78$  ( $\text{SiO}_2$ , DCM).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 7.86$  (s, 6H,  $\text{Ar}_F\text{-o-H}$ ), 7.54 (s, 3H,  $\text{Ar}_F\text{-p-H}$ ), 7.48 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H, Biph-*H*), 7.36-7.26 (m, 4H, Biph-*H*), 7.14 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H, Biph-*H*), 5.89 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{-}$ ), 2.87 (m<sub>c</sub>, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.42 (m<sub>c</sub>, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.18 (sext,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.84 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (160.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K)  $\delta = -7.5$  (s) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 160.6$  (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{\text{CB}} = 60$  Hz,  $\text{Ar}_F\text{-i-C}$ ), 149.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5$  Hz, Biph-*C*), 148.2 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{\text{CF}} = 238$  Hz,  $\text{Ar-m-C}$ ), 145.4 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{\text{CF}} = 249$  Hz,  $\text{Ar-o-C}$ ), 134.0 (s,  $\text{Ar}_F\text{-o-CH}$ ), 130.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3$  Hz, Biph-*C*), 130.1 (s, Biph-*CH*), 129.7 (s, Biph-*CH*), 128.9 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 32$  Hz,  $\text{Ar}_F\text{-m-C}$ ), 128.8 (s, Biph-*C*), 125.6 (s, Biph-*CH*), 124.7 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272$  Hz,  $-\text{CF}_3$ ), 121.9 (s, Biph-*CH*), 117.4 (m<sub>c</sub>,  $\text{Ar}_F\text{-p-CH}$ ), 111.3 (tm<sub>c</sub>,  $^2J_{\text{CF}} = 17$  Hz,  $\text{Ar-p-C}$ ), 58.8 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 54.3 (s,  $\text{ArCH}_2\text{-}$ ), 23.6 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.5 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13.1 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

Das Signal für  $\text{Ar-i-C}$  konnte trotz längerer Analysenzeit nicht detektiert werden.

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -63.4$  (s, 18F,  $-\text{CF}_3$ ),  $-127.2$  (dd,  $J_{\text{FF}} = 24, 12$  Hz, 2F,  $\text{Ar-o-F}$ ),  $-147.2$  (m<sub>c</sub>, 2F,  $\text{Ar-m-F}$ ) ppm.

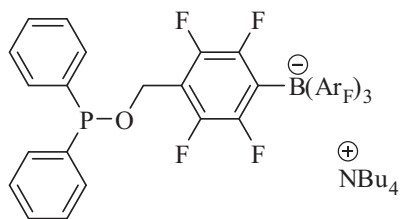
**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (202.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 137.2$  (t,  $J = 5$  Hz) ppm.

**IR** ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2970\text{m}$ , 2881w, 1612w, 1499w, 1477m, 1443m, 1356s, 1279s, 1126s, 1181m, 1129s, 990w, 907s, 839w, 768w, 731s, 681m, 651m  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (ESI, DCM, 323 K):  $m/z$  (%) = 1043 (100,  $[\text{M-NBu}_4]^-$ ).

**EA**: berechnet für  $\text{C}_{59}\text{H}_{55}\text{BF}_{22}\text{NO}_3\text{P}$  (1285.83 g/mol): C 55.11 %, H 4.31 %, N 1.09 %  
gefunden: C 55.18 %, H 4.27 %, N 0.87 %.

### Tetrabutylammonium- $\{[2,3,5,6\text{-tetrafluor-4-(diphenylphosphinoxy)methyl]-tris[3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl]-borat}\}$ (L9)



Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Monodentat wurde Diphenyl-**PCl 114** (147  $\mu\text{l}$ , 181 mg, 821  $\mu\text{mol}$ , 1.10 eq) mit dem anionischen Alkohol **100** (800 mg, 0.746 mmol, 1.00 eq) und  $\text{NEt}_3$  (129  $\mu\text{l}$ , 93.8 mg, 1.12 mmol, 2.00 eq) in THF (15 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer

Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ,  $3.5 \times 14$  cm, DEE /  $\text{NEt}_3 = 20 : 1 \rightarrow \text{DCM} / \text{NEt}_3 = 20 : 1$ ) wurde **L9** als farbloses viskoses Öl erhalten (0.429 g, 46 %).

$\text{C}_{59}\text{H}_{57}\text{BF}_{22}\text{NOP}$  (1255.85 g/mol):

$R_F = 0.66$  ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{DCM} / \text{NEt}_3 = 20 : 1$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 7.73$  (s, 6H,  $\text{Ar}_F\text{-o-H}$ ), 7.44 (s, 3H,  $\text{Ar}_F\text{-p-H}$ ), 7.40-7.35 (m, 4H, Ph-*H*), 7.27-7.23 (m, 6H, Ph-*H*), 4.85 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.4$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{-}$ ), 2.94 (m<sub>c</sub>, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.47 (m<sub>c</sub>, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.27 (sext,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (160.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K)  $\delta = -7.5$  (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 149.6$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 18$  Hz, Ph-*i*-C), 133.9 (s,  $\text{Ar}_F$ -*o*-CH), 130.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 22$  Hz, Ph-*o*-CH), 129.5 (s, Ph-*p*-CH), 128.7 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 31$  Hz,  $\text{Ar}_F$ -*m*-C), 128.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7$  Hz, Ph-*m*-CH), 124.7 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272$  Hz,  $-\text{CF}_3$ ), 117.4 (m<sub>c</sub>,  $\text{Ar}_F$ -*p*-CH), 112.8 (m<sub>c</sub>, Ar-*p*-C), 59.1 (t,  $J = 3$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 46.4 (s,  $\text{ArCH}_2$ -), 23.8 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.5 (t,  $J = 1$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 11.6 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

Die Signale für Ar-*i*-C, Ar-*o*-C, Ar-*m*-C, Ar-*p*-C und  $\text{Ar}_F$ -*i*-C konnten trotz längerer Analysenzeit nicht detektiert werden.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -63.8$  (s, 18F,  $-\text{CF}_3$ ),  $-128.3$  (dd,  $J_{\text{FF}} = 24, 14$  Hz, 2F, Ar-*o*-F),  $-147.7$  (m<sub>c</sub>, 2F, Ar-*m*-F) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 113.1$  (t,  $J = 9$  Hz) ppm.

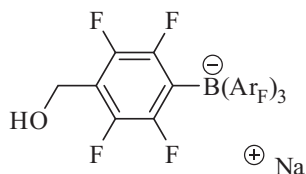
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3426\text{s}, 2935\text{w}, 1653\text{w}, 1625\text{w}, 1459\text{m}, 1442\text{m}, 1360\text{w}, 1280\text{m}, 1130\text{m}, 1026\text{w}, 733\text{w}, 674\text{w cm}^{-1}$ .

MS (ESI, DCM, 323 K):  $m/z$  (%) = 1013 (100,  $[\text{M}-\text{NBu}_4]^-$ ), 829 (20).

EA: berechnet für  $\text{C}_{59}\text{H}_{57}\text{BF}_{22}\text{NOP}$  (1255.85 g/mol): C 56.43 %, H 4.57 %, N 1.12 %  
 gefunden: C 55.18 %, H 4.27 %, N 0.87 %.

## 5.4 Synthese weiterer anionischer Liganden

### Natrium-{(2,3,5,6-tetrafluor-4-hydroxymethyl-phenyl)-tris[3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl]-borat} (146)



Der anionische Alkohol **100** (750 mg, 700  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurde in DEE (30 ml) gelöst, mit 1 M HCl-Lösung ( $14 \times 30$  ml) extrahiert und anschließend mit  $\text{H}_2\text{O}$  (30 ml), gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung ( $3 \times 30$  ml) und gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung ( $3 \times 30$  ml) gewaschen.

Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, abfiltriert und unter vermindertem Druck eingengt. Das Na-Salz **146** wurde im HV getrocknet und als farbloser Schaum erhalten (604 mg, 97 %).

$\text{C}_{31}\text{H}_{12}\text{BF}_{22}\text{NaO} \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$  (889.19 g/mol):

$R_F = \leq 0.25$  ( $\text{SiO}_2$ , DCM / MeOH = 20 : 3).

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.78$  (s, 6H,  $\text{Ar}_F$ -*o*-H), 7.52 (s, 3H,  $\text{Ar}_F$ -*p*-H), 4.87 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.45 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2H, 0.5  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 2.78 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz, 1H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 1.10 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 3H, 0.5  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ ) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K)  $\delta = -8.0$  (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 134.2$  (s,  $\text{Ar}_F$ -*o*-CH), 129.2 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 32$  Hz,  $\text{Ar}_F$ -*m*-C), 124.9 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272$  Hz,  $-\text{CF}_3$ ), 117.8 (m<sub>c</sub>,  $\text{Ar}_F$ -*p*-CH), 112.8 (s, Ar-*i*-C), 51.6 (s,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 31.6 (s,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ ) ppm.

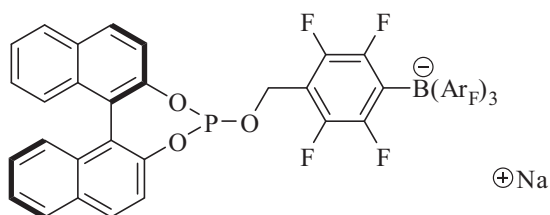
Die Signale für Ar-*o*-C, Ar-*m*-C, Ar-*p*-C und  $\text{Ar}_F$ -*i*-C konnten trotz längerer Analysenzeit nicht detektiert werden.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -64.0$  (s, 18F,  $-\text{CF}_3$ ),  $-126.3$  ( $m_c$ , 2F,  $\text{Ar}_F\text{-}o\text{-CH}$ ),  $-151.7$  ( $m_c$ , 2F,  $\text{Ar-}m\text{-F}$ ) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3453\text{m}$ ,  $2966\text{w}$ ,  $1619\text{w}$ ,  $1443\text{m}$ ,  $1360\text{m}$ ,  $1281\text{s}$ ,  $1129\text{s}$ ,  $889\text{w}$ ,  $839\text{w}$ ,  $714\text{w}$ ,  $682\text{w cm}^{-1}$ .

MS (ESI, DCM, 323 K):  $m/z$  (%) = 829 (100,  $[\text{M-NBu}_4]^-$ ), 842 (10).

**(R)-Natrium-}{[2,3,5,6-tetrafluor-4-4'-(3'',5''-dioxo-4''-phospha-cyclohepta[2'',1''-a;3'',4''-a']dinaphthalin-4''-yloxymethyl)-phenyl]-tris[3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl]-borat} (Mix4)**



Durch *DOWEX-Marathon*<sup>®</sup> Kationenaustauscher (1.5 × 33 cm) wurde beim anionische Phosphit **L4** (160 mg, 1.15 mmol, 1.0 eq) tropfenweise (1 Tropfen / 5 s) während sechs Austauschcyclen in Aceton zu 80 % das

Gegenion  $\text{NBu}_4^+$  durch  $\text{Na}^+$  ersetzt. Das teilweise kationausgetauschte Phosphit **Mix4** wurde quantitativ als farbloser Feststoff erhalten.

0.80  $\text{C}_{51}\text{H}_{23}\text{BF}_{22}\text{NaO}_3\text{P}$  (1166.47 g/mol) und 0.20  $\text{C}_{67}\text{H}_{59}\text{BF}_{22}\text{NO}_3\text{P}$  (1385.94 g/mol):

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 7.99\text{-}7.93$  (m, 2H, Naph-*H*),  $7.82\text{-}7.78$  (m, 1H, Naph-*H*),  $7.79$  (s, 6H,  $\text{Ar}_F\text{-}o\text{-H}$ ),  $7.69\text{-}7.65$  (m, 1H, Naph-*H*),  $7.58$  (s, 3H,  $\text{Ar}_F\text{-}p\text{-H}$ ),  $7.55\text{-}7.51$  (m, 1H, Naph-*H*),  $7.46\text{-}7.38$  (m, 2H, Naph-*H*),  $7.36\text{-}7.23$  (m, 4H, Naph-*H*),  $6.97\text{-}6.93$  (m, 1H, Naph-*H*),  $5.18\text{-}5.08$  (m, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{-}$ ),  $3.02$  ( $m_c$ , 1.6H, 0.20  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $1.57$  ( $m_c$ , 1.6H, 0.20  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $1.41\text{-}1.35$  (m, 1.6H, 0.20  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $0.99$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2.4H, 0.20  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

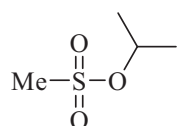
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = -8.3$  (s) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = -63.9$  (s, 18F,  $-\text{CF}_3$ ),  $-126.2$  ( $m_c$ , 2F,  $\text{Ar-}o\text{-F}$ ),  $-148.9$   $-149.0$  (m, 2F,  $\text{Ar-}m\text{-F}$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 143.9$  (s) ppm.

MS (ESI, DCM, 323 K):  $m/z$  (%) = 1143 (100,  $[\text{M-NBu}_4]^-$ ), 829 (15).

**iso-Propyl-methansulfonat (149)**<sup>[111]</sup>



Zu einer Mischung aus *i*PrOH (5.60 ml, 4.32 g, 72.0 mmol, 1.00 eq) und  $\text{NEt}_3$  (12.0 ml, 7.72 g, 86.4 mmol, 1.20 eq) in DCM (200 ml) wurde bei 0 °C während 15 min Mesylchlorid (5.60 ml, 8.24 g, 72.0 mmol, 1.00 eq) getropft.

Die dabei entstandene farblose Suspension wurde für 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend mit 0.5 M Phosphatpuffer (pH 7, 2 × 60 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen und unter vermindertem Druck eingengt. Die Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation dieser gelblichen Suspension ergab das Sulfonat **149** als farblose Flüssigkeit (9.24 g, 93 %).

$C_4H_{10}O_3S$  (138.18 g/mol):

$R_F = 0.58$  (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 1 : 1, KMnO<sub>4</sub>).

$T_B = 60$  °C (0.1 mbar).

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 4.92$  (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 1H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.97 (m<sub>c</sub>, 3H, -O<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>), 1.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, 6H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

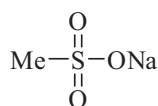
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 76.9$  (s, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 38.7 (s, -O<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>), 23.1 (s, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2988m, 2942w, 1465w, 1347s, 1177s, 1098m, 975m, 821s, 883m, 798m, 729w$  cm<sup>-1</sup>.

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 123 (100, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 79 (52), 59 (15), 43 (59).

EA: berechnet für C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S (138.18 g/mol): C 34.77 %, H 7.29 %  
gefunden: C 34.73 %, H 7.20 %.

### Natriummethansulfonat (150)<sup>[111]</sup>



Das Sulfonat **149** (345 mg, 2.49 mmol, 1.00 eq) wurde zu einer Mischung aus 1 M HCl (11.0 ml, 11.0 mmol, 4.40 eq) in EtOH (14 ml) gegeben und über Nacht (15 h) unter Rückfluss erhitzt. Dieser klaren farblosen Lösung wurde bei 50 °C unter vermindertem Druck die flüchtigen Komponenten entzogen. Zum farblosen Öl wurde H<sub>2</sub>O (3 × 5 ml) gegeben und wieder eingeeengt. Das Öl wurde in H<sub>2</sub>O (20 ml) gelöst und mit 1 M NaOH-Lösung auf pH 7 eingestellt. Unter vermindertem Druck wurden nun die flüchtigen Komponenten entzogen und das resultierende farblose Salz **150** im HV getrocknet (230 mg, 78 %).

CH<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S (118.09 g/mol):

$T_M > 275$  °C.

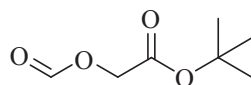
<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, D<sub>2</sub>O, 300 K):  $\delta = 2.87$  (s, -CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, D<sub>2</sub>O, 300 K):  $\delta = 38.8$  (s, -CH<sub>3</sub>) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3026w, 2942w, 1361m, 1185s, 1065s, 796m$  cm<sup>-1</sup>.

EA: berechnet für CH<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S (118.09 g/mol): C 10.17 %, H 2.56 %  
gefunden: C 10.14 %, H 2.38 %.

### tert-Butyl-2-(formyloxy)acetat (155)<sup>[112]</sup>



Der 5 : 2-Komplex aus Ameisensäure und NEt<sub>3</sub> (1.90 ml, 1.97 g, 4.56 mmol, 0.310 eq) wurde mit weiterem NEt<sub>3</sub> (1.90 ml, 1.38 g, 13.7 mmol, 0.930 eq) in EE (22 ml) versetzt und für 5 min bei RT gerührt. Bromacetat (2.17 ml, 2.86 g, 14.7 mmol, 1.00 eq) wurde bei RT zur klaren Lösung gegeben, wodurch sich nach wenigen Minuten das Reaktionsgemisch zur farblosen Suspension trübte. Es wurde



während 47 h bei RT gerührt, bevor der Niederschlag abfiltriert und mit DEE (50 ml) gewaschen wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit halbgesättigter NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und der Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und das Produkt **155** als farbloses Öl erhalten (1.61 g, 69 %).

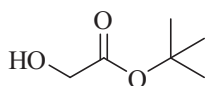
C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (160.17 g/mol):

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 8.13 (s, 1H, -C(O)H), 4.58 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.5 Hz, 1H, -OCH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 9H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 166.2 (s, -C(O)H), 160.1 (s, -CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 83.0 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 60.6 (s, -OCH<sub>2</sub>), 28.1 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 145 (5, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 87 (73), 57 (100), 41 (31).

### tert-Butyl-2-hydroxyacetat (**156**)<sup>[112]</sup>



Zu einer Emulsion des Aldehyds **155** (850 mg, 5.31 mmol, 1.00 eq) in H<sub>2</sub>O (17 ml) wurde bei RT NaHCO<sub>3</sub> (910 mg, 10.8 mmol, 2.04 eq) gegeben. Dieses Zweiphasengemisch wurde übers Wochenende (94 h) bei RT gerührt und anschließend mit DEE (5 × 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Filtrat eingeeengt, um **156** als farbloses Öl zu erhalten (532 mg, 76 %).

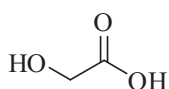
C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (132.16 g/mol):

R<sub>F</sub> = 0.20 (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 1 : 1, KMnO<sub>4</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 4.01 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>OH), 2.49 (s, 1H, -CH<sub>2</sub>OH), 1.48 (s, 9H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 172.7 (s, -CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 82.7 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 61.1 (s, -CH<sub>2</sub>OH), 28.2 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

### 2-Hydroxyessigsäure (**157**)



Zu einer Lösung des Hydroxyesters **156** (161 mg, 1.22 mmol, 1.00 eq) in DCM (1.5 ml) wurde bei RT eine Mischung aus TFA (2 ml) in THF (2 ml) gegeben. Dieses Gemisch wurde bei RT für 3 h gerührt und im Anschluss im HV der Mischung die flüchtigen Komponenten entzogen. Dadurch wurde **157** als farbloses Pulver erhalten (65 mg, 70 %).

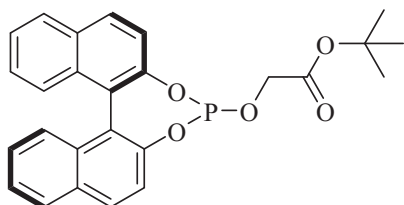
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (76.05 g/mol):

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO, 300 K): δ = 3.90 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{d}^6$ -DMSO, 300 K):  $\delta = 174.2$  (s,  $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ), 59.5 (s,  $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) ppm.

EA: berechnet für  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$  (76.05 g/mol): C 31.59 %, H 5.30 %  
 gefunden: C 31.84 %, H 5.26 %.

**tert-Butyl-2-((11bR)-dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepin-4-yloxy)acetat (158)**



Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Monodentat wurde BINOL-PCl **111** (294 mg, 838  $\mu\text{mol}$ , 1.05 eq) mit dem Alkohol **156** (105 mg, 796  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) und  $\text{NEt}_3$  (233  $\mu\text{l}$ , 169 mg, 1.68 mmol, 2.00 eq) in THF (5 ml) umgesetzt. **158** wurde in 96 %iger Reinheit als farbloser Feststoff ohne weitere Reinigung erhalten (350 mg, 98 %).

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{P}$  (446.44 g/mol):

$R_F = 0.72$  ( $\text{SiO}_2$ , DCM / Pen = 10 : 1).

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.98$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.95-7.91 (m, 3H, Naph-*H*), 7.52 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.47 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.1$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.46-7.42 (m, 2H, Naph-*H*), 7.38-7.34 (m, 2H, Naph-*H*), 7.29-7.25 (m, 2H, Naph-*H*), 4.33 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 16.1$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 9.7$  Hz, 1H,  $-\text{POCHH}-$ ), 4.18 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 15.9$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 9.9$  Hz, 1H,  $-\text{POCHH}-$ ), 1.47 (s, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 168.0$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3$  Hz,  $-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 148.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5$  Hz, Naph-C), 147.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 2$  Hz, Naph-C), 132.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 1$  Hz, Naph-C), 132.7 (s, Naph-C), 131.7 (s, Naph-C), 131.2 (s, Naph-C), 130.6 (s, Naph-CH), 130.3 (s, Naph-CH), 128.5 (s, Naph-CH), 128.5 (s, Naph-CH), 127.1 (s, Naph-CH), 127.1 (s, Naph-CH), 126.4 (s, Naph-CH), 126.4 (s, Naph-CH), 125.3 (s, Naph-CH), 125.1 (s, Naph-CH), 124.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 5$  Hz, Naph-C), 124.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 2$  Hz, Naph-C), 121.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 1$  Hz, Naph-CH), 121.7 (s, Naph-CH), 82.5 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 62.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5$  Hz,  $-\text{POCH}_2-$ ), 28.2 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

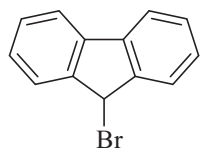
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 136.9$  (s) ppm.

IR (NaCl,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 3059\text{w}$ , 2980m, 2935w, 1753s, 1620w, 1591m, 1509m, 1464m, 1433w, 1394w, 1369m, 1279s, 1327m, 1230s, 1201s, 1157s, 1067s, 980m, 952s, 910m, 866w, 852w, 825s, 786m, 769w, 750s, 733s, 697m, 644w, 631w  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 446 (4,  $\text{M}^+$ ), 390 (100), 331 (31), 315 (21), 268 (45), 239 (20).

$[\alpha]_D^{20} = -567$  ( $c = 1.02$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

EA: berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{P}$  (446.44 g/mol): C 69.95 %, H 5.19 %  
 gefunden: C 69.80 %, H 5.24 %.

**9-Brom-9H-fluoren (163)**

Eine Lösung aus Fluoren **162** (3.32 g, 20.0 mmol, 1.00 eq), NBS (3.56 g, 20.0 mmol, 1.00 eq) und AIBN (200 mg, 1.20 mmol, 0.03 eq) in Cyclohexan (20 ml) wurde unter Rückfluss über Nacht (20 h) gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die resultierende gelbe Suspension filtriert und mit Cyclohexan (40 ml) nachgewaschen. Das Filtrat wurde eingengt, säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 4.5 × 15 cm, Pen) gereinigt und **163** als kristalliner farbloser Feststoff erhalten (330 mg, 7 %).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Br (245.11 g/mol):

*R<sub>F</sub>* = 0.23 (SiO<sub>2</sub>, Pen).

*T<sub>M</sub>* = 100-101 °C.

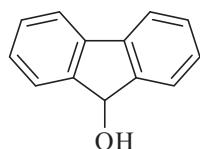
<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 7.69-7.63 (m, 4H, Ar-*H*), 7.41 (tm<sub>c</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.34 (td, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 2H, Ar-*H*), 6.00 (s, 1H, -CHBr) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 144.3 (s, Ar-C), 139.9 (s, Ar-C), 129.3 (s, Ar-CH), 128.2 (s, Ar-CH), 126.5 (s, Ar-CH), 120.4 (s, Ar-CH), 46.2 (s, -CHBr) ppm.

IR (NaCl, CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3070w, 1458m, 1188w, 1134w, 990s, 722s, 651m cm<sup>-1</sup>.

MS (EI 70 eV): *m/z* (%) = 245 (4, M<sup>+</sup>), 165 (100), 83 (12).

EA: berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Br (245.11 g/mol): C 63.70 %, H 3.70 %  
 gefunden: C 63.71 %, H 3.56 %.

**9H-Fluoren-9-ol (165)**

Zu einer gelben Lösung von Fluorenol **166** (1.80 g, 10.0 mmol, 1.00 eq) in THF (30 ml) wurde LiAlH<sub>4</sub> (380 mg, 10.0 mmol, 1.00 eq) bei 0 °C gegeben. Diese nun gelbe Suspension wurde zunächst 1 h bei RT und anschließend 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach Zugabe von weiterem LiAlH<sub>4</sub> (380 mg, 10.0 mmol, 1.00 eq) und Rühren unter Rückfluss für 1 h wurde die abgekühlte farblose Suspension auf 10 %ige NaOH-Lösung (300 ml) gegossen und 30 min kräftig gerührt. Dieses Gemisch wurde mit DEE (3 × 50 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wurde das gelbe Filtrat eingengt. Der gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (4.5 × 15 cm, SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 4 : 1) und das Produkt **165** als farbloser Feststoff erhalten (524 mg, 29 %).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O (182.22 g/mol):

*R<sub>F</sub>* = 0.57 (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 4 : 1).

*T<sub>M</sub>* = 59-60 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 7.67-7.63 (m, 4H, Ar-*H*), 7.39 (tm<sub>c</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.32 (td, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 2H, Ar-*H*), 5.58 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 9.9 Hz, 1H, -CHOH), 1.88 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 10.1 Hz, 1H, -CHOH) ppm.



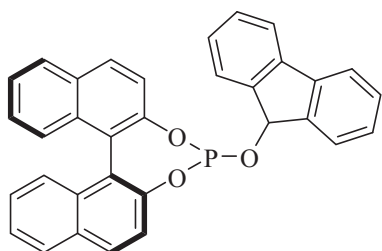
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 145.8$  (s, Ar-C), 140.1 (s, Ar-C), 129.2 (s, Ar-CH), 128.0 (s, Ar-CH), 125.3 (s, Ar-CH), 120.1 (s, Ar-CH), 75.4 (s, -CHOH) ppm.

IR (NaCl,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 3115\text{m}$ , 2899w, 1475w, 1448w, 1377w, 1306w, 1190m, 1100w, 1029m, 907s, 732s  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 183 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 165 (14), 152 (34), 76 (13).

EA: berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$  (182.22 g/mol): C 85.69 %, H 5.53 %  
 gefunden: C 85.50 %, H 5.72 %

**(11bS)-4-(9H-Fluoren-9-yloxy)dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepin (164)**



Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Monodentat wurde BINOL-PCl (*S*)-**111** (416 mg, 0.950 mmol, 1.70 eq) mit dem Alkohol **165** (100 mg, 0.549 mmol, 1.00 eq) und  $\text{NEt}_3$  (264  $\mu\text{l}$ , 192 mg, 1.90 mmol, 3.50 eq) in THF (5 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ,  $3 \times 15$  cm, DCM / Pen = 1 : 1) wurde **164** als farbloser

Feststoff erhalten (250 mg, 92 %).

$\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$  (496.50 g/mol):

$R_F = 0.72$  ( $\text{SiO}_2$ , DCM / Pen = 10 : 1).

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 8.01$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.95 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.87-7.81 (m, 3H, Ar-*H*, Naph-*H*), 7.75 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.66-7.63 (m, 2H, Ar-*H*), 7.61 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.47-7.20 (m, 11H, Naph-*H*), 6.13 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 10.6$  Hz, 1H, -POCH-) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 148.4$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6$  Hz, Naph-C), 147.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 2$  Hz, Naph-C), 143.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz, Ar-C), 143.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz, Ar-C), 140.6 (s, Ar-C), 140.5 (s, Ar-C), 133.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 2$  Hz, Naph-C), 132.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 1$  Hz, Naph-C), 131.8 (s, Naph-C), 131.2 (s, Naph-C), 130.6 (s, Naph-CH), 130.1 (s, Naph-CH), 129.6 (s, Ar-CH), 129.6 (s, Ar-CH), 128.5 (s, Ar-CH), 128.4 (s, Ar-CH), 128.0 (s, Naph-CH), 127.9 (s, Naph-CH), 127.2 (s, Naph-CH), 127.1 (s, Naph-CH), 126.4 (s, Ar-CH), 126.4 (s, Naph-CH), 126.3 (s, Ar-CH), 125.7 (s, Naph-CH), 125.3 (s, Naph-CH), 125.0 (s, Naph-CH), 124.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 5$  Hz, Naph-C), 122.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz, Naph-C), 122.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 2$  Hz, Naph-CH), 121.8 (s, Naph-CH), 120.2 (s, Ar-CH), 120.2 (s, Ar-CH), 77.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 12$  Hz, -POCH-) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 142.6$  (s) ppm.

IR (NaCl,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 3423\text{w}$ , 3066m, 1620m, 1591m, 1509m, 1464m, 1654m, 1432w, 1360w, 1327s, 1229s, 1200s, 1190s, 1156m, 1099w, 1072m, 1006s, 980s, 946s, 864m, 850m, 823s, 793m, 769m, 736s, 697m, 646m  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 496 (69,  $\text{M}^+$ ), 268 (21), 165 (100).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -198$  ( $c = 0.440$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

EA: berechnet für  $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$  (496.50 g/mol): C 79.83 %, H 4.26 %  
 gefunden: C 79.60 %, H 4.40 %

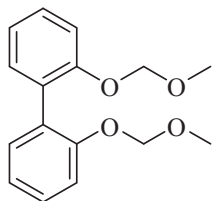


## 5.5 Synthese von Phosphonsäurederivaten

### Allgemeine Arbeitsvorschrift Phosphonat<sup>[114]</sup>

Zu einer Lösung von Trichlorphosphin (2.00 eq) und  $\text{NEt}_3$  (3.00 eq) in Toluol (0.5 ml / mmol  $\text{NEt}_3$ ) wurde unter Eiskühlung eine Lösung des Dialkohols (1.00 eq) in Toluol (3 ml / mmol) und wenig THF während 30 min getropft. Diese gelbliche viskose Suspension wurde für 1 h bei RT gerührt, über  $\text{MgSO}_4$  filtriert und die flüchtigen Komponenten des Filtrats im HV abgezogen. Der farblose Schaum wurde in DCM ( $2 \times 5$  ml) aufgenommen und im HV getrocknet. Diese  $\text{PCl}$ -Spezies wurde in Toluol (1 ml / mmol) gelöst, bei  $0^\circ\text{C}$  mit  $t\text{BuOH}$  (1.00 eq) versetzt und für 2 h bei RT gerührt.

### 2,2'-Bis(Methoxymethoxy)biphenyl (169)<sup>[115]</sup>



Zu einer Suspension von  $\text{NaH}$  (1.58 g, 66.0 mmol, 2.20 eq) in THF (100 ml) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von Biphenol (5.59 g, 30.0 mmol, 1.00 eq) in THF (50 ml) während 30 min bei leichter Gasentwicklung getropft und 1 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Diese braune Reaktionsmischung wurde für 15 min auf RT erwärmt und anschließend wieder auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt, Chloromethylmethylether (4.79 ml, 5.07 g, 63.0 mmol, 2.10 eq) tropfenweise zugegeben und über Nacht (18 h) bei RT gerührt. Die schwach gelbliche Suspension wurde mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (100 ml) versetzt und davon die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Diese Mischung wurde mit DCM ( $3 \times 100$  ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung (100 ml) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und das Filtrat am RV eingeeengt. Aus dem braunen öligen Rohprodukt wurde nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ,  $7.5 \times 15$  cm, Cy / EE = 6 : 1) der geschützte Alkohol **169** als farbloses Öl erhalten, welcher im Tiefkühler ( $-20^\circ\text{C}$ ) erstarrte (4.90 g, 60 %).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (274.31 g/mol):

$R_F = 0.23$  ( $\text{SiO}_2$ , Cy / EE = 6 : 1).

$T_M = 28.5\text{-}29^\circ\text{C}$ .

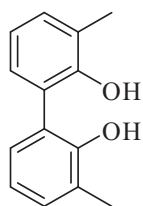
$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.33\text{-}7.29$  (m, 2H, Biph-*H*), 7.26 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H, Biph-*H*), 7.22 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 2H, Biph-*H*), 7.22 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 2H, Biph-*H*), 5.07 (s, 4H,  $-\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.34 (s, 6H,  $-\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 155.0$  (s, Biph-*C*), 131.6 (s, Biph-*CH*), 129.3 (s, Biph-*C*), 128.8 (s, Biph-*CH*), 121.9 (s, Biph-*CH*), 115.7 (s, Biph-*CH*), 95.4 (s,  $-\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ ), 56.0 (s,  $-\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ ) ppm.

**IR** ( $\text{NaCl}$ ):  $\tilde{\nu} = 3065\text{w}$ , 2955m, 2902m, 2826m, 1595m, 1503s, 1480s, 1439s, 1404m, 1310w, 1259m, 1153s, 1121m, 1107m, 1079s, 1049s, 997s, 921s, 613w  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 274 (5,  $\text{M}^+$ ), 214 (92), 198 (100), 171 (21), 45 (69).

**EA**: berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (274.31 g/mol): C 70.06 %, H 6.61 %  
 gefunden: C 70.20 %, H 6.63 %

**3,3'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diol (170)**<sup>[115]</sup>

Das geschützte Biphenol **169** (1.45 g, 6.00 mmol, 1.00 eq) wurde in THF (70 ml) gelöst und portionsweise mit einer <sup>n</sup>BuLi-Lösung (1.6 M, 11.3 ml, 18.0 mmol, 3.00 eq) versetzt. Diese braune Suspension wurde für 1 h bei RT gerührt, dann tropfenweise mit MeI (1.12 ml, 2.55 g, 18.0 mmol, 3.00 eq) versetzt und 1 h bei RT gerührt. Zu dieser schwach gelblichen Lösung wurde EE (60 ml) und gesättigte Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung (40 ml) gegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase nochmals mit EE (60 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (60 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Filtrat eingengt. Das erhaltene farblose Öl wurde in THF (20 ml) und MeOH (20 ml) gelöst und über Nacht (16 h) mit *Amberlyst 15*<sup>®</sup> (2.40 g) unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde *Amberlyst 15*<sup>®</sup> abfiltriert und dem Gemisch unter vermindertem Druck die flüchtigen Komponenten entzogen. Das resultierende braune Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, 3 × 20 cm, Cy / EE = 6 : 1) und der Dialkohol **170** als farbloser Feststoff erhalten (690 mg, 54 %).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (214.26 g/mol):

*R<sub>F</sub>* = 0.29 (SiO<sub>2</sub>, Cy / EE = 6 : 1).

*T<sub>M</sub>* = 85.5-86 °C.

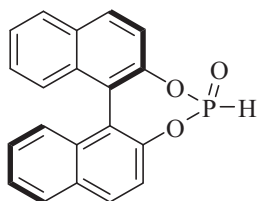
<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 7.21 (dm<sub>c</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2H, Biph-*H*), 7.07 (dm<sub>c</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, Biph-*H*), 6.94 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, Biph-*H*), 5.18 (s, 2H, Biph-*OH*), 2.32 (s, 6H, Biph-*CH*<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 151.7 (s, Biph-*C*), 131.6 (s, Biph-*CH*), 128.5 (s, Biph-*CH*), 125.7 (s, Biph-*C*), 122.2 (s, Biph-*C*), 121.0 (s, Biph-*CH*), 16.4 (s, Biph-*CH*<sub>3</sub>) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3027m, 2921m, 1552w, 1325w, 1240m, 1214s, 1200s, 1166m, 1088w, 840w, 796m, 782m, 760s, 748m, 732m cm<sup>-1</sup>.

MS (EI 70 eV): *m/z* (%) = 214 (100, M<sup>+</sup>), 171 (21).

EA: berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (214.26 g/mol): C 78.48 %, H 6.59 %  
 gefunden: C 78.29 %, H 6.62 %.

**(*R*)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl-phosphonsäure ((*R*)-L14)**

Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Phosphonat wurde aus PCl<sub>3</sub> (970 μl, 1.53 g, 11.2 mmol, 2.00 eq), NEt<sub>3</sub> (2.33 ml, 1.69 g, 16.8 mmol, 3.00 eq) und (*R*)-BINOL (1.60 g, 5.59 mmol, 1.00 eq), in Toluol (20 ml) und THF (3 ml) die PCl-Spezies gebildet, über MgSO<sub>4</sub> filtriert und mit <sup>t</sup>BuOH (524 μl, 414 mg, 5.59 mmol, 1.00 eq) in Toluol (10 ml) zum Phosphonat umgesetzt. Dabei fiel (*R*)-**L14** als farbloses Pulver aus dem Reaktionsgemisch aus und wurde mit Pentan (20 ml) gewaschen (850 mg, 46 %).



$C_{20}H_{13}O_3P$  (332.29 g/mol):

$^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 8.05 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.8 Hz, 2H, Naph-*H*), 7.97 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.3 Hz, 2H, Naph-*H*), 7.61 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.8 Hz,  $^4J_{HP}$  = 1.0 Hz, 1H, Naph-*H*), 7.55-7.47 (m, 3H, Naph-*H*), 7.40-7.28 (m, 4H, Naph-*H*), 7.31 (d,  $^1J_{HP}$  = 731 Hz, 1H, -P(O)*H*) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 145.8 (d,  $^2J_{CP}$  = 10 Hz, Naph-*C*), 144.9 (d,  $^2J_{CP}$  = 11 Hz, Naph-*C*), 132.6 (s, Naph-*C*), 132.4 (s, Naph-*C*), 132.0 (s, Naph-*C*), 132.0 (s, Naph-*C*), 131.6 (s, Naph-*CH*), 131.5 (s, Naph-*CH*), 128.7 (s, Naph-*CH*), 128.7 (s, Naph-*CH*), 127.4 (s, Naph-*CH*), 127.2 (s, Naph-*CH*), 127.1 (s, Naph-*CH*), 127.1 (s, Naph-*CH*), 126.2 (s, Naph-*CH*), 126.1 (s, Naph-*CH*), 122.2 (s, Naph-*C*), 121.7 (s, Naph-*C*), 121.0 (d,  $J_{CP}$  = 2 Hz, Naph-*CH*), 120.3 (d,  $J_{CP}$  = 3 Hz, Naph-*CH*) ppm.

$^{31}P$ -NMR (162.0 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 10.8 (d,  $^1J_{HP}$  = 731 Hz) ppm.

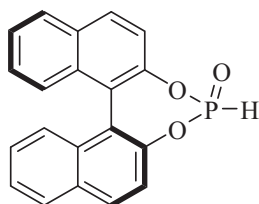
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3507m, 3433s, 1618w, 1593w, 1512w, 1465w, 1381w, 1217m, 1183s, 1146s, 1018m, 817m, 749w  $cm^{-1}$ .

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 332 (100,  $M^+$ ), 317 (10), 268 (84), 239 (54), 119 (12).

$[\alpha]_D^{20}$  = -672 ( $c$  = 0.820,  $CHCl_3$ ).

EA: berechnet für  $C_{20}H_{13}O_3P$  (332.29 g/mol): C 72.29 %, H 3.94 %  
 gefunden: C 71.42 %, H 4.26 %.

### (*S*)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl-phosphonsäure ((*S*)-L14)



Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Phosphonat wurde aus  $PCl_3$  (506  $\mu$ l, 796 mg, 5.80 mmol, 2.00 eq),  $NEt_3$  (1.21 ml, 880 mg, 8.70 mmol, 3.00 eq) und (*S*)-BINOL (830 mg, 2.90 mmol, 1.00 eq), in Toluol (5 ml) und THF (1.5 ml) die  $PCl$ -Spezies gebildet, über  $MgSO_4$  filtriert und mit  $t$ BuOH (272  $\mu$ l, 2.90 mmol, 1.00 eq) in Toluol (5 ml)

zum Phosphonat umgesetzt. Dabei fiel (*S*)-L14 als farbloses Pulver aus dem Reaktionsgemisch aus und wurde mit Pentan (10 ml) gewaschen (510 mg, 53 %).

$C_{20}H_{13}O_3P$  (332.29 g/mol):

$^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 8.07 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.8 Hz, 1H, Naph-*H*), 8.06 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.8 Hz, 1H, Naph-*H*), 7.98 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.3 Hz, 2H, Naph-*H*), 7.58 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.8 Hz, 1H, Naph-*H*), 7.55-7.48 (m, 3H, Naph-*H*), 7.37-7.28 (m, 4H, Naph-*H*), 7.30 (d,  $^1J_{HP}$  = 734 Hz, 1H, -P(O)*H*) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 145.8 (d,  $^2J_{CP}$  = 10 Hz, Naph-*C*), 147.0 (d,  $^2J_{CP}$  = 11 Hz, Naph-*C*), 132.5 (s, Naph-*C*), 132.3 (s, Naph-*C*), 132.0 (d,  $J_{CP}$  = 2 Hz, Naph-*C*), 132.0 (d,  $J_{CP}$  = 1 Hz, Naph-*C*), 131.4 (s, Naph-*CH*), 131.4 (s, Naph-*CH*), 128.6 (s, Naph-*CH*), 128.6 (s, Naph-*CH*), 127.1 (s, Naph-*CH*), 127.1 (s, Naph-*CH*), 127.0 (s, Naph-*CH*), 126.9 (s, Naph-*CH*), 126.1 (s, Naph-*CH*), 126.0 (s, Naph-*CH*), 122.1 (d,  $J_{CP}$  = 2 Hz, Naph-*C*), 121.7 (d,  $J_{CP}$  = 3 Hz, Naph-*C*), 120.8 (d,  $J_{CP}$  = 2 Hz, Naph-*CH*), 120.2 (d,  $J_{CP}$  = 3 Hz, Naph-*CH*) ppm.

$^{31}P$ -NMR (162.0 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 14.4 (d,  $^1J_{HP}$  = 733 Hz) ppm.

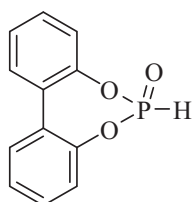
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3509s, 3433s, 3055w, 1671s, 1595m, 1507m, 1469m, 1383m, 1221s, 1183s, 1148s, 1021m, 815s, 749m \text{ cm}^{-1}$ .

**MS** (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 332 (100,  $M^+$ ), 286 (10), 268 (78), 239 (53), 119 (12).

$[\alpha]_D^{20} = +673$  ( $c = 0.740$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**EA:** berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$  (332.29 g/mol): C 72.29 %, H 3.94 %  
 gefunden: C 72.22 %, H 4.17 %.

### Biphenyl-2,2'-diyl-phosphonsäure (L15)



Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Phosphonat wurde aus  $\text{PCl}_3$  (700  $\mu\text{l}$ , 1.10 g, 8.00 mmol, 2.00 eq),  $\text{NEt}_3$  (1.67 ml, 1.21 g, 12.0 mmol, 3.00 eq) und Biphenol (744 mg, 4.00 mmol, 1.00 eq) in Toluol (22 ml) und THF (0.5 ml) die  $\text{PCl}$ -Spezies gebildet, welche mit  $^t\text{BuOH}$  (375  $\mu\text{l}$ , 296 mg, 4.00 mmol, 1.00 eq) in Toluol (8 ml) zum Phosphonat umgesetzt wurde.

**L15** wurde durch Zugabe von Pentan (15 ml) aus Toluol (5 ml) ausgefällt und als farbloses Pulver erhalten (378 mg, 41 %).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{P}$  (232.17 g/mol):

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.56$  (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, Biph-*H*), 7.49-7.44 (m, 2H, Biph-*H*), 7.40 (tt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$ , 2H, Biph-*H*), 7.33 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$ , 2H, Biph-*H*), 7.31 (d,  $^1J_{\text{HP}} = 732 \text{ Hz}$ , 1H, -P(O)*H*) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 146.7$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10 \text{ Hz}$ , Biph-*C*), 130.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 1 \text{ Hz}$ , Biph-*CH*), 132.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 2 \text{ Hz}$ , Biph-*CH*), 128.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 2 \text{ Hz}$ , Biph-*C*), 127.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 2 \text{ Hz}$ , Biph-*CH*), 121.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 4 \text{ Hz}$ , Biph-*CH*) ppm.

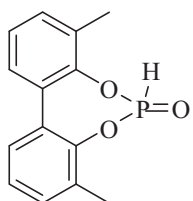
**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 9.8$  (d,  $^1J_{\text{HP}} = 733 \text{ Hz}$ ) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3434w, 3070w, 1502m, 1476m, 1437s, 1288s, 1249s, 1199s, 1184s, 1096s, 1014s, 966m, 928s, 868m, 787s, 754s, 717m, 595s \text{ cm}^{-1}$ .

**MS** (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 232 (100,  $M^+$ ), 186 (30), 168 (19), 139 (16).

**EA:** berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{P}$  (232.17 g/mol): C 62.08 %, H 3.91 %  
 gefunden: C 61.29 %, H 4.22 %.

### 3,3'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl-phosphonsäure (L16)



Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Phosphonat wurde aus  $\text{PCl}_3$  (562  $\mu\text{l}$ , 885 mg, 6.44 mmol, 2.00 eq),  $\text{NEt}_3$  (1.34 ml, 974 mg, 9.66 mmol, 3.00 eq) und Diol **170** (690 mg, 3.22 mmol, 1.00 eq) in Toluol (15 ml) die  $\text{PCl}$ -Spezies gebildet, welche mit  $^t\text{BuOH}$  (302  $\mu\text{l}$ , 239 mg, 3.22 mmol, 1.00 eq) in Toluol (4 ml) zum Phosphonat umgesetzt wurde. Durch Zugabe von

Pentan (9 ml) wurde **L16** aus Toluol (3 ml) ausgefällt und als farbloses Pulver erhalten (430 mg, 51 %).



$C_{14}H_{13}O_3P$  (260.22 g/mol):

$^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.35 (d,  $^3J_{HH}$  = 7.6 Hz, 2H, Biph-*H*), 7.31 (d,  $^3J_{HH}$  = 7.3 Hz, 2H, Biph-*H*), 7.31 (d,  $^1J_{HP}$  = 723 Hz, 1H, -P(O)*H*), 7.26 (t,  $^3J_{HH}$  = 7.6 Hz, 2H, Biph-*H*) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 145.4 (d,  $^2J_{CP}$  = 10 Hz, Biph-*C*), 131.5 (d,  $J_{CP}$  = 1 Hz, Biph-*CH*), 130.8 (d,  $J_{CP}$  = 4 Hz, Biph-*C*), 129.2 (d,  $J_{CP}$  = 2 Hz, Biph-*C*), 128.2 (d,  $J_{CP}$  = 1 Hz, Biph-*CH*), 126.4 (d,  $J_{CP}$  = 1 Hz, Biph-*CH*) ppm.

$^{31}P$ -NMR (162.0 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 12.0 (d,  $J_{HP}$  = 723 Hz) ppm.

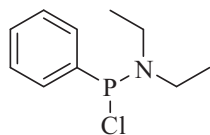
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3423w, 2918w, 2850w, 1502m, 1458m, 1450m, 1420m, 1267s, 1251s, 1196s, 1166s, 1129m, 1089m, 1022m, 976m, 941s, 922s, 802m, 777s, 761s, 637m  $cm^{-1}$ .

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 260 (100,  $M^+$ ), 242 (15), 195 (45).

EA: berechnet für  $C_{14}H_{13}O_3P$  (260.22 g/mol): C 64.62 %, H 5.04 %  
 gefunden: C 65.74 %, H 4.78 %

## 5.6 Synthese von Oxazolin-SPO-Liganden

### 1-Chlor-*N,N*-diethyl-1-phenylphosphinamin<sup>[117]</sup>



Eine Mischung aus abs. Diethylamin (20.0 ml, 14.1 g, 192 mmol, 1.00 eq) in Cyclohexan (20 ml) wurde bei 0 °C zu einem Gemisch aus  $PhPCl_2$  (12.8 ml, 16.6 g, 96.0 mmol, 1.00 eq), Cyclohexan (90 ml) und Hexan (90 ml) während 90 min unter kräftigem Rühren getropft und anschließend bei RT über Nacht (16 h) gerührt. Diese farblose Suspension wurde unter Argon filtriert und das Filtrat im HV eingengt. Das resultierende gelbliche Öl wurde destillativ (80 °C, 0.1 mbar) gereinigt und das Produkt  $PhP(NEt_2)Cl$  als farblose Flüssigkeit erhalten (10.1 g, 49 %).

$C_{10}H_{15}ClNP$  (215.66 g/mol):

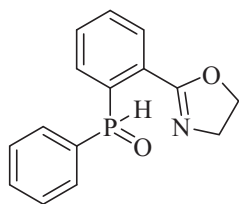
$T_B$  = 78-80 °C (0.1 mbar).

$^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.76-7.70 (m, 2H, Ph-*H*), 7.50-7.40 (m, 3H, Ph-*H*) 3.18-3.07 (m, 4H, - $NCH_2CH_3$ ), 1.10 (t,  $^3J_{HH}$  = 7.2 Hz, 6H, - $NCH_2CH_3$ ) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 139.6 (d,  $J_{CP}$  = 29 Hz, Ph-*C*), 130.8 (d,  $J_{CP}$  = 20 Hz, Ph-*CH*), 129.7 (d,  $J_{CP}$  = 1 Hz, Ph-*CH*), 128.5 (d,  $J_{CP}$  = 4 Hz, Ph-*CH*), 44.0 (d,  $J_{CP}$  = 10 Hz,  $NCH_2CH_3$ ), 14.2 (d,  $J_{CP}$  = 6 Hz,  $NCH_2CH_3$ ) ppm.

$^{31}P$ -NMR (162.0 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 143.0 (s) ppm.

## 2-(2-(Phenylhydrophosphoryl)phenyl)-4,5-dihydrooxazole (L19)



Zu einer Lösung aus Oxazolin **171** (263  $\mu$ l, 294 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq) und TMEDA (332  $\mu$ l, 256 mg, 2.20 mmol, 1.10 eq) in Pentan (20 ml) wurde tropfenweise über 15 min  $^s$ BuLi (1.3 M, 1.85 ml 2.40 mmol, 1.20 eq) bei  $-78$  °C gegeben. Die resultierende gelbe Suspension wurde für 30 min bei  $-78$  °C und anschließend für 15 min bei  $0$  °C gerührt.

Bei dieser Temperatur wurde während 10 min  $\text{PhP}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$  (474 mg, 2.40 mmol, 1.20 eq) tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei RT gerührt und dann mit 0.1 M HCl-Lösung (20 ml) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit DCM (3  $\times$  20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , DCM / Aceton = 1 : 1) wurde das racemische Produkt als gelbliches Harz erhalten. Die Trennung der beiden Enantiomere erfolgte mittels semipräparativer HPLC (OD, 20  $\times$  250 mm,  $^n$ Hex /  $^i$ PrOH = 55 : 45) und wurden jeweils als farbloser Feststoff erhalten (110 mg (-)-**L19**, 20 %; 120 mg (+)-**L19**, 22 %).

### (-)-L19

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{P}$  (271.25 g/mol):

$R_F = 0.28$  ( $\text{SiO}_2$ , DCM / Aceton = 1 : 1).

$T_M = 94-95$  °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 8.66$  (d,  $^1J_{\text{HP}} = 539$  Hz, 1H, -P(O)H), 7.35 (ddd,  $^2J_{\text{HP}} = 13.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 1H, Ar-H), 7.99-7.92 (m, 1H, Ar-H), 7.73-7.57 (m, 4H, Ar-H), 7.50-7.45 (m, 1H, Ar-H), 7.44-7.37 (m, 2H, Ar-H), 4.19 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.4$  Hz, 1H, -OCHHCH<sub>2</sub>N-), 4.17 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.6$  Hz, 1H, -OCHHCH<sub>2</sub>N-), 3.96-3.86 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CHHN-), 3.78-3.68 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CHHN-) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 162.9$  (s, -N=C-), 134.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 8$  Hz, Ar-CH), 133.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 106$  Hz, Ph-C), 132.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz, Ar-CH), 131.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz, Ar-C), 131.4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 94$  Hz, Ar-C), 131.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz, Ar-CH), 130.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz, Ph-CH), 130.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 6$  Hz, Ar-C), 129.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 8$  Hz, Ar-CH), 128.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 13$  Hz, Ph-CH), 67.5 (s, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N-), 54.8 (s, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N-) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 19.1$  (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{\text{HP}} = 539$  Hz) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3448\text{w}$ ,  $3050\text{w}$ ,  $2976\text{w}$ ,  $2923\text{w}$ ,  $2910\text{w}$ ,  $2878\text{w}$ ,  $2405\text{w}$ ,  $1654\text{s}$ ,  $1586\text{w}$ ,  $1560\text{w}$ ,  $1441\text{m}$ ,  $1358\text{m}$ ,  $1326\text{m}$ ,  $1257\text{s}$ ,  $1178\text{s}$ ,  $1114\text{s}$ ,  $1098\text{s}$ ,  $1049\text{s}$ ,  $1041\text{s}$ ,  $914\text{s}$ ,  $784\text{m}$ ,  $760\text{s}$ ,  $737\text{s}$ ,  $698\text{s}$ ,  $670\text{s}$   $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 270 (100,  $[\text{M-H}]^+$ ), 242 (47), 199 (32), 180 (23), 151 (16), 77 (11).

**HPLC** (Daicel Chiracel OD-H, (4.6  $\times$  250 mm),  $^n$ Heptan /  $^i$ PrOH = 50 : 50, 0.5 ml/min,  $20$  °C, 210 nm):  $t_R = 13.5$  min.

$[\alpha]_D^{20} = -35.0$  ( $c = 0.945$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**EA**: berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{P}$  (271.25 g/mol): C 66.42 %, H 5.20 %, N 5.16 %  
gefunden: C 66.18 %, H 5.42 %, N 5.17 %.

**(+)-L19**C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>P (271.25 g/mol): $R_F = 0.28$  (SiO<sub>2</sub>, DCM / Aceton = 1 : 1). $T_M = 94-95$  °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 8.66$  (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 539 Hz, 1H, -P(O)H), 7.35 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 13.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.97-7.92 (m, 1H, Ar-H), 7.75-7.57 (m, 4H, Ar-H), 7.50-7.45 (m, 1H, Ar-H), 7.44-7.37 (m, 2H, Ar-H), 4.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.6 Hz, 1H, -OCHHCH<sub>2</sub>N-), 4.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.3 Hz, 1H, -OCHHCH<sub>2</sub>N-), 3.96-3.86 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CHHN-), 3.78-3.68 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CHHN-) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 162.9$  (s, -N=C-), 134.6 (d, J<sub>CP</sub> = 7 Hz, Ar-CH), 133.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 106 Hz, Ar-C), 132.2 (d, J<sub>CP</sub> = 2 Hz, Ar-CH), 131.7 (d, J<sub>CP</sub> = 3 Hz, Ar-C), 131.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 94 Hz, Ar-C), 131.2 (d, J<sub>CP</sub> = 11 Hz, Ar-CH), 130.8 (d, J<sub>CP</sub> = 11 Hz, Ph-CH), 130.0 (d, J<sub>CP</sub> = 6 Hz, Ar-C), 129.9 (d, J<sub>CP</sub> = 8 Hz, Ar-CH), 128.5 (d, J<sub>CP</sub> = 13 Hz, Ph-CH), 67.5 (s, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N-), 54.8 (s, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N-) ppm.

<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 19.1$  (dm<sub>c</sub>, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 539 Hz) ppm.

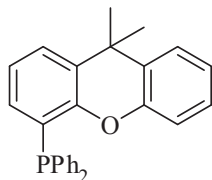
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3426w, 3050w, 2977w, 2932w, 2909w, 2878w, 2406m, 1651s, 1586m, 1475w, 1442m, 1358m, 1326m, 1257s, 1178s, 1114s, 1098s, 1049s, 1041s, 976w, 939m, 919s, 785m, 760s, 737s, 698s, 671s$  cm<sup>-1</sup>.

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 270 (100, [M-H]<sup>+</sup>), 242 (49), 199 (36), 180 (24), 151 (17), 77 (11).

HPLC (Daicel Chiracel OD-H, (4.6 × 250 mm), <sup>n</sup>Heptan / <sup>i</sup>PrOH = 50 : 50, 0.5 ml/min, 20 °C, 210 nm):  $t_R = 22.5$  min.

$[\alpha]_D^{20} = +34.5$  ( $c = 0.670$ , CHCl<sub>3</sub>).

EA: berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>P (271.25 g/mol): C 66.42 %, H 5.20 %, N 5.16 %  
 gefunden: C 66.08 %, H 5.42 %, N 5.19 %.

**5.7 Synthese von Xanthen-SPO-Liganden****(9,9-Dimethyl-9H-xanthen-4-yl)diphenylphosphin (207)**<sup>[140]</sup>

Zu einer Lösung von Xanthen **202** (1.00 g, 4.76 mmol, 1.0 eq) und TMEDA (754  $\mu$ l, 581 mg, 4.99 mmol, 1.05 eq) in DEE (20 ml) wurde <sup>n</sup>BuLi (1.6 M, 3.12 ml, 4.99 mmol, 1.05 eq) während 10 min bei 0 °C gegeben. Die resultierende rote Lösung wurde bei RT über Nacht (17 h) gerührt und anschließend mit einer Lösung von Ph<sub>2</sub>PCl (968  $\mu$ l, 1.16 g, 5.23 mmol, 1.10 eq) in Cyclohexan (9 ml) innerhalb von 10 min bei 0 °C versetzt. Diese farblose Suspension wurde 4 h bei RT gerührt, bevor die flüchtigen Komponenten im HV abgezogen wurden. Das resultierende gelbe Harz wurde in DCM (10 ml) aufgenommen und mit H<sub>2</sub>O (10 ml) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM (2 × 10 ml) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Filtrat eingengt. Das gelbe Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 4.5 × 20 cm, Pen → Pen / DEE = 100 : 3) gereinigt und **207** als farbloser Schaum erhalten (1.41 g, 71 %).



$C_{27}H_{23}OP$  (394.45 g/mol):

$R_F = 0.16$  (SiO<sub>2</sub>, Pen / DEE = 50 : 1).

$T_M = 107-110$  °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 7.44-7.32$  (m, 12H, Xant-H, Ph-H), 7.08-6.97 (m, 3H, Xant-H), 6.64-6.58 (m, 2H, Xant-H), 1.63 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 152.4$  (d, <sup>2</sup> $J_{CP} = 14$  Hz, Xant-C), 150.6 (s, Xant-C), 136.6 (d, <sup>1</sup> $J_{CP} = 10$  Hz, Ph-C), 134.2 (d, <sup>2</sup> $J_{CP} = 21$  Hz, Ph-CH), 131.5 (d, <sup>2</sup> $J_{CP} = 3$  Hz, Xant-CH), 130.5 (s, Xant-C), 130.4 (s, Xant-C), 128.9 (s, Ph-CH), 128.6 (d, <sup>3</sup> $J_{CP} = 7$  Hz, Ph-CH), 127.3 (s, Xant-CH), 126.6 (s, Xant-CH), 125.4 (s, Xant-CH), 125.2 (d, <sup>1</sup> $J_{CP} = 15$  Hz, Xant-C), 123.3 (s, Xant-CH), 123.3 (d,  $J_{CP} = 1$  Hz, Xant-CH), 116.6 (s, Xant-CH), 34.5 (d, <sup>4</sup> $J_{CP} = 2$  Hz, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.6 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

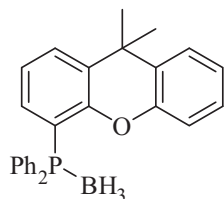
**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = -14.3$  (s) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3068w, 2971w, 1489m, 1434m, 1418s, 1307w, 1245m, 908s, 730s$  cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 394 (41, M<sup>+</sup>), 379 (100), 190 (10).

**EA:** berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>OP (394.45 g/mol): C 82.21 %, H 5.88 %  
gefunden: C 82.00 %, H 6.02 %.

### BH<sub>3</sub>-geschütztes (9,9-Dimethyl-9H-xanthen-4-yl)diphenylphosphin (208)



Eine Lösung des Phosphins **207** (420 mg, 1.07 mmol, 1.00 eq) in THF (5 ml) wurde mit BH<sub>3</sub>·THF (1 M, 2.10 ml, 2.10 mmol, 2.10 eq) versetzt und 30 min bei RT gerührt. Nachdem die flüchtigen Komponenten im HV abgezogen waren, wurde der farblose Feststoff in TBME (20 ml) aufgenommen. Der unlösliche Niederschlag wurde abfiltriert und das

Filtrat unter vermindertem Druck auf 5 ml Restvolumen aufkonzentriert. Die farblose Suspension wurde abfiltriert, der Rückstand mit Pentan (10 ml) gewaschen und im HV getrocknet. Das ergab das geschützte Phosphin **208** als farbloses Pulver (360 mg, 83 %).

$C_{27}H_{26}BOP$  (408.28 g/mol):

$R_F = 0.09$  (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 1 : 1).

$T_M = 163-165$  °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 7.76-7.70$  (m, 4H, Ph-H), 7.62 (d, <sup>3</sup> $J_{HH} = 7.8$  Hz, 1H, Xant-H), 7.55-7.39 (m, 7H, Xant-H und Ph-H), 7.36-7.33 (m, 1H, Xant-H), 7.19-7.14 (m, 1H, Xant-H), 7.06-6.97 (m, 2H, Xant-H), 6.25-6.21 (m, 1H, Xant-H), 1.60 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.40 (s br, 3H, -BH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (160.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K)  $\delta = -37.4$  (s) ppm.

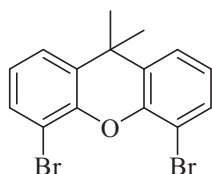
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 152.6$  (s, Xant-C), 149.8 (s, Xant-C), 134.0 (d, <sup>1</sup> $J_{CP} = 12$  Hz, Ph-C), 133.0 (d, <sup>2</sup> $J_{CP} = 10$  Hz, Ph-CH), 131.4 (d,  $J_{CP} = 4$  Hz, Xant-C), 130.3 (d,  $J_{CP} = 2$  Hz, Xant-CH), 130.0 (d,  $J_{CP} = 15$  Hz, Xant-CH), 29.3 (s, Xant-C), 131.0 (d, <sup>4</sup> $J_{CP} = 2$  Hz, Ph-CH), 128.7 (d, <sup>3</sup> $J_{CP} = 11$  Hz, Ph-CH), 127.5 (s, Xant-CH), 125.5 (s, Xant-CH), 123.8 (s, Xant-CH), 123.4 (d, <sup>3</sup> $J_{CP} = 12$  Hz, Xant-CH), 116.2 (s, Xant-CH), 34.5 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.8 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 19.4\text{--}19.0$  (m) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3059\text{w}, 2973\text{w}, 1489\text{w}, 1423\text{s}, 1306\text{w}, 1247\text{m}, 1105\text{w}, 1058\text{w}, 908\text{m}, 732\text{s}$   $\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 407 (2,  $[\text{M}-\text{H}]^+$ ), 394 (60), 379 (100), 301 (10), 190 (12).

#### 4,5-Dibrom-9,9-dimethyl-9H-xanthen (210)<sup>[141]</sup>



Zu einer Lösung von Xanthen **202** (2.00 g, 9.51 mmol, 1.00 eq) und TMEDA (4.18 ml, 3.22 g, 28.0 mmol, 3.00 eq) in DEE (90 ml) wurde  $n\text{BuLi}$  (1.6 M, 18.0 ml, 28.8 mmol, 3.08 eq) bei  $-78^\circ\text{C}$  getropft und über Nacht (20 h) bei RT gerührt. Die resultierende rote Lösung wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer Mischung aus  $\text{Br}_2$  (1.64 ml, 5.12 g, 31.8 mmol, 3.30 eq) in Pentan (20 ml) versetzt und 2 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dem Auftauen auf RT wurde die gelbe Suspension mit 20 %iger  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung (50 ml) versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit DEE (40 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 %iger  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung (50 ml) und  $\text{H}_2\text{O}$  (60 ml) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und eingeeengt. Das erhaltene orange Öl wurde mittels Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $4.5 \times 24$  cm, Pen) gereinigt und **210** als farbloser Feststoff erhalten (1.91 g, 55 %).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$  (368.06 g/mol):

$R_F = 0.28$  ( $\text{SiO}_2$ , Pen).

$T_M = 73\text{--}74^\circ\text{C}$ .

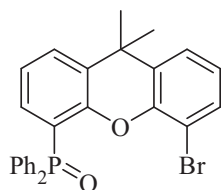
$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.49$  (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 2H, Xant-*H*), 7.35 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H, Xant-*H*), 6.99 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H, Xant-*H*), 1.62 (s, 6H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 147.5$  (s, Xant-*C*), 132.1 (s, Xant-*C*), 131.6 (s, Xant-*CH*), 125.0 (s, Xant-*CH*), 124.5 (s, Xant-*CH*), 111.2 (s, Xant-*C*), 35.5 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 32.0 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3380\text{w}, 3076\text{w}, 2966\text{w}, 2925\text{w}, 1583\text{w}, 1560\text{w}, 1453\text{m}, 1429\text{s}, 1286\text{m}, 1255\text{s}, 1114\text{s}, 1097\text{m}, 1062\text{m}, 942\text{m}, 882\text{m}, 778\text{m}, 732\text{m}$   $\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 366 (4,  $\text{M}^+$ ), 351 (51), 272 (14), 165 (14).

EA: berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$  (368.06 g/mol): C 48.95 %, H 3.29 %  
gefunden: C 48.94 %, H 3.28 %

**(5-Brom-9,9-dimethyl-9H-xanthen-4-yl)diphenylphosphinoxid (211)**

Das Bromid **210** (233 mg, 633  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurde in THF (7 ml) gelöst und bei 0 °C  $n\text{BuLi}$  (1.6 M, 396  $\mu\text{l}$ , 633  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) zugetropft. Nachdem 30 min bei 0 °C gerührt worden war, wurde eine Lösung von  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  (94.9  $\mu\text{l}$ , 113 mg, 633  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in THF (3 ml) bei -78 °C zugegeben und über Nacht (19 h) bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im HV eingengt und das gelbe Öl in DEE (25 ml) gelöst und mit  $\text{H}_2\text{O}$  (25 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und eingengt. Die Reinigung des farblosen Rohproduktes erfolgte mittels Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 3  $\times$  20 cm, Pen / EE = 1 : 1), wodurch **211** als farbloser Schaum erhalten wurde (120 mg, 40 %).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{BrO}_2\text{P}$  (489.34 g/mol):

$R_F = 0.13$  ( $\text{SiO}_2$ , Pen / EE = 1 : 1).

$T_M = 187\text{-}189$  °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.84\text{-}7.76$  (m, 4H, Ph-*H*), 7.64 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 1H, Xant-*H*), 7.53-7.46 (m, 3H, Xant-*H*, Ph-*H*), 7.45-7.40 (m, 4H, Ph-*H*), 7.31 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1H, Xant-*H*), 7.27 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1H, Xant-*H*), 7.18 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, 1H, Xant-*H*), 6.89 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 1H, Xant-*H*), 1.62 (s, 6H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

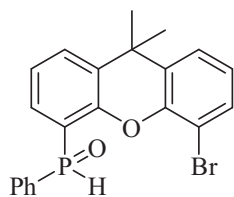
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 151.5$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 2$  Hz, Xant-*C*), 146.6 (s, Xant-*C*), 133.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7$  Hz, Xant-*CH*), 133.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 108$  Hz, Ph-*C*), 132.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 10$  Hz, Ph-*CH*), 131.8 (s, Xant-*CH*), 131.8 (s, Xant-*CH*), 131.8 (s, Ph-*CH*), 131.3 (s, Xant-*C*), 131.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 1$  Hz, Xant-*CH*), 130.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 6$  Hz, Xant-*C*), 128.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz, Ph-*CH*), 125.1 (s, Xant-*CH*), 124.3 (s, Xant-*CH*), 123.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz, Xant-*CH*), 119.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 100$  Hz, Xant-*C*), 34.5 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 1$  Hz,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 32.9 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 27.4$  (s) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2968\text{w}$ , 1701 $\text{w}$ , 1560 $\text{w}$ , 1412 $\text{s}$ , 1252 $\text{m}$ , 1196 $\text{m}$ , 1099 $\text{m}$ , 851 $\text{m}$ , 753 $\text{m}$ , 719 $\text{s}$ , 700 $\text{s}$ , 675 $\text{m}$   $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 488 (5,  $\text{M}^+$ ), 473 (100), 395 (13).

**EA**: berechnet für  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{BrO}_2\text{P}$  (489.34 g/mol): C 66.27 %, H 4.53 %  
gefunden: C 66.44 %, H 4.90 %

**(5-Brom-9,9-dimethyl-9H-xanthen-4-yl)(phenyl)phosphinoxid (213)**

Das Dibromid **210** (50.0 mg, 136  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurde in THF (1 ml) gelöst und  $n\text{BuLi}$  (1.6 M, 85.0  $\mu\text{l}$ , 136  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) bei -78 °C zugetropft. Nachdem 2 h bei -78 °C gerührt worden war, wurde eine Lösung von  $\text{PhPCl}_2$  (18.4  $\mu\text{l}$ , 22.0 mg, 136  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in THF (1 ml) bei -78 °C zugegeben und über Nacht (20 h) bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit  $\text{NEt}_3$  (1 ml),  $\text{H}_2\text{O}$  (4 ml), EE (5 ml) und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (7 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit EE (5 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung (5 ml) gewaschen,

über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und eingengt. Die Reinigung des resultierenden gelben Harzes erfolgte mittels Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 3 × 15 cm, EE / Pen = 1 : 1 → EE) und das SPO **213** wurde als farbloser Schaum erhalten (71 mg, 63 %).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>BrO<sub>2</sub>P (413.24 g/mol):

$R_F = 0.24$  (SiO<sub>2</sub>, EE).

$T_M = 49-51$  °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 8.72$  (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 511 Hz, 1H, -P(O)H), 7.92-7.85 (m, 2H, Ph-H), 7.84-7.78 (m, 1H, Xant-H), 7.63 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 1H, Xant-H), 7.53-7.41 (m, 4H, Xant-H, Ph-H), 7.37-7.34 (m, 1H, Xant-H), 7.63 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 1H, Xant-H), 7.02-6.97 (m, 1H, Xant-H), 1.67 (s, 3H, -((CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>))), 1.56 (s, 3H, -((CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>))) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 150.8$  (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4 Hz, Xant-C), 146.5 (s, Xant-C), 132.3 (d, J<sub>CP</sub> = 3 Hz, Xant-CH), 132.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 104 Hz, Ph-C), 131.7 (s, Xant-C) 131.5 (s, Xant-CH), 131.2 (d, J<sub>CP</sub> = 5 Hz, Xant-CH), 130.8 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2 Hz, Ph-CH), 130.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 12 Hz, Ph-CH), 130.3 (d, J<sub>CP</sub> = 6 Hz, Xant-C), 128.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 13 Hz, Ph-CH), 125.3 (s, Xant-CH), 124.8 (s, Xant-CH), 124.4 (d, J<sub>CP</sub> = 11 Hz, Xant-CH), 119.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 99 Hz, Xant-C), 110.7 (s, Xant-C), 34.8 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1 Hz, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.2 (s, -((CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>))), 31.4 (s, -((CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>))) ppm.

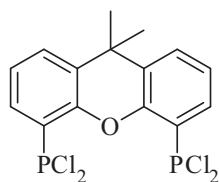
<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 10.9$  (dq, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 511 Hz, J = 14 Hz) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3408w, 3064w, 2975m, 2928w, 2864w, 2236m, 1566w, 1439m, 1422s, 1292m, 1254s, 1187s, 1150m, 1101m, 908s, 886m, 733s, 692m, 649m$  cm<sup>-1</sup>.

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 412 (5, M<sup>+</sup>), 397 (100).

EA: berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>BrO<sub>2</sub>P (413.25 g/mol): C 61.04 %, H 4.39 %  
gefunden: C 61.81 %, H 4.77 %.

### (9,9-Dimethyl-9H-xanthen-4,5-diyl)bis(dichlorophosphin) (**215**)<sup>[142]</sup>



Zu einer Lösung von Xanthen **202** (2.26 g, 10.7 mmol, 1.00 eq) und TMEDA (4.00 ml, 3.08 g, 26.9 mmol, 2.50 eq) in DEE (40 ml) wurde <sup>n</sup>BuLi (1.6 M, 16.8 ml, 26.9 mmol, 2.50 eq) bei -50 °C während 10 min getropft und über Nacht (16 h) bei RT gerührt. Die resultierende rote Suspension wurde langsam zu einer Mischung aus P(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl (5.65 ml, 5.66 g, 26.9 mmol, 2.50 eq) in Pentan (30 ml) bei -60 °C mit einer Spritze gegeben und über Nacht (21 h) auf RT erwärmt. Die flüchtigen Komponenten wurden im HV entfernt und der gelbe Feststoff in Pentan (20 ml) aufgenommen. Das rohe Zwischenprodukt wurde in Toluol (3 × 10 ml) aufgenommen und im HV abgezogen, um TMEDA zu entfernen. Die P-Spezies **216** wurde nun in DEE (50 ml) gelöst, bei RT mit HCl (1 M in DEE, 96 ml, 96.3 mmol, 9.00 eq) versetzt und die farblose Suspension 1 h bei RT gerührt. Nach Filtration über eine Umkehrfritte wurde für 15 min N<sub>2</sub> (g) durch das farblose Filtrat geleitet und anschließend die flüchtigen Komponenten im HV entfernt. **215** wurde ohne weitere Reinigung als farbloses Pulver erhalten (4.02 g, 91 %).

$C_{15}H_{12}Cl_4P_2$  (412.01 g/mol):

$^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta = 7.91$  (dm<sub>c</sub>,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz, 2H, Xant-*H*), 7.65 (dm<sub>c</sub>,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz, 2H, Xant-*H*), 7.33 (t,  $^3J_{HH} = 7.7$  Hz, 2H, Xant-*H*), 1.68 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

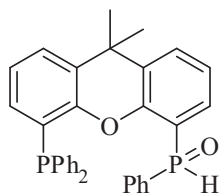
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta = 150.5$  (t,  $J_{CP} = 13$  Hz, Xant-*C*), 130.8 (s, Xant-*CH*), 130.2 (s, Xant-*C*), 129.4 (m<sub>c</sub>, Xant-*CH*), 127.5 (d,  $J_{CP} = 63$  Hz, Xant-*C*), 124.9 (s, Xant-*CH*), 34.3 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.3 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta = 161.1$  (s) ppm.

IR (NaCl,  $CDCl_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2974w$ , 1618w, 1473w, 1419s, 1296m, 1246s, 1159m, 1143m, 1093m, 1003m, 971m, 907s, 734m, 731s  $cm^{-1}$ .

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 410 (4, M<sup>+</sup>), 395 (77), 360 (12).

### (9,9-Dimethyl-5-(phenylhydrophosphoryl)-9*H*-xanthen-4-yl)diphenylphosphin (L57)<sup>[143]</sup>



Zu einer Lösung von **216** (412 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) in THF (20 ml) wurde PhMgBr (3 M in DEE, 1.00 ml, 3.00 mmol, 3.00 eq) tropfenweise bei  $-45$  °C gegeben und langsam über Nacht (16 h) auf RT aufgetaut. Die gelbe Suspension wurde mit NEt<sub>3</sub> (4 ml) und H<sub>2</sub>O (16 ml) versetzt und für 5 min kräftig gerührt. Anschließend wurde gesättigte NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (32 ml) und EE (24 ml) hinzugefügt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit EE (3 × 20 ml) reextrahiert. Die vereinigten organische Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Das gelbe Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, 3 × 15 cm, EE / Pen = 1 : 1 → EE) und als farbloser Feststoff erhalten. Für die Trennung der Enantiomere wurde das Phosphin als Lösung in THF (5 ml) mit BH<sub>3</sub>·THF (1 M, 1.00 ml, 1.00 mmol, 1.00 eq) versetzt und als Boran geschützt. Die Trennung der Enantiomere erfolgte mittels semipräparativer HPLC (AD, <sup>n</sup>Hex / <sup>i</sup>PrOH = 50 : 50), wobei der farblose Rückstand als Mischung aus Oxid, Phosphin-SPO und geschütztem Phosphin-SPO bestand. Diese Mischung wurde jeweils in MeOH (4 ml) gelöst, bei RT für 24 h unter Rühren entschützt und anschließend im HV eingeeengt. Die Endreinigung erfolgte mittels Filtration über SiO<sub>2</sub> (1 × 10 cm, EE / Pen = 1 : 1 → EE), wodurch die beiden Enantiomere von **L57** als farbloser Schaum erhalten wurden (51 mg, 10 %, (-)-**L57**; 48 mg, 9 %, (+)-**L57**).

#### (-)-L57

$C_{33}H_{28}O_2P_2$  (518.53 g/mol):

$R_F = 0.33$  (SiO<sub>2</sub>, EE).

$T_M = 163$ -165 °C.

$^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta = 8.36$  (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{PH} = 520$  Hz, 1H, -P(O)H), 7.65-7.50 (m, 4H, Ar-*H*), 7.39-7.32 (m, 2H, Ar-*H*), 7.29-7.11 (m, 13H, Ar-*H*), 6.97 (t,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz, 1H, Xant-*H*), 6.53-6.49 (m, 1H, Xant-*H*), 1.65 (s, 3H, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 1.50 (s, 3H, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 151.8$  (d,  $J = 17$  Hz, Xant-C), 136.5 (d,  $J_{CP} = 12$  Hz, Ph-C), 136.0 (d,  $J_{CP} = 12$  Hz, Ph-C), 134.1 (d,  $J_{CP} = 9$  Hz, Ph-CH), 133.9 (d,  $J_{CP} = 8$  Hz, Ph-CH), 132.4 (s, Ph-CH), 132.3 (d,  $^1J_{CP} = 103$  Hz, Ph-C), 131.9 (d,  $J_{CP} = 3$  Hz, Ph-CH), 130.8 (d,  $J_{CP} = 5$  Hz, Xant-C), 130.8 (d,  $J_{CP} = 5$  Hz, Xant-C), 130.7 (d,  $J_{CP} = 3$  Hz, Ph-CH), 130.6 (d,  $J_{CP} = 3$  Hz, Ph-CH), 130.3 (d,  $J_{CP} = 2$  Hz, Xant-C), 129.9 (d,  $J_{CP} = 2$  Hz, Xant-CH), 129.2 (s, Xant-CH), 128.9 (s, Xant-CH), 128.9 (d,  $J_{CP} = 18$  Hz, Ph-CH), 128.8 (d,  $J_{CP} = 16$  Hz, Ph-CH), 128.6 (d,  $J_{CP} = 13$  Hz, Ph-CH), 127.0 (s, Xant-CH), 125.3 (d,  $J_{CP} = 17$  Hz, Xant-C), 124.3 (s, Xant-CH), 124.1 (d,  $J_{CP} = 11$  Hz, Xant-CH), 119.9 (d,  $^1J_{CP} = 97$  Hz, Xant-C), 34.6 (s - $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.4 (s,  $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 30.8 (s,  $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 9.3$  (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{HP} = 519$  Hz, - $\text{P}(\text{O})\text{H}$ ), -17.0 (d,  $J = 26$  Hz,  $\text{Ph}_2\text{PXant}$ ) ppm.

**IR** (NaCl,  $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 3060\text{w}$ , 2968w, 1476w, 1435w, 1408m, 1287w, 1178w, 1106w, 908s, 694w, 650m  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 518 (100,  $\text{M}^+$ ), 503 (16), 440 (27), 379 (10).

**HPLC** (Daicel Chiracel AD-H,  $(4.6 \times 250)$  mm),  $^n\text{Heptan} / ^i\text{PrOH} = 60 : 40$ , 0.5 ml/min, 20 °C, 210 nm):  $t_R = 10.4$  min.

$[\alpha]_D^{20} = -262$  ( $c = 0.260$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**EA**: berechnet für  $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{P}_2$  (518.53 g/mol): C 76.44 %, H 5.44 %  
gefunden: C 75.93 %, H 5.79 %.

#### (+)-L57

$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{P}_2$  (518.53 g/mol):

$R_F = 0.33$  ( $\text{SiO}_2$ , EE).

$T_M = 159\text{-}161$  °C.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 8.36$  (dd,  $^1J_{PH} = 520$  Hz,  $J = 3.3$  Hz, 1H,  $\text{PhP}(\text{O})\text{H}$ ), 7.73-7.58 (m, 4H, Ar-H), 7.46-7.40 (m, 2H, Ar-H), 7.36-7.19 (m, 13H, Ar-H), 7.04 (t,  $^3J_{HH} = 7.7$  Hz, 1H, Xant-H), 6.60-6.57 (m, 1H, Xant-H), 1.72 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 1.57 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 151.8$  (d,  $J = 17$  Hz, Xant-C), 136.5 (d,  $J_{CP} = 11$  Hz, Ph-C), 136.0 (d,  $J_{CP} = 11$  Hz, Ph-C), 134.1 (d,  $J_{CP} = 8$  Hz, Ph-CH), 133.9 (d,  $J_{CP} = 8$  Hz, Ph-CH), 132.4 (s, Ph-CH), 132.3 (d,  $^1J_{CP} = 103$  Hz, Ph-C), 131.9 (d,  $J_{CP} = 3$  Hz, Ph-CH), 130.8 (d,  $J_{CP} = 6$  Hz, Xant-C), 130.8 (d,  $J_{CP} = 5$  Hz, Xant-C), 130.7 (d,  $J_{CP} = 3$  Hz, Ph-CH), 130.6 (d,  $J_{CP} = 4$  Hz, Ph-CH), 130.3 (d,  $J_{CP} = 3$  Hz, Xant-C), 129.9 (d,  $J_{CP} = 2$  Hz, Xant-CH), 129.2 (s, Xant-CH), 128.9 (s, Xant-CH), 128.9 (d,  $J_{CP} = 17$  Hz, Ph-CH), 128.8 (d,  $J_{CP} = 16$  Hz, Ph-CH), 128.6 (d,  $J_{CP} = 13$  Hz, Ph-CH), 127.0 (s, Xant-CH), 125.2 (d,  $J_{CP} = 16$  Hz, Xant-C), 124.3 (s, Xant-CH), 124.1 (d,  $J_{CP} = 11$  Hz, Xant-CH), 119.9 (d,  $^1J_{CP} = 97$  Hz, Xant-C), 34.6 (d,  $^4J_{CP} = 2$  Hz, - $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.4 (s,  $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 30.8 (s,  $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 9.3$  (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{HP} = 521$  Hz, - $\text{P}(\text{O})\text{H}$ ), -17.0 (d,  $J = 26$  Hz,  $\text{Ph}_2\text{PXant}$ ) ppm.

**IR** (NaCl,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 3070\text{w}$ , 2971w, 2929w, 1474w, 1435w, 1408s, 1287w, 1178w, 1127w, 908s, 694m, 650m  $\text{cm}^{-1}$ .

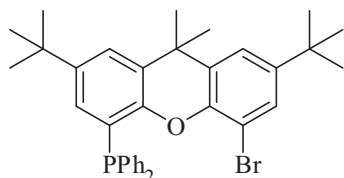
**MS** (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 518 (100,  $\text{M}^+$ ), 503 (15), 440 (25), 379 (10).

**HPLC** (Daicel Chiracel AD-H,  $(4.6 \times 250)$  mm),  $^n\text{Heptan} / ^i\text{PrOH} = 60 : 40$ , 0.5 ml/min, 20 °C, 210 nm):  $t_R = 9.4$  min.

$$[\alpha]_D^{20} = +264 (c = 0.320, \text{CHCl}_3).$$

EA: berechnet für  $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{P}_2$  (518.53 g/mol): C 76.44 %, H 5.44 %  
 gefunden: C 76.10 %, H 5.71 %.

**(5-Brom-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-9H-xanthen-4-yl)diphenylphosphin (218)**<sup>[144]</sup>



Zu einer Lösung des Dibromids **217** (1.00 g, 2.08 mmol, 1.00 eq) in THF (25 ml) wurde  $^n\text{BuLi}$  (1.6 M, 1.30 ml, 2.08 mmol, 1.00 eq) bei  $-78^\circ\text{C}$  getropft. Nachdem diese orange Lösung 2 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt worden war, wurde eine Lösung des  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  (393  $\mu\text{l}$ , 469 mg, 2.19 mmol, 1.05 eq) in Pentan (5 ml) zugegeben. Anschließend wurde für 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  und dann über Nacht (16 h) bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 1 M HCl (25 ml) versetzt und mit DCM ( $3 \times 15$  ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und eingengt. Das gelbe Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ ,  $4.5 \times 15$  cm, Pen / DEE = 100 : 1  $\rightarrow$  Pen / DEE = 100 : 3) und **218** als farbloser Schaum erhalten (859 mg, 71 %).

$\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{BrOP}$  (585.56 g/mol):

$R_F = 0.21$  ( $\text{SiO}_2$ , Pen / DEE = 50 : 1).

$T_M = 182\text{-}184^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.42\text{-}7.31$  (m, 13H, Ph-H, Xant-H), 6.57 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 4.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1H, Xant-H), 1.66 (s, 6H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.30 (s, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.14 (s, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 149.7$  (d,  $J_{\text{CP}} = 16$  Hz, Xant-C), 146.6 (s, Xant-C), 145.9 (s, Xant-C), 145.1 (s, Xant-C), 136.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 11$  Hz, Ph-C), 134.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 20$  Hz, Ph-CH), 131.0 (s, Xant-C), 129.1 (s, Xant-CH), 128.7 (s, Ph-CH), 128.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 1$  Hz, Xant-C), 128.4 (s, Xant-CH), 128.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 7$  Hz, Ph-CH), 124.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 16$  Hz, Xant-C), 123.2 (s, Xant-CH), 121.6 (s, Xant-CH), 110.5 (s, Xant-C), 35.3 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.7 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.6 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.4 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.5 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.4 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -13.9$  (s) ppm.

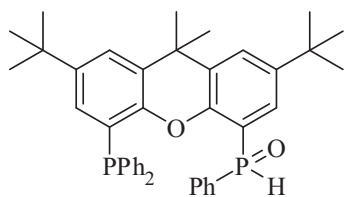
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2965\text{m}$ , 2905w, 2869m, 2253w, 1478m, 1433s, 1364w, 1266m, 1107w, 907s, 694m, 650m  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 584 (58,  $\text{M}^+$ ), 569 (96), 553 (10), 285 (20).

EA: berechnet für  $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{BrOP}$  (585.56 g/mol): C 71.79 %, H 6.54 %  
 gefunden: C 71.87 %, H 6.61 %.



### (2,7-Di-*tert*-butyl-9,9-dimethyl-5-(phenylhydrophosphoryl)-9*H*-xanthen-4-yl)diphenylphosphin (L58)



Das Arylbromid **218** (50.0 mg, 85.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurde in THF (2 ml) gelöst und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$   $n\text{-BuLi}$  (1.6 M, 56.0  $\mu\text{l}$ , 89.7  $\mu\text{mol}$ , 1.05 eq) zugetropft. Nachdem während 1 h bei dieser Temperatur gerührt worden war, wurde diese Reaktionsmischung zu einer Lösung aus  $\text{PhP}(\text{NET}_2)\text{Cl}$  (18.4 mg, 89.7  $\mu\text{mol}$ , 1.05 eq) und THF (1 ml) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mittels Transferkanüle getropft. Das farblose Reaktionsgemisch wurde über Nacht (16 h) bei RT gerührt und die resultierende farblose Suspension im HV eingengt. Der gelbliche Rückstand wurde mit DCM (3 ml) und 0.1 M HCl (2 ml) versetzt und für 30 min bei RT kräftig gerührt. Die wässrige Phase wurde mit DCM ( $2 \times 5$  ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und eingengt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $2 \times 20$  cm, Pen / EE = 2 : 1) gereinigt. Das Racemat wurde als farbloses Öl erhalten (20 mg, 37 %). Auf Grund der großen Peakbreite war eine semipräparative Trennung der beiden Enantiomere nicht möglich.

$\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{P}_2$  (630.73 g/mol):

$R_F = 0.80$  ( $\text{SiO}_2$ , Pen / EE = 2 : 1).

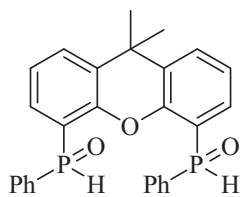
$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 8.26$  ( $m_c$ , 1H,  $-\text{P}(\text{O})\text{H}$ ), 7.76-7.70 (m, 3H, Ar-*H*), 7.58 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 1H, Xant-*H*), 7.45-7.40 (m, 2H, Ar-*H*), 7.36-7.20 (m, 12H, Ar-*H*), 6.53-6.55 (dd,  $^4J_{\text{PH}} = 4.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 1H, Xant-*H*), 1.75 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 1.57 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 1.31 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.11 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 149.7$  (d,  $J = 17$  Hz, Xant-*C*), 146.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz, Ph-*C*), 146.4 (s, Xant-*C*), 136.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz, Ph-*C*), 136.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz, Ph-*C*), diverse Signale 134.2, 134.0, 133.8 (Ar-*CH*), 132.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 106$  Hz, Ph-*C*), diverse Signale 131.8, 131.7, 130.8, 130.8, 130.7, 130.6, 130.6, 130.1, 130.1, 129.7, 129.7, 129.1, 128.9, 128.8, 128.8, 128.6, 128.6, 128.4, 128.3, 127.4, 127.3, 127.3 (Ph-*CH*, Xant-*C*, Xant-*CH*), 126.5 (s, Xant-*C*), 124.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 16$  Hz, Xant-*CH*), 123.6 (s, Xant-*CH*), 118.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 98$  Hz, Xant-*C*), diverse Signale 34.9, 34.9, 34.7, 33.8, 31.5, 31.4, 30.9 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , Xant- $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ ,  $-\text{C}((\text{CH}_3)_2)$ , Xant- $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 10.0$  (d,  $J = 22$  Hz,  $-\text{P}(\text{O})\text{H}$ ),  $-15.6$  (d,  $J = 20$  Hz,  $\text{Ph}_2\text{PXant}$ ) ppm.

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 630 (100,  $\text{M}^+$ ), 615 (23), 552 (17), 315 (14).

### (9,9-Dimethyl-9*H*-xanthen-4,5-diyl)bis[(phenyl)phosphinoxid] (L59)



Zu einer Lösung des Dibromids **210** (450 mg, 1.23 mmol, 1.00 eq) in THF (15 ml) wurde  $n\text{-BuLi}$  (1.6 M, 1.61 ml, 2.57 mmol, 2.10 eq) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  getropft. Nachdem 2 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt worden war, wurde die farblose Suspension mittels Transferkanüle bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Lösung aus  $\text{PhP}(\text{NET}_2)\text{Cl}$  (581 mg, 2.69 mmol, 2.20 eq) in THF (15 ml) gegeben und über Nacht (20 h) bei RT gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden im HV



entfernt. Das farblose Öl wurde in DCM (40 ml) aufgenommen, mit 0.1 M HCl (30 ml) versetzt und 30 min kräftig bei RT gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM (2 × 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und eingeengt. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 4 × 15 cm, EE / NEt<sub>3</sub> = 10 : 1), um einen farblosen Schaum zu erhalten. Die Trennung der Enantiomere sowie der *meso*-Verbindung erfolgte mittels semipräparativer HPLC (AD, 20 × 250 mm, <sup>n</sup>Hex / <sup>i</sup>PrOH = 45 : 55) und die Verbindungen wurden jeweils als farbloser Schaum erhalten (68 mg (-)-**L59**, 12 %; 66 mg (+)-**L59**, 12 %; 33 mg *meso*-**L59**, 6 %).

### (-)-**L59**

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (458.43 g/mol):

*R<sub>F</sub>* = 0.15 (SiO<sub>2</sub>, EE / NEt<sub>3</sub> = 10 : 1).

*T<sub>M</sub>* = 88-90 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 8.17 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 507 Hz, 2H -P(O)H), 7.73-7.63 (m, 6H, Ph-H), 7.58-7.53 (m, 2H, Xant-H), 7.50-7.40 (m, 6H, Xant-H, Ph-H), 7.24-7.19 (m, 2H, Xant-H), 1.68 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 150.6 (s, Xant-C), 132.8 (d, J<sub>CP</sub> = 3 Hz, Xant-CH), 131.8 (d, J<sub>CP</sub> = 7 Hz, Xant-CH), 131.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2 Hz, Ph-CH), 131.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12 Hz, Ph-CH), 130.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 104 Hz, Ph-C), 130.1 (d, J<sub>CP</sub> = 6 Hz, Xant-C), 129.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13 Hz, Ph-CH), 124.4 (d, J<sub>CP</sub> = 12 Hz, Xant-CH), 119.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 98 Hz, Xant-C), 34.8 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.0 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 11.0 (dq, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 507 Hz, J = 14 Hz) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3397w, 3064w, 2976m, 2235m, 1439w, 1412s, 1291w, 1244m, 1186m, 1156w, 1132w, 1109w, 911s, 731s, 648m cm<sup>-1</sup>.

MS (EI 70 eV): *m/z* (%) = 458 (95, M<sup>+</sup>), 443 (72), 380 (100), 365 (13), 223 (10).

HPLC (Daicel Chiracel AD-H, (4.6 × 250 mm), <sup>n</sup>Heptan / <sup>i</sup>PrOH = 50 : 50, 0.5 ml/min, 20 °C, 210 nm): *t<sub>R</sub>* = 12.2 min.

$[\alpha]_D^{20}$  = -220 (*c* = 0.500, CHCl<sub>3</sub>).

EA: berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (458.43 g/mol): C 70.74 %, H 5.28 %

gefunden:

C 68.59 %, H 5.52 %.

Sowohl <sup>1</sup>H- als auch <sup>31</sup>P-NMR Spektren weisen geringe Mengen an Verunreinigung auf, was vermutlich auf die geringe Stabilität zurückzuführen ist. Auf Grund dieser Zersetzungsprodukte ist das Ergebnis der EA verfälscht.

### (+)-**L59**

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (458.43 g/mol):

*R<sub>F</sub>* = 0.15 (SiO<sub>2</sub>, EE / NEt<sub>3</sub> = 10 : 1).

*T<sub>M</sub>* = 90-92 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 8.17 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 507 Hz, 2H -PH), 7.73-7.63 (m, 6H, Ph-H), 7.58-7.53 (m, 2H, Xant-H), 7.51-7.40 (m, 6H, Xant-H, Ph-H), 7.24-7.19 (m, 2H, Xant-H), 1.68 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 150.6$  (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz, Xant-C), 132.8 (s, Xant-CH), 131.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 7$  Hz, Xant-CH), 131.4 (s, Ph-CH), 131.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 12$  Hz, Ph-CH), 130.4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 104$  Hz, Ph-C), 130.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 5$  Hz, Xant-C), 129.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 13$  Hz, Ph-CH), 124.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz, Xant-CH), 119.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 98$  Hz, Xant-C), 34.2 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.0 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 11.0$  (dq,  $^1J_{\text{PH}} = 507$  Hz,  $J = 14$  Hz) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3422\text{w}$ , 2976m, 1439w, 1413s, 1292w, 1244m, 1186m, 1156w, 1132w, 1110w, 908s, 731s, 693m, 645m  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 458 (100,  $\text{M}^+$ ), 443 (78), 380 (97), 365 (13), 319 (10) 223 (11).

HPLC (Daicel Chiracel AD-H, (4.6  $\times$  250 mm),  $^n\text{Heptan} / ^i\text{PrOH} = 50 : 50$ , 0.5 ml/min, 20  $^\circ\text{C}$ , 210 nm):  $t_{\text{R}} = 19.7$  min.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +220$  ( $c = 0.525$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

EA: berechnet für  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}_2$  (458.43 g/mol): C 70.74 %, H 5.28 %  
gefunden: C 68.15 %, H 5.63 %

Sowohl  $^1\text{H}$ - als auch  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum weisen geringe Mengen an Verunreinigung auf, was vermutlich auf die geringe Stabilität zurückzuführen ist. Auf Grund dieser Zersetzungsprodukte ist das Ergebnis der EA verfälscht.

### meso-L59

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}_2$  (458.43 g/mol):

$R_{\text{F}} = 0.13$  ( $\text{SiO}_2$ , EE /  $\text{NEt}_3 = 10 : 1$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 809$  (d,  $^1J_{\text{PH}} = 507$  Hz, 2H -PH), 7.71-7.62 (m, 6H, Ph-H), 7.54-7.40 (m, 8H, Xant-H und Ph-H), 7.23-7.18 (m, 2H, Xant-H), 1.68 (s, 3H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.63 (s, 3H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 150.6$  (s, Xant-C), 132.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz, Xant-CH), 131.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 7$  Hz, Xant-CH), 131.4 (s, Ph-CH), 130.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 12$  Hz, Ph-CH), 130.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 100$  Hz, Ph-C), 130.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 6$  Hz, Xant-C), 128.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 13$  Hz, Ph-CH), 124.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 13$  Hz, Xant-CH), 119.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 98$  Hz, Xant-C), 34.2 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.6 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 32.4 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

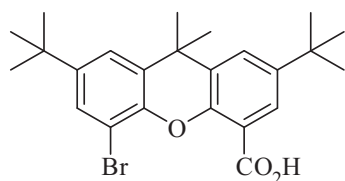
$^{31}\text{P}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 12.8$  (dq,  $^1J_{\text{PH}} = 507$  Hz,  $J = 14$  Hz) ppm.

IR (NaCl,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2976\text{m}$ , 1438 m, 1413s, 1290w, 1246m, 1188m, 1132w, 1110w, 959w, 911s, 792w, 745s, 648m  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 458 (88,  $\text{M}^+$ ), 443 (100), 380 (100), 365 (14), 223 (10).

HPLC (Daicel Chiracel AD-H, (4.6  $\times$  250 mm),  $^n\text{Heptan} / ^i\text{PrOH} = 50 : 50$ , 0.5 ml/min, 20  $^\circ\text{C}$ , 210 nm):  $t_{\text{R}} = 30.1$  min.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0.0$  ( $c = 0.950$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**5-Brom-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethyl-9*H*-xanthen-4-carbonsäure (219)**<sup>[145]</sup>

Zu einer Lösung des Dibromids **217** (2.00 g, 4.16 mmol, 1.00 eq) in THF (40 ml) wurde <sup>n</sup>BuLi (1.6 M, 2.60 ml, 4.16 mmol, 1.00 eq) bei -78 °C getropft und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde CO<sub>2</sub> (g) während 10 min bei -78 °C und anschließend für 30 min bei RT durch die Reaktionsmischung geleitet. Diese gelbe Suspension wurde mit 2 M HCl (2 ml) auf pH 1 eingestellt und mit EE (3 × 40 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und auf 10 ml Volumen aufkonzentriert. Der resultierende farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan (20 ml) gewaschen und die Säure **219** als farbloses Pulver erhalten (1.46 g, 79 %).

C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>BrO<sub>3</sub> (445.39 g/mol):

$R_F = 0.42$  (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 7 : 2).

$T_M = 229-232$  °C.

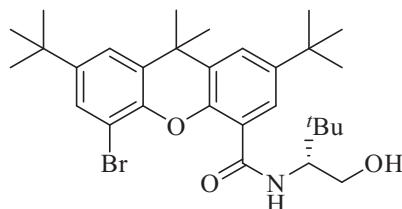
<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 8.18 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, 1H, Xant-*H*), 7.67 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, 1H, Xant-*H*), 7.51 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, 1H, Xant-*H*), 7.41 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, 1H, Xant-*H*), 1.67 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.34 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 163.9 (s, -CO<sub>2</sub>H), 147.9 (s, Xant-C), 147.7 (s, Xant-C), 146.0 (s, Xant-C), 144.8 (s, Xant-C), 131.3 (s, Xant-C), 130.6 (s, Xant-C), 129.4 (s, Xant-CH), 129.0 (s, Xant-CH), 128.9 (s, Xant-CH), 121.8 (s, Xant-C), 121.6 (s, Xant-CH), 110.5 (s, Xant-C), 35.3 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.8 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.8 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.0 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2682m, 1735w, 1444w, 1267w, 1094w, 914s, 750s, 720s, 651m$  cm<sup>-1</sup>.

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 447 (100, [M+2]<sup>+</sup>), 427 (7).

EA: berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>BrO<sub>3</sub> (445.39 g/mol): C 64.72 %, H 6.56 %  
gefunden: C 64.70 %, H 6.48 %.

**(*R*)-5-Brom-2,7-di-*tert*-butyl-*N*-(1-hydroxy-3,3-dimethylbutan-2-yl)-9,9-dimethyl-9*H*-xanthen-4-carboxamid (220)**<sup>[146]</sup>

Eine Lösung der Säure **219** (700 mg, 1.57 mmol, 1.00 eq) in SOCl<sub>2</sub> (10 ml) wurde über Nacht (18 h) unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde überschüssiges SOCl<sub>2</sub> im HV entfernt und das Säurechlorid als gelben Feststoff erhalten. Dieses wurde in DCM (30 ml) gelöst und langsam zu einer Lösung des (*R*)-<sup>t</sup>Leucinols (183 mg, 1.57 mmol, 1.00 eq) in NEt<sub>3</sub> (781 μl, 568 mg, 5.65 mmol, 3.60 eq) bei 0 °C getropft. Es wurde über Nacht (14 h) bei RT gerührt und anschließend mit H<sub>2</sub>O (10 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit DCM (3 × 20 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und eingengt. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 4.5 × 15 cm,

DCM → DCM / MeOH = 100 : 3), wodurch das Amid **220** als farbloser Schaum erhalten wurde (770 mg, 90 %).

$C_{30}H_{42}BrNO_3$  (544.57 g/mol):

$R_F = 0.20$  (SiO<sub>2</sub>, DCM / MeOH = 50 : 1).

$T_M = 114-116$  °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 8.20$  (d,  $^4J_{HH} = 2.6$  Hz, 1H, Xant-H), 7.99 ( $^3J_{HH} = 9.1$  Hz, 1H, -C(O)NH-), 7.57 (d,  $^4J_{HH} = 2.3$  Hz, 1H, Xant-H), 7.47 (d,  $^4J_{HH} = 2.2$  Hz, 1H, Xant-H), 7.40 (d,  $^4J_{HH} = 2.3$  Hz, 1H, Xant-H), 4.34 (td,  $^3J_{HH} = 9.6$  Hz,  $^4J_{HH} = 3.5$  Hz, 1H, -CHCH<sub>2</sub>OH), 4.05-3.98 (m, 1H, -CHCHHOH), 3.91-3.84 (m, 1H, -CHCHHOH), 2.52-2.48 (m, 1H, -CHCH<sub>2</sub>OH), 1.72 (s, 3H, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 1.61 (s, 3H, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 1.35 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.33 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.05 (s, 9H, -CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 166.6$  (s, -C(O)NH-), 148.1 (s, Xant-C), 146.5 (s, Xant-C), 146.5 (s, Xant-C), 144.7 (s, Xant-C), 131.8 (s, Xant-C), 130.1 (s, Xant-C), 128.5 (s, Xant-CH), 128.2 (s, Xant-CH), 126.3 (s, Xant-CH), 122.2 (s, Xant-CH), 120.7 (s, Xant-C), 109.7 (s, Xant-C), 62.7 (s, -CHCH<sub>2</sub>OH), 61.1 (s, -CHCH<sub>2</sub>OH), 35.3 (-CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.8 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.4 (s, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 33.4 (s, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 31.5 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.4 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.1 (s, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 27.6 (s, -CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

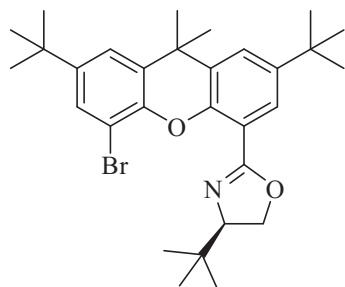
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3407m, 2964s, 2869m, 1655m, 1517m, 1478m, 1440s, 1365m, 1264m, 908m, 732m, 646w$  cm<sup>-1</sup>.

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 546 (9, [M+ 2]<sup>+</sup>), 510 (31), 468 (98), 427 (32), 384 (25).

$[\alpha]_D^{20} = -94.6$  ( $c = 0.750$ , CHCl<sub>3</sub>).

EA: berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>BrNO<sub>3</sub> (544.57 g/mol): C 66.17 %, H 7.77 %, N 2.57 %  
 gefunden: C 65.94 %, H 7.67 %, N 2.55 %.

**(R)-2-(5-Brom-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-9H-xanthen-4-yl)-4-tert-butyl-4,5-dihydrooxazol (221)**<sup>[146]</sup>



Eine Lösung des Amids **220** (750 mg, 1.38 mmol, 1.00 eq) in DCM (30 ml) wurde nacheinander mit Mesylchlorid (181  $\mu$ l, 268 mg, 2.34 mmol, 1.70 eq) und NEt<sub>3</sub> (652  $\mu$ l, 4.68 mmol, 3.40 eq) versetzt und über Nacht (18 h) bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit H<sub>2</sub>O (20 ml) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit DCM (30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen

Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der resultierende orange Schaum wurde in MeOH (30 ml) gelöst, mit H<sub>2</sub>O (30 ml) und NaOH (110 mg, 2.76 mmol, 2.00 eq) versetzt und unter Rückfluss 4 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde aus dieser farblosen Suspension unter vermindertem Druck MeOH entfernt und die wässrige Phase mit DCM (3 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und eingeeengt. Die Reinigung des orangenen Rohproduktes erfolgte

mittels Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 4.5 × 15 cm, Pen / EE = 7 : 2), wodurch das Oxazolin **221** als farbloser Schaum erhalten wurde (710 mg, 86 %).

C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>BrNO<sub>2</sub> (526.55 g/mol):

R<sub>F</sub> = 0.67 (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 7 : 2).

T<sub>M</sub> = 81-83 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 8.20 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, 1H, Xant-H), 7.57 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, 1H, Xant-H), 7.47 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, 1H, Xant-H), 7.40 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1H, Xant-H), 4.47 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 10.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 1H, -CHCHHO-), 4.05-3.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 1H, -CHCHHO-), 3.91-3.84 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 10.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 1H, -CHCH<sub>2</sub>O-), 1.63 (s, 3H, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 1.60 (s, 3H, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 1.33 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.31 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.03 (s, 9H, -CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 163.5 (s, -C=N-), 147.0 (s, Xant-C), 146.9 (s, Xant-C), 145.7 (s, Xant-C), 145.3 (s, Xant-C), 131.1 (s, Xant-C), 130.2 (s, Xant-C), 128.5 (s, Xant-CH), 126.2 (s, Xant-CH), 125.4 (s, Xant-CH), 121.7 (s, Xant-CH), 117.0 (s, Xant-C), 110.3 (s, Xant-C), 76.4 (s, -CHCH<sub>2</sub>O-), 69.4 (s, -CHCH<sub>2</sub>O-), 35.3 (s, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 34.7 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.7 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.9 (-CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.5 (s, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 32.0 (s, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 31.5 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.3 (s, -CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

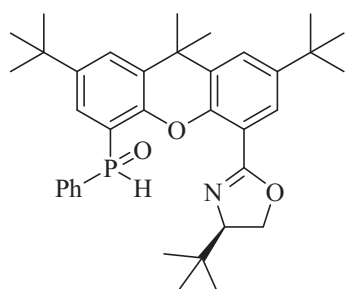
IR (NaCl, CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3407w, 2966m, 2905w, 2869w, 2252w, 1648w, 1518w, 1478w, 1440m, 1365w, 1265w, 1115w, 1044w, 909s, 734s, 650m cm<sup>-1</sup>.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 525 (6, M<sup>+</sup>), 510 (32), 468 (99), 384 (20), 57 (10).

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -43.0 (c = 0.360, CHCl<sub>3</sub>).

EA: berechnet für C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> BrNO <sub>2</sub> (526.55 g/mol):	C 68.43 %, H 7.66 %, N 2.66 %
gefunden:	C 68.37 %, H 7.52 %, N 2.83 %

**(R)-4-tert-Butyl-2-[2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-5-(phenylhydrophosphoryl)-9H-xanthen-4-yl]-4,5-dihydrooxazole (L60)**



Zu einer Lösung des Arylbromids **221** (400 mg, 760 μmol, 1.00 eq) in THF (10 ml) wurde <sup>n</sup>BuLi (1.6 M, 474 μl, 760 μmol, 1.00 eq) bei -78 °C getropft. Nachdem während 1 h bei dieser Temperatur gerührt worden war, wurde diese Reaktionsmischung zu einer Lösung aus PhP(NEt<sub>2</sub>)Cl (164 mg, 760 μmol, 1.00 eq) und THF (5 ml) bei -78 °C mittels Transferkanüle getropft. Das farblose Reaktionsgemisch wurde über Nacht

(16 h) bei RT gerührt und die resultierende farblose Suspension im HV aufkonzentriert. Der gelbliche Rückstand wurde mit DCM (10 ml) und 0.1 M HCl (10 ml) versetzt und für 30 min bei RT kräftig gerührt. Die wässrige Phase wurde mit DCM (3 × 10 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und eingengt. Die Trennung der Diastereomere ((-)-**L60a** / (+)-**L60b** = 42 : 58) erfolgte mittels Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 2 × 20 cm, EE / Pen = 1 : 1). (-)-**L60a** wurde als farbloses Pulver und (+)-**L60b** als farbloser Schaum erhalten (120 mg (-)-**L60a**, 28 %; 135 mg (+)-**L60b**, 31 %).

**(-)-L60a**

$C_{36}H_{46}NO_3P$  (571.74 g/mol):

$R_F = 0.23$  (SiO<sub>2</sub>, EE / Pen = 1 : 1).

$T_M = 186-188$  °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 8.67$  (d,  $^1J_{PH} = 517$  Hz, -P(O)H), 7.91 (dd,  $^3J_{PH} = 13.2$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, 2H, Ph-H), 7.71 (d,  $^3J_{PH} = 13.2$  Hz, 1H, Xant-H), 7.64-7.62 (m, 1H, Xant-H), 7.60-7.58 (m, 1H, Xant-H), 7.55-7.53 (m, 1H, Xant-H), 7.52-7.58 (m, 3H, Ph-H), 4.10 (d,  $^3J_{HH} = 9.1$  Hz, 2H, -CHCH<sub>2</sub>O-), 3.86-3.80 (m, 1H, -CHCH<sub>2</sub>O-), 1.68 (s, 3H, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 1.62 (s, 3H, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 1.34 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.30 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.90 (s, 9H, -CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 162.8$  (s, -C=N-), 148.8 (d,  $J = 4$  Hz, Xant-C), 146.9 (d,  $J = 10$  Hz, Xant-C), 146.1 (s, Xant-C), 146.1 (s, Xant-C), 132.2 (d,  $^1J_{PC} = 102$  Hz, Ph-C), 132.1 (d,  $J_{PC} = 3$  Hz, Ph-CH), 130.6 (d,  $J_{PC} = 11$  Hz, Ph-CH), 130.1 (s, Xant-C), 129.6 (d,  $J_{PC} = 6$  Hz, Xant-C), 128.8 (d,  $J_{PC} = 13$  Hz, Ph-CH), 127.6 (s Xant-CH), 126.2 (d,  $J_{PC} = 6$  Hz, Xant-CH), 126.5 (s, Xant-CH), 125.9 (s, Xant-CH), 118.4 (d,  $^1J_{PC} = 99$  Hz, Xant-C), 110.3 (s, Xant-C), 76.0 (s, -CHCH<sub>2</sub>O-), 69.0 (s, -CHCH<sub>2</sub>O-), 34.9 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.8 (s, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 34.6 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.0 (-CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.0 (s, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 32.2 (s, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 31.5 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.0 (s, -CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 9.3$  (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{HP} = 517$  Hz, -P(O)H) ppm.

**IR** (NaCl, CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu} = 2965m, 2252w, 1654w, 1478w, 1438m, 1365w, 1268w, 1183w, 911s, 736s, 650m$  cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 571 (41, M<sup>+</sup>), 556 (29), 514 (100), 470 (15), 445 (13), 429 (12).

$[\alpha]_D^{20} = -200$  ( $c = 0.324$ , CHCl<sub>3</sub>).

<b>EA:</b> berechnet für $C_{36}H_{46}NO_3P$ (571.74 g/mol):	C 75.63 %, H 8.11 %, N 2.45 %
gefunden:	C 75.20 %, H 8.00 %, N 2.46 %.

**(+)-L60b**

$C_{36}H_{46}NO_3P$  (571.74 g/mol):

$R_F = 0.18$  (SiO<sub>2</sub>, EE / Pen = 1 : 1).

$T_M = 92-94$  °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 8.78$  (d,  $^1J_{PH} = 522$  Hz, PhP(O)H), 7.89-7.83 (m, 2H, Ph-H), 7.73 (dd,  $^3J_{PH} = 13.6$  Hz,  $^4J_{HH} = 2.0$  Hz, 1H, Xant-H), 7.66 (d,  $^4J_{HH} = 2.3$  Hz, 1H, Xant-H), 7.59 (d,  $^4J_{HH} = 2.3$  Hz, 1H, Xant-H), 7.54 (d,  $^4J_{HH} = 2.5$  Hz, 1H, Xant-H), 7.50-7.46 (m, 1H, Ph-H), 7.44-7.39 (m, 2H, Ph-H), 4.12 (dd,  $^2J_{HH} = 10.1$  Hz,  $^3J_{HH} = 8.8$  Hz, 1H, -CHCHHO-), 4.01 (t,  $^3J_{HH} = 8.6$  Hz, 1H, -CHCH<sub>2</sub>O-), 3.82 (dd,  $^2J_{HH} = 10.1$  Hz,  $^3J_{HH} = 8.8$  Hz, 1H, -CHCHHO-), 1.70 (s, 3H, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 1.62 (s, 3H, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 1.34 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.31 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.88 (s, 9H, -CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 162.0 (s, -C=N-), 148.7 (d,  $J$  = 4 Hz, Xant-C), 146.9 (d,  $J$  = 11 Hz, Xant-C), 146.1 (s, Xant-C), 145.9 (s, Xant-C), 132.6 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 102 Hz, Ph-C), 131.9 (d,  $^4J_{\text{PC}}$  = 3 Hz, Ph-CH), 130.7 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 12 Hz, Ph-CH), 130.1 (s, Xant-C), 129.5 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 6 Hz, Xant-C), 128.6 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 13 Hz, Ph-CH), 127.6 (s Xant-CH), 127.5 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 5 Hz, Xant-CH), 126.5 (s, Xant-CH), 126.0 (s, Xant-CH), 118.4 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 98 Hz, Xant-C), 116.2 (s, Xant-C), 76.5 (s, -CHCH<sub>2</sub>O-), 68.5 (s, -CHCH<sub>2</sub>O-), 34.9 (s, -CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.7 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 1 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.6 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.8 (s, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 33.4 (s, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 32.2 (s, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)), 31.5 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Xant-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.1 (s, -CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 9.7 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{\text{HP}}$  = 523 Hz, -P(O)H) ppm.

IR (NaCl,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2964m, 2253w, 1654w, 1478w, 1438m, 1365w, 1268w, 1180w, 1115w, 910s, 730s, 650m  $\text{cm}^{-1}$ .

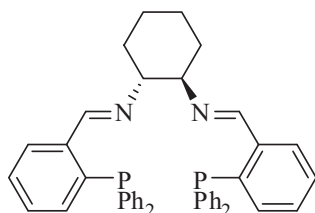
MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 571 (69, M<sup>+</sup>), 556 (23), 514 (100), 470 (17), 429 (12).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  = +160 ( $c$  = 0.185,  $\text{CHCl}_3$ ).

EA: berechnet für C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>NO<sub>3</sub>P (571.74 g/mol): C 75.63 %, H 8.11 %, N 2.45 %  
 gefunden: C 74.45 %, H 8.06 %, N 2.45 %.

## 5.8 Synthese von Phosphin-P,N-Liganden

### (1*R*,2*R*,*N*1*E*,*N*2*E*)-*N*1,*N*2-bis(2-(diphenylphosphin)benzyliden)cyclohexan-1,2-diamin (L26)<sup>[137]</sup>



Das Diamin **195** (85.6 mg, 0.75 mmol, 1.00 eq) und der Aldehyd **194** (435 mg, 1.50 mmol, 2.00 eq) wurden zusammen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (640 mg, 4.50 mmol, 6.00 eq) in DCM (5 ml) bei RT für 24 h gerührt. Diese orange Suspension wurde filtriert, mit DCM (10 ml) nachgewaschen und bei vermindertem Druck das Reaktionsgemisch auf 1 ml Restvolumen aufkonzentriert. Nach Zugabe von EtOH (5 ml) wurde **L26** übers Wochenende im Tiefkühler (-20 °C) auskristallisiert. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig EtOH (5 ml) gewaschen und im HV getrocknet (386 mg, 78 %).

C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (658.76 g/mol):

$R_F$  = 0.52 (SiO<sub>2</sub>, Cy / EE = 2 : 1). (Zersetzung)

$T_M$  = 96-98 °C.

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 8.70 (d,  $J_{\text{HH}}$  = 4.0 Hz, 2H, -N=C-H), 7.76 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz,  $^4J_{\text{HP}}$  = 3.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.35-7.24 (m, 14H, Ar-H), 7.24-7.17 (m, 10H, Ar-H), 6.82 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{HP}}$  = 4.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.0 Hz, 2H, Ar-H), 3.17-3.07 (m, 2H, -NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.70-1.64 (m, 2H, -NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.52-1.42 (m, 2H, -NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.42-1.32 (m, 2H, -NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.32-1.21 (m, 2H, -NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 159.5$  (d,  $J_{CP} = 19$  Hz,  $\text{N}=\text{CH}$ ), 140.2 (d,  $J_{CP} = 18$  Hz, Ar-C), diverse Signale 137.4-137.0 (Ar-C), diverse Signale 134.2-133.4 (Ar-CH), diverse Signale 129.8-128.2 (Ar-CH), 73.8 (s,  $-\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ ), 32.6 (s,  $-\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ ), 24.4 (s,  $-\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ ) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -13.1$  (s) ppm.

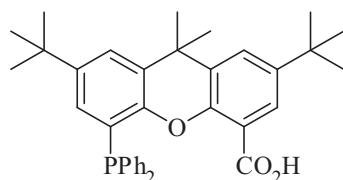
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3055\text{m}, 2933\text{s}, 2858\text{m}, 1636\text{m}, 1586\text{w}, 1478\text{w}, 1434\text{m}, 1378\text{w}, 1089\text{w}, 1027\text{w}, 905\text{s}, 726\text{s}, 696\text{m}, 649\text{m}} \text{ cm}^{-1}$ .

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 658 (4,  $\text{M}^+$ ), 581 (95), 288 (100), 212 (13).

$[\alpha]_D^{20} = -73.5$  ( $c = 1.08$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

EA: berechnet für  $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_2$  (658.76 g/mol): C 80.22 %, H 6.12 %, N 4.25 %  
 gefunden: C 80.16 %, H 6.26 %, N 4.26 %.

## 2,7-Di-*tert*-butyl-5-(diphenylphosphin)-9,9-dimethyl-9*H*-xanthen-4-carbonsäure (**222**)



Zu einer Lösung des Bromids **218** (500 mg, 854  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in THF (15 ml) wurde  $^n\text{BuLi}$  (1.6 M, 534  $\mu\text{l}$ , 854  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) bei  $-78^\circ\text{C}$  getropft und das Gemisch 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde  $\text{CO}_2$  (g) während 10 min bei  $-78^\circ\text{C}$  und anschließend für 30 min bei RT durch die Reaktionsmischung geleitet. Diese gelbe Mischung wurde mit 2 M HCl (2 ml) auf pH 1 eingestellt und mit EE ( $3 \times 15$  ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (15 ml) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde eingengt und der erhaltene gelbe Schaum mittels Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pen / EE = 10 : 1  $\rightarrow$  Pen / EE = 1 : 1) gereinigt. Dadurch wurde die Säure **222** als farbloser Schaum erhalten (420 mg, 89 %).

$\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{P}$  (550.68 g/mol):

$R_F \leq 0.25$  ( $\text{SiO}_2$ , Pen / EE = 1 : 1).

$T_M = 106\text{-}108^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 10.8$  (s br, 1H,  $-\text{CO}_2\text{H}$ ), 8.11 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 1H, Xant-H), 7.65 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 1H, Xant-H), 7.46 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 1H, Xant-H), 7.38-7.30 (m, 10 H, Ph-H), 6.77 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 4.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 1H, Xant-H), 1.67 (s, 6H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.33 (s, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.16 (s, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 165.4$  (s,  $-\text{CO}_2\text{H}$ ), 149.1 (d,  $J = 18$  Hz, Xant-C), 147.7 (d,  $J = 2$  Hz, Xant-C), 147.3 (s, Xant-C), 146.6 (s, Xant-C), 135.0 (d,  $J = 8$  Hz, Ph-C), 134.1 (d,  $J = 20$  Hz, Ph-CH), 130.7 (s, Xant-C), 130.1 (s, Xant-CH), 129.3 (s, Ph-CH), 129.2 (s, Xant-CH), 129.0 (d,  $J = 2$  Hz, Xant-C), 128.7 (d,  $J = 7$  Hz, Ph-CH), 128.3 (s, Xant-CH), 124.0 (s, Xant-CH), 123.7 (d,  $J = 12$  Hz, Xant-C), 116.3 (s, Xant-C), 34.9 (d,  $J = 2$  Hz,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.8 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.8 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.3 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.4 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.4 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -20.5$  (s) ppm.

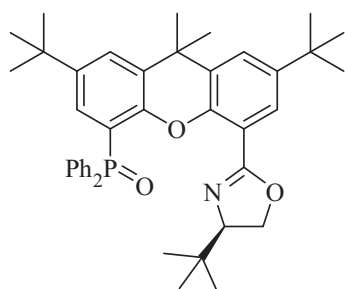
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3368\text{m}, 3068\text{m}, 2964\text{s}, 2906\text{m}, 2868\text{m}, 2253\text{m}, 1727\text{s}, 1699\text{m}, 1607\text{w}, 1477\text{s}, 1433\text{s}, 1364\text{s}, 1331\text{m}, 1264\text{s}, 1190\text{m}, 1116\text{w}, 1094\text{w}, 1026\text{w}, 907\text{s}, 734\text{s}, 697\text{s}, 648\text{s}} \text{ cm}^{-1}$ .



**MS** (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 550 (100,  $M^+$ ), 535 (99), 505 (12), 491 (14), 475 (10), 275 (12), 267 (15).

**EA:** berechnet für  $C_{36}H_{39}O_3P$  (550.68 g/mol): C 78.52 %, H 7.14 %  
 gefunden: C 78.21 %, H 7.23 %.

**(R)-4-tert-Butyl-2-(2,7-di-tert-butyl-5-(diphenylphosphoryl)-9,9-dimethyl-9H-xanthen-4-yl)-4,5-dihydrooxazol (223)**



Eine Lösung der Säure **222** (400 mg, 726  $\mu$ mol, 1.00 eq) in  $SOCl_2$  (7 ml) wurde 7 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde überschüssiges  $SOCl_2$  im HV entfernt und das Säurechlorid als gelber Feststoff erhalten. Dieses wurde in DCM (15 ml) gelöst und langsam zu einer Lösung des (*R*)-<sup>t</sup>Leucinols (85.2 mg, 726  $\mu$ mol, 1.00 eq) in  $NEt_3$  (253  $\mu$ l, 184 mg, 1.82 mmol, 2.50 eq) bei 0 °C getropft. Über Nacht

(16 h) wurde das Reaktionsgemisch bei RT gerührt und anschließend mit  $H_2O$  (5 ml) versetzt. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit DCM (3  $\times$  15 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $Na_2SO_4$  getrocknet, filtriert und eingeeengt. Das schaumige Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie ( $SiO_2$ , 3  $\times$  15 cm, DCM / MeOH = 25 : 1  $\rightarrow$  DCM / MeOH = 20 : 1) gereinigt und das Phosphinoxid als leicht gelblicher Feststoff erhalten (360 mg, 77 %).

$C_{42}H_{50}NO_3P$  (647.83 g/mol):

$R_F$  = 0.20 ( $SiO_2$ , DCM / MeOH = 50 : 1).

$T_M$  = 263-265 °C.

**$^1H$ -NMR** (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.83-7.77 (m, 2H, Ar-*H*), 7.70 (dd,  $^3J_{PH}$  = 12.1 Hz,  $^3J_{HH}$  = 7.6 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.63 (d,  $^4J_{HH}$  = 2.2 Hz, 1H, Xant-*H*), 7.52-7.36 (m, 9H, Xant-*H*, Ph-*H*), 3.84-3.76 (m, 2H, - $CHCH_2O$ ), 3.50-3.40 (m, 1H, - $CHCH_2O$ ), 1.72 (s, 3H,  $(CH_3)C(CH_3)$ ), 1.59 (s, 3H,  $(CH_3)C(CH_3)$ ), 1.28 (s, 9H,  $(CH_3)_3C$ -Xant-C( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 1.20 (s, 9H,  $(CH_3)_3C$ -Xant-C( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 0.82 (s, 9H, - $CHC(CH_3)_3$ ) ppm.

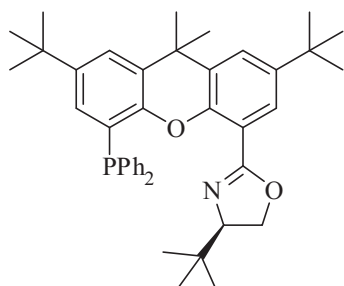
**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 163.4 (s, -C=N-), 149.7 (s, Xant-C), 146.0 (s, Xant-C), 145.6 (s, Xant-C), 133.8 (d,  $J$  = 107 Hz, Ph-C), 133.6 (d,  $J$  = 108 Hz, Ph-C), 131.9 (d,  $J$  = 11 Hz, Ph-CH), 131.9 (d,  $J$  = 11 Hz, Ph-CH), 131.7 (d,  $J$  = 3 Hz, Ph-CH), 131.7 (d,  $J$  = 3 Hz, Ph-CH), 131.2 (d,  $J$  = 8 Hz, Xant-CH), 130.0 (s, Xant-C), 130.0 (s, Xant-C), 129.7 (s, Xant-C), 128.4 (d,  $J$  = 13 Hz, Ph-CH), 128.4 (d,  $J$  = 12 Hz, Ph-CH), 127.8 (s, Xant-CH), 126.5 (s, Xant-CH), 125.4 (s, Xant-CH), 117.8 (d,  $J$  = 100 Hz, Xant-C), 116.9 (s, Xant-C), 75.0 (s, - $CHCH_2O$ -), 69.0 (d,  $J$  = 2 Hz, - $CHCH_2O$ -), 34.7 (s,  $(CH_3)_3C$ -Xant-C( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 34.7 (d,  $J$  = 1 Hz,  $(CH_3)C(CH_3)$ ), 34.5 (s,  $(CH_3)_3C$ -Xant-C( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 34.2 (s,  $(CH_3)C(CH_3)$ ), 34.0 (s, - $CHC(CH_3)_3$ ), 31.5 (s,  $(CH_3)C(CH_3)$ ), 31.4 (s,  $(CH_3)_3C$ -Xant-C( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 31.3 (s,  $(CH_3)_3C$ -Xant-C( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 26.0 (s, - $CHC(CH_3)_3$ ) ppm.

**$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (162.0 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 29.5 (s) ppm.

**MS** (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 647 (24,  $M^+$ ), 632 (17), 590 (100), 575 (21), 549 (13), 521 (29), 349 (14), 306 (19), 217 (38), 199 (22), 77 (12), 57 (11).

$$[\alpha]_D^{20} = -13.6 \quad (c = 0.590, \text{CHCl}_3).$$

**(R)-4-tert-Butyl-2-(2,7-di-tert-butyl-5-(diphenylphosphin)-9,9-dimethyl-9H-xanthen-4-yl)-4,5-dihydrooxazol (L61)**<sup>[147]</sup>



Eine Suspension von Phosphinoxid **223** (300 mg, 463  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in  $\text{PhSiH}_3$  (1 ml) wurde während 40 h in einem verschlossenen Youngkolben bei 120 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde bei 70 °C mit heißem MeOH (15 ml) versetzt. Der resultierende farblose Niederschlag wurde mit heißem MeOH (10 ml) gewaschen und mittels Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $3 \times 15$  cm, Pen / EE = 19 : 1) gereinigt und das Produkt **L61** als farbloses Pulver erhalten. Das Filtrat wurde aufkonzentriert und ebenfalls säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ ,  $3 \times 15$  cm, Pen / EE = 19 : 1) und weiteres **L61** als farbloses Pulver erhalten (174 mg, 50 %).

$\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{NO}_2\text{P}$  (631.84 g/mol):

$R_F = 0.12$  ( $\text{SiO}_2$ , Pen / EE = 19 : 1).

$T_M = 226\text{-}227$  °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.52\text{-}7.48$  (m, 2H, Ar-H), 7.38-7.24 (m, 12H, Ar-H), 6.45 (dd,  $^3J_{PH} = 4.3$  Hz,  $^4J_{HH} = 2.0$  Hz, 1H, Xant-H), 4.17-4.11 (m, 1H, -CHCHHO-), 4.04 (t,  $^3J_{HH} = 8.3$  Hz, 1H, -CHCHHO-), 3.82 (dd,  $^2J_{HH} = 10.1$  Hz,  $^3J_{HH} = 8.3$  Hz, 1H, -CHCH<sub>2</sub>O-), 1.71 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 1.61 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 1.32 (s, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.08 (s, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.90 (s, 9H, -CHC $(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 163.8$  (s, -C=N-), 150.3 (d,  $J = 16$  Hz, Xant-C), 147.0 (s, Xant-C), 145.7 (s, Xant-C), 145.1 (s, Xant-C), 137.7 (d,  $J = 12$  Hz, Ph-C), 137.5 (d,  $J = 12$  Hz, Ph-C), 134.4 (d,  $J = 20$  Hz, Ph-CH), 134.4 (d,  $J = 19$  Hz, Ph-CH), 130.4 (s, Xant-C), 129.3 (s, Xant-CH), 128.7 (d,  $J = 2$  Hz, Xant-C), 128.7 (s, Xant-CH), 128.7 (s, Ph-CH), 128.4 (s, Ph-CH), 128.4 (s, Ph-CH), 128.4 (s, Ph-CH), 128.3 (s, Ph-CH), 126.0 (s, Xant-CH), 125.3 (s, Xant-CH), 123.7 (d,  $J = 17$  Hz, Xant-C), 116.7 (s, Xant-C), 75.3 (s, -CHCH<sub>2</sub>O-), 69.3 (d,  $J = 2$  Hz, -CHCH<sub>2</sub>O-), 34.9 (d,  $J = 2$  Hz,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 34.6 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.6 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.9 (s, -CHC $(\text{CH}_3)_3$ ), 33.2 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 31.5 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.4 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Xant-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.3 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 26.1 (s, -CHC $(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -12.5$  (s) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3233\text{w}$ , 2965m, 2905w, 2867w, 1478w, 1432m, 1365w, 1268w, 1239w, 907s, 741s, 650s  $\text{cm}^{-1}$ .

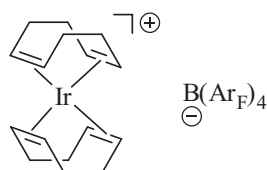
MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 631 (32,  $\text{M}^+$ ), 616 (69), 574 (100), 548 (16), 280 (11).

$$[\alpha]_D^{20} = -132 \quad (c = 0.400, \text{CHCl}_3).$$

EA: berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{NO}_2\text{P}$  (631.84 g/mol): C 79.84 %, H 7.98 %, N 2.22 %  
gefunden: C 79.54 %, H 7.99 %, N 2.20 %.

## 5.9 Synthese von Metallkomplexen

### Bis-Cyclooktadien-iridium(I)-tetrakis[3,5-bis(trifluor-methyl)phenyl]borat (173)



Zu einer Lösung von  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (336 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq) in DCM (10 ml) wurde COD (135  $\mu\text{l}$ , 119 mg, 1.10 mmol, 2.20 eq) bei RT getropft. Diese rote Lösung wurde mit  $\text{NaB}(\text{Ar}_F)_4$  (975 mg, 1.10 mmol, 2.20 eq) bei RT versetzt und 30 min gerührt. Die erhaltene dunkelviolette Suspension wurde über *Celite*<sup>®</sup> filtriert, mit DCM (15 ml) nachgewaschen, das Filtrat auf 5 ml Restvolumen aufkonzentriert und über Nacht im Tiefkühler ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) auskristallisiert. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan (10 ml) gewaschen und **173** als dunkle Kristalle erhalten (1.21 g, 95 %).

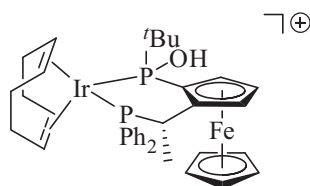
$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{BF}_{24}\text{Ir}$  (1331.93 g/mol):

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.69$  (s, 8H,  $\text{Ar}_F\text{-}o\text{-H}$ ), 7.54 (s, 4H,  $\text{Ar}_F\text{-}p\text{-H}$ ), 4.99 (s, 8H, COD-CH), 2.45-2.15 (m, 16H, COD- $\text{CH}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 297 K):  $\delta = 162.6\text{-}161.9$  (m,  $\text{Ar}_F\text{-}i\text{-C}$ ), 134.9 (s,  $\text{Ar}_F\text{-}o\text{-C}$ ), 129.6-128.6 (m,  $\text{Ar}_F\text{-}m\text{-C}$ ), 124.7 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 273$  Hz,  $-\text{CF}_3$ ), 117.7-117.6 (m,  $\text{Ar}_F\text{-}p\text{-C}$ ), 101.2 (s, COD-CH), 30.4 (s, COD- $\text{CH}_2$ ) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -62.6$  (s) ppm.

### ( $R,P_R$ )- $\{(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooktadien})\}\{(\eta^5\text{-}2,4\text{-Cyclopentadien-}1\text{-yl})\{\eta^5\text{-}tert\text{-butyl}[2\text{-}(1\text{-diphenylphosphin})\text{ethyl}]\text{cyclopenta-}2,4\text{-dien-}1\text{-yl}\}\{(\text{hydroxy})\text{phosphin}\}\text{eisen}\}\text{-iridium(I)}\}\text{-tetrakis}[3,5\text{-bis}(\text{trifluor-methyl})\text{phenyl}]\text{borat (182)}^{[126]}$



Zu einer Lösung von  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{B}(\text{Ar}_F)_4$  (127 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in MeOH (2 ml) wurde eine Lösung aus **L23** (50.2 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) und MeOH (2 ml) bei RT getropft. Die rotbraune Lösung wurde für 30 min bei RT gerührt und dann im HV eingeeengt. Der resultierende rotbraune Niederschlag **182** wurde mit Pentan (20 ml) gewaschen und im HV getrocknet (100 mg, 60 %).

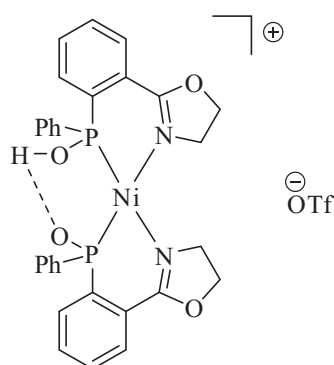
$\text{C}_{72}\text{H}_{68}\text{BF}_{24}\text{FeIrOP}_2$  (1726.09 g/mol):

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 7.75\text{-}7.70$  (m, 11H,  $\text{Ar}_F\text{-H}$ , Ph-H), 7.63-7.57 (m, 8H,  $\text{Ar}_F\text{-H}$ , Ph-H), 7.55-7.45 (m, 5H, Ph-H), 5.61 (s br, 1H, Cp-H), 4.91 (s br, 1H, Cp-H), 4.78 (s br, 1H, Cp-H), 4.62 (s br, 2H, Cp-H), 4.52 (s br, 1H, Cp-H), 4.23 (s, 4H, COD-CH), 4.20-4.13 (m, 1H,  $-\text{CHCH}_3$ ), 3.74 (s br, 1H, Cp-H), 3.45 (s br, 1H, Cp-H), 2.52-1.90 (m, 9H,  $-\text{POH}$ , COD- $\text{CH}_2$ ), 1.33 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 13.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 3H,  $-\text{CHCH}_3$ ), 1.22 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 15.7$  Hz, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 106.7$  (d,  $J_{\text{PP}} = 22$  Hz,  $-\text{POH}$ ), 26.9 (d,  $J_{\text{PP}} = 22$  Hz,  $-\text{PPh}_2$ ) ppm.



**Bis-[2-(2'-(phenylhydrophosphoryl)-phenyl)-4,5-dihydro-oxazol]-nickel(II)-triflat (191)**<sup>[136]</sup>



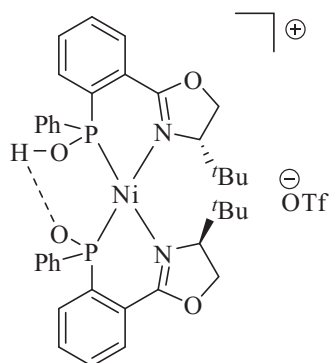
Zu einer Lösung aus  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (54.8 mg, 83.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in DCM (1.5 ml) wurde SPO (+)-**L19** (50.0 mg, 184  $\mu\text{mol}$ , 2.20 eq) gegeben und 1 h bei RT gerührt. Zu dieser roten Lösung wurde  $\text{AgOTf}$  (43.1 mg, 168  $\mu\text{mol}$ , 2.00 eq) gegeben und 30 min bei RT gerührt. Die resultierende Suspension wurde durch einen Spritzenfilter (*Chromafil*<sup>®</sup> O20/15MS, Porengröße 0.20  $\mu\text{m}$ ) filtriert und das gelbe Filtrat im HV eingengt. Der erhaltene Feststoff wurde mit DCM (1 ml) aufgenommen und im HV eingengt und  $[\text{Ni}(\text{L19})_2]\text{OTf}$  als gelben Schaum in quantitativer

Ausbeute erhalten.

$\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{F}_3\text{N}_2\text{NiO}_7\text{P}_2\text{S}$  (749.26 g/mol):

MS (ESI, DCM, 323 K):  $m/z$  (%) = 635 (30), 599 (100,  $[\text{M}-\text{OTf}]^+$ ).

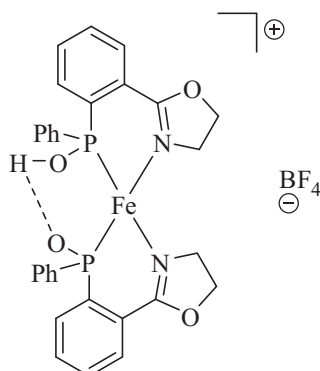
**Bis-[(S)-4-tert-butyl-2-(2'-(phenylhydrophosphoryl)-phenyl)-4,5-dihydro-oxazol]-nickel(II)-triflat (193)**<sup>[136]</sup>



Zu einer Lösung aus  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (30.9 mg, 47.2  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in DCM (2 ml) wurde SPO **L21** (17.0 mg, 51.9  $\mu\text{mol}$ , 1.10 eq) gegeben und 1 h bei RT gerührt. Die Suspension wurde auf 1 ml Restvolumen im HV aufkonzentriert und mit Heptan (5 ml) versetzt. Von dieser grünen Suspension wurde das Lösungsmittelgemisch abdekantiert und der Rückstand mit Cyclohexan ( $2 \times 5$  ml) gewaschen. Der Rückstand wurde in DCM (2 ml) gelöst und filtriert. Zum Filtrat wurde nacheinander eine Lösung von **L21** (17.0 mg, 51.9  $\mu\text{mol}$ , 1.10 eq) in DCM (1 ml) und  $\text{AgOTf}$  (24.3 mg, 94.4  $\mu\text{mol}$ , 2.00 eq) bei RT gegeben und für 1 h bei RT gerührt. Die resultierende Suspension wurde durch einen Spritzenfilter (*Chromafil*<sup>®</sup> O20/15MS, Porengröße 0.20  $\mu\text{m}$ ) filtriert. Die flüchtigen Komponenten wurden im HV abgezogen, wodurch  $\text{Ni}(\text{L21})_2$  als oranger Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten wurde.

$\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{F}_3\text{N}_2\text{NiO}_7\text{P}_2\text{S}$  (861.47 g/mol):

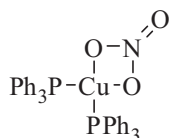
MS (ESI, DCM, 323 K):  $m/z$  (%) = 711 (100,  $[\text{M}-\text{OTf}]^+$ ), 687 (20).

**Bis-[2-(2'-(phenylhydrophosphoryl)-phenyl)-4,5-dihydro-oxazol]-eisen(II)-tetrafluorborat (196)**<sup>[138]</sup>


Zu einer farblosen Lösung von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$  (24.9 mg, 73.7  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in ACN (2 ml) wurde eine Lösung von SPO (-)-**L19** (40.0 mg, 147  $\mu\text{mol}$ , 2.00 eq) in ACN (4 ml) tropfenweise bei RT gegeben. Nach ca. 50 % der Zugabe trat eine Gelbfärbung auf. Nachdem 1 h bei RT gerührt worden war, wurde das Reaktionsgemisch auf 0.5 ml Restvolumen im HV aufkonzentriert und mit DEE (7 ml) versetzt. Die resultierende Suspension wurde abfiltriert, der Rückstand in ACN (2 ml) gelöst und die flüchtigen Komponenten im HV abgezogen. Das gelbe Harz wurde wiederum in DCM (2 ml) aufgenommen und das Lösungsmittel im HV abgezogen. Dabei wurde der  $\text{Fe}(\text{L19})_2(\text{II})$ -Komplex als gelber Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten.

$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{BF}_4\text{FeN}_2\text{O}_4\text{P}_2$  (684.14 g/mol):

**MS** (ESI, DCM, 323 K):  $m/z$  (%) = 689 (35), 633 (95,  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2-\text{BF}_4]^+$ ), 617 (42), 597 (100,  $[\text{M}-\text{BF}_4]^+$ ).

**Nitrato-bis(triphenylphosphin)-kupfer(I) (201)**<sup>[139]</sup>


Zu einer Lösung von  $\text{PPh}_3$  (10.5 g, 40.0 mmol, 4.00 eq) in heissem MeOH (100 ml) wurde portionsweise  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2.45 g, 10.1 mmol, 1.00 eq) gegeben. Diese farblose Suspension wurde 5 min unter Rückfluss erhitzt, nach dem Abkühlen filtriert und der Rückstand mit EtOH (20 ml) und DEE (20 ml) gewaschen. Das farblose Pulver wurde aus MeOH (10 g / l) umkristallisiert. Dabei wurde **201** als farblose Kristalle erhalten (5.22 g, 79 %).

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{CuNO}_3\text{P}_2$  (650.12 g/mol):

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.32-7.29 (m, 2 H, Ph-*H*), 7.28-7.15 (m, 8 H, Ph-*H*) ppm.

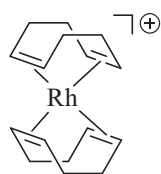
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 133.9 (s, Ph-CH), 131.8 (s, Ph-C), 130.5 (s, Ph-CH), 129.1 (s, Ph-CH) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 297 K):  $\delta$  = -0.4 (s) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3448w, 3047w, 1480m, 1456s, 1435s, 1275s, 1182w, 1158w, 1096s, 1070w, 1022m, 998w, 970w, 752m, 742s, 706m, 693s  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (FAB NBA):  $m/z$  (%) = 587 (100,  $[\text{M}-\text{NO}_3]^+$ ), 325 (44), 262 (15), 183 (14).

**EA:** berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{CuNO}_3\text{P}_2$  (650.13 g/mol): C 66.51 %, H 4.65 %, N 2.15 %  
 gefunden: C 66.48 %, H 4.73 %, N 2.28 %.


**Bis(1,5-Cyclooktadien)rhodium(I)-tetrafluorborat (226)**<sup>[151]</sup>


Zu einer Lösung von  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (483 mg, 960  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in DCM (7 ml) wurden nacheinander COD (360 ml, 317 mg, 2.94 mmol, 3.00 eq) und eine Suspension von  $\text{AgBF}_4$  (429 mg, 2.20 mmol, 1.20 eq) in Aceton (4 ml) gegeben. Die resultierende braune Suspension wurde im Dunkeln 30 min lang bei RT gerührt und danach filtriert. Das Filtrat wurde mit THF (7 ml) versetzt und unter vermindertem Druck auf 3 ml Restvolumen aufkonzentriert. Der resultierende rote Niederschlag wurde abfiltriert und mit THF ( $2 \times 2$  ml) und DEE ( $2 \times 2$  ml) gewaschen. Dabei wurde  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  (**226**) als rotes Pulver erhalten (479 mg, 61 %).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{Rh}$  (406.07 g/mol):

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 4.55\text{-}4.45$  (m, 8H, COD-CH), 1.79-1.66 (m, 16H, COD-CH<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 107.7$  (d,  $^1J_{\text{CRh}} = 8$  Hz, COD-CH), 29.8 (s, COD-CH<sub>2</sub>) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (376.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = -154.1$  (s) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2924\text{m}, 2885\text{m}, 1429\text{m}, 1094\text{s}, 1050\text{s}, 862\text{m}, 825\text{m}, 786\text{w cm}^{-1}$ .

MS (ESI, DCM, 323 K):  $m/z$  (%) = 319 (100,  $[\text{M-BF}_4]^+$ ).

EA: berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{Rh}$  (406.07 g/mol): C 47.33 %, H 5.96 %  
 gefunden: C 46.82 %, H 5.75 %

## 5.10 Rhodium-katalysierte Hydrierung

### 5.10.1 Synthese von funktionalisierten Olefinen

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift Oxim

<sup>[106]</sup>

Zu einer farblosen Suspension von Hydroxylaminhydrochlorid (1.10 eq) in MeOH (1 ml / mmol) wurde NaOAc (1.10 eq) bei RT gegeben und für 30 min gerührt. Zu dieser mittlerweile dickflüssigeren Suspension wurde während 90 min das Keton (1.00 eq) gegeben und bei RT über Nacht (16 h) gerührt. Die Reaktionsmischung wurde während 60 min mit H<sub>2</sub>O (0.5 ml / mmol) versetzt und für 1 h bei RT kräftig gerührt. Das entsprechende Oxim fiel als farbloser Niederschlag aus dem Reaktionsgemisch aus, wurde abfiltriert und mit Wasser ( $2 \times 5$  ml) gewaschen.

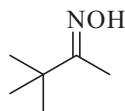
#### Allgemeine Arbeitsvorschrift Enamid

<sup>[106]</sup>

Zu einer farblosen Mischung des Oxims (1.00 eq) in Toluol (1.5 ml / mmol) wurden nacheinander Essigsäureanhydrid (3.00 eq), Essigsäure (3.00 eq), Eisenpulver (325 mesh, 2.10 eq) und wenige Tropfen TMSCl gegeben. Diese Mischung wurde mehrere Stunden bei 70 °C gerührt. Die resultierende Suspension wurde auf RT abgekühlt, über *Celite*<sup>®</sup> filtriert

und mit Toluol ( $2 \times 15$  ml) nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit 2 M NaOH-Lösung ( $2 \times 55$  ml) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und eingeeengt.

### 3,3-Dimethylbutan-2-on-oxim (**129**)



Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Oxim wurde zu einer farblosen Suspension aus NaOAc (9.01 g, 110 mmol, 1.10 eq), Hydroxylaminhydrochlorid (7.63 g, 110 mmol, 1.10 eq) in MeOH (50 ml) Pinakolin (**127**, 12.4 ml, 10.0 g, 99.8 mmol, 1.00 eq) gegeben und das Oxim **129** als farbloser Niederschlag erhalten (8.62 g, 75 %).

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$  (115.17 g/mol):

$T_M = 73\text{-}74$  °C.

$R_F = 0.64$  ( $\text{SiO}_2$ , EE / Hex = 1 : 1).

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 8.66$  (s, 1H, NOH), 1.87 (s, 3H,  $-\text{N}=\text{CCH}_3$ ), 1.13 (s, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

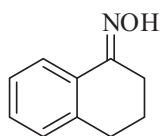
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 165.0$  (s,  $-\text{N}=\text{CCH}_3$ ), 37.6 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.0 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 10.4 (s,  $-\text{N}=\text{CCH}_3$ ) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3414\text{s}$ , 2965s, 1659m, 1466s, 1369m, 1272w, 1162m, 1041m, 995m, 933s, 752m, 570w  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 115 (53,  $\text{M}^+$ ), 98 (83,  $[\text{M}-\text{OH}]^+$ ), 83 (21), 73 (72), 57 (67), 42 (100).

EA: berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$  (115.17 g/mol): C 62.57 %, H 11.38 %, N 12.16 %  
 gefunden: C 62.59 %, H 11.30 %, N 12.23 %

### 3,4-Dihydronaphthalin-1-on-oxim (**130**)



Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Oxim wurde zu einer Suspension aus NaOAc (4.51 g, 55.0 mmol, 1.10 eq) und Hydroxylaminhydrochlorid (3.82 g, 55.0 mmol, 1.10 eq) in MeOH (25 ml)  $\alpha$ -Tetralon (**129**, 6.66 ml, 7.30 g, 50.0 mmol, 1.00 eq) gegeben und das Oxim **130** als farbloser Niederschlag erhalten (7.87 g, 98 %).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$  (161.20 g/mol):

$T_M = 102\text{-}103$  °C.

$R_F = 0.22$  ( $\text{SiO}_2$ , Hex / EE = 8 : 1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 8.99 (s br, -NOH), 7.88 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, Ar-H), 7.27 (td, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, Ar-H), 7.21 (td, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, Ar-H), 7.16 (dm<sub>c</sub>, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz), 2.84 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 2.77 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.88 (quint, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) ppm.

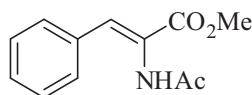
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 155.5 (s, -C=NOH), 139.9 (s, Ar-C), 130.6 (s, Ar-C), 129.3 (s, Ar-CH), 128.8 (s, Ar-CH), 126.6 (s, Ar-CH), 124.1 (s, Ar-CH), 29.9 (s, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 23.9 (s, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 21.4 (s, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3247m, 3061m, 2930m, 1636w, 1450w, 1300w, 1074w, 962s, 885m, 737s, 653m  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 161 (100, M<sup>+</sup>), 144 (14, [M-OH]<sup>+</sup>), 133 (56), 116 (45), 89 (17).

**EA:** berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO (161.20 g/mol): C 74.51 %, H 6.88 %, N 8.69 %  
gefunden: C 74.32 %, H 6.83 %, N 8.52 %.

### (Z)-Methyl-2-acetamid-3-phenylacrylat (S1)<sup>[104]</sup>



Eine farblose Suspension bestehend aus der Säure **119** (5.00 g, 24.4 mmol, 1.00 eq), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6.75 g, 28.8 mmol, 2.00 eq) und MeI (1.52 ml, 3.46 g, 24.4 mmol, 1.00 eq) in Aceton (150 ml) wurde für 6 h unter Rückfluss gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene farblose Rückstand wurde in DCM (100 ml) gelöst und mit 0.1 M HCl-Lösung (100 ml) und H<sub>2</sub>O (100 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und eingeeignet. Nach Umkristallisation aus <sup>i</sup>PrOH wurde **S1** als farbloser Feststoff erhalten. Die Mutterlauge wurde mittels Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 4 × 15 cm, Hex / EE = 1 : 1) aufgereinigt (3.34 g, 62 %).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> (219.24 g/mol):

$T_M = 123$  °C.

$R_F = 0.20$  (SiO<sub>2</sub>, EE / Hex = 1 : 1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.50-7.42 (m, 2H, Ph-H), 7.42-7.29 (m, 3H, Ph-H), 7.09 (s, br, 1H, PhCH), 3.84 (s, 3H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.11 (s, 3H, NH(CO)CH<sub>3</sub>) ppm.

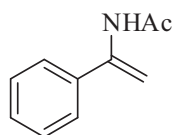
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 168.9 (s, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 165.9 (s, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 133.8 (s, Ph-*i*-C), 132.4 (s, PhCH), 129.7 (s, Ph-*m*-CH), 129.6 (s, Ph-*p*-CH), 128.7 (s, Ph-*o*-CH), 124.4 (s, -CH=CCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 52.8 (s, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23.5 (s, -NH(CO)CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3216w, 2957w, 1726s, 1654s, 1528m, 1442m, 1375m, 1251s, 1129m, 983w, 742w, 693w  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (FAB NBA):  $m/z$  (%) = 220 (100, [M+H]<sup>+</sup>), 188 (22, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 177 (21, [M-(CO)CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 137 (14), 118 (13), 43 (11).

**EA:** berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> (219.24 g/mol): C 65.74 %, H 5.98 %, N 6.39 %  
gefunden: C 65.70 %, H 6.00 %, N 6.30 %.



**N-(1-Phenylvinyl)acetamid (S2)**

Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Enamid wurde eine Mischung des Oxims **121** (5.00 g, 37.0 mmol, 1.00 eq) mit Essigsäureanhydrid (11.5 ml, 12.4 g, 111 mmol, 3.00 eq), Essigsäure (6.35 ml, 6.66 g, 111 mmol, 3.00 eq), Eisenpulver (325 mesh, 4.34 g, 77.7 mmol, 2.10 eq) und wenigen Tropfen TMSCl in Toluol (55 ml) für 5 h bei 70 °C gerührt. Nach Aufarbeitung wurde das erhaltene orange Öl mit Pen / EE (3 : 1, 5 ml) versetzt, wodurch das Produkt als farbloser Niederschlag erhalten wurde. Säulenchromatographische Reinigung der Filtratlösung (SiO<sub>2</sub>, 5 × 16 cm, Pen / EE = 1 : 1) ergab weitere Zielverbindung **S2** als farbloses Pulver (3.73 g, 63 %).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO (161.20 g/mol):

$T_M$  = 89-90 °C.

$R_F$  = 0.24 (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 2 : 1).

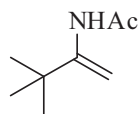
<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 7.50-7.33 (m, 5H, Ph-H), 6.84 (s, 1H, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 5.88 (s, 1H, PhC=CH<sub>cis</sub>H<sub>trans</sub>), 5.09 (s, 1H, PhC=CH<sub>cis</sub>H<sub>trans</sub>), 2.14 (s, 3H, -NH(CO)CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 169.2 (s, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 140.6 (s, -C=CH<sub>2</sub>), 138.5 (s, Ph-*i*-C), 128.8 (s, Ph-*m*-CH), 126.2 (s, Ph-*o*-CH, Ph-*p*-CH), 102.6 (s, -C=CH<sub>2</sub>), 24.7 (s, -NH(CO)CH<sub>3</sub>) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3256m, 3021w, 2769w, 1662s, 1629s, 1525s, 1428w, 1374m, 1324m, 1274m, 1110w, 1028w, 988w, 772m, 692m cm<sup>-1</sup>.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 161 (53, M<sup>+</sup>), 119 (81), 104 (100), 91 (20), 51 (12), 43 (39).

EA: berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO (161.20 g/mol): C 74.51 %, H 6.88 %, N 8.69 %  
gefunden: C 74.65 %, H 6.92 %, N 8.55 %.

**N-(3,3-Dimethylbut-1-en-2-yl)acetamid (S3)**

Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Enamid wurde eine Mischung des Oxims **128** (3.70 g, 32.1 mmol, 1.00 eq) mit Essigsäureanhydrid (9.11 ml, 9.84 g, 96.4 mmol, 3.00 eq), Essigsäure (5.50 ml, 5.77 g, 96.4 mmol, 3.00 eq), Eisenpulver (325 mesh, 3.59 g, 64.3 mmol, 2.00 eq) und wenigen Tropfen TMSCl in Toluol (25 ml) für 3 h bei 70 °C gerührt. Nach Aufarbeitung wurde **S3** nach Umkristallisation aus Hexan (15 ml) als farbloser Feststoff erhalten (3.09 g, 68 %).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO (141.21 g/mol):

$T_M$  = 53-54 °C.

$R_F$  = 0.20 (SiO<sub>2</sub>, EE / Cy = 1 : 1).

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 6.45 (s br, 1H, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 5.61 (s, 1H, -C=CH<sub>cis</sub>H<sub>trans</sub>), 4.78 (s, 1H, -C=CH<sub>cis</sub>H<sub>trans</sub>), 2.08 (s, 3H, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 1.11 (s, 9H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

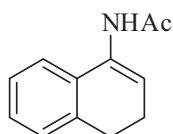
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 168.8$  (s,  $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$ ), 148.0 (s,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 98.9 (s,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 35.4 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.4 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 24.9 (s,  $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$ ) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3358\text{m}$ , 2967m, 1666s, 1526s, 1370m, 1269m, 1177w, 1034w, 855m, 740w, 687w,  $588\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 141 (20,  $\text{M}^+$ ), 126 (13,  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ), 84 (100,  $[\text{M}-\text{NHCH}_3]^+$ ), 43 (35,  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}]^+$ ).

EA: berechnet für  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$  (141.21 g/mol): C 68.04 %, H 10.71 %, N 9.92 %  
 gefunden: C 68.08 %, H 10.54 %, N 9.86 %.

### N-(3,4-Dihydronaphthalin-1-yl)acetamid (S4)



Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Enamid wurde eine Mischung des Oxims **130** (7.50 g, 46.5 mmol, 1.00 eq) mit Essigsäureanhydrid (13.2 ml, 14.3 g, 140 mmol, 3.00 eq), Essigsäure (8.00 ml, 8.39 g, 140 mmol, 3.00 eq), Eisenpulver (325 mesh, 5.20 g, 93,1 mmol, 2.00 eq) und wenigen Tropfen  $\text{TMSCl}$  in Toluol (40 ml) für 4 h bei  $70^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Aufarbeitung wurde der resultierende braune Feststoff in EE (15 ml) gelöst und mit Hexan (15 ml) versetzt, worauf die Zielverbindung **S4** als beiger Feststoff ausfiel. Die Mutterlauge wurde säulenchromatisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ ,  $3 \times 15$  cm, EE / Hex = 1 : 1), wodurch das Produkt ebenfalls als beiger Feststoff erhalten wurde (6.04 g, 69 %).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$  (187.24 g/mol):

$T_M = 133-135^\circ\text{C}$ .

$R_F = 0.15$  ( $\text{SiO}_2$ , DEE / Hex = 1 : 1).

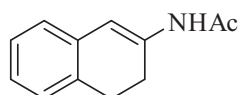
$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.25-7.08$  (m, 4H, Ar-H), 6.91 (s br, 0.75H,  $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$ ), 6.74 (s br, 0.25H,  $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$ ), 6.42 (t,  $^3J = 4.6$  Hz, 0.75H,  $-\text{C}=\text{CHCH}_2$ ), 6.42 (s br, 0.25H,  $-\text{C}=\text{CHCH}_2$ ), 2.83 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 0.5H,  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2-$ ), 2.76 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1.5H,  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{CH}-$ ), 2.46-2.32 (m, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2-$ ), 2.15 (s, 2.25H,  $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$ ), 1.95 (s, 0.75H,  $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 169.3$  (s,  $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$ ), 131.7 (s, Ar-C), 131.6 (s, Ar-C), 128.3 (s, Rotamer Ar-CH), 128.0 (s, Ar-CH), 127.7 (s, Ar-CH), 127.0 (s, Rotamer Ar-CH), 126.5 (s, Ar-CH), 126.1 (s, Rotamer Ar-CH), 122.1 (s, Rotamer Ar-CH), 120.7 (s, Ar-CH), 119.7 (s,  $-\text{C}=\text{CH}-$ ), 27.7 (s,  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2-$ ), 27.4 (s, Rotamer  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2-$ ), 24.3 (s,  $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$ ), 22.7 (s, Rotamer  $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$ ), 22.3 (s,  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2-$ ), 20.4 (s, Rotamer  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2-$ ) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3349\text{w}$ , 3248m, 3026w, 2930w, 2832w, 1657s, 1523s, 1369m, 1286m, 1013w, 771m,  $731\text{w cm}^{-1}$ .

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 187 (100,  $\text{M}^+$ ), 144 (30,  $[\text{M}-(\text{CO})\text{CH}_3]^+$ ), 130 (61,  $[\text{M}-\text{N}(\text{CO})\text{CH}_3]^+$ ), 115 (20), 43 (13).

EA: berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$  (187.24 g/mol): C 76.98 %, H 7.00 %, N 7.48 %  
 gefunden: C 76.72 %, H 6.95 %, N 7.22 %.

***N*-(3,4-Dihydronaphthalin-2-yl)acetamid (S5)**<sup>[107]</sup>

Eine farblose Suspension aus  $\beta$ -Tetralon (**131**, 1.00 ml, 1.10 g, 7.52 mmol, 1.00 eq), Acetamid (1.48 g, 25.0 mmol, 3.32 eq) und PTSA (0.19 g, 1.00 mmol, 0.13 eq) in Toluol (60 ml) wurde für 22 h unter Rückfluss mit angeschlossenem Wasserabscheider gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde zu der mittlerweile gelben Lösung gesättigte  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (150 ml) gegeben und für 30 min bei 60 °C gerührt. Nach wiederholtem Abkühlen wurde die organische Phase mit  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \times 100$  ml) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des roten Rohproduktes ( $\text{SiO}_2$ ,  $4.5 \times 15$  cm, DEE / Pen = 1 : 1  $\rightarrow$  DEE) wurde **S5** als beiger Feststoff erhalten (1.19 g, 84 %).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$  (187.24 g/mol):

$T_M = 99\text{-}101$  °C.

$R_F = 0.16$  ( $\text{SiO}_2$ , DEE / Pen = 1 : 1).

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.14\text{-}7.07$  (m, 2H, Ar-*H*), 7.06-7.02 (m, 3H, Ar-*H*, C=CH), 6.70 (s br, 1H, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 2.88 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CNH-), 2.44 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CNH-), 2.12 (s, 3H, -NH(CO)CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 168.7$  (s, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 135.1 (s, Ar-C), 134.8 (s, -C=CH), 132.7 (s, Ar-C), 127.1 (s, Ar-CH), 126.8 (s, Ar-CH), 126.2 (s, Ar-CH), 125.9 (s, Ar-CH), 111.4 (s, -CH=CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 28.0 (s, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 27.6 (s, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 24.8 (s, -NH(CO)CH<sub>3</sub>) ppm.

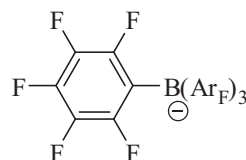
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3447\text{w}$ , 3271m, 3059w, 2935w, 2876w, 2824w, 1665s, 1543s, 1482m, 1322m, 1277m, 1016w, 845w, 752w  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (FAB NBA):  $m/z$  (%) = 187 (100,  $\text{M}^+$ ), 145 (30), 43 (13).

**EA**: berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$  (187.24 g/mol): C 76.98 %, H 7.00 %, N 7.48 %  
 gefunden: C 76.87 %, H 7.10 %, N 7.38 %.

### 5.10.2 Synthese des Boratadditivs

#### Tetrabutylammonium-*tris*(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)(perfluorphenyl)borate (**135**)



$\oplus \text{NBu}_4$

Zu einer braunen Lösung des Natriumborates **134** (840 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) wurde Tetrabutylammoniumbromid (342 mg, 1.05 mmol, 1.05 eq) in DCM (5 ml) langsam getropft. Diese braune Suspension wurde für 45 min bei RT gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingengt und der Rückstand anschließend mittels Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $4 \times 9$  cm, DCM) gereinigt. Es wurde **135** als hellgelber Feststoff isoliert (1.05 g, 98 %).

$C_{46}H_{45}BF_{23}N$  (1059.63 g/mol):

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta$  = 7.78 (s, 6H,  $Ar_F$ -*o*-H), 7.51 (s, 3H,  $Ar_F$ -*p*-H), 2.95 (m<sub>c</sub>, 8H,  $NCH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 1.49 (m<sub>c</sub>, 8H,  $NCH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 1.26 (sext,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz, 8H,  $NCH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 0.88 (t,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, 12H,  $NCH_2CH_2CH_2CH_3$ ) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.2 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta$  = -7.6 (s) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta$  = 160.5 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{CB} = 64$  Hz,  $Ar$ -*i*-C), 149.6 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{CF} = 250$  Hz,  $Ar$ -*m*-C), 138.6 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{CF} = 246$  Hz,  $Ar$ -*p*-C), 137.3 (dm<sub>c</sub>,  $^1J_{CF} = 244$  Hz,  $Ar$ -*o*-C), 134.0 (s,  $Ar_F$ -*o*-CH), 128.9 (q,  $^2J_{CF} = 32$  Hz,  $Ar_F$ -*m*-C), 124.7 (q,  $^1J_{CF} = 273$  Hz, -CF<sub>3</sub>), 117.4 (sept,  $^3J_{CF} = 4$  Hz,  $Ar_F$ -*p*-CH), 58.9 (t,  $J = 3$  Hz,  $NCH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 23.7 (s,  $NCH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 19.5 (t,  $J = 1$  Hz,  $NCH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 13.1 (s,  $NCH_2CH_2CH_2CH_3$ ) ppm.

Das Signal für  $Ar$ -*i*-C konnte trotz längerer Analysezeit nicht detektiert werden.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.5 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = -63.5 (s, 18F, -CF<sub>3</sub>), -127.8 (m<sub>c</sub>, 2F,  $Ar$ -*o*-F), -162.4 (t,  $^3J_{FF} = 21$  Hz, 1F,  $Ar$ -*p*-F), -165.9 (m<sub>c</sub>, 2F,  $Ar$ -*m*-C) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2969w, 1646w, 1614w, 1516m, 1452m, 1360m, 1283s, 1164s, 1125s, 970w, 888w, 680w  $cm^{-1}$ .

MS (ESI, DCM, 323 K):  $m/z$  (%) = 817 (100, [M-NBu<sub>4</sub>]<sup>-</sup>).

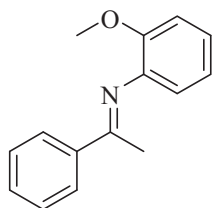
EA: berechnet für  $C_{46}H_{45}BF_{23}N$  (1059.63 g/mol): C 52.14 %, H 4.28 %, N 1.32 %  
 gefunden: C 52.16 %, H 4.22 %, N 1.39 %.

## 5.11 Synthese der Imine

### Allgemeiner Arbeitsvorschrift Imin<sup>[119]</sup>

Zu einer Suspension von  $ZnCl_2$  (0.004 eq) in Toluol (1.2 ml / mmol Amin) wurden nacheinander das Amin (1.00 eq) und Keton (1.00 eq) gegeben und die Reaktionsmischung für mehrere Stunden bei angeschlossenen Wasserabscheider unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde  $ZnCl_2$  abfiltriert, mit Toluol (5 ml) nachgewaschen und die flüchtigen Komponenten im HV abgezogen.

### (*E*)-*N*-2'-Methoxy-1-phenyl-ethanimin (S12)<sup>[53]</sup>



Eine Lösung von Acetophenon (1.46 ml, 1.50 g, 12.5 mmol, 1.00 eq) und *o*-Anisidin (**174**, 1.69 ml, 1.85 g, 15.0 mmol, 1.20 eq) in Toluol (8 ml) wurden mit 4 Å MS (5.00 g) versetzt und für 2 Tage (42 h) bei RT gerührt. Die erhaltene orange Suspension wurde über *Celite*<sup>®</sup> filtriert, mit Toluol (10 ml) nachgewaschen und das Lösungsmittel im HV abgezogen. Mittels Kugelrohrdestillation wurde das orange Rohprodukt gereinigt (0.1 mbar, 125 °C). Das resultierende gelbe Öl wurde in wenig Pentan (5 ml) gelöst und bei -20 °C auskristallisiert. Somit wurde Imin **S12** als hellgelber Feststoff erhalten (1.57 g, 55 %).

$C_{15}H_{15}NO$  (225.29 g/mol):

$R_F = 0.22$  (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 6 : 1).

$T_M = 49-50$  °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 8.07-8.02$  (m, 2H, Ph-*H*), 7.49-7.43 (m, 3H, Ph-*H*), 7.12-7.07 (m, 1H, Ar-*H*), 7.02-6.94 (m, 2H, Ar-*H*), 6.81 (dd,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.5$  Hz, 1H, Ar-*H*), 3.80 (s, 3H, ArOCH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3H, PhCCH<sub>3</sub>) ppm.

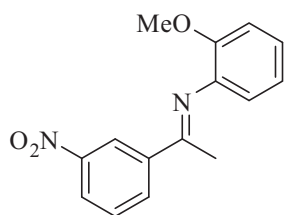
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 167.1$  (s, -N=C-), 149.2 (s, Ar-C), 140.7 (s, Ar-C), 139.5 (s, Ph-C), 130.5 (s, Ph-CH), 128.4 (s, Ph-CH), 127.4 (s, Ph-CH), 124.2 (s, Ar-CH), 121.0 (s, Ar-CH), 120.6 (s, Ar-CH), 111.7 (s, Ar-CH), 55.7 (s, ArOCH<sub>3</sub>), 17.8 (s, PhCCH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3059w, 3000w, 2956w, 2834w, 1637s, 1588m, 1578m, 1489s, 1449m, 1366m, 1292m, 1243s, 1208m, 1179m, 1115m, 1026m, 765m, 747s, 693m$  cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 225 (48, M<sup>+</sup>), 210 (100), 195 (20), 77 (16).

**EA:** berechnet für  $C_{15}H_{15}NO$  (225.29 g/mol): C 79.97 %, H 6.71 %, N 6.22 %  
gefunden: C 79.84 %, H 6.87 %, N 6.24 %.

**(*E*)-*N*-(2-Methoxyphenyl)-1-(3-nitrophenyl)ethanimin (S13)**<sup>[53]</sup>



Eine Lösung aus Keton **175** (2.06 g, 12.5 mmol, 1.00 eq) und Amin **174** (1.69 ml, 1.54 g, 15.0 mmol, 1.20 eq) in Toluol (8 ml) wurden mit 4 Å MS (5.00 g) versetzt und über Nacht (18 h) bei RT gerührt. Die erhaltene braune Suspension wurde über *Celite*<sup>®</sup> filtriert, mit Toluol (10 ml) nachgewaschen und die flüchtigen Komponenten im

HV abgezogen. Die weniger flüchtigen Komponenten wurden bei 0.08 mbar und 70 °C im HV entfernt, das resultierende braune Harz in DEE (10 ml) gelöst und Imin **S13** im Tiefkühler (-20 °C) auskristallisiert. Der intensiv gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan (10 ml) gewaschen und im HV getrocknet (651 mg, 19 %).

$C_{15}H_{14}N_2O_3$  (270.28 g/mol):

$R_F = 0.31$  (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 7 : 2).

$T_M = 87-88$  °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 8.83-8.81$  (m, 1H, Ar-*H*), 8.39 (dm,  $^3J_{HH} = 7.8$  Hz, 1H, Ar-*H*), 8.31 (dm,  $^3J_{HH} = 8.1$  Hz, 1H, Ar-*H*), 7.64-7.60 (m, 1H, Ar-*H*), 7.14-7.09 (m, 2H, Ar-*H*), 7.01-6.94 (m, 2H, Ar-*H*), 6.80-6.77 (m, 1H, Ar-*H*), 3.80 (s, 3H, ArOCH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 3H, ArCCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 165.0$  (s, -N=C-), 148.7 (s, Ar-C), 148.5 (s, Ar-C), 141.1 (s, Ar-C), 139.8 (s, Ar-C), 133.03 (s, Ar-CH), 129.4 (s, Ar-CH), 125.0 (s, Ar-CH), 124.9 (s, Ar-CH), 122.5 (s, Ar-CH), 121.1 (s, Ar-CH), 120.5 (s, Ar-CH), 111.7 (s, Ar-CH), 55.7 (s, ArOCH<sub>3</sub>), 18.0 (s, ArCCH<sub>3</sub>) ppm.

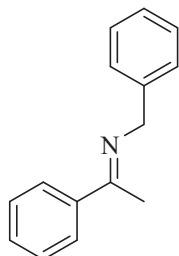
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3449w, 3098w, 2994m, 2839w, 1636m, 1590m, 1528s, 1492s, 1464s, 1437s, 1348s, 1306m, 1245s, 1210m, 1177m, 1116s, 1045m, 1024s, 978w, 927m, 826w, 803m, 759s, 738s, 670s$  cm<sup>-1</sup>.



**MS** (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 270 (69,  $M^+$ ), 255 (100), 209 (50), 148 (23), 77 (13).

**EA:** berechnet für  $C_{15}H_{14}N_2O_3$  (270.29 g/mol): C 66.66 %, H 5.22 %, N 10.36 %  
 gefunden: C 66.46 %, H 5.35 %, N 10.30 %.

**(E)-N-Benzyl-1-phenyl-ethanimin (S14)**



Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Imin wurde  $ZnCl_2$  (30.0 mg, 110  $\mu$ mol, 0.004 eq) Benzylamin (**176**, 2.73 ml, 2.68 g, 25.0 mmol, 1.00 eq) und Acetophenon (**S19**, 2.93 ml, 3.00 g, 25.0 mmol, 1.00 eq) in Toluol (30 ml) für 7 h bei angeschlossenem Wasserabscheider unter Rückfluss gerührt. Nach Kugelrohrdestillation (135 °C, 0.08 mbar) wurde das erhaltene schwach gelbliche Öl über Nacht im Tiefkühler bei -20 °C auskristallisiert und das Imin **S14** wurde als schwach gelblicher Feststoff erhalten (2.44 g, 47 %).

$C_{15}H_{15}N$  (209.29 g/mol):

$R_F = 0.44$  (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 7 : 2).

$T_M = 39-41$  °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 7.96-7.93$  (m, 0.17 H, Ph-*H*), 7.90-7.86 (m, 1.83 H, Ph-*H*), 7.47-7.43 (m, 2H, Ph-*H*), 7.42-7.34 (m, 5H, Ph-*H*), 7.31 (m, 1H, Ph-*H*), 4.84 (s, 0.17H, PhCH<sub>2</sub>), 4.76 (s, 1.83H, PhCH<sub>2</sub>), 2.40-2.39 (m, 0.25H, PhCCH<sub>3</sub>), 2.37-2.33 (m, 2.75H, PhCCH<sub>3</sub>) ppm.

*E* / *Z*-Verhältnis = 12 : 1

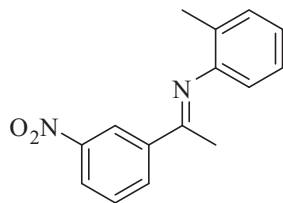
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 166.1$  (s, -N=C-), 141.2 (s, Ph-C), 140.7 (s, Ph-C), 129.7 (s, Ph-CH), 128.5 (s, Ph-CH), 128.3 (s, Ph-CH), 127.8 (s, Ph-CH), 126.9 (s, Ph-CH), 126.7 (s, Ph-CH), 57.4 und 55.8 (s, PhCH<sub>2</sub>-), 29.4 und 16.0(s, PhCCH<sub>2</sub>-) ppm.

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu} = 3084m, 3061s, 3025s, 2922m, 2855m, 1632s, 1604m, 1578m, 1493m, 1446m, 1369m, 1349m, 1280m, 1180w, 1074w, 1041w, 1028m, 910w, 763m, 730m, 692s$  cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 209 (31,  $M^+$ ), 91 (100).

**EA:** berechnet für  $C_{15}H_{15}N$  (209.29 g/mol): C 86.08 %, H 7.22 %, N 6.69 %  
 gefunden: C 86.17 %, H 7.47 %, N 6.54 %.

**(E)-N-(2-Methylphenyl)-1-(3-nitrophenyl)-ethanimin (S15)**



Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Imin wurde  $ZnCl_2$  (30.0 mg, 0.11 mmol, 0.004 eq), <sup>o</sup>Toluidin (**177**, 1.41 ml, 1.54 g, 14.4 mmol, 1.15 eq) und Keton **175** (2.06 g, 12.5 mmol, 1.00 eq) in Toluol (20 ml) für 20 h bei angeschlossenem Wasserabscheider unter Rückfluss gerührt. Das braune Öl wurde aus DEE (30 ml) im Tiefkühler (-20 °C) auskristallisiert und **S15** als hellbraune Kristalle erhalten (1.63 g, 51 %).

$C_{15}H_{14}N_2O_2$  (254.29 g/mol):

$R_F = 0.46$  (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 7 : 2).

$T_M = 93-95$  °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 8.83-8.82$  (m, 1H, Ar-H), 8.39 (dm, <sup>3</sup> $J_{HH} = 7.8$  Hz, 1H, Ar-H), 8.33 (dm, <sup>3</sup> $J_{HH} = 8.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.67-7.62 (m, 1H, Ar-H), 7.25-7.17 (m, 2H, Tol-H), 7.08-7.02 (m, 1H, Tol-H), 6.66-6.62 (m, 1H, Tol-H), 2.24 (s, 3H, TolCH<sub>3</sub>), 2.11 (s, 3H, ArCCH<sub>3</sub>) ppm.

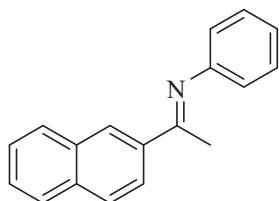
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 162.9$  (s, -N=C-), 149.5 (s, Ar-C), 148.6 (s, Ar-C), 141.0 (s, Ar-C), 133.0 (s, Ar-CH), 130.6 (s, Ar-CH), 129.5 (s, Ar-CH), 127.2 (s, Ar-C), 126.6 (s, Ar-CH), 125.1 (s, Ar-CH), 124.0 (s, Ar-CH), 122.3 (s, Ar-CH), 118.2 (s, Ar-CH), 17.9 (s, -CH<sub>3</sub>), 17.6 (s, -CH<sub>3</sub>) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3449w, 3088w, 2920m, 2850w, 1640s, 1594m, 1524s, 1481s, 1369m, 1351s, 1299s, 1218s, 1116m, 1072m, 1042m, 936w, 897m, 831m, 806m, 790s, 744s, 717m, 681s$  cm<sup>-1</sup>.

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 254 (71, M<sup>+</sup>), 239 (100), 193 (31), 132 (25), 91 (39), 65 (15).

EA: berechnet für  $C_{15}H_{14}N_2O_2$  (254.29 g/mol): C 70.85 %, H 5.55 %, N 11.02 %  
gefunden: C 70.60 %, H 5.65 %, N 11.00 %.

### (E)-N-Phenyl-1-(2-naphthyl)-ethanimin (S16)



Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Imin wurde ZnCl<sub>2</sub> (30.0 mg, 0.11 mmol, 0.004 eq), Anilin (**179**, 2.28 ml, 2.33 g, 25.0 mmol, 1.00 eq) und Acetonaphthon **178** (4.26 g, 25.0 mmol, 1.00 eq) in Toluol (30 ml) für 66 h bei angeschlossenem Wasserabscheider unter Rückfluss gerührt. Die gelbe Suspension wurde heiß abfiltriert, worauf **S16** als schwach gelbliches Pulver auskristallisierte (4.13 g, 67 %).

$C_{18}H_{15}N$  (245.32 g/mol):

$R_F = 0.62$  (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 7 : 2).

$T_M = 138-139$  °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 8.37-8.36$  (m, 1H, Naph-H), 8.25 (dd, <sup>3</sup> $J_{HH} = 8.6$  Hz, <sup>4</sup> $J_{HH} = 1.8$  Hz, 1H, Naph-H), 7.97-7.87 (m, 3H, Naph-H), 7.59-7.51 (m, 2H, Naph-H), 7.43-7.37 (m, 2H, Ph-H), 7.16-7.10 (m, 1H, Ph-H), 6.89-6.84 (m, 2H, Ph-H), 2.37 (s, 3H, NaphCCH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 165.4$  (s, -N=C-), 151.9 (s, Ph-C), 137.0 (s, Naph-C), 134.6 (s, Naph-C), 133.1 (s, Naph-C), 129.1 (s, Ph-CH), 129.0 (s, Naph-CH), 128.1 (s, Ph-CH), 127.8 (s, Naph-CH), 127.8 (s, Naph-CH), 127.3 (s, Naph-CH), 126.5 (s, Naph-CH), 124.3 (s, Naph-CH), 123.4 (s, Naph-CH), 119.5 (s, Ph-CH), 113.1 (s, Ar-CH), 112.8 (s, Ar-CH), 17.5 (s, -N=CCH<sub>3</sub>) ppm.

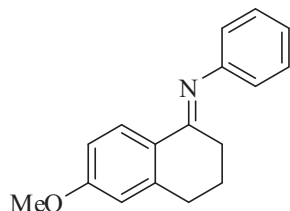
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3426w, 3053w, 2918m, 2850w, 1624s, 1590s, 1485s, 1370m, 1293s, 1212s, 1193s, 1174m, 1130m, 1075m, 1027m, 908w, 895m, 864s, 825s, 805s, 766s, 750s, 707s, 694m$  cm<sup>-1</sup>.



**MS** (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 245 (50,  $M^+$ ), 230 (100), 77 (20).

**EA:** berechnet für  $C_{18}H_{15}N$  (245.32 g/mol): C 88.13 %, H 6.16 %, N 5.71 %  
 gefunden: C 87.97 %, H 6.40 %, N 5.77 %.

**(E)-N-Phenyl-(6-Methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-yl)imin (S17)**



Gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift Imin wurde  $ZnCl_2$  (30.0 mg, 0.11 mmol, 0.004 eq), Anilin (**179**, 2.28 ml, 2.33 g, 25.0 mmol, 1.00 eq) und Keton **180** (4.41 g, 25.0 mmol, 1.00 eq) in Toluol (30 ml) für 20 h am Wasserabscheider unter Rückfluss gerührt. Das braune Öl wurde zuerst mittels Säulenchromatographie ( $SiO_2$ ,  $4.5 \times 15$  cm, EE / Pen = 1 : 8) gereinigt und anschließend aus EE umkristallisiert, um das Imin **S17** als farblose Kristalle zu erhalten (2.43 g, 39 %).

$C_{17}H_{17}NO$  (251.32 g/mol):

$R_F = 0.37$  ( $SiO_2$ , Pen / EE = 8 : 1).

$T_M = 105-107$  °C.

**$^1H$ -NMR** (400.1 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta = 8.27$  (d,  $^3J_{HH} = 8.6$  Hz, 1H, Ar-*H*), 7.36-7.29 (m, 2H, Ph-*H*), 7.08-7.02 (m, 1H, Ph-*H*), 6.85 (dd,  $^3J_{HH} = 8.6$  Hz,  $^4J_{HH} = 2.6$  Hz, 1H, Ar-*H*), 6.81-6.77 (m, 2H, Ph-*H*), 6.70-6.68 (m, 1H, Ar-*H*), 3.85 (s, 3H,  $ArOCH_3$ ), 2.87 (t,  $^3J_{HH} = 8.6$  Hz, 2H,  $ArCH_2CH_2CH_2-$ ), 2.51-2.46 (m, 2H,  $ArCH_2CH_2CH_2-$ ), 1.93-1.86 (m, 2H,  $ArCH_2CH_2CH_2-$ ) ppm.

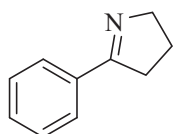
**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta = 165.1$  (s,  $-N=C-$ ), 161.6 (s, Ar-*C*), 152.0 (s, Ph-*C*), 143.4 (s, Ar-*C*), 129.0 (s, Ph-*CH*), 128.5 (s, Ph-*CH*), 127.2 (s, Ar-*C*), 122.9 (s, Ar-*CH*), 119.9 (s, Ph-*CH*), 113.1 (s, Ar-*CH*), 112.8 (s, Ar-*CH*), 55.5 (s,  $ArOCH_3$ ), 30.5 (s,  $ArCH_2CH_2CH_2-$ ), 29.2 (s,  $ArCH_2CH_2CH_2-$ ), 23.2 (s,  $ArCH_2CH_2CH_2-$ ) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3060w, 3006w, 2941m, 2838m, 2249w, 1632s, 1591s, 1496m, 1349m, 1276s, 1246m, 1208m, 1128m, 1116m, 1071m, 1039m, 1023m, 912m, 838w, 780m, 748m, 729m, 701m, 650m$   $cm^{-1}$ .

**MS** (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 251 (100,  $M^+$ ), 223 (55), 180 (18), 77 (11).

**EA:** berechnet für  $C_{17}H_{17}NO$  (251.32 g/mol): C 81.24 %, H 6.82 %, N 5.57 %  
 gefunden: C 81.20 %, H 6.92 %, N 5.58 %.

**5-Phenyl-3,4-dihydro-2H-pyrrol (S18)**<sup>[120]</sup>



Zu einer Lösung von Pyrrolidon (**181**, 2.19 ml, 2.43 g, 30.0 mmol, 1.00 eq) in THF (80 ml) wurde  $nBuLi$  (1.6 M, 18.8 ml, 30.0 mmol, 1.00 eq) während 10 min bei  $-78$  °C getropft. Die farblose Suspension wurde für weitere 30 min bei  $-78$  °C gerührt, bevor eine Lösung von Boc-Anhydrid (6.55 g, 30.0 mmol, 1.00 eq) in THF (10 ml) in 10 min zugetropft und während 3 h bei  $-78$  °C gerührt wurde. Danach wurde  $PhMgBr$  in THF (1 M, 39.0 ml, 39.0 mmol, 1.30 eq) bei  $-78$  °C in 15 min



zugegeben. Die graue Suspension wurde weitere 3 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, mit 2 N HCl-Lösung (30 ml) versetzt und auf RT erwärmt. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit DEE extrahiert ( $3 \times 80\text{ ml}$ ). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 %iger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (50 ml) und gesättigte NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wurde langsam mit TFA (25 ml) bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  versetzt und für 3 h bei RT gerührt. Danach wurde bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 30 %ige NaOH-Lösung auf pH 10-11 eingestellt und mit DEE extrahiert ( $3 \times 60\text{ ml}$ ). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Das resultierende Öl wurde mittels Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $4,5 \times 12\text{ cm}$ , Pen / EE = 4 : 1  $\rightarrow$  Pen / EE = 1 : 1) aufgereinigt, wodurch das cyclische Imin **S18** als farbloses Öl erhalten wurde (1.62 g, 37 %).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$  (145.20 g/mol):

$R_F = 0.12$  ( $\text{SiO}_2$ , Pen / EE = 4 : 1).

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.86\text{-}7.92$  (m, 2H, Ph-H), 7.43-7.37 (m, 3H, Ph-H), 4.07 (tt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ -), 2.98-2.92 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ -), 2.08-2.00 (m, 2H,  $\text{PhCCH}_2$ -) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 173.4$  (s,  $-\text{N}=\text{C}-$ ), 134.8 (s, Ph-C), 130.4 (s, Ph-CH), 128.5 (s, Ph-CH), 127.7 (s, Ph-CH), 61.7 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ -), 35.1 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ -), 22.8 (s,  $\text{PhCCH}_2$ -) ppm.

IR (NaCl):  $\tilde{\nu} = 3058\text{w}$ , 2936m, 2868w, 1615s, 1574m, 1494w, 1446m, 1340s, 1310w, 1046m, 1026w, 989w, 966w, 761m, 693s  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 145 (42,  $\text{M}^+$ ), 117 (100), 77 (11).

EA: berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$  (145.20 g/mol): C 82.72 %, H 7.64 %, N 9.65 %  
gefundene: C 82.44 %, H 7.73 %, N 9.37 %.

## 5.12 Evaluierung diverser Katalysatoren

### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Rhodium-katalysierte enantioselective Hydrierung

Für die Katalysen in den Lösungsmittel DCM, EE und Toluol wurden die Proben komplett in der Glovebox angesetzt. Hinsichtlich der Lösungsmittel MeOH,  $i$ PrOH und wässriges  $i$ PrOH ( $i$ PrOH /  $\text{H}_2\text{O} = 4 : 1$ ) wurden Katalysatorvorläufer, Substrate und Liganden zügig ohne Schutzgas abgewogen. In einem 3 ml Schraubglas mit Magnetührer wurde Substrat (0.33 M, meist 200  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq),  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  (0.010 eq) und monodentate(r) Ligand(en) (0.010-0.020 eq) in der entsprechenden Menge an Lösungsmittel (meist 600  $\mu\text{l}$ ) gelöst. Vier dieser Gläser wurden in einen Autoklaven transferiert, mit Wasserstoff auf 10-50 bar befüllt und bei RT und einer Rührgeschwindigkeit von 700 U/min 1-16 h lang gerührt. Nach der Hydrierung wurde die Reaktionsmischung mit Hexan (2 ml) oder Pentan (2 ml) versetzt, über Kieselgel filtriert und mit weiteren 10 ml Hex / EE (1 : 1) oder Pen / EE (1 : 1) nachgewaschen. Die flüchtigen Komponenten des Eluats wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 3 ml EtOH (**S1**, **S2**, **S4**, **S5**), DEE (**S6**) bzw. Pentan (**S3**, **S7**) aufgenommen und direkt mittels GC bzw. HPLC analysiert. Die absolute Konfiguration der Produkte wurde aus literaturbekannten Daten ermittelt oder durch spezifische Rotation bestimmt.<sup>[104, 152]</sup>



### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Iridium-katalysierte enantioselektive Hydrierung

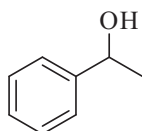
Für die Katalysen wurden die Proben in der Glovebox mit den Lösungsmittel DCM, DCE und Toluol versetzt. Hinsichtlich der Hydrierung von Iminen wurde DCM zuvor über aktiviertem Alox getrocknet, entgast und über Alox in der Glovebox gelagert. In einem 3 ml Schraubglas mit Magnetrührer wurde Substrat (0.20 M, meist 100  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq), Katalysatorvorläufer (0.010 eq) und Ligand(en) (0.010-0.020 eq) in der entsprechenden Menge an Lösungsmittel (meist 500  $\mu\text{l}$ ) gelöst. Vier dieser Gläser wurden in einen Autoklaven transferiert, mit Wasserstoff auf 1-50 bar befüllt und bei einer Rührgeschwindigkeit von 700 U/min 2-17 h lang gerührt. Nach der Hydrierung wurde die Reaktionsmischung eingeeengt und der Rückstand mit Pentan (1 ml) und Ethylacetat (1 ml) versetzt, über Kieselgel filtriert und mit weiteren 10 ml Pen / EE (1 : 1) nachgewaschen. Die flüchtigen Komponenten des Eluats wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in EtOH (3 ml) aufgenommen und direkt mittels GC bzw. HPLC analysiert. Die absolute Konfiguration der Produkte wurde aus literaturbekannten Daten ermittelt oder durch spezifische Rotation bestimmt.<sup>[26, 91, 152]</sup>

### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die enantioselektive Hydrierung von Acetophenon

Für die Katalysen wurden die Proben unter Argonstrom mit MeOH oder <sup>i</sup>PrOH versetzt. In einem 3 ml Schraubglas mit Magnetrührer wurde Acetophenon (0.10 M, meist 100  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq), Katalysatorvorläufer (0.010 eq) und Ligand(en) (0.010-0.020 eq) in der entsprechenden Menge an Lösungsmittel (meist 1 ml) gelöst. Vier dieser Gläser wurden in einen Autoklaven transferiert, mit Wasserstoff auf 50-100 bar befüllt und bei einer Rührgeschwindigkeit von 700 U/min 16-18 h lang gerührt. Nach der Hydrierung wurde die Reaktionsmischung mit Pentan (1 ml) versetzt, über Kieselgel filtriert und mit weiteren 10 ml Pen / EE (1 : 1) nachgewaschen. Die flüchtigen Komponenten des Eluats wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Pentan (3 ml) aufgenommen und direkt mittels GC analysiert. Die absolute Konfiguration des Produktes wurde durch spezifische Rotation bestimmt.

## 5.13 Analytische Daten der Hydrierprodukte

### 1-Phenylethanol (86)



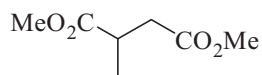
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  (122.16 g/mol):

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.40-7.33 (m, 4H, Ph-H), 7.30-7.27 (m, 1H, Ph-H), 4.91 (q, 1H, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 6.4 Hz, -CHOH), 1.77 (s br, 1H, -CHOH) 1.50 (d, 3H, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz, -CH<sub>3</sub>) ppm.

GC (Restex Rtx-1701 (0.25  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25 mm  $\times$  30 m), 60 kPa He, (80 °C, 10 min, 2 °C/min, 90 °C, 0 min, 10 °C/min, 250 °C, 5 min)):  $t_R$  = 20.0 min (**S19**), 20.2 min (**86**).

**GC** ( $\gamma$ -Cyclodextrin-Trifluoracetyl G-TA (0.25  $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ ), 60 kPa  $\text{H}_2$ , (90  $^\circ\text{C}$ , 25 min, 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , 160  $^\circ\text{C}$ , 5 min)):  $t_R = 18.2 \text{ min}$  ((+)-**86**), 20.0 min ((-)-**86**).

### Dimethyl-2-methylsuccinat (**132**)



$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_4$  (160.17 g/mol):

$R_F = 0.49$  ( $\text{SiO}_2$ , Pen / EE = 3 : 1).

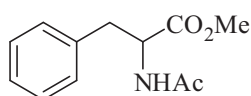
**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = 3.70$  (s, 3H,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.68 (s, 3H,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 2.93 (sext,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 1H,  $-\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ ), 2.75 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 16.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$ , 1H,  $-\text{CHHCO}_2\text{CH}_3$ ), 2.75 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 16.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$ , 1H,  $-\text{CHHCO}_2\text{CH}_3$ ), 1.22 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$ , 3H,  $-\text{CHCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = 175.9$  (s,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 172.4 (s,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 52.1 (s,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 51.9 (s,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 38.6 (s,  $-\text{CH}_2\text{CH-}$ ), 35.9 (s,  $-\text{CH}_2\text{CH-}$ ), 17.2 (s,  $-\text{CHCH}_3$ ) ppm.

**GC** (Restex Rtx-1701 (0.25  $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ ), 60 kPa He, (100  $^\circ\text{C}$ , 2 min, 7  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , 250  $^\circ\text{C}$ , 10 min)):  $t_R = 8.9 \text{ min}$  (**132**), 9.8 min (**S6**).

**GC** ( $\gamma$ -Cyclodextrin-Trifluoracetyl G-TA (0.25  $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ ), 60 kPa  $\text{H}_2$ , (80  $^\circ\text{C}$ , 20 min, 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , 160  $^\circ\text{C}$ , 10 min)):  $t_R = 19.2 \text{ min}$  ((*S*)-**132**), 20.2 min ((*R*)-**132**).

### Methyl-2-acetamido-3-phenylpropanoat (**133**)



$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (221.25 g/mol):

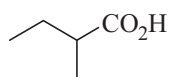
$R_F = 0.22$  ( $\text{SiO}_2$ , Pen / EE = 3 : 2).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = 7.24\text{-}7.14$  (m, 3H, Ph-*H*), 7.05-7.00 (m, 2H, Ph-*H*), 6.00 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$ , 1H,  $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$ ), 4.84-4.76 (m, 1H, Ph $\text{CH}_2\text{CH-}$ ), 3.64 (s, 3H,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.03 (m<sub>c</sub>, 2H, Ph $\text{CH}_2\text{CH-}$ ), 1.90 (s, 3H,  $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = 172.2$  (s,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 169.8 (s,  $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$ ), 136.0 (s, Ph-*i-C*), 129.4 (s, Ph-*CH*), 128.6 (s, Ph-*CH*), 127.2 (s, Ph-*CH*), 53.3 (s,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 52.4 (s, Ph $\text{CH}_2\text{CH-}$ ), 38.0 (s, Ph $\text{CH}_2\text{CH-}$ ), 23.2 (s,  $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$ ) ppm.

**GC** (Restex Rtx-1701 (0.25  $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ ), 60 kPa He, (100  $^\circ\text{C}$ , 2 min, 7  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , 250  $^\circ\text{C}$ , 10 min)):  $t_R = 24.0 \text{ min}$  (**133**), 27.7 min (**S1**).

**HPLC** (Daicel Chiracel OD-H, 4.6  $\times$  250 mm, (Hept / *i*PrOH = 90 : 10, 0.5 ml/min, 20  $^\circ\text{C}$ , 210 nm)):  $t_R = 22.4 \text{ min}$  ((*R*)-**133**), 29.0 min ((*S*)-**133**).

**2-Methylbutansäure (138)**

$C_5H_{10}O_2$  (102.13 g/mol):

$R_F = 0.44$  (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 3 : 1).

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 10.95$  (s br, 1H, -CHCO<sub>2</sub>H), 2.39 (sext, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 1H, -CHCH<sub>3</sub>), 1.76-1.65 (m, 1H, -CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.55-1.44 (m, 1H, -CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 3H, -CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>), 0.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 3H, -CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 183.7$  (s, -CO<sub>2</sub>H), 41.0 (s, -CHCH<sub>3</sub>), 26.7 (s, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.5 (s, -CHCH<sub>3</sub>), 11.7 (s, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

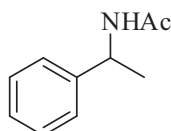
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2972s, 1709s, 1463m, 1418w, 1278m, 1230m, 1090w, 942w$  cm<sup>-1</sup>.

GC-MS (Dimethylsilan, 70 °C, 2 min, 10 °C/min, 270 °C, 10 min):  $m/z$  (%) = 87 (24, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 74 (100), 57 (31), 41 (44).

EA: berechnet für C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (102.13 g/mol): C 58.80 %, H 9.87 %  
 gefunden: C 58.82 %, H 9.73 %.

GC (Machary-Nagel Optima-5-Amin (0.50 μm × 0.25 mm × 30 m), 60 kPa He, (70 °C, 3 min, 20 °C/min, 100 °C, 5 min, 20 °C/min, 250 °C, 15 min)):  $t_R = 8.8$  min (S7), 11.2 min (138).

GC (6-Methyl-2,3-pentyl-γ-Cyclodextrin (0.25 μm × 0.25 mm × 30 m), 60 kPa H<sub>2</sub>, (45 °C, 1 min, 0.8 °C/min, 70 °C, 1 min, 10 °C/min, 170 °C, 5 min)):  $t_R = 30.5$  min ((+)-138), 31.4 min ((-)-138).

**N-(1-Phenylethyl)acetamid (139)**

$C_{10}H_{13}NO$  (163.22 g/mol):

$T_M = 94-96$  °C.

$R_F = 0.13$  (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 3 : 1).

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 7.37-7.29$  (m, 4H, Ph-H), 7.29-7.23 (m, 1H, Ph-H), 5.75 (s, 1H, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 5.13 (quint, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 1H, -CHCH<sub>3</sub>), 1.98 (s, 3H, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 1.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 3H -CHCH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 169.2$  (s, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 143.3 (s, Ph-*i*-C), 128.8 (s, Ph-*m*-CH), 127.5 (s, Ph-*p*-CH), 126.3 (s, Ph-*o*-CH), 48.9 (s, -CHCH<sub>3</sub>), 23.6 (s, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 21.8 (s, -CHCH<sub>3</sub>) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3265s, 3069m, 2973m, 2927m, 1949w, 1875w, 1811w, 1643s, 1552s, 1446m, 1373m, 1281m, 1213w, 1135w, 755w, 701m$  cm<sup>-1</sup>.

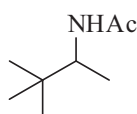
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 163 (48,  $M^+$ ), 148 (16,  $[M-CH_3]^+$ ), 120 (31,  $[M-(CO)CH_3]^+$ ), 106 (100,  $[M-NH(CO)CH_3]^+$ ), 77 (17), 43 (39).

**EA:** berechnet für  $C_{10}H_{13}NO$  (163.22 g/mol): C 73.59 %, H 8.03 %, N 8.58 %  
 gefunden: C 73.66 %, H 8.07 %, N 8.51 %.

**GC** (*Machary-Nagel* Optima-5-Amin (0.50  $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ ), 60 kPa He, (150 °C, 15 min, 10 °C/min, 250 °C, 15 min)):  $t_R$  = 19.2 min (**139**), 19.8 min (**S2**).

**GC** (*Macherey-Nagel* Hydroxy- $\beta$ -3P (0.25  $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ ), 60 kPa  $H_2$ , (150 °C, 20 min, 10 °C/min, 170 °C, 10 min)):  $t_R$  = 14.6 min ((-)-**139**), 15.2 min ((+)-**139**).

### *N*-(3,3-Dimethylbutan-2-yl)acetamid (**140**)



$C_8H_{17}NO$  (143.23 g/mol):

$T_M$  = 63-65 °C.

$R_F$  = 0.13 (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 3 : 1).

**$^1H$ -NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 5.30 (s br, 1H, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 2.40 (dq,  $^3J_{HH}$  = 9.8 Hz,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz, 1H, -CHCH<sub>3</sub>), 1.97 (s, 1H, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 1.04 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 0.88 (s, 3H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 169.4 (s, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 52.8 (s, -CHCH<sub>3</sub>), 34.2 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.3 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 23.8 (s, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 16.3 (s, -CHCH<sub>3</sub>) ppm.

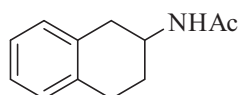
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3295s, 3075m, 2961s, 2871m, 1628s, 1551s, 1575m, 1458m, 1397m, 1373s, 1287m, 1207w, 1139m, 1098w, 1061w, 1039w, 964w, 907w, 737m  $\text{cm}^{-1}$ .

**GC-MS** (Dimethylsilan, 100 °C, 2 min, 10 °C/min, 270 °C, 10 min):  $m/z$  (%) = 142 (67,  $[M-H]^+$ ), 100 (42,  $[M-(CO)CH_3]^+$ ), 86 (100,  $[M-C(CH_3)_3]^+$ ), 70 (12), 57 (34), 44 (55).

**EA:** berechnet für  $C_8H_{17}NO$  (143.23 g/mol): C 67.09 %, H 11.96 %, N 9.78 %  
 gefunden: C 67.28 %, H 11.67 %, N 9.45 %.

**GC** (*Machary-Nagel* Optima-5-Amin (0.50  $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ ), 60 kPa He, (80 °C, 0 min, 2 °C/min, 120 °C, 0 min, 10 °C/min, 250 °C, 5 min):  $t_R$  = 19.8 min (**140**), 20.5 min (**S3**).

**GC** (*Macherey Nagel* Hydroxy- $\beta$ -3P (0.25  $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ ), 60 kPa  $H_2$ , (90 °C, 20 min, 10 °C/min, 170 °C, 5 min)):  $t_R$  = 18.8 min ((+)-**140**), 20.9 min ((-)-**140**) oder  $\beta$ -Cyclodextrin-diethyl-*tert*-butyl-silyl (0.25  $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ ), 60 kPa  $H_2$ , (90 °C, 10 min, 10 °C/min, 170 °C, 5 min)):  $t_R$  = 7.8 min ((+)-**140**), 8.6 min ((-)-**140**).


***N*-(1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2-yl)acetamid (141)**


$C_{12}H_{15}NO$  (189.26 g/mol):

$T_M = 97-98$  °C.

$R_F = 0.20$  (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 3 : 2).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta = 7.15-7.08$  (m, 3H, Ar-*H*), 7.07-7.04 (m, 1H, Ar-*H*), 5.65 (s br, 1H, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 4.29 (m<sub>c</sub>, 1H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH-), 3.11 (dd, <sup>2</sup> $J_{HH} = 16.4$  Hz, <sup>3</sup> $J_{HH} = 5.1$  Hz, 1H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHNH-), 2.95-2.83 (m, 2H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHNH-), 2.64 (dd, <sup>2</sup> $J_{HH} = 16.4$  Hz, <sup>3</sup> $J_{HH} = 7.9$  Hz, 1H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH-), 2.08-2.01 (m, 1H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH-), 1.97 (s, 3H, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 1.82-1.74 (m, 1H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHNH-) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta = 169.7$  (s, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 135.6 (s, Ar-C), 134.1 (s, Ar-C), 129.6 (s, Ar-CH), 129.0 (s, Ar-CH), 126.3 (s, Ar-CH), 126.0 (s, Ar-CH), 45.2 (s, ArCH<sub>2</sub>CH-), 35.7 (s, ArCH<sub>2</sub>CH-), 28.6 (s, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH-), 27.1 (s, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH-), 23.7 (s, -NH(CO)CH<sub>3</sub>) ppm.

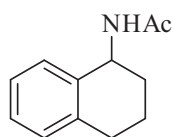
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3301s, 3062w, 2915m, 2841w, 1638s, 1544s, 1436m, 1366m, 1309m, 1275m, 1121w, 989w, 741m$  cm<sup>-1</sup>.

**MS** (FAB NBA):  $m/z$  (%) = 190 (100, [M+H]<sup>+</sup>), 130 (23, [M-NHCOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 60 (18).

**EA:** berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO (189.26 g/mol): C 76.16 %, H 7.99 %, N 7.40 %  
gefunden: C 76.04 %, H 7.94 %, N 7.24 %.

**GC** (*Machary-Nagel* Optima-5-Amin (0.50 μm × 0.25 mm × 30 m), 60 kPa He, (170 °C, 2 min, 5 °C/min, 250 °C, 0 min, 7 °C/min)):  $t_R = 17.2$  min (**141**), 20.3 min (**S5**).

**HPLC** (*Daicel* Chiracel AD-H, 4.6 × 250 mm, (Hept / <sup>i</sup>PrOH = 93 : 7, 0.5 ml/min, 20 °C, 210 nm)):  $t_R = 19.1$  min ((+)-**141**), 20.7 min ((-)-**141**).

***N*-(1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1-yl)acetamid (142)**


$C_{12}H_{15}NO$  (189.26 g/mol):

$T_M = 137-138$  °C.

$R_F = 0.18$  (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 3 : 2).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta = 7.28-7.24$  (m, 1H, Ar-*H*), 7.16 (m<sub>c</sub>, 1H, Ar-*H*), 7.10-7.07 (m, 1H, Ar-*H*), 5.65 (d br, <sup>3</sup> $J_{HH} = 6.0$  Hz, 1H, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 5.18-5.14 (m, 1H, ArCH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 2.83-2.76 (m, 2H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 2.05-2.01 (m, 1H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHH-), 2.00 (s, 3H, -NH(CO)CH<sub>3</sub>), 1.85-1.78 (m, 3H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHH-) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 169.4$  (s,  $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$ ), 137.7 (s, Ar-C), 136.8 (s, Ar-C), 129.3 (s, Ar-CH), 128.8 (s, Ar-CH), 127.4 (s, Ar-CH), 126.3 (s, Ar-CH), 47.6 (s,  $\text{Ar}(\text{CH}_2)_3\text{CH}-$ ), 30.2 (s,  $\text{Ar}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$ ), 29.3 (s,  $\text{ArCH}_2(\text{CH}_2)_2-$ ), 23.6 (s,  $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$ ) 20.0 (s,  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3428\text{m}, 3245\text{m}, 3063\text{m}, 2926\text{m}, 2857\text{w}, 1636\text{s}, 1545\text{s}, 1445\text{m}, 1371\text{m}, 1283\text{w}, 1075\text{w}, 740\text{w cm}^{-1}$ .

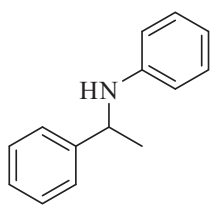
MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 189 (6,  $\text{M}^+$ ), 146 (13,  $[\text{M}-\text{COCH}_3]^+$ ), 130 (100), 119 (11).

EA: berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$  (189.26 g/mol): C 76.16 %, H 7.99 %, N 7.40 %  
gefunden: C 76.12 %, H 7.90 %, N 7.24 %.

GC (Machary-Nagel Optima-5-Amin (0.50  $\mu\text{m} \times 0.25$  mm  $\times 30$  m), 60 kPa He, (170  $^\circ\text{C}$ , 2 min, 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , 250  $^\circ\text{C}$ , 0 min, 7  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ):  $t_R = 16.5$  min (**142**), 18.2 min (**S4**).

HPLC (Daicel Chiracel OD-H, 4.6  $\times 250$  mm, (Hept /  $^i\text{PrOH} = 94 : 6$ , 0.7 ml/min, 20  $^\circ\text{C}$ , 210 nm):  $t_R = 28.2$  min ((-)-**142**), 32.1 min ((+)-**142**).

### *N*-(1-phenylethyl)anilin (**182**)



$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$  (197.28 g/mol):

$R_F = 0.69$  ( $\text{SiO}_2$ , Pen / EE = 2 : 1).

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.31$ -7.27 (m, 2H, Ph-*H*), 7.26-7.21 (m, 2H, Ph-*H*), 7.17-7.12 (m, 1H, Ph-*H*), 7.04-6.98 (m, 2H, Ph-*H*), 6.59-6.54 (m, 1H, Ph-*H*), 6.45-6.41 (m, 2H, Ph-*H*), 4.41 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, PhCHCH $_3$ ), 3.94 (s br, 1H, PhNHCH-), 1.43 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H, PhCHCH $_3$ ) ppm.

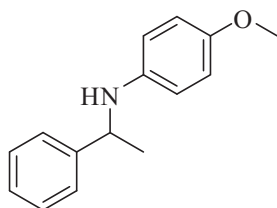
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 147.4$  (s, Ph-C), 145.4 (s, Ph-C), 129.2 (s, Ph-CH), 128.8 (s, Ph-CH), 127.0 (s, Ph-CH), 126.0 (s, Ph-CH), 121.3 (s, Ph-CH), 117.4 (s, Ph-CH), 113.4 (s, Ph-CH), 53.6 (s, PhCHCH $_3$ ), 25.2 (s, PhCHCH $_3$ ) ppm.

GC (Machary-Nagel Optima-5-Amin (0.50  $\mu\text{m} \times 0.25$  mm  $\times 30$  m), 60 kPa He, (150  $^\circ\text{C}$ , 0 min, 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , 250  $^\circ\text{C}$ , 10 min):  $t_R = 12.6$  min (**182**), 13.0 min (**S8**).

HPLC (Daicel Chiracel OD-H (Hept /  $^i\text{PrOH} = 99 : 1$ , 0.5 ml/min, 20  $^\circ\text{C}$ , 210 nm):  $t_R = 22.7$  min ((*S*)-**182**), 28.9 min ((*R*)-**182**).



#### 4-Methoxy-*N*-(1-phenylethyl)anilin (**227**)



$C_{15}H_{17}NO$  (227.30 g/mol):

$R_F = 0.62$  (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 2 : 1).

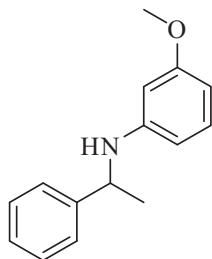
**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 7.39$ -7.35 (m, 2H, Ph-*H*), 7.34-7.29 (m, 2H, Ph-*H*), 7.25-7.20 (m, 1H, Ph-*H*), 6.72-6.67 (m, 2H, Ar-*H*), 6.50-6.45 (m, 2H, Ar-*H*), 4.42 (q,  $^3J_{HH} = 6.6$  Hz, PhCHCH<sub>3</sub>), 3.78 (s br, 1H, ArNHCH-), 3.70 (s, 3H, ArOCH<sub>3</sub>), 1.50 (d,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, 3H, PhCHCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 152.0$  (s, Ar-*C*), 145.6 (s, Ph-*C*), 141.7 (s, Ar-*C*), 128.7 (s, Ph-CH), 126.9 (s, Ph-CH), 126.0 (s, Ph-CH), 114.9 (s, Ar-CH), 114.7 (s, Ar-CH), 55.9 (s, ArOCH<sub>3</sub>), 54.4 (s, PhCHCH<sub>3</sub>), 25.3 (s, PhCHCH<sub>3</sub>) ppm.

**GC** (*Machary-Nagel* Optima-5-Amin (0.50  $\mu$ m  $\times$  0.25 mm  $\times$  30 m), 60 kPa He, (150 °C, 0 min, 10 °C/min, 250 °C, 10 min)):  $t_R = 16.7$  min (**227**), 18.0 min (**S9**).

**HPLC** (*Daicel* Chiracel AD-H, 4.6  $\times$  250 mm, (Hept / <sup>*i*</sup>PrOH = 99.5 : 0.5, 0.5 ml/min, 20 °C, 210 nm)):  $t_R = 39.9$  min ((+)-**227**) und 45.4 min ((-)-**227**).

#### 3-Methoxy-*N*-(1-phenylethyl)anilin (**228**)



$C_{15}H_{17}NO$  (227.30 g/mol):

$R_F = 0.60$  (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 2 : 1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 7.38$ -7.29 (m, 4H, Ph-*H*), 7.25-7.20 (m, 1H, Ph-*H*), 7.00 (t,  $^3J_{HH} = 8.1$  Hz, 1H, Ar-*H*), 6.23-6.19 (m, 1H, Ar-*H*), 6.16-6.12 (m, 1H, Ar-*H*), 6.06 (t,  $^4J_{HH} = 2.2$  Hz, 1H, Ar-*H*), 4.48 (m<sub>c</sub>, PhCHCH<sub>3</sub>), 4.05 (s br, 1H, ArNHCH-), 3.69 (s, 3H, ArOCH<sub>3</sub>), 1.51 (d,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, 3H, PhCHCH<sub>3</sub>) ppm.

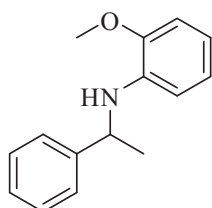
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 160.8$  (s, Ar-*C*), 148.8 (s, Ar-*C*), 145.3 (s, Ph-*C*), 130.0 (s, Ar-CH), 128.8 (s, Ph-CH), 127.0 (s, Ph-CH), 125.9 (s, Ph-CH), 106.6 (s, Ar-CH), 102.5 (s, Ar-CH), 99.4 (s, Ar-CH), 55.1 (s, ArOCH<sub>3</sub>), 53.6 (s, PhCHCH<sub>3</sub>), 25.1 (s, PhCHCH<sub>3</sub>) ppm.



**GC** (*Machary-Nagel* Optima-5-Amin (0.50  $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ ), 60 kPa He, (150  $^{\circ}\text{C}$ , 0 min, 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 250  $^{\circ}\text{C}$ , 10 min)):  $t_R = 16.7 \text{ min}$  (**228**), 17.5 min (**S10**).

**HPLC** (*Daicel* Chiracel AD-H, 4.6  $\times$  250 mm, (Hept /  $i$ PrOH = 95 : 5, 0.5 ml/min, 20  $^{\circ}\text{C}$ , 210 nm)):  $t_R = 17.9 \text{ min}$  ((+)-**228**), 19.8 min ((-)-**228**).

### 2-Methoxy-*N*-(1-phenylethyl)anilin (**229**)



$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}$  (227.30 g/mol):

$R_F = 0.67$  ( $\text{SiO}_2$ , Pen / EE = 2 : 1).

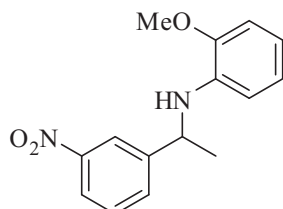
**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.40\text{-}7.36$  (m, 2H, Ph-*H*), 7.34-7.29 (m, 2H, Ph-*H*), 7.25-7.20 (m, 1H, Ph-*H*), 6.78 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-*H*), 6.71 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-*H*), 6.62 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-*H*), 6.35 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-*H*), 4.64 (s br, 1H, ArNHCH-), 4.48 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$ , PhCHCH<sub>3</sub>), 3.90 (s, 3H, ArOCH<sub>3</sub>), 1.56 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 3H, PhCHCH<sub>3</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 146.7$  (s, Ar-*C*), 145.6 (s, Ph-*C*), 137.4 (s, Ar-*C*), 128.7 (s, Ph-*CH*), 126.9 (s, Ph-*CH*), 126.0 (s, Ph-*CH*), 121.3 (s, Ar-*CH*), 116.4 (s, Ar-*CH*), 111.1 (s, Ar-*CH*), 109.4 (s, Ar-*CH*), 55.6 (s, ArOCH<sub>3</sub>), 53.4 (s, PhCHCH<sub>3</sub>), 25.3 (s, PhCHCH<sub>3</sub>) ppm.

**GC** (*Machary-Nagel* Optima-5-Amin (0.50  $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ ), 60 kPa He, (150  $^{\circ}\text{C}$ , 0 min, 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 250  $^{\circ}\text{C}$ , 10 min)):  $t_R = 15.2 \text{ min}$  (**229**), 15.6 min (**S12**).

**HPLC** (*Daicel* Chiracel OD-H, 4.6  $\times$  250 mm, (Hept /  $i$ PrOH = 98 : 2, 0.5 ml/min, 20  $^{\circ}\text{C}$ , 210 nm)):  $t_R = 12.5 \text{ min}$  ((+)-**229**), 17.8 min ((-)-**229**).

### 2-Methoxy-*N*-(1-(3-nitrophenyl)ethyl)anilin (**230**)



$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$  (272.30 g/mol):

$R_F = 0.56$  ( $\text{SiO}_2$ , Pen / EE = 2 : 1).

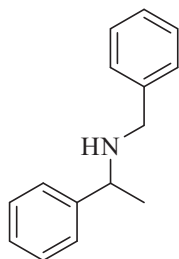
**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 8.26\text{-}8.23$  (m, 1H, Ar-H), 8.08 (dm,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.74-7.70 (m, 1H, Ar-H), 7.50-7.45 (m, 1H, Ar-H), 6.79 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 1H, Ar-H), 6.71-6.62 (m, 2H, Ar-H), 6.22 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 1H, Ar-H), 4.70 (d br,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz, 1H, ArNHCH-), 4.56 (mc, 1H, ArCHCH<sub>3</sub>), 3.91 (s, 3H, ArOCH<sub>3</sub>), 1.59 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 3H, ArCCH<sub>3</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 148.8$  (s, Ar-C), 148.2 (s, Ar-C), 146.8 (s, Ar-C), 136.6 (s, Ar-C), 132.2 (s, Ar-CH), 129.7 (s, Ar-CH), 122.4 (s, Ar-CH), 121.2 (s, Ar-CH), 121.1 (s, Ar-CH), 117.2 (s, Ar-CH), 111.0 (s, Ar-CH), 109.6 (s, Ar-CH), 55.6 (s, ArOCH<sub>3</sub>), 53.2 (s, ArCHCH<sub>3</sub>), 25.3 (s, ArCHCH<sub>3</sub>) ppm.

**GC** (*Machary-Nagel* Optima-5-Amin (0.50  $\mu\text{m} \times 0.25$  mm  $\times 30$  m), 60 kPa He, (150 °C, 0 min, 10 °C/min, 250 °C, 25 min)):  $t_R = 27.5$  min (**230**) und 28.2 min (**S13**).

**HPLC** (*Daicel* Chiracel OD-H, 4.6  $\times 250$  mm, (Hept /  $^i\text{PrOH} = 80 : 20$ , 0.5 ml/min, 20 °C, 210 nm)):  $t_R = 15.3$  min ((+)-**230**) und 26.0 min ((-)-**230**).

### *N*-Benzyl-1-phenylethanamin (**231**)



$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$  (211.30 g/mol):

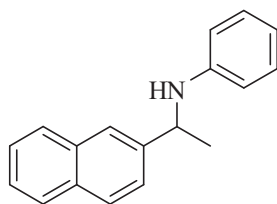
$R_F = 0.44$  ( $\text{SiO}_2$ , Pen / EE = 2 : 1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.37\text{-}7.24$  (m, 10H, Ph-H), 3.82 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 1H, PhCHCH<sub>3</sub>), 3.69-3.58 (m, 2H, PhCH<sub>2</sub>NH-), 1.57 (s br, 1H PhCH<sub>2</sub>NH-) 1.38 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H, PhCCH<sub>3</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 145.7$  (s, Ph-C), 140.8 (s, Ph-C), 128.6 (s, Ph-CH), 128.5 (s, Ph-CH), 128.3 (s, Ph-CH), 127.1 (s, Ph-CH), 127.0 (s, Ph-CH), 126.8 (s, Ph-CH), 57.6 (s, PhCHCH<sub>3</sub>), 51.8 (s, PhCH<sub>2</sub>NH-), 24.7 (s, PhCHCH<sub>3</sub>) ppm.

**GC** (*Machary-Nagel* Optima-5-Amin (0.50  $\mu\text{m} \times 0.25$  mm  $\times 30$  m), 60 kPa He, (150 °C, 0 min, 10 °C/min, 250 °C, 10 min)):  $t_R = 12.7$  min (**231**), 14.8 min (**S14**).

**HPLC** (*Daicel* Chiracel AD-H, 4.6  $\times 250$  mm, (Hept /  $^i\text{PrOH} = 99.5 : 0.5$ , 0.5 ml/min, 20 °C, 210 nm)):  $t_R = 14.8$  min ((+)-**231**), 17.0 min ((-)-**231**).

***N*-(1-(Naphthalen-2-yl)ethyl)anilin (232)**

$C_{18}H_{17}N$  (247.33 g/mol):

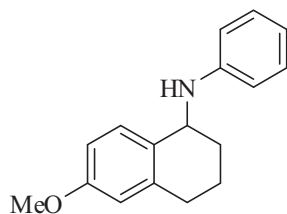
$R_F = 0.64$  (SiO<sub>2</sub>, Pen / EE = 2 : 1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 7.85-7.79$  (m, 4H, Naph-*H*), 7.52 (dd,  $^3J_{HH} = 8.6$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.5$  Hz, 1H, Naph-*H*), 7.49-7.30 (m, 2H, Naph-*H*), 7.12-7.07 (m, 2H, Ph-*H*), 6.68-6.63 (m, 1H, Ph-*H*), 6.59-6.55 (m, 2H, Ph-*H*), 4.66 (q,  $^3J_{HH} = 6.6$  Hz, (NaphCHCH<sub>3</sub>), 4.13 (s br, 1H, PhNHCH-), 1.61 (d,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, 3H, NaphCHCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 147.4$  (s, Ph-*C*), 142.9 (s, Naph-*C*), 133.7 (s, Naph-*C*), 132.9 (s, Naph-*C*), 129.2 (s, Ph-*CH*), 128.6 (s, Naph-*CH*), 128.0 (s, Naph-*CH*), 127.8 (s, Naph-*CH*), 126.1 (s, Naph-*CH*), 125.6 (s, Naph-*CH*), 124.5 (s, Naph-*CH*), 124.4 (s, Naph-*CH*), 117.4 (s, Ph-*CH*), 113.5 (s, Ph-*CH*), 53.9 (s, NaphCHCH<sub>3</sub>), 25.2 (s, NaphCHCH<sub>3</sub>) ppm.

**GC** (*Machary-Nagel* Optima-5-Amin (0.50  $\mu$ m  $\times$  0.25 mm  $\times$  30 m), 60 kPa He, (150 °C, 0 min, 10 °C/min, 250 °C, 25 min)):  $t_R = 28.2$  min (**232**) und 30.5 min (**S16**).

**HPLC** (*Daicel* Chiracel AD-H, 4.6  $\times$  250 mm, (Hept / *i*PrOH = 95 : 5, 0.5 ml/min, 20 °C, 210 nm)):  $t_R = 13.9$  min ((+)-**232**), 16.5 min ((-)-**232**).

**6-Methoxy-*N*-phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-amin (233)**

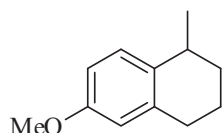
$C_{17}H_{19}NO$  (253.34 g/mol):

**GC** (*Machary-Nagel* Optima-5-Amin (0.50  $\mu$ m  $\times$  0.25 mm  $\times$  30 m), 60 kPa He, (150 °C, 0 min, 10 °C/min, 250 °C, 25 min)):  $t_R = 29.8$  min (**233**) und 31.1 min (**S17**).

**HPLC** (*Daicel* Chiracel AD-H, 4.6  $\times$  250 mm, (Hept / *i*PrOH = 95 : 5, 0.5 ml/min, 20 °C, 210 nm)):  $t_R = 14.0$  min ((-)-**233**) und 16.0 min ((+)-**233**).



### 6-Methoxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (225)

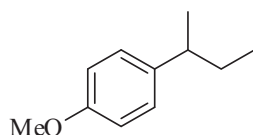


$C_{12}H_{16}O$  (176.25 g/mol):

**GC** (Restex Rtx-1701 (0.25  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25 mm  $\times$  30 m), 60 kPa He, (100  $^{\circ}\text{C}$ , 2 min, 7  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 250  $^{\circ}\text{C}$ , 10 min)):  $t_R$  = 17.2 min (**225**), 18.5 (**S24**), 19.7 min (**224**).

**HPLC** (Daicel Chiracel OD-H, 4.6  $\times$  250 mm, (Hept /  $^i$ PrOH = 100 : 0, 0.7 ml/min, 20  $^{\circ}\text{C}$ , 210 nm)):  $t_R$  = 15.6 min ((*R*)-**225**), 20.8 min ((*S*)-**225**).

### 1-sec-Butyl-4-methoxybenzol (234)

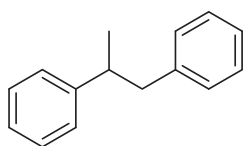


$C_{11}H_{16}O$  (164.24 g/mol):

**GC** (Restex Rtx-1701 (0.25  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25 mm  $\times$  30 m), 60 kPa He, (100  $^{\circ}\text{C}$ , 2 min, 7  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 250  $^{\circ}\text{C}$ , 10 min)):  $t_R$  = 12.1 min (**234**), 12.6 min (**S26**), 13.6 min (**S20**), 14.9 min (**S25**).

**GC** ( $\gamma$ -Cyclodextrin-Trifluoracetyl G-TA (0.25  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25 mm  $\times$  30 m), 100 kPa  $\text{H}_2$ , (60  $^{\circ}\text{C}$ , 30 min, 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 100  $^{\circ}\text{C}$ , 0 min, 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 160  $^{\circ}\text{C}$ , 10 min)):  $t_R$  = 37.8 min ((*S*)-**234**), 38.2 min ((*R*)-**234**).

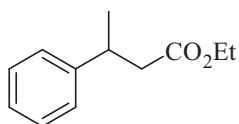
### Propan-1,2-diyldibenzol (235)



$C_{15}H_{16}$  (196.29 g/mol):

**GC** (Restex Rtx-1701 (0.25  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25 mm  $\times$  30 m), 60 kPa He, (100  $^{\circ}\text{C}$ , 2 min, 7  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 250  $^{\circ}\text{C}$ , 10 min)):  $t_R$  = 18.4 min (**235**), 21.5 min (**S21**).

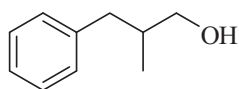
**HPLC** (Daicel Chiracel OJ, 4.6  $\times$  250 mm, (Hept /  $^i$ PrOH = 99 : 1, 0.5 ml/min, 20  $^{\circ}\text{C}$ , 210 nm)):  $t_R$  = 12.9 min ((*R*)-**235**), 20.2 min ((*S*)-**235**).

**Ethyl-3-phenylbutanoat (236)**

$C_{12}H_{16}O_2$  (192.25 g/mol):

**GC** (Restex Rtx-1701 (0.25  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25 mm  $\times$  30 m), 60 kPa He, (100  $^{\circ}\text{C}$ , 2 min, 7  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 250  $^{\circ}\text{C}$ , 10 min)):  $t_R$  = 15.2 min (**236**), 17.7 min (**S22**).

**GC** ( $\gamma$ -Cyclodextrin-Trifluoroacetyl G-TA (0.25  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25 mm  $\times$  30 m), 100 kPa  $\text{H}_2$ , (85  $^{\circ}\text{C}$ , 50 min, 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 160  $^{\circ}\text{C}$ , 10 min)):  $t_R$  = 38.8 min ((*R*)-**236**), 40.2 min ((*S*)-**236**).

**2-Methyl-3-phenylpropan-1-ol (237)**

$C_{10}H_{14}O$  (150.22 g/mol):

**GC** (Restex Rtx-1701 (0.25  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25 mm  $\times$  30 m), 60 kPa He, (100  $^{\circ}\text{C}$ , 2 min, 7  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 250  $^{\circ}\text{C}$ , 10 min)):  $t_R$  = 14.2 min (**237**), 16.0 min (**S23**).

**HPLC** (Daicel Chiracel OD-H, 4.6  $\times$  250 mm, (Hept / *i*PrOH = 95 : 5, 0.5 ml/min, 20  $^{\circ}\text{C}$ , 210 nm)):  $t_R$  = 16.1 min ((*R*)-**237**), 19.7 min ((*S*)-**237**).

**5.14 NMR-Studien****Allgemeine Arbeitsvorschrift für binäre Mischungen**

Für die binären Mischungen wurden die chiralen BINOL-Liganden **L1** - **L6** (6.00  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) mit achiralem Liganden  $\text{PPh}_3$  bzw.  $\text{P(OPh)}_3$  (6.00  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) und dem Katalysatorvorläufer  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  (2.44 mg, 6.00  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (ca. 650  $\mu\text{l}$ ) *in situ* dargestellt. Von diesen gelben Lösungen wurden jeweils die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren gemessen. Analog wurden binäre Mischungen mit den Phosponaten **L14** - **L17** (6.00  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) untersucht.

Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$   $\text{P(OPh)}_3$  (**L12**) und 6  $\mu\text{mol}$  **L3**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta$  = 136.5 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 224$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})_2$ ], 134.3 [dm<sub>c</sub> br,  $^1J_{\text{PRh}} = 248$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 102.9 [dm<sub>c</sub> br,  $^1J_{\text{PRh}} = 248$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 101.8 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 256$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L12}})_2$ ] ppm.

Die Mischung enthielt zu 56 % den  $[\text{Rh}(\text{L3})(\text{L12})]$ -Komplex.

Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$   $\text{P}(\text{OPh})_3$  (**L12**) und 6  $\mu\text{mol}$  **L6**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 136.0$  [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 238$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})_2$ ], 133.3 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 233$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 39$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 102.9 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 262$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 40$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 101.6 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 256$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L12}})_2$ ] ppm.

Die Mischung enthielt zu 75 % den  $[\text{Rh}(\text{L6})(\text{L12})]$ -Komplex.

Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$   $\text{PPh}_3$  (**L10**) und 6  $\mu\text{mol}$  **L2**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 135.9$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 246$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 34$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L2}})(\text{P}^{\text{L10}})$ ], 27.6 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 145$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 34$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L2}})(\text{P}^{\text{L10}})$ ], 23.4 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 145$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L10}})_2$ ] ppm.

Die Mischung bildete nahezu ausschließlich den  $[\text{Rh}(\text{L2})(\text{L10})]$ -Komplex.

Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$   $\text{PPh}_3$  (**L10**) und 6  $\mu\text{mol}$  **L5**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 135.2$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 244$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 36$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L5}})(\text{P}^{\text{L10}})$ ], 27.5 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 147$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 36$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L5}})(\text{P}^{\text{L10}})$ ] ppm.

Die Mischung bildete nahezu ausschließlich den  $[\text{Rh}(\text{L5})(\text{L10})]$ -Komplex.

Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$   $\text{P}(\text{OPh})_3$  (**L12**) und 6  $\mu\text{mol}$  **L4 / L13 = 1 : 1** (**Mix1**):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 122.2$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 261$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 47$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix1}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 121.8 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 268$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix1}})_2$ ], 106.8 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 254$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 47$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix1}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 104.7 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 256$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L12}})_2$ ] ppm.

Die Mischung enthielt zu 77 % den  $[\text{Rh}(\text{Mix1})(\text{L12})]$ -Komplex.

Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$   $\text{P}(\text{OPh})_3$  (**L12**) und 6  $\mu\text{mol}$  **L4 / L13 = 4 : 1** (**Mix4**):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 119.1$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 259$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 47$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix4}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 118.8 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 254$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix4}})_2$ ], 103.7 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 254$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 48$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix4}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 101.5 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 258$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L12}})_2$ ] ppm.

Die Mischung enthielt zu 79 % den  $[\text{Rh}(\text{Mix4})(\text{L12})]$ -Komplex.

Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$   $\text{P}(\text{OPh})_3$  (**L12**) und 6  $\mu\text{mol}$  **L4 / L13 = 20 : 1** (**Mix20**):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 122.2$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 258$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 47$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix20}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 122.0 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 258$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix20}})_2$ ], 106.8 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 254$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 47$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{Mix20}})(\text{P}^{\text{L12}})$ ], 104.6 [d,  $^1J_{\text{PRh}} = 256$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L12}})_2$ ] ppm.

Die Mischung enthielt zu 82 % den  $[\text{Rh}(\text{Mix20})(\text{L12})]$ -Komplex.

Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  (*R*)-**L14** und 6  $\mu\text{mol}$  **L6**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K): Unter anderem  $\delta = 130.2$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 262$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 48$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L14}})$ ], 112.9 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 229$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 49$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L14}})$ ] ppm).

Die Mischung enthielt zu 68 % den  $[\text{Rh}(\text{L6})(\text{R-L14})]$ -Komplex.

Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  (*S*)-**L14** und 6  $\mu\text{mol}$  **L3**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 142.8$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 259$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 52$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})(\text{P}^{\text{L14}})$ ], 115.7 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 228$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 53$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})(\text{P}^{\text{L14}})$ ], 14.4 [s, **L14**] ppm.

Die Mischung bildete nahezu ausschließlich den  $[\text{Rh}(\text{L3})(\text{S-L14})]$ -Komplex.

Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  (*S*)-**L14** und 6  $\mu\text{mol}$  **L6**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 142.3$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 261$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 52$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L14}})$ ], 114.1 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 225$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 53$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L14}})$ ], 14.4 [s, **L14**] ppm.

Die Mischung bildete nahezu ausschließlich den  $[\text{Rh}(\text{L6})(\text{S-L14})]$ -Komplex.

Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  **L15** und 6  $\mu\text{mol}$  **L3**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 141.1$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 261$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 52$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})(\text{P}^{\text{L15}})$ ], 114.0 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 227$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 53$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})(\text{P}^{\text{L15}})$ ], 13.5 [s, **L15**] ppm.

Die Mischung bildete nahezu ausschließlich den  $[\text{Rh}(\text{L3})(\text{L15})]$ -Komplex.

Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  **L15** und 6  $\mu\text{mol}$  **L6**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 140.6$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 261$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 54$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L15}})$ ], 113.3 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 225$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 53$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{L15})$ ], 13.5 [s, **L15**] ppm.

Die Mischung bildete nahezu ausschließlich den  $[\text{Rh}(\text{L6})(\text{L15})]$ -Komplex.

Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  **L16** und 6  $\mu\text{mol}$  **L3**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 143.9$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 258$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 54$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})(\text{P}^{\text{L16}})$ ], 112.6 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 224$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 52$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L3}})(\text{P}^{\text{L16}})$ ], 12.1 [s, **L16**] ppm.

Die Mischung bildete nahezu ausschließlich den  $[\text{Rh}(\text{L3})(\text{L16})]$ -Komplex.

Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  **L16** und 6  $\mu\text{mol}$  **L6**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 143.9$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 262$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 53$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L16}})$ ], 111.5 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 222$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 52$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L16}})$ ], 12.1 [s, **L16**] ppm.

Die Mischung bildete nahezu ausschließlich den  $[\text{Rh}(\text{L6})(\text{L16})]$ -Komplex.

Mischung aus 6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 6  $\mu\text{mol}$  **L17** und 6  $\mu\text{mol}$  **L6**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K): Unter anderem  $\delta = 140.0$  [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 261$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 49$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L17}})$ ], 92.5 [dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 224$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 49$  Hz,  $\text{Rh}(\text{P}^{\text{L6}})(\text{P}^{\text{L17}})$ ], 0.6 [s, **L17**] ppm).

Die Mischung enthielt zu 80 % den  $[\text{Rh}(\text{L6})(\text{L16})]$ -Komplex.



## 6 Anhang

### 6.1 Ergänzende Hydriertabellen

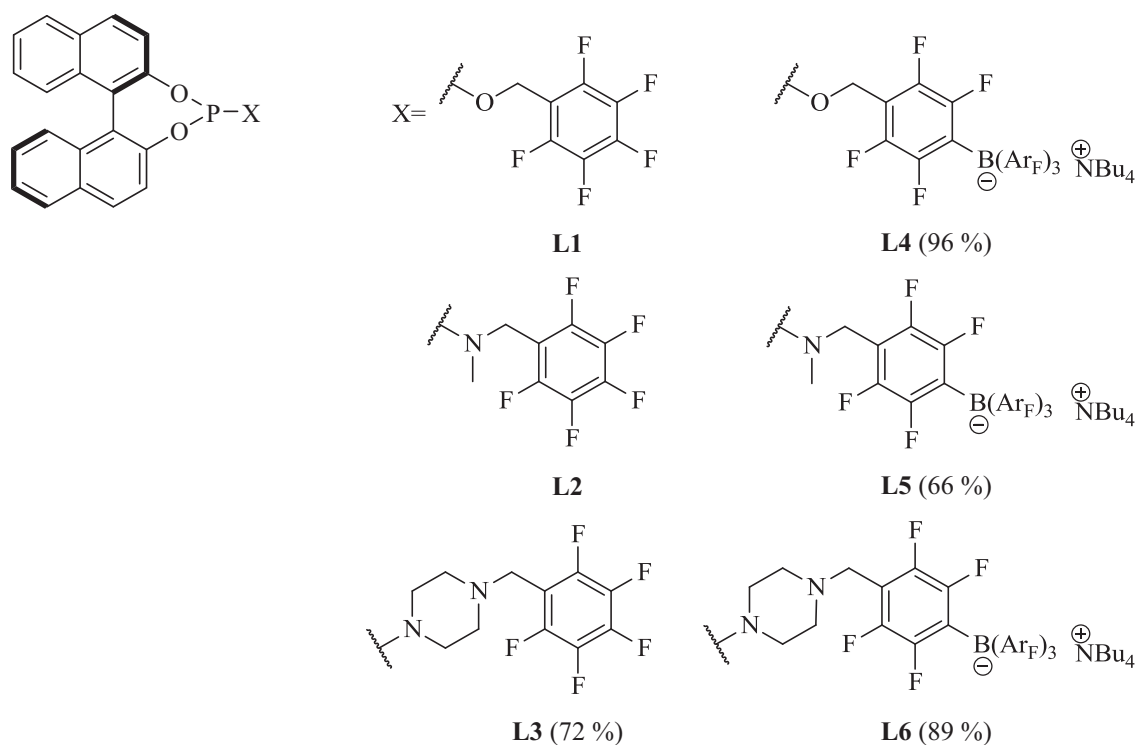


Abbildung 59: Überblick der synthetisierten chiralen BINOL-Liganden.

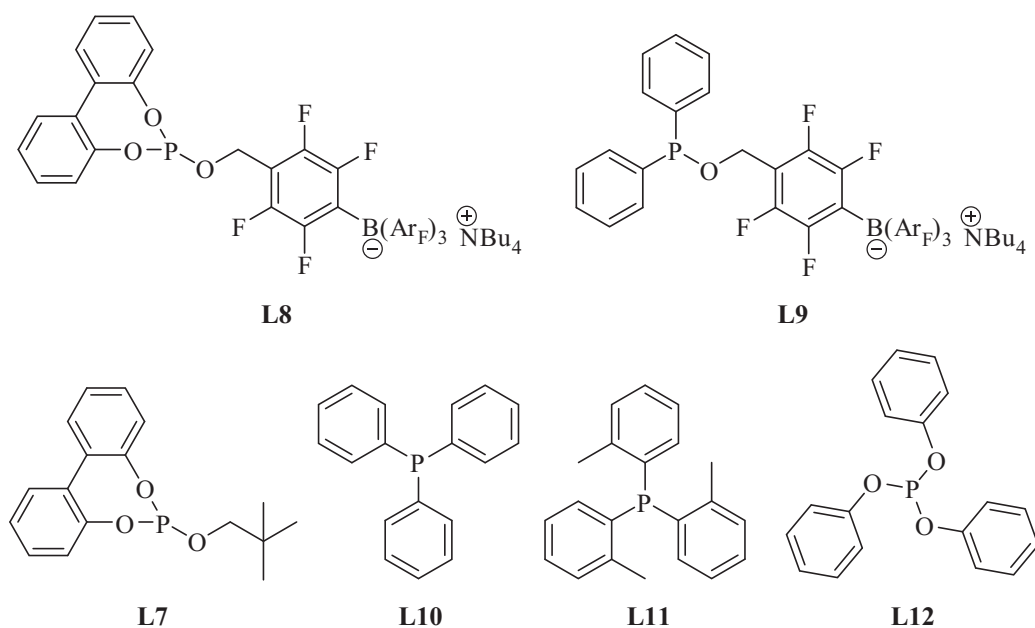
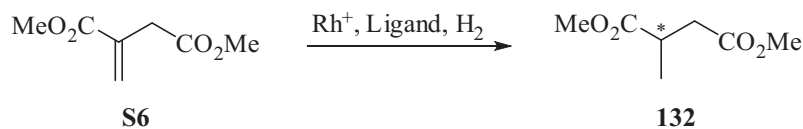


Abbildung 60: Überblick der synthetisierten und kommerziell erwerblichen achiralen Liganden.



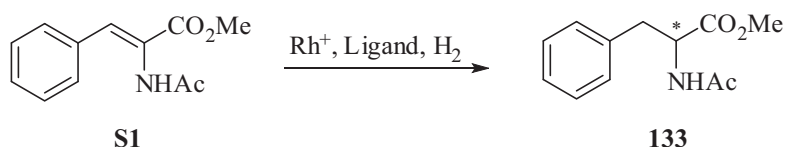
**Tabelle A:** Untersuchung der neuen achiralen anionischen Liganden **L8** und **L9** in Ligandenmischungen für Dimetylitaconat (**S6**)

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	LM	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	ee [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	<b>L1</b>	<b>L8</b>	DCM	>99	48 ( <i>R</i> )	>99	93 ( <i>R</i> )
2	<b>L2</b>	<b>L8</b>	DCM	>99	87 ( <i>R</i> )	>99	86 ( <i>R</i> )
3	<b>L4</b>	<b>L8</b>	DCM	>99	75 ( <i>R</i> )	>99	94 ( <i>R</i> )
4	<b>L5</b>	<b>L8</b>	DCM	>99	78 ( <i>R</i> )	>99	91 ( <i>R</i> )
5	<b>L1</b>	<b>L9</b>	DCM	>99	7 ( <i>S</i> )	>99	93 ( <i>R</i> )
6	<b>L2</b>	<b>L9</b>	DCM	>99	8 ( <i>R</i> )	>99	86 ( <i>R</i> )
7	<b>L4</b>	<b>L9</b>	DCM	>99	40 ( <i>R</i> )	>99	94 ( <i>R</i> )
8	<b>L5</b>	<b>L9</b>	DCM	>99	61 ( <i>R</i> )	>99	91 ( <i>R</i> )
9	<b>L1</b>	<b>L8</b>	EE	>99	5 ( <i>R</i> )	>99	4 ( <i>R</i> )
10	<b>L2</b>	<b>L8</b>	EE	>99	14 ( <i>R</i> )	>99	72 ( <i>R</i> )
11	<b>L4</b>	<b>L8</b>	EE	>99	12 ( <i>R</i> )	>99	6 ( <i>R</i> )
12	<b>L5</b>	<b>L8</b>	EE	>99	58 ( <i>R</i> )	>99	73 ( <i>R</i> )
13	<b>L1</b>	<b>L9</b>	EE	>99	47 ( <i>R</i> )	>99	4 ( <i>R</i> )
14	<b>L2</b>	<b>L9</b>	EE	>99	87 ( <i>R</i> )	>99	72 ( <i>R</i> )
15	<b>L4</b>	<b>L9</b>	EE	>99	26 ( <i>R</i> )	>99	6 ( <i>R</i> )
16	<b>L5</b>	<b>L9</b>	EE	>99	79 ( <i>R</i> )	>99	73 ( <i>R</i> )

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>], 1 mol% chiraler Ligand, 1 mol% achiraler anionischer Ligand, 10 bar H<sub>2</sub>, 1 h, RT.



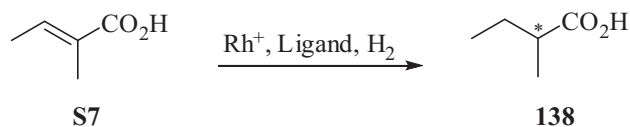
**Tabelle B:** Untersuchung der neuen achiralen anionischen Liganden **L8** und **L9** in Ligandenmischungen für die Dehydroaminosäure **S1**.



Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	LM	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	ee [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	<b>L1</b>	<b>L8</b>	DCM	>99	37 (S)	>99	76 (S)
2	<b>L2</b>	<b>L8</b>	DCM	>99	82 (S)	>99	96 (S)
3	<b>L4</b>	<b>L8</b>	DCM	>99	28 (S)	>99	54 (S)
4	<b>L5</b>	<b>L8</b>	DCM	>99	72 (S)	>99	82 (S)
5	<b>L1</b>	<b>L9</b>	DCM	>99	7 (S)	>99	76 (S)
6	<b>L2</b>	<b>L9</b>	DCM	>99	58 (S)	>99	96 (S)
7	<b>L4</b>	<b>L9</b>	DCM	>99	22 (S)	>99	54 (S)
8	<b>L5</b>	<b>L9</b>	DCM	>99	62 (S)	>99	82 (S)
9	<b>L1</b>	<b>L8</b>	EE	>99	12 (S)	>99	84 (S)
10	<b>L2</b>	<b>L8</b>	EE	>99	57 (S)	>99	97 (S)
11	<b>L4</b>	<b>L8</b>	EE	>99	16 (S)	>99	52 (S)
12	<b>L5</b>	<b>L8</b>	EE	>99	39 (S)	2	90 (S)
13	<b>L1</b>	<b>L9</b>	EE	>99	33 (S)	>99	84 (S)
14	<b>L2</b>	<b>L9</b>	EE	>99	40 (S)	>99	97 (S)
15	<b>L4</b>	<b>L9</b>	EE	>99	49 (S)	>99	52 (S)
16	<b>L5</b>	<b>L9</b>	EE	>99	31 (S)	2	90 (S)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>], 1 mol% chiraler Ligand, 1 mol% achiraler anionischer Ligand, 10 bar H<sub>2</sub>, 1 h, RT.

**Tabelle C:** Hydrierung von Tiglinsäure (**S7**) durch neutrale und anionische BINOL-Liganden **L1 - L6** in der Homokombination.



Eintrag	L <sup>1</sup>	LM	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>L1</b>	DCM	35	12 (-)
2	<b>L2</b>	DCM	>99	10 (-)
3	<b>L3</b>	DCM	6	3 (-)
4	<b>L4</b>	DCM	12	rac.
5	<b>L5</b>	DCM	26	5 (-)
6	<b>L6</b>	DCM	2	4 (-)
7	<b>L1</b>	<i>i</i> PrOH	>99	rac.
8	<b>L2</b>	<i>i</i> PrOH	>99	rac.
9	<b>L3</b>	<i>i</i> PrOH	>99	rac.
10	<b>L4</b>	<i>i</i> PrOH	>99	rac.
11	<b>L5</b>	<i>i</i> PrOH	>99	rac.
12	<b>L6</b>	<i>i</i> PrOH	>99	rac.
13	<b>L1</b>	MeOH	>99	rac.
14	<b>L2</b>	MeOH	73	rac.
15	<b>L3</b>	MeOH	84	rac.
16	<b>L4</b>	MeOH	>99	rac.
17	<b>L5</b>	MeOH	>99	rac.
18	<b>L6</b>	MeOH	17	rac.
19	<b>L1</b>	<i>i</i> PrOH/H <sub>2</sub> O (4 : 1)	>99	rac.
20	<b>L2</b>	<i>i</i> PrOH/H <sub>2</sub> O (4 : 1)	>99	rac.

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 2 mol% Ligand, 20 bar H<sub>2</sub>, 4 h, RT.



**Tabelle D:** Mischungen von neutralen und anionischen achiralen Liganden in DCM für die Hydrierung von Tiglinsäure (S7).

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	ee [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	L1	PPh <sub>3</sub>	>99	56 (+)	35	12 (-)
2	L2	PPh <sub>3</sub>	>99	62 (+)	>99	10 (-)
3	L3	PPh <sub>3</sub>	12	41 (+)	6	3 (-)
4	L4	PPh <sub>3</sub>	96	19 (+)	12	rac.
5	L5	PPh <sub>3</sub>	60	34 (+)	26	5 (-)
6	L6	PPh <sub>3</sub>	15	24 (+)	2	4 (-)
7	L1	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	32	42 (+)	35	12 (-)
8	L2	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	26	25 (+)	>99	10 (-)
9	L3	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	64	22 (+)	6	3 (-)
10	L4	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	12	rac.	12	rac.
11	L1	P(OPh) <sub>3</sub>	93	4 (-)	35	12 (-)
12	L2	P(OPh) <sub>3</sub>	>99	9 (-)	>99	10 (-)
13	L3	P(OPh) <sub>3</sub>	<1	rac.	6	3 (-)
14	L4	P(OPh) <sub>3</sub>	40	rac.	12	rac.
15	L5	P(OPh) <sub>3</sub>	62	15 (-)	26	5 (-)
16	L6	P(OPh) <sub>3</sub>	<1	rac.	2	4 (-)
17	L1	L7	33	6 (-)	35	12 (-)
18	L2	L7	93	13 (-)	>99	10 (-)
19	L4	L7	18	9 (-)	6	rac.
20	L5	L7	31	15 (-)	12	5 (-)
21	L1	L8	22	4 (-)	35	12 (-)
22	L2	L8	30	9 (-)	>99	10 (-)
23	L3	L8	2	2 (+)	6	3 (-)
24	L4	L8	34	rac.	12	rac.
25	L5	L8	29	7 (-)	26	5 (-)
26	L6	L8	10	rac.	2	4 (-)
27	L1	L9	24	2 (+)	35	12 (-)
28	L2	L9	45	2 (+)	>99	10 (-)
29	L3	L9	2	rac.	6	3 (-)
30	L4	L9	75	rac.	12	rac.
31	L5	L9	97	5 (-)	26	5 (-)
32	L6	L9	83	rac.	2	4 (-)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% chiraler Ligand und 1 mol% achiraler Ligand, 20 bar H<sub>2</sub>, DCM, 4 h, RT.

**Tabelle E:** Mischungen von neutralen und anionischen achiralen Liganden in *i*-PrOH für die Hydrierung von Tiglinsäure (S7).

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	<i>ee</i> [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	L1	PPh <sub>3</sub>	>99	rac.	>99	rac.
2	L2	PPh <sub>3</sub>	>99	rac.	>99	rac.
3	L3	PPh <sub>3</sub>	>99	rac.	>99	rac.
4	L4	PPh <sub>3</sub>	>99	rac.	>99	rac.
5	L5	PPh <sub>3</sub>	>99	rac.	>99	rac.
6	L6	PPh <sub>3</sub>	>99	rac.	>99	rac.
7	L1	P( <sup><i>o</i></sup> Tol) <sub>3</sub>	29	rac.	>99	rac.
8	L2	P( <sup><i>o</i></sup> Tol) <sub>3</sub>	34	rac.	>99	rac.
9	L3	P( <sup><i>o</i></sup> Tol) <sub>3</sub>	31	rac.	>99	rac.
10	L4	P( <sup><i>o</i></sup> Tol) <sub>3</sub>	41	rac.	>99	rac.
11	L1	L7	>99	rac.	>99	rac.
12	L2	L7	20	rac.	>99	rac.
13	L3	L7	92	rac.	>99	rac.
14	L4	L7	>99	rac.	>99	rac.
15	L1	L8	>99	rac.	>99	rac.
16	L2	L8	1	rac.	>99	rac.
17	L3	L8	>99	rac.	>99	rac.
18	L4	L8	1	rac.	>99	rac.
19	L5	L8	11	2 (+)	>99	rac.
20	L6	L8	>99	rac.	>99	rac.
21	L1	L9	54	rac.	>99	rac.
22	L2	L9	70	rac.	>99	rac.
23	L3	L9	21	rac.	>99	rac.
24	L4	L9	>99	rac.	>99	rac.
25	L5	L9	92	rac.	>99	rac.
26	L6	L9	>99	rac.	>99	rac.

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% chiraler Ligand und 1 mol% achiraler Ligand, 20 bar H<sub>2</sub>, *i*-PrOH, 4 h, RT.

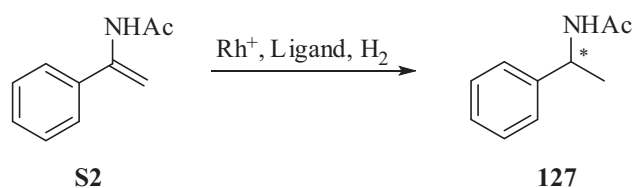


**Tabelle F:** Mischungen von neutralen und anionischen achiralen Liganden in MeOH und *i*PrOH / H<sub>2</sub>O (4 : 1) für die Hydrierung von Tiglinsäure (**S7**).

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	LM	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	ee [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	<b>L1</b>	PPh <sub>3</sub>	MeOH	<1	6 (+)	>99	rac.
2	<b>L2</b>	PPh <sub>3</sub>	MeOH	9	rac	73	rac.
3	<b>L3</b>	PPh <sub>3</sub>	MeOH	<1	rac	84	rac.
4	<b>L4</b>	PPh <sub>3</sub>	MeOH	<1	rac	>99	rac.
5	<b>L1</b>	P( <sup><i>o</i></sup> Tol) <sub>3</sub>	MeOH	41	rac	>99	rac.
6	<b>L2</b>	P( <sup><i>o</i></sup> Tol) <sub>3</sub>	MeOH	18	rac	73	rac.
7	<b>L3</b>	P( <sup><i>o</i></sup> Tol) <sub>3</sub>	MeOH	35	rac	84	rac.
8	<b>L4</b>	P( <sup><i>o</i></sup> Tol) <sub>3</sub>	MeOH	43	2 (-)	>99	rac.
9	<b>L1</b>	<b>L7</b>	MeOH	>99	rac.	>99	rac.
10	<b>L2</b>	<b>L7</b>	MeOH	19	rac.	73	rac.
11	<b>L3</b>	<b>L7</b>	MeOH	>99	rac.	84	rac.
12	<b>L4</b>	<b>L7</b>	MeOH	>99	rac.	>99	rac.
13	<b>L1</b>	PPh <sub>3</sub>	<i>i</i> PrOH/H <sub>2</sub> O (4 : 1)	78	rac.	>99	rac.
14	<b>L2</b>	PPh <sub>3</sub>	<i>i</i> PrOH/H <sub>2</sub> O (4 : 1)	53	rac.	>99	rac.
15	<b>L3</b>	PPh <sub>3</sub>	<i>i</i> PrOH/H <sub>2</sub> O (4 : 1)	3	rac.		
16	<b>L4</b>	PPh <sub>3</sub>	<i>i</i> PrOH/H <sub>2</sub> O (4 : 1)	69	rac.		
17	<b>L1</b>	P( <sup><i>o</i></sup> Tol) <sub>3</sub>	<i>i</i> PrOH/H <sub>2</sub> O (4 : 1)	77	rac.	>99	rac.
18	<b>L2</b>	P( <sup><i>o</i></sup> Tol) <sub>3</sub>	<i>i</i> PrOH/H <sub>2</sub> O (4 : 1)	2	rac.	>99	rac.
19	<b>L3</b>	P( <sup><i>o</i></sup> Tol) <sub>3</sub>	<i>i</i> PrOH/H <sub>2</sub> O (4 : 1)	51	rac.		
20	<b>L4</b>	P( <sup><i>o</i></sup> Tol) <sub>3</sub>	<i>i</i> PrOH/H <sub>2</sub> O (4 : 1)	65	rac.		

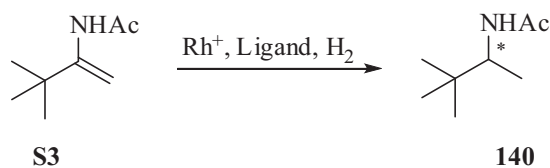
Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% chiraler Ligand und 1 mol% achiraler Ligand, 20 bar H<sub>2</sub>, 4 h, RT.

**Tabelle G:** Hydrierergebnisse von *N*-(1-Phenylvinyl)acetamid (**S2**).



Eintrag	L <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> [bar]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	<b>L1</b>	50	>99	96 (-)
2	<b>L2</b>	50	>99	95 (-)
3	<b>L3</b>	50	>99	>99 (-)
4	<b>L4</b>	50	>99	91 (-)
5	<b>L5</b>	50	>99	49 (-)
6	<b>L6</b>	50	>99	99 (-)
7	<b>L1</b>	20	>99	95 (-)
8	<b>L2</b>	20	>99	91 (-)
9	<b>L3</b>	20	>99	99 (-)
10	<b>L4</b>	20	>99	89 (-)
11	<b>L5</b>	20	>99	49 (-)
12	<b>L6</b>	20	>99	>99 (-)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 2 mol% chiraler Ligand, 20 bar H<sub>2</sub>, DCM, 4 h, RT.

**Tabelle H:** Untersuchung von Mischungen für *N*-(3,3-Dimethylbut-1-en-2-yl)acetamid (**S3**) in DCM.

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	ee [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	<b>L1</b>	PPh <sub>3</sub>	>99	23 (-)	99	46 (+)
2	<b>L2</b>	PPh <sub>3</sub>	>99	41 (-)	80	29 (-)
3	<b>L3</b>	PPh <sub>3</sub>	>99	19 (-)	78	69 (-)
4	<b>L4</b>	PPh <sub>3</sub>	>99	3 (+)	97	81 (+)
5	<b>L5</b>	PPh <sub>3</sub>	>99	45 (-)	93	71 (-)
6	<b>L6</b>	PPh <sub>3</sub>	>99	13 (-)	84	27 (-)
7	<b>L1</b>	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	15 (-)	99	46 (+)
8	<b>L2</b>	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	43 (-)	80	29 (-)
9	<b>L3</b>	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	12 (-)	78	69 (-)
10	<b>L4</b>	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	19 (-)	97	81 (+)
11	<b>L5</b>	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	31 (-)	93	71 (-)
12	<b>L6</b>	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	7 (-)	84	27 (-)
13	<b>L1</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	52	53 (+)	99	46 (+)
14	<b>L2</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	35	50 (-)	80	29 (-)
15	<b>L3</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	5	9 (-)	78	69 (-)
16	<b>L4</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	56	78 (+)	97	81 (+)
17	<b>L5</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	56	22 (-)	93	71 (-)
18	<b>L6</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	54	10 (+)	84	27 (-)
19	<b>L1</b>	<b>L7</b>	99	18 (+)	99	46 (+)
20	<b>L2</b>	<b>L7</b>	99	48 (-)	80	29 (-)
21	<b>L3</b>	<b>L7</b>	98	37 (-)	78	69 (-)
22	<b>L4</b>	<b>L7</b>	>99	64 (+)	97	81 (+)
23	<b>L5</b>	<b>L7</b>	99	68 (-)	93	71 (-)
24	<b>L6</b>	<b>L7</b>	>99	42 (-)	84	27 (-)
25	<b>L1</b>	<b>L8</b>	>99	11 (+)	99	46 (+)
26	<b>L2</b>	<b>L8</b>	98	58 (-)	80	29 (-)
27	<b>L3</b>	<b>L8</b>	96	45 (-)	78	69 (-)
28	<b>L4</b>	<b>L8</b>	97	44 (+)	97	81 (+)
29	<b>L5</b>	<b>L8</b>	93	38 (-)	93	71 (-)
30	<b>L6</b>	<b>L8</b>	97	7 (-)	84	27 (-)
31	<b>L1</b>	<b>L9</b>	>99	5 (+)	99	46 (+)
32	<b>L2</b>	<b>L9</b>	>99	46 (+)	80	29 (-)
33	<b>L3</b>	<b>L9</b>	>99	20 (+)	78	69 (-)
34	<b>L4</b>	<b>L9</b>	>99	12 (+)	97	81 (+)
35	<b>L5</b>	<b>L9</b>	>99	22 (+)	93	71 (-)
36	<b>L6</b>	<b>L9</b>	>99	18 (+)	84	27 (-)

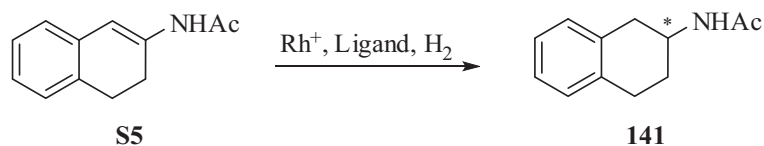
Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% chiraler Ligand und 1 mol% achiraler Ligand, 20 bar H<sub>2</sub>, DCM, 4 h, RT.

**Tabelle I:** Untersuchung von Mischungen für *N*-(3,3-Dimethylbut-1-en-2-yl)acetamid (**S3**) in EE.

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	ee [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	L1	PPh <sub>3</sub>	4	--	>99	4 (+)
2	L2	PPh <sub>3</sub>	99	20 (-)	>99	8 (-)
3	L3	PPh <sub>3</sub>	4	rac.	>99	rac.
4	L4	PPh <sub>3</sub>	>99	11 (+)	89	36 (+)
5	L5	PPh <sub>3</sub>	96	9 (-)	<1	50 (-)
6	L6	PPh <sub>3</sub>	87	19 (-)	41	15 (-)
7	L1	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	32	26 (-)	>99	4 (+)
8	L2	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	29	31 (-)	>99	8 (-)
9	L3	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	4	--	>99	rac.
10	L4	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	87	32 (-)	89	36 (+)
11	L5	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	11 (-)	<1	50 (-)
12	L6	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	94	2 (-)	41	15 (-)
13	L1	P(OPh) <sub>3</sub>	<1	--	>99	4 (+)
14	L2	P(OPh) <sub>3</sub>	5	45 (-)	>99	8 (-)
15	L3	P(OPh) <sub>3</sub>	46	rac.	>99	rac.
16	L4	P(OPh) <sub>3</sub>	38	65 (+)	89	36 (+)
17	L5	P(OPh) <sub>3</sub>	72	5 (-)	<1	50 (-)
18	L6	P(OPh) <sub>3</sub>	2	--	41	15 (-)
19	L1	L7	92	6 (+)	>99	4 (+)
20	L2	L7	>99	3 (-)	>99	8 (-)
21	L3	L7	>99	rac.	>99	rac.
22	L4	L7	2	--	89	36 (+)
23	L5	L7	>99	3 (-)	<1	50 (-)
24	L6	L7	>99	rac.	41	15 (-)
25	L1	L8	72	33 (+)	>99	4 (+)
26	L2	L8	>99	rac.	>99	8 (-)
27	L3	L8	>99	1 (+)	>99	rac.
28	L4	L8	>99	6 (+)	89	36 (+)
29	L5	L8	>99	10 (+)	<1	50 (-)
30	L6	L8	>99	rac.	41	15 (-)
31	L1	L9	>99	3 (+)	>99	4 (+)
32	L2	L9	>99	6 (+)	>99	8 (-)
33	L3	L9	97	6 (+)	>99	rac.
34	L4	L9	83	32 (+)	89	36 (+)
35	L5	L9	>99	rac.	<1	50 (-)
36	L6	L9	>99	rac.	41	15 (-)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% chiraler Ligand und 1 mol% achiraler Ligand, 20 bar H<sub>2</sub>, EE, 4 h, RT.



**Tabelle J:** Ergebnisse der Ligandenmischungen für Enamid **S5** in DCM.

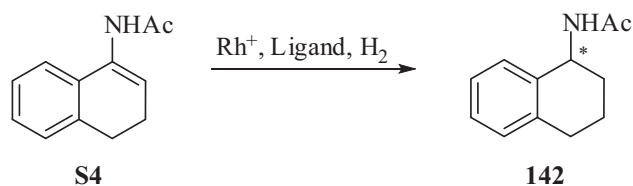
Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	ee [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	L1	PPh <sub>3</sub>	>99	6 (+)	86	5 (+)
2	L2	PPh <sub>3</sub>	>99	27 (+)	32	17 (+)
3	L3	PPh <sub>3</sub>	>99	22 (+)	>99	3 (+)
4	L4	PPh <sub>3</sub>	>99	rac.	20	rac.
5	L5	PPh <sub>3</sub>	>99	36 (+)	56	11 (+)
6	L6	PPh <sub>3</sub>	>99	8 (+)	85	18 (+)
7	L1	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	rac.	86	5 (+)
8	L2	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	rac.	32	17 (+)
9	L3	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	3 (+)	>99	3 (+)
10	L4	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	98	6 (-)	20	rac.
11	L5	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	rac.	56	11 (+)
12	L6	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	3	85	18 (+)
13	L1	P(OPh) <sub>3</sub>	28	11 (+)	86	5 (+)
14	L2	P(OPh) <sub>3</sub>	24	12 (+)	32	17 (+)
15	L3	P(OPh) <sub>3</sub>	9	20 (+)	>99	3 (+)
16	L4	P(OPh) <sub>3</sub>	18	rac.	20	rac.
17	L5	P(OPh) <sub>3</sub>	38	10 (+)	56	11 (+)
18	L6	P(OPh) <sub>3</sub>	49	14 (+)	85	18 (+)
19	L1	L7	32	10 (+)	86	5 (+)
20	L2	L7	62	10 (+)	32	17 (+)
21	L3	L7	>99	6 (+)	>99	3 (+)
22	L4	L7	54	6 (+)	20	rac.
23	L5	L7	26	17 (+)	56	11 (+)
24	L6	L7	>99	5 (+)	85	18 (+)
25	L1	L8	11	6 (+)	86	5 (+)
26	L2	L8	6	4 (+)	32	17 (+)
27	L3	L8	18	8 (+)	>99	3 (+)
28	L4	L8	10	rac.	20	rac.
29	L5	L8	27	15 (+)	56	11 (+)
30	L6	L8	17	17 (+)	85	18 (+)
31	L1	L9	>99	rac.	86	5 (+)
32	L2	L9	>99	3 (+)	32	17 (+)
33	L3	L9	>99	7 (+)	>99	3 (+)
34	L4	L9	>99	rac.	20	rac.
35	L5	L9	>99	6 (+)	56	11 (+)
36	L6	L9	>99	3 (+)	85	18 (+)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% chiraler Ligand und 1 mol% achiraler Ligand, 50 bar H<sub>2</sub>, DCM, 16 h, RT.

**Tabelle K:** Ergebnisse der Ligandenmischungen für Enamid **S5** in EE.

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	ee [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	L1	PPh <sub>3</sub>	76	2 (+)	>99	rac.
2	L2	PPh <sub>3</sub>	<1	--	40	5 (+)
3	L3	PPh <sub>3</sub>	97	18 (+)	>99	3 (+)
4	L4	PPh <sub>3</sub>	73	7 (+)	3	rac.
5	L5	PPh <sub>3</sub>	82	26 (+)	5	30 (+)
6	L6	PPh <sub>3</sub>	83	30 (+)	87	7 (+)
7	L1	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	rac.	>99	rac.
8	L2	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	2 (-)	40	5 (+)
9	L3	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	2 (-)	>99	3 (+)
10	L4	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	1 (-)	3	rac.
11	L5	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	1 (+)	5	30 (+)
12	L6	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	1 (+)	87	7 (+)
13	L1	P(OPh) <sub>3</sub>	63	rac.	>99	rac.
14	L2	P(OPh) <sub>3</sub>	99	rac.	40	5 (+)
15	L3	P(OPh) <sub>3</sub>	>99	rac.	>99	3 (+)
16	L4	P(OPh) <sub>3</sub>	>99	rac.	3	rac.
17	L5	P(OPh) <sub>3</sub>	85	rac.	5	30 (+)
18	L6	P(OPh) <sub>3</sub>	>99	rac.	87	7 (+)
19	L1	L7	>99	rac.	>99	rac.
20	L2	L7	>99	rac.	40	5 (+)
21	L3	L7	>99	rac.	>99	3 (+)
22	L4	L7	95	rac.	3	rac.
23	L5	L7	>99	rac.	5	30 (+)
24	L6	L7	>99	rac.	87	7 (+)
25	L1	L8	42	4 (+)	>99	rac.
26	L2	L8	>99	rac.	40	5 (+)
27	L3	L8	>99	rac.	>99	3 (+)
28	L4	L8	<1	--	3	rac.
29	L5	L8	10	23 (+)	5	30 (+)
30	L6	L8	>99	3 (+)	87	7 (+)
31	L1	L9	>99	rac.	>99	rac.
32	L2	L9	77	1 (+)	40	5 (+)
33	L3	L9	54	3 (+)	>99	3 (+)
34	L4	L9	31	2 (+)	3	rac.
35	L5	L9	92	4 (+)	5	30 (+)
36	L6	L9	67	1 (+)	87	7 (+)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% chiraler Ligand und 1 mol% achiraler Ligand, 50 bar H<sub>2</sub>, EE, 16 h, RT.

**Tabelle L:** Resultate der Hydrierung durch Ligandenmischungen für Enamid **S4** in DCM.

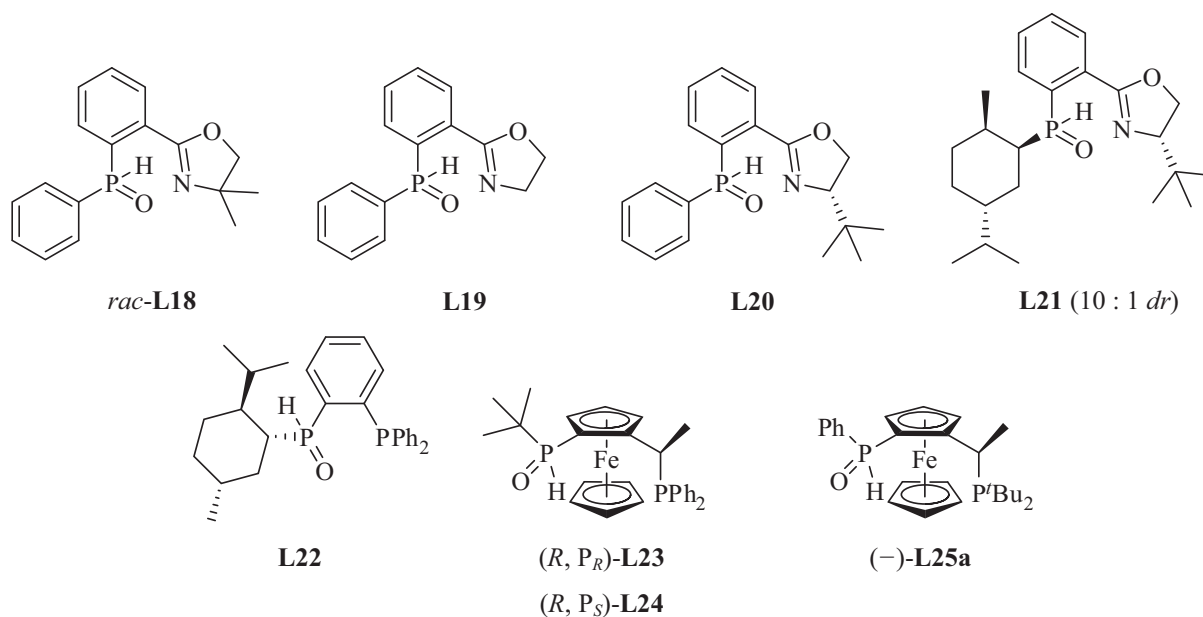
Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	ee [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	L1	PPh <sub>3</sub>	>99	21 (+)	68	68 (-)
2	L2	PPh <sub>3</sub>	>99	14 (+)	19	27 (-)
3	L3	PPh <sub>3</sub>	>99	3 (+)	80	47 (-)
4	L4	PPh <sub>3</sub>	>99	35 (+)	88	96 (-)
5	L5	PPh <sub>3</sub>	>99	16 (+)	45	24 (+)
6	L6	PPh <sub>3</sub>	>99	9 (-)	>99	76 (-)
7	L1	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	8 (+)	68	68 (-)
8	L2	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	34	10 (-)	19	27 (-)
9	L3	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	11 (-)	80	47 (-)
10	L4	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	16 (+)	88	96 (-)
11	L5	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	7 (+)	45	24 (+)
12	L6	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	>99	20 (-)	>99	76 (-)
13	L1	P(OPh) <sub>3</sub>	26	66 (-)	68	68 (-)
14	L2	P(OPh) <sub>3</sub>	8	13 (-)	19	27 (-)
15	L3	P(OPh) <sub>3</sub>	33	75 (-)	80	47 (-)
16	L4	P(OPh) <sub>3</sub>	66	84 (-)	88	96 (-)
17	L5	P(OPh) <sub>3</sub>	26	29 (+)	45	24 (+)
18	L6	P(OPh) <sub>3</sub>	69	65 (-)	>99	76 (-)
19	L1	L7	91	25 (-)	68	68 (-)
20	L2	L7	83	52 (-)	19	27 (-)
21	L3	L7	96	53 (-)	80	47 (-)
22	L4	L7	99	76 (-)	88	96 (-)
23	L5	L7	88	68 (-)	45	24 (+)
24	L6	L7	41	76 (-)	>99	76 (-)
25	L1	L8	96	34 (-)	68	68 (-)
26	L2	L8	95	40 (-)	19	27 (-)
27	L3	L8	88	66 (-)	80	47 (-)
28	L4	L8	94	54 (-)	88	96 (-)
29	L5	L8	60	42 (-)	45	24 (+)
30	L6	L8	95	40 (-)	>99	76 (-)
31	L1	L9	>99	2 (+)	68	68 (-)
32	L2	L9	>99	3 (+)	19	27 (-)
33	L3	L9	>99	3 (-)	80	47 (-)
34	L4	L9	>99	17 (+)	88	96 (-)
35	L5	L9	>99	9 (+)	45	24 (+)
36	L6	L9	>99	15 (-)	>99	76 (-)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% chiraler Ligand und 1 mol% achiraler Ligand, 20 bar H<sub>2</sub>, DCM, 4 h, RT.

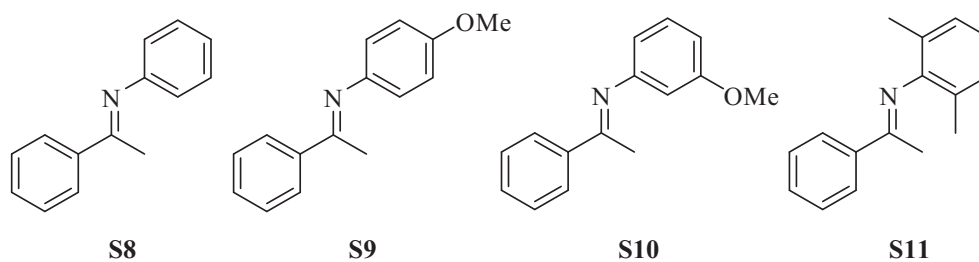
**Tabelle M:** Resultate der Hydrierung durch Ligandenmischungen für Enamid **S4** in EE.

Eintrag	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>	ee [%] L <sup>1</sup> + L <sup>1</sup>
1	<b>L1</b>	PPh <sub>3</sub>	98	19 (+)	19	43 (-)
2	<b>L2</b>	PPh <sub>3</sub>	98	18 (+)	43	9 (-)
3	<b>L3</b>	PPh <sub>3</sub>	95	9 (+)	29	34 (-)
4	<b>L4</b>	PPh <sub>3</sub>	98	34 (+)	63	97 (-)
5	<b>L5</b>	PPh <sub>3</sub>	>99	10 (+)	15	45 (+)
6	<b>L6</b>	PPh <sub>3</sub>	98	rac.	>99	20 (-)
7	<b>L1</b>	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	49	3 (-)	19	43 (-)
8	<b>L2</b>	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	70	rac.	43	9 (-)
9	<b>L3</b>	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	68	5 (-)	29	34 (-)
10	<b>L4</b>	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	60	5 (+)	63	97 (-)
11	<b>L5</b>	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	53	13 (+)	15	45 (+)
12	<b>L6</b>	P( <sup>o</sup> Tol) <sub>3</sub>	85	16 (-)	>99	20 (-)
13	<b>L1</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	4	19 (-)	19	43 (-)
14	<b>L2</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	20	8 (-)	43	9 (-)
15	<b>L3</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	89	rac.	29	34 (-)
16	<b>L4</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	27	84 (-)	63	97 (-)
17	<b>L5</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	<1	--	15	45 (+)
18	<b>L6</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	30	52 (-)	>99	20 (-)
19	<b>L1</b>	<b>L7</b>	72	7 (-)	19	43 (-)
20	<b>L2</b>	<b>L7</b>	42	16 (-)	43	9 (-)
21	<b>L3</b>	<b>L7</b>	62	4 (-)	29	34 (-)
22	<b>L4</b>	<b>L7</b>	95	32 (-)	63	97 (-)
23	<b>L5</b>	<b>L7</b>	29	2 (-)	15	45 (+)
24	<b>L6</b>	<b>L7</b>	>99	13 (-)	>99	20 (-)
25	<b>L1</b>	<b>L8</b>	30	19 (-)	19	43 (-)
26	<b>L2</b>	<b>L8</b>	24	41 (-)	43	9 (-)
27	<b>L3</b>	<b>L8</b>	97	4 (-)	29	34 (-)
28	<b>L4</b>	<b>L8</b>	54	7 (-)	63	97 (-)
29	<b>L5</b>	<b>L8</b>	96	1 (-)	15	45 (+)
30	<b>L6</b>	<b>L8</b>	24	25 (-)	>99	20 (-)
31	<b>L1</b>	<b>L9</b>	48	rac.	19	43 (-)
32	<b>L2</b>	<b>L9</b>	81	3 (+)	43	9 (-)
33	<b>L3</b>	<b>L9</b>	47	2 (-)	29	34 (-)
34	<b>L4</b>	<b>L9</b>	99	20 (-)	63	97 (-)
35	<b>L5</b>	<b>L9</b>	77	5 (+)	15	45 (+)
36	<b>L6</b>	<b>L9</b>	>99	5 (-)	>99	20 (-)

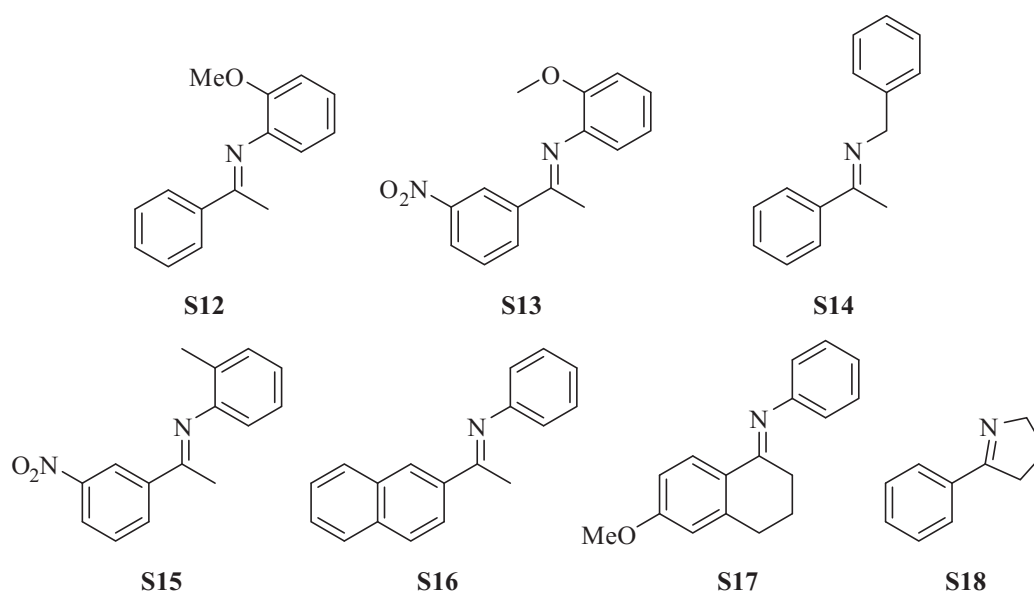
Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 1 mol% chiraler Ligand und 1 mol% achiraler Ligand, 20 bar H<sub>2</sub>, EE, 4 h, RT.



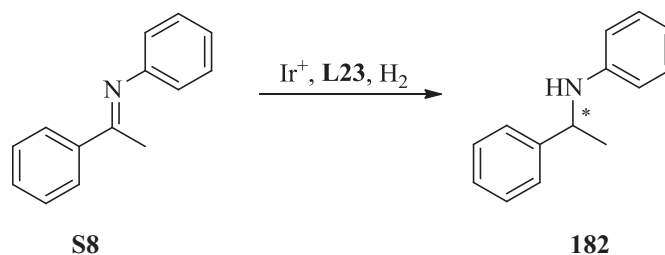
**Abbildung 61:** Oxazolin-SPO-Liganden und von *Solvias* entwickelte sekundäre Phosphinoxide.



**Abbildung 62:** Vorhandene Iminsubstrate für die Iridium-katalysierte Hydrierung.



**Abbildung 63:** Dargestellte Iminsubstrate für die Iridium-katalysierte Hydrierung.

**Tabelle N:** Resultate verschiedener Additive in der Hydrierung von Imin **S8**.

Eintrag	Additiv	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)	Umsatz [%] ohne Additiv	ee [%] ohne Additiv
1	0.5 Phtalimid	98	74 (R)	>99	75 (R)
2	1.0 Phtalimid	97	74 (R)	>99	75 (R)
3	1.5 Phtalimid	94	74 (R)	>99	75 (R)
4	2.0 Phtalimid	92	74 (R)	>99	75 (R)
5	0.5 NaOAc	>99	74 (R)	>99	75 (R)
6	1.0 NaOAc	>99	74 (R)	>99	75 (R)
7	1.5 NaOAc	>99	74 (R)	>99	75 (R)
8	2.0 NaOAc	>99	74 (R)	>99	75 (R)
9	0.5 HOAc	>99	74 (R)	>99	75 (R)
10	1.0 HOAc	>99	74 (R)	>99	75 (R)
11	1.5 HOAc	>99	74 (R)	>99	75 (R)
12	2.0 HOAc	>99	73 (R)	>99	75 (R)
13	0.5 KI	99	74 (R)	>99	75 (R)
14	1.0 KI	99	75 (R)	>99	75 (R)
15	1.5 KI	99	75 (R)	>99	75 (R)
16	2.0 KI	99	75 (R)	>99	75 (R)
17	0.5 NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	97	76 (R)	>99	75 (R)
18	1.0 NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	7	75 (R)	>99	75 (R)
19	1.5 NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1	82 (R)	>99	75 (R)
20	2.0 NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	<1	67 (R)	>99	75 (R)
21	0.5 NBu <sub>4</sub> I	11	rac.	>99	75 (R)
22	1.0 NBu <sub>4</sub> I	3	7 (S)	>99	75 (R)
23	1.5 NBu <sub>4</sub> I	3	rac.	>99	75 (R)
24	2.0 NBu <sub>4</sub> I	2	rac.	>99	75 (R)
25	0.5 BnNH <sub>2</sub>	98	74 (R)	>99	75 (R)
26	1.0 BnNH <sub>2</sub>	95	75 (R)	>99	75 (R)
27	1.5 BnNH <sub>2</sub>	92	75 (R)	>99	75 (R)
28	2.0 BnNH <sub>2</sub>	85	75 (R)	>99	75 (R)
29	0.5 I <sub>2</sub>	8	31 (S)	>99	75 (R)
30	1.0 I <sub>2</sub>	9	31 (S)	>99	75 (R)
31	1.5 I <sub>2</sub>	9	24 (S)	>99	75 (R)
32	2.0 I <sub>2</sub>	9	15 (S)	>99	75 (R)

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Ir(cod)<sub>2</sub>]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>, 1 mol% **L23**, 5 bar H<sub>2</sub>, DCM, 2 h, RT.

**Tabelle O:** Resultate der Hydrierung von Iminen durch verschiedene SPO-Liganden.

Eintrag	Ligand	Substrat	H <sub>2</sub> [bar]	Zeit [h]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	(-)-L19	S9	5	2	38	rac.
2	L22	S9	5	2	2	11 (-)
3	L23	S9	5	2	7	63 (+)
4	(-)-L25a	S9	5	2	1	6 (+)
5	L23	S9	50	17	>99	76 (-)
6	L23	S10	50	17	>99	74 (-)
7	(-)-L19	S11	5	2	<1	--
8	L22	S11	5	2	<1	--
9	L23	S11	5	2	<1	--
10	(-)-L25a	S11	5	2	<1	--
11	L23	S11	50	17	9	n.d.
12	(-)-L19	S12	5	2	89	5 (-)
13	L20	S12	5	17	>99	rac
14	L22	S12	5	2	>99	27 (-)
15	L23	S12	5	2	>99	51 (+)
16	(-)-L25a	S12	5	2	17	rac.
17	L21	S13	5	2	7	2 (-)
18	L22	S13	5	2	>99	9 (-)
19	L23	S13	5	2	>99	50 (+)
20	(-)-L25a	S13	5	2	7	rac.
21	(-)-L19	S14	5	2	52	rac.
22	L22	S14	5	2	13	34 (+)
23	L23	S14	5	2	47	56 (+)
24	(-)-L25a	S14	5	2	11	rac.
25	L23	S14	50	17	>99	61 (+)
26	L21	S15	5	2	<1	--
27	L22	S15	5	2	<1	--
28	L23	S15	5	2	<1	--
29	(-)-L25a	S15	5	2	<1	--
30	L22	S16	5	2	>99	55 (+)
31	L23	S16	5	2	>99	87 (-)
32	(-)-L25a	S16	5	2	7	9 (+)
33	L23	S16	50	93	>99	84 (-)
34	L23	S17	50	93	91	7 (-)
35	L22	S18	50	2	<1	--
36	L23	S18	50	2	<1	--
37	L23	S18	50	93	<1	--

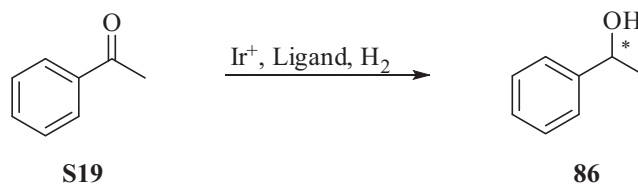
Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Ir(cod)<sub>2</sub>]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>, 1 mol% SPO-Ligand, DCM, RT.

**Tabelle P:** Resultate der Iminhydrierung durch monodentate Liganden.

Eintrag	Ligand	Substrat	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%] (Konf.)	Umsatz [%] PipPhos	<i>ee</i> [%] PipPhos
1	L1	S8	1	--		
2	L2	S8	15	67 ( <i>S</i> )		
3	L3	S8	23	61 ( <i>S</i> )		
4	L4	S8	5	8 ( <i>R</i> )		
5	L5	S8	>99	38 ( <i>S</i> )		
6	L6	S8	60	91 ( <i>S</i> )	>99 (17 h, 1 bar H <sub>2</sub> )	87 ( <i>R</i> )
7	L1	S9	2	20 (–)		
8	L2	S9	12	75 (–)		
9	L3	S9	9	56 (–)		
10	L4	S9	5	27 (–)		
11	L5	S9	>99	50 (–)		
12	L6	S9	62	90 (–)	>99 (3 h, 5 bar H <sub>2</sub> )	71 ( <i>R</i> )
13	L1	S10	2	14 (+)		
14	L2	S10	9	65 (+)		
15	L3	S10	46	97 (+)		
16	L4	S10	3	4 (–)		
17	L5	S10	>99	61 (+)		
18	L6	S10	93	99 (+)	--	--
19	L1	S12	34	rac.		
20	L2	S12	>99	76 (+)		
21	L3	S12	17	80 (+)		
22	L4	S12	37	3 (+)		
23	L5	S12	>99	54 (+)		
24	L6	S12	93	96 (+)	>99 (10 h, 5 bar H <sub>2</sub> )	97 ( <i>R</i> )
25	L1	S13	8	rac.		
26	L2	S13	34	70 (+)	>99 (0.2 h, 5 bar H <sub>2</sub> )	61 (+)
27	L3	S13	>99	55 (+)		
28	L4	S13	7	2 (+)		
29	L5	S13	>99	45 (+)		
30	L6	S13	>99	41 (+)		
31	L1	S14	8	64 (+)		
32	L2	S14	19	11 (–)		
33	L3	S14	18	14 (+)		
34	L4	S14	16	53 (+)		
35	L5	S14	70	3 (+)		
36	L6	S14	50	9 (+)	--	--
37	L1	S16	3	rac.		
38	L2	S16	>99	75 (+)		
39	L3	S16	43	90 (+)	--	--
40	L4	S16	4	11 (+)		
41	L5	S16	>99	33 (+)		
42	L6	S16	99	72 (+)		

Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Ir(cod)<sub>2</sub>]B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>, 2 mol% monodentater Ligand, 5 bar H<sub>2</sub>, DCM, 17 h, RT.



**Tabelle Q:** Resultate der Hydrierung von Acetophenon (**S19**).

Eintrag	Katalysator	Ligand	Zeit [h]	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	FeCl <sub>2</sub>	<b>L18</b>	17	<1	--
2	FeBr <sub>2</sub>	<b>L18</b>	17	<1	--
3	Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	(+)- <b>L19</b>	18	<1	--
4	Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<b>L21</b>	18	2	rac.

Reaktionsbedingungen: 4 mol% Fe(II), 8 mol% SPO-Ligand, 60 mol% KO<sup>t</sup>Bu, 60 bar H<sub>2</sub>, <sup>i</sup>PrOH, 50 °C.

**Tabelle R:** Resultate der Hydrierung von Acetophenon (**S19**) durch **196**.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	ee [%] (Konf.)
1	(-)- <b>196</b>	<1	--
2	(+)- <b>196</b>	<1	--

Reaktionsbedingungen: 2 mol% **196**, 30 mol% KO<sup>t</sup>Bu, 25 bar H<sub>2</sub>, <sup>i</sup>PrOH, 18 h, 50 °C.

## 6.2 Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström (10 <sup>-10</sup> m)
abs.	absolut
Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
ACN	Acetonitril
AIBN	2,2'-Azobis-(2-methyl-propionitril)
APT	Attached Proton Test
Ar	Aryl
Ar <sub>F</sub>	3,5-Bis(trifluormethyl)-phenyl
ber.	berechnet
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin
BINOL	1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol
Bn	Benzyl
Biph	Biphenyl
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
br s (NMR)	breites Singulett
<sup>n</sup> Bu	1-Butyl



---

<sup>s</sup> Bu	<i>sec</i> -Butyl, 2-Butyl
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl, 2-Methyl-2-propyl
<i>c</i>	Konzentration
CAMP	<i>ortho</i> -Anisyl-cyclohexyl-methyl-phosphan
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d (NMR)	Dublett
$\delta$ / ppm	chemische Verschiebung in parts per million
DC	Dünnschichtchromatographie
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan, Methylenchlorid
DEE	Diethylether
<i>L</i> -DOPA	<i>L</i> -3,4-Dihydroxyphenylalanin
DIOCP	[(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethyl(dicyclohexyl)-5-ylmethyl(diphenyl)] <i>bis</i> -phosphin
DIOP	2,2-Dimethyl-4,5- <i>bis</i> [(diphenylphosphino)-methyl]-1,3-dioxolan
DIPAMP	1,2- <i>bis</i> [(2-Methoxyphenyl)-(phenyl)-phosphino]ethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>dr</i>	Diastereomerenüberschuss
DuPHOS	2,5-Dimethyl-1-[(2,5-dimethylphospholan-1-yl)phenyl]phospholan
EA	Elementaranalyse
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
EE	Essigsäureethylester, Ethylacetat
EI	Elektronenionisation
Et	Ethyl
eq	stöchiometrische Äquivalente
ESI	Electron Spray Ionisation
FAB	Fast Atom Bombardement
g	Gramm
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
GC	Gaschromatographie
h	Stunde

---

Hep	Heptan
Hex	Hexan
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation (NMR)
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation (NMR)
HPLC	High Performance Liquid Chromatographie
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
<i>i</i> (NMR)	<i>ipso</i>
IR	Infrarotspektroskopie
<sup><i>i</i></sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kat.	katalytisch
Konf.	Konfiguration
Isom.	Isomer
l	Liter
L	Ligand
LDA	Lithium-di- <i>iso</i> -propylamin
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
M	Molarität, mol/l
m (IR)	mittel
<i>m</i>	<i>meta</i>
<i>m</i> (NMR)	<i>meta</i>
m (NMR)	Multiplett
M	Metall
m <sub>c</sub> (NMR)	zentriertes Multiplett
Me	Methyl
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
ml	Milliliter
MS	Massenspektroskopie
Ms	Mesyl, Methylsulfonyl
<i>m/z</i>	Masse zu Ladungs Verhältnis
n. d.	nicht bestimmt



---

Naph	Naphtyl
NBA	3-Nitrobenzylalkohol
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMP	1-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Oberhauser Effect
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>o</i> (NMR)	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
<i>p</i> (NMR)	<i>para</i>
PAMP	<i>ortho</i> -Anisyl-methyl-phenyl-phosphan
Pen	Pentan
Ph	Phenyl
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Protonen-Aktivität
PHOX	Phenyloxazolin
ppm	parts per million ( $10^{-6}$ )
PTSA	<i>para</i> -Tolylsulfonsäure
Py	Pyridyl
q (NMR)	Quartett
quant.	quantitativ
quin (NMR)	Quintett
<i>rac</i>	racemisch
rac.	racemisch
$R_F$	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s (IR)	stark
s (NMR)	Singulett
S/C	Substrat zu Katalysator Verhältnis
sept (NMR)	Septett
sext (NMR)	Sextett
SPO	Sekundär Phosphinoxid
t (NMR)	Triplett
$T_B$	Siedepunkt
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid

---

TBDMSCl	<i>tert</i> -Butyl-dimethyl-silylchlorid
TBME	<i>tert</i> -Butyl-methylether
Tf	Triflat, Trifluormethylsulfonyl
TFA	Trifluoressisäure, Trifluoracetat
THF	Tetrahydrofuran
$T_M$	Schmelzpunkt
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimetylsilan
Tol	Tolyl
<sup>o</sup> Tol	<i>ortho</i> -Tolyl
$t_R$	Retentionszeit
w (IR)	schwach
U/min	Umdrehungen pro Minute
UV	Ultraviolett
$\tilde{\nu}$ (IR)	Wellenzahl
Xant	Xanthyl
Xyl	Xylyl



## 7 Literaturverzeichnis

- [1] H. B. Kagan in *E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, Comprehensive Asymmetric Catalysis I, Bd 1*, Springer, Berlin, **1999**, 9.
- [2] G. Bredig, P. S. Fiske, *Biochem. Z.* **1908**, 46, 7.
- [3] Y. Shibata, Y. Tanaka, S. Goda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1931**, 6, 210.
- [4] S. Akabori, S. Sakurai, Y. Izumi, *Nature* **1956**, 178, 323.
- [5] Y. Izumi, *Advances in Catalysis* **1983**, 32, 215.
- [6] G. Natta, L. Porri, S. Valenti, *Makromol. Chem.* **1963**, 67, 225.
- [7] H. Nozaki, S. Moruiti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 22, 5239.
- [8] a) R. S. Coffey, *Imperial Chemical Industries*, Brit. Pat. 1,121,642, filed in **1965**; b) R. S. Coffey, *Imperial Chemical Industries*, Brit. Pat. 1,121,643, **1968**.
- [9] J. A. Osborn, F. S. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1966**, 11711.
- [10] J. M. Brown in *E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, Comprehensive Asymmetric Catalysis I, Bd 1*, Springer, Berlin, **1999**, 121.
- [11] R. L. Halterman in *E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, Comprehensive Asymmetric Catalysis I, Bd 1*, Springer, Berlin, **1999**, 183.
- [12] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 942.
- [13] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1445.
- [14] T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 481.
- [15] H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6429.
- [16] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 10.
- [17] Y. Ishii, M. Tsutsui in *W. S. Knowles, B. D. Vineyard, M. J. Sabacky, B. B. Stults, Fundamental Research in Homogenous Catalysis*, Eds. 3, Plenum New York, **1979**, 537.
- [18] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7932.
- [19] M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Organometallics* **1990**, 9, 2653.
- [20] R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5856.
- [21] a) M. Chiba, H. Takahashi, H. Takahashi, T. Morimoto, K. Achiwa, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3675; b) K. Inoguchi, S. Sakuraba, K. Achiwa, *Synlett* **1991**, 169.

- [22] E. Cesarotti, R. Ugo, H. B. Kagan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 779.
- [23] R. Waymouth, P. Pino, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4911.
- [24] M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10241.
- [25] R. H. Crabtree, H. Felkin, G. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 205.
- [26] A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem Int. Ed.* **1998**, *37*, 2897.
- [27] a) P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 566; b) J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1769; c) G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3149; d) G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336.
- [28] a) S. Bell, B. Wüstenberg, S. Kaiser, F. Menges, T. Netscher, A. Pfaltz, *Science* **2006**, *311*, 642; b) S. J. Roseblade, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1402.
- [29] F. Lagasse, H. B. Kagan, *Chem. Pharm. Bull.* **2000**, *48*, 315.
- [30] F. Guillen, J.-C. Fiaud, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2939.
- [31] C. Claver, E. Fernandez, A. Gillon, K. Heslop, D. J. Hyett, A. Martorell, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Chem. Commun.* **2000**, 961.
- [32] M. T. Reetz, T. Sell, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6333.
- [33] M. T. Reetz, G. Mehler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3889.
- [34] 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.
- [35] a) J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan, J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8055. b) A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta.* **1979**, *37*, 2477; c) A. S. C. Chan, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 838; d) A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5952; e) P. S. Chua, N. K. Roberts, B. Bosnich, S. J. Okrasinski, J. Halpern, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1981**, 1278; f) J. Halpern, *Science* **1982**, *217*, 401; g) C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1746; h) J. M. Brown, P. A. Chaloner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 321; i) J. M. Brown, P. A. Chaloner, P. N. Nicholson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 646; j) J. M. Brown, P. A. Chaloner, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *21*, 1877; k) J. M. Brown, P. A. Chaloner *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 611; l) J. M. Brown, P. A. Chaloner *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 613; m) J. M. Brown, P. A. Chaloner *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1980**, 344; n) J. M. Brown, P. A. Chaloner, R. Glaser, S. Geresh *Tetrahedron* **1980**, 815.

- [36] a) I. D. Gridnev, N. Higashi, K. Asakura, T. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7183; b) I. D. Gridnev, Y. Yamanoi, N. Higashi, Y. Yasutake, T. Imamoto, *Adv. Synth. Cat.* **2001**, *343*, 118; c) K. V. L. Crépy, T. Imamoto, *Adv. Synth. Cat.* **2003**, *345*, 79; d) I. D. Gridnev, T. Imamoto, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 633.
- [37] Y. Fu, X.-X. Guo, S.-F. Zhu, A. G. Hu, J. H. Xie, Q.-L. Zhou, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4648.
- [38] 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.
- [39] a) M. T. Reetz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2556; b) J. F. Teichert, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2486.
- [40] M. T. Reetz, T. Sell, A. Meiswinkel, G. Mehler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 790.
- [41] 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.
- [42] M. T. Reetz, G. Mehler, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4593.
- [43] a) A. H. M. de Vries, L. Lefort, J. A. F. Boogers, J. G. de Vries, D. J. Ager, *Chim. Oggi* **2005**, *23*, 18 ; b) J. A. F. Boogers, U. Felfer, M. Kotthaus, L. Lefort, G. Steinbauer, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, *Org. Proc. Res. Dev.* **2007**, *11*, 585.
- [44] M. T. Reetz, H. Guo, Beilstein, *J. Org. Chem.* **2005**, *1*, 3.
- [45] M. T. Reetz, X. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2959.
- [46] C. Monti, C. Gennari, U. Piarulli, *Chem. Comm.* **2005**, 5281.
- [47] B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 346 und darin enthaltene Referenzen.
- [48] H. Malda, A. W. van Zijl, L. A. Arnold, B. L. Feringa, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1169.
- [49] R. Imbos, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 184.
- [50] J. F. Jensen, B. Y. Svendsen, T. V. La Cour, H. L. Pedersen, M. Johannsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4558.
- [51] G. Franciò, F. Faraone, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 736.
- [52] R. Weihofen, A. Dahnz, O. Tverskoy, G. Helmchen, *Chem. Commun.* **2005**, 3541.
- [53] N. Mršić, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. De Vries, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8358.
- [54] Y. Xu, N. W. Alcock, G. J. Clarkson, G. Docherty, G. Woodward, M. Wills, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4105.
- [55] C. Monti, C. Gennari, U. Piarulli, J. G. De Vries, A. H. M. De Vries, L. Lefort, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6701.



- [56] B. Breit, W. Seiche, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6608.
- [57] M. Weis, C. Waloch, W. Seiche, B. Breit, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4188.
- [58] J. M. Takacs, D. S. Reddy, S. A. Moteki, D. Wu, H. Palencia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4494.
- [59] X.-B. Jiang, L. Lefort, P. E. Goudriaan, A. H. M. de Vries, P. W. N. M. van Leeuwen, J. G. de Vries, J. N. H. Reek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1223.
- [60] L. K. Knight, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Organometallics* **2006**, *25*, 954.
- [61] V. F. Slagt, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Commun.* **2003**, 2474.
- [62] P. Braunstein, G. Clerc, X. Morise, R. Welter, G. Mantovani, *Dalton Trans.* **2003**, 1601.
- [63] L. Pignataro, B. Lynikaite, J. Cvengroš, M. Marchini, U. Piarulli, C. Gennari, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2539.
- [64] N. V. Dubrovina, A. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5883.
- [65] J. E. Griffiths, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1507
- [66] W.-M. Dai, K. K. Y. Yeung, W. H. Leung, R. K. Haynes, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 2821.
- [67] X.-B Jiang, Dissertation **2004**, Universität Groningen.
- [68] R. H. Williams, L. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5418.
- [69] M. M. Rauhut, I. Hechenbleikner, H. A. Currier, V. P. Wystrach, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6690.
- [70] A. K. Hoffmann, A. G. Tesch, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5519.
- [71] a) R. C. Miller, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 2013; b) M. Sanders, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1220; c) L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **2000**.
- [72] A. W. Frank, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 966.
- [73] 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.
- [74] J. Drabowicz, P. Łyżwa, J. Omelańczuk, K. M. Pietrusiewicz, M. Mikołajczyk, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2757.
- [75] O. I. Kolodiazhnyi, E. V. Gryshkun, N. V. Andrushko, M. freytag, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 181.
- [76] T. Nemoto, T. Matsumoto, T. Masuda, T. Hitomi, K. Hatano, Y. Hamada, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3690.

- [77] W. B. Beaulieu, T. B. Rauchfuss, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1732.
- [78] P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, R. L. Wife, J. H. G. Frijns, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 31.
- [79] Ghaffar, T.; Parkins, A. W. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8657.
- [80] C. J. Copley, M. van den Heuvel, A. Abbadi, J. G. de Vries, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2467.
- [81] G. Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1513.
- [82] G. Y. Li, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3643.
- [83] W.-M. Dai, K. K. Y. Yeung, W. H. Leung, R. K. Haynes, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 2821.
- [84] J. Bigeault, L. Giordano, G. Buono, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4753.
- [85] X.-B. Jiang, M. van den Berg, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2223.
- [86] H. Landert, F. Spindler, A. Wyss, H.-U. Blaser, B. Pugin, Y. Ribourduille, B. Gschwend, B. Ramalingam, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6873.
- [87] H.-U. Blaser, F. Spindler in *E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, Comprehensive Asymmetric Catalysis I, Bd 1*, Springer, Berlin, **1999**, 247.
- [88] H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 17.
- [89] C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8952.
- [90] T. Imamoto, N. Iwadate, K. Yoshida, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2289. Q. Yang, G. Shang, W. Gao, J. Deng, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3832.
- [91] a) P. Schnider, G. Koch, R. Prétôt, G. Wang, F. M. Bohnen, C. Krüger, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 887; b) A. Baeza, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4003.
- [92] S.-F. Zhu, J.-B. Xie, Y.-Z. Zhang, S. Li, Q.-L. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12886.
- [93] T. Ohkuma, R. Noyori in *E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, Comprehensive Asymmetric Catalysis I, Bd 1*, Springer, Berlin, **1999**, 199.
- [94] T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2675.
- [95] A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521
- [96] D. Frank, Masterarbeit **2006**, Universität Basel.
- [97] a) M. J. Robson, J. Williams, *J. Brit. UK Pat. Appl. GB 2171944*; b) **1986**; *Chem. Abstr.* **1987**, *107*, 2700.

- [98] A. Franzke, A. Pfaltz, *Synthesis* **2008**, 2, 245.
- [99] B. Capuano, I. T. Crosby, E. J. Lloyd, D. A. Taylor, *Aust. J. Chem.* **2002**, 55, 565.
- [100] A. Lexakis, D. Polet, S. Rosset, S. March, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5660.
- [101] V. V. Ovchinnikov, O. A. Cherkasova, L. V. Verizhnikov, *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, 52, 707.
- [102] A. H. M. de Vries, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 2374.
- [103] A. Franzke, Dissertation **2006**, Universität Basel.
- [104] T. Belser, Dissertation **2004**, Universität Basel.
- [105] C. G. Savarin, G. N. Boice, J. A. Murry, E. Corley, L. DiMichele, D. Hughes, *Org. Lett.* **2006**, 8, 3903.
- [106] M. J. Burk, G. Casy, N. B. Johnson, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6084.
- [107] J. L. Renaud, P. Dupau, A.-E. Hay, M. Guingouain, P. H. Dixneuf, C. Bruneau, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 230.
- [108] X. Cheng, J.-H. Xie, S. Li, Q.-L. Zhou, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1271.
- [109] 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. Int. Ed.* **2005**, 44, 4209.
- [110] 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.
- [111] A. Pfaltz, Dissertation **1978**, ETH Zürich.
- [112] S. Li, D. Bowerman, N. Marthandan, S. Klyza, K. J. Luebke, H. R. Garner, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4088.
- [113] X. Linghu, J. R. Potnick, J. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3070.
- [114] M. T. Reetz, T. Sell, R. Goddard, *Chimia* **2003**, 57, 290.
- [115] T. R. Wu, L. Shen, J. M. Chong, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2701-2704.
- [116] M. Liniger, B. Gschwend, M. Neuenburger, S. Schaffner, A. Pfaltz, *Organometallics* **2010**, 29, 5953.
- [117] M. K. Grachev, N. O. Soboleva, G. I. Kurochkina, L. K. Vasyanina, V. K. Bel'skii, E. E. Nifant'ev, *Russ. J. Gen. Chem.* **2003**, 73, 903.
- [118] M. Liniger, Masterarbeit **2009**, Universität Basel.
- [119] D. Armesto, S. Esteban, W. H. Horspool, J.-A. F. Martin, P. Martínez-Alcazar, R. Perez-Ossorio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1989**, 751.
- [120] A. Giovannini, D. Savoia, A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 228.

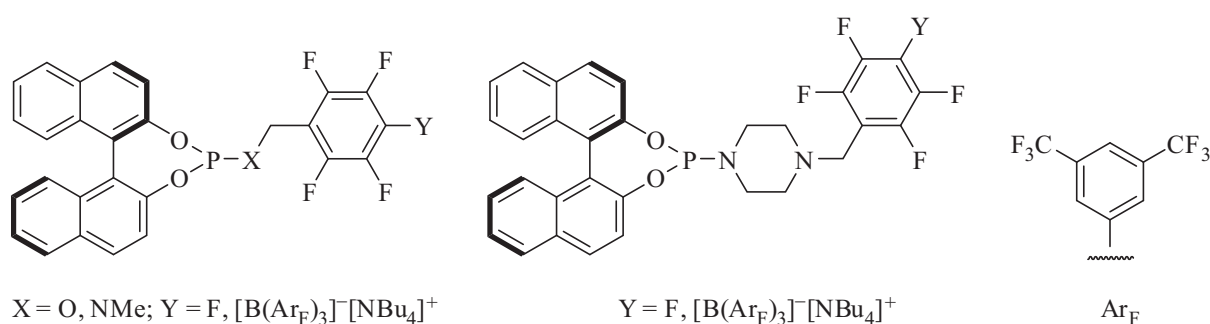
- [121] B. Gschwend, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Basel.
- [122] a) Y. Ng Cheong Chan, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9400; b) Y. Ng Cheong Chan, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 869; c) R. Sablong, J. A. Osborn, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 3059.
- [123] F. Spindler, B. Pugin, H.-U. Blaser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *5*, 558.
- [124] T. Morimoto, K. Achiwa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2661.
- [125] K. Tani, J.-I. Onouchi, T. Yamagata, Y. Kataoka, *Chemistry Letters* **1995**, 995.
- [126] A. Pfaltz, Y. Ribourdouille, X. Feng, B. Ramalingam, B. Pugin, F. Spindler, *Solvias AG*, PCT Int. Application WO 2007/135179 A1, **2008**.
- [127] a) W. S. Mahoney, D. M. Brestensky, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 291; b) W. S. Mahoney, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8818; c) D. M. Brestensky, J. M. Stryker, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5677; d) T. M. Koenig, J. F. Daeuble, D. M. Brestensky, J. M. Stryker, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3237; e) J.-X. Chen, J. F. Daeuble, J. M. Stryker, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2789; f) J.-X. Chen, J. F. Daeuble, D. M. Brestensky, J. M. Stryker, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2153.
- [128] H. Shimizu, D. Igarashi, W. Kuriyama, Y. Yusa, N. Sayo, T. Saito *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1655.
- [129] K. Junge, B. Wendt, D. Addis, S. Zhou, S. Das, S. Fleischer, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 101.
- [130] a) C. Bolm, J. Legros, J. Le Paih, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217; b) S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *43*, 7474.
- [131] a) R. Langer, G. Leitius, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2120; b) S. Zhou, S. Fleischer, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5120; c) K. Junge, K. Schröder, M. Beller, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4849.
- [132] a) C. Sui-Seng, F. Freutel, A. J. Lough, R. H. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 940; b) R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2282.
- [133] A. Pfaltz, persönliche Mitteilung.
- [134] C. Ebner, Masterarbeit **2008**, Universität Basel.
- [135] G. C. Lloyd-Jones, C. P. Butts, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 901.
- [136] D. Sirbu, G. Consiglio, S. Gischtig, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1143.
- [137] J.-X. Gao, H. Zhang, X.-D. Yi, P.-P. Xu, C.-L. Tang, H.-L. Wan, K.-R. Tsai, T. Ikariya, *Chirality* **2000**, *12*, 383.
- [138] C. Sui-Seng, F. Freutel, A. J. Lough, R. H. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 940.

- [139] H. J. Gysling, *Inorganic Synthesis* **1979**, *19*, 92.
- [140] P. Dierkes, S. Ramdeehul, L. Barloy, A. De Cian, J. Fischer, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. A. Osborn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3116.
- [141] A. Buhling, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1997**, *16*, 3027.
- [142] Jarl I. van der Vlugt, A. C. Hewat, S. Neto, R. Sablong, A. M. Mills, M. Lutz, A. L. Spek, C. Müller, D. Vogt, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 993.
- [143] M. van Overschelde, E. Vervecken, S. G. Modha, S. Cogen, E. van der Eycken, J. van der Eycken, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6410.
- [144] E. Zuidema, P. E. Goudriaan, B. H. G. Swennenhuis, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, M. Lutz, A. L. Spek, *Organometallics* **2010**, *29*, 1210.
- [145] G. Malaisé, L. Barloy, J. A. Osborn, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7417.
- [146] X. Du, H. Liu, D.-M. Du, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 241.
- [147] G. Koch, G. L. Lloyd-Jones, O. Loiseleur, A. Pfaltz, R. Prétôt, S. Schaffner, P. Schnider, P. von Matt, *Recl. Trav. Pays-Bas* **1995**, *114*, 206.
- [148] *Purification of Laboratory Chemicals* (Eds.: D. D. Perrin, W. L. F. Armarego), Pergamon Press, Oxford, **1988** (3).
- [149] A. B. Pangborn, M. A. Giardello, R. H. Grubbs, R. K. Rosen, F. J. Timmers, *Organometallics* **1996**, *15*, 1518.
- [150] J. Scherer, G. Huttner, M. Büchner, J. Bakos, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 45.
- [151] T. G. Schenck, J. M. Downes, C. R. C. Milnes, P. B. Mackenzie, H. Boucher, J. Whelan, B. Bosnich, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2334.
- [152] B. Gschwend, Dissertation **2009**, Universität Basel.



## 8 Zusammenfassung

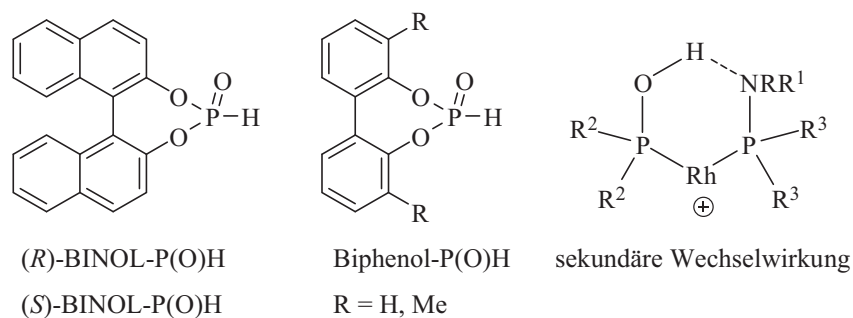
Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige Liganden für die Metall-katalysierte enantioselektive Hydrierung von Olefinen, Iminen und Acetophenon entwickelt. Im ersten Teil wurden für die Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrierung von funktionalisierten Olefinen zunächst neutrale und anionische monodentate Phosphorliganden dargestellt. Im Gegensatz zu den neutralen Phosphorliganden weisen die anionischen Systeme eine negative Ladung auf ihrem Boratrest auf (Abbildung 64).



**Abbildung 64:** Neutrale und anionische BINOL-Phosphite und Phosphoramidite.

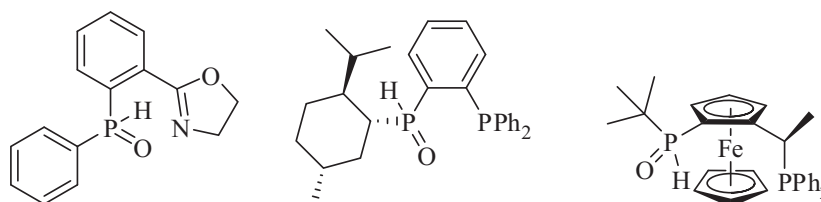
Hinsichtlich der asymmetrischen Induktion sind diese anionischen monodentaten Liganden oftmals effizienter als ihre neutralen Analoga. Mit monodentaten chiralen Phosphorliganden konnten sehr gute Enantioselektivitäten von bis zu 99 % *ee* realisiert werden. Des Weiteren wurden auch Ligandenmischungen bestehend aus zwei verschiedenen monodentaten Liganden getestet. NMR-Untersuchungen zeigten, dass durch die Verwendung eines anionischen und eines neutralen Liganden der Anteil der Heterokombination auf Kosten der beiden Homokombinationen erhöht werden kann. In den meisten Fällen führte der Einsatz von solch einer Mischung im Vergleich zu zwei ungeladenen Liganden zu einer weiteren Steigerung der Aktivität und bzw. oder der Selektivität.

Durch die Wahl des geeigneten monodentaten Koordinationspartners wurde der Anteil des Heterokomplexes weiter gesteigert. Als besonders effizienter Partner erwiesen sich hierbei die Diester der Phosphonsäure. Diese Systeme ergaben auf Grund von sekundären Wechselwirkungen in einigen Fällen einen quantitativen Anteil der Heterokombination (Abbildung 65). Mit solchen Systemen konnte der Enantiomerenüberschuss gegenüber der entsprechenden Homokombination teilweise von 76 % auf bis zu 97 % gesteigert werden.



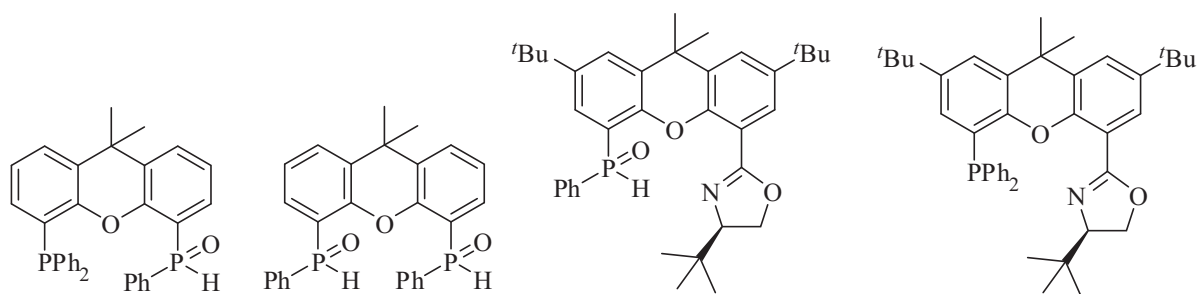
**Abbildung 65:** Diarylphosphonate und mögliche intermolekulare Wasserstoffbrücke in Ligandenmischungen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden sekundäre Phosphinoxide (SPO) sowohl als P,P- als auch als P,N-Liganden für die Iridium-katalysierte Hydrierung von Iminen untersucht. Dabei zeigten insbesondere SPO-Liganden mit einem Ferrocen Grundgerüst vielversprechende Resultate mit bis zu 95 % *ee* (Abbildung 66).



**Abbildung 66:** Phosphinoxazolin-SPO, TerSPOphos und JoSPOphos als P,P- und P,N-SPO-Liganden.

In der Kupfer-katalysierten Hydrierung von Acetophenon erwiesen sich Liganden, die einen größeren Chelatring mit den Metallkatalysatoren bilden, als geeignet. Daher wurden Xanthenbasierte P,P- und P,N-SPO-Systeme entwickelt und zusätzlich mit einem Phosphinoxazolinanalogen Liganden mit Xanthen Grundgerüst ergänzt (Abbildung 67).



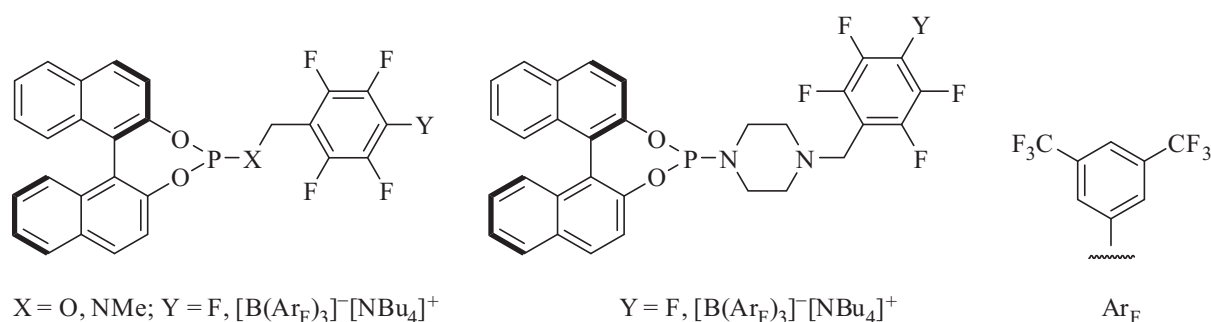
**Abbildung 67:** Neuartige P,P- und P,N-Liganden basierend auf Xanthen.

Diese Xanthenliganden wurden in der Hydrierung von Olefinen und Acetophenon mit verschiedenen Metallen getestet. Sie erwiesen sich jedoch bisher nicht als erfolgreiche Liganden für die Metall-katalysierte Hydrierung.



## 8 Summary

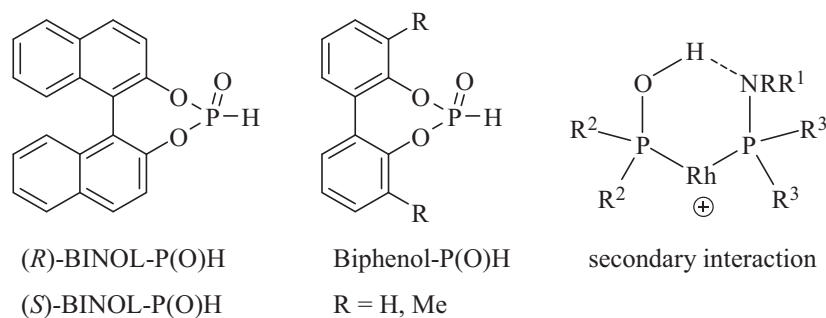
New ligands for the metal catalysed enantioselective hydrogenation of olefins, imines and ketones were developed during this work. First, neutral and anionic monodentate phosphorus ligands were synthesised and tested in the rhodium catalysed hydrogenation of functionalised olefins. The anionic ligands differ from the neutral ligands only in the charged borate function in the backbone (figure 64).



**Figure 64:** Neutral and anionic BINOL-phosphite and phosphoramidite ligands.

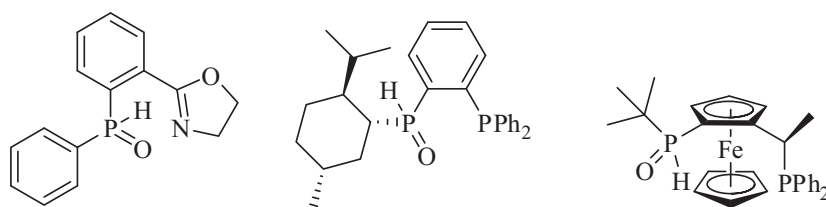
Concerning asymmetric induction, the anionic monodentate ligands were more often more efficient than their neutral analogues. High enantiomeric excess of up to 99 % were obtained when using these new monodentate ligands. Furthermore, ligand mixtures of neutral and anionic ligands were applied to hydrogenation reactions. NMR investigations showed an increased ratio of the heterocombination at the expense of the homocombinations. Compared to uncharged ligands, the use of anionic monodentate ligands resulted in most cases in improvements of the activity and/or selectivity in the asymmetric rhodium catalysed hydrogenation. Particularly, diaryl phosphonates have shown to be efficient coordination partners (figure 65). In some examples, these systems resulted in quantitative formation of the heterocombination adducts due to intermolecular secondary interactions. Compared to the corresponding homocombinations these heterocombinations, resulted in catalysts with enhanced enantioselectivities and the enantiomeric excess of the hydrogenated products could be raised from 76 % to 97 %.





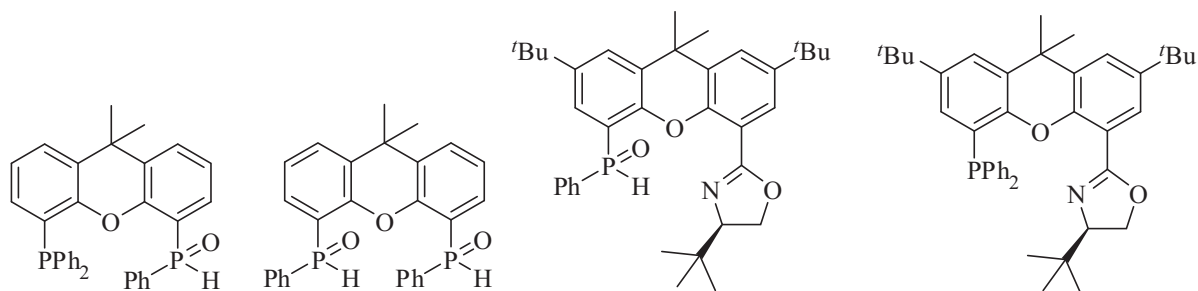
**Figure 65:** Diaryl phosphonates and possible secondary intermolecular hydrogen bonding of ligand mixtures.

In the second part of this thesis secondary phosphine oxides (SPO) were investigated as ligands for the iridium catalysed hydrogenation of imines (figure 66). SPO-ligands bearing a ferrocene unit showed results of up to 95 % *ee*.



**Figure 66:** Phosphino-oxazoline-SPO, TerSPOphos and JoSPOphos as P,P- and P,N-ligands.

Ligands with bigger bite angles showed promising results in the copper catalysed hydrogenation of acetophenone. Therefore, xanthene based P,P- and P,N-SPO-systems as well as a xanthene derived ligand analogue to phosphino-oxazolines were developed (figure 67).



**Figure 67:** New xanthene based P,P- and P,N-ligands.

These ligands were evaluated in the hydrogenation of olefins and acetophenone using different metals, they seemed to be less successful ligands for metal catalysed hydrogenations so far.



## Lebenslauf

Name: Dominik Frank  
Geburtsdatum: 18. September 1980  
Geburtsort: Bad Säckingen, Deutschland  
Nationalität: deutsch  
Anschrift: Bonhofferring 10, D-79739 Schwörstadt, Deutschland

## Ausbildung

seit 07 / 2006 **Doktorarbeit**  
an der Universität Basel, Schweiz unter der Anleitung von Prof. Dr. Andreas Pfaltz: *„Chirale mono- und bidentate Phosphorliganden für die enantioselektive Metall-katalysierte Hydrierung“*

10 / 2001 – 04 / 2006 **Chemiestudium**  
an der Universität Basel, Schweiz  
Bachelor: März 2005  
Master: April 2006  
Masterarbeit unter der Anleitung von Prof. Dr. Andreas Pfaltz: *„Rhodium-katalysierte enantioselektive Hydrierung unter Verwendung von neutralen und anionischen chiralen monodentaten Phosphorliganden“*

06 / 2000 **Abitur**  
am Georg-Büchner-Gymnasium Rheinfelden, Deutschland

## Weitere Tätigkeiten

10 / 2007 – 03 / 2009 **Assistenz**  
der organischen Grund- und Fortgeschrittenenpraktika für Chemiestudenten an der Universität Basel, Schweiz

01 / 2007 – 10 / 2007 **Assistenz**  
des allgemeinen Praktikums für Pharmaziestudenten an der Universität Basel, Schweiz

07 / 2000 – 05 / 2001 Zivildienst im Kreiskrankenhaus Rheinfelden, Deutschland



Während meiner Ausbildung an der Universität Basel habe ich Vorlesungen und Seminare der folgenden Dozenten besucht:

M. Affolter, B. Baur, W. Bonrath, H. Burkhart, E. C. Constable, W. J. Gehring, B. Giese, P. C. Hauser, A. Herrmann, C. Housecroft, H. Huber, M. Jones Jr., T. Kaden, J. P. Maier, W. Meier, M. Meuwly, M. Oehme, P. Oelhafen, A. Pfaltz, H. Schneider, C. Schönenberger, U. Séquin, H. Siegel, M. Spiess, E. Stulz, A. Vedani, H. Walser, H. Wennemers, H.-J. Wirz, W.-D. Woggon, A. Zuberbühler.



## Erklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation „*Chirale mono- und bidentate Phosphorliganden für die enantioselektive Metall-katalysierte Hydrierung*“ nur mit der darin angegebenen Hilfe verfasst und bei keiner anderen Universität und keiner anderen Fakultät der Universität Basel eingereicht habe.

Basel, den 31. Mai 2011

Dominik Frank



