

# **Neue ionische Liganden für Übergangsmetallkomplexe und deren Anwendung in der asymmetrischen Katalyse**

**Inauguraldissertation**

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

**Valentin Köhler**

aus Erlangen/Deutschland

Basel 2005

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
auf Antrag von

Prof. Dr. Andreas Pfaltz

Prof. Dr. Wolf-Dietrich Woggon

Basel, den 10.05.05

Prof. Dr. Hans-Jakob Wirz  
Dekan

## Danksagungen

Herrn Professor Dr. Andreas Pfaltz möchte ich herzlich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Überlassung des interessanten Themas danken. Die Diskussionen sowie die gegebenen Anregungen waren sehr hilfreich.

Herrn Professor Dr. Wolf-Dietrich Woggon danke ich für die bereitwillige Zustimmung das Koreferat zu übernehmen.

Dr. Clément Mazet danke ich für die gute und fruchtbringende Zusammenarbeit bezüglich des Borabisoxazolinthemas. Dr. Klaus Kulicke danke ich für die umfangreiche Einweisung in die Benutzung des NMR 500 MHz-Gerätes sowie für die Unterstützung bei der Spektrenauswertung und konstruktive Anmerkungen. Für hilfreiche Erklärungen zur Beurteilung der NOE-Spektren möchte ich mich ebenfalls bei Dr. Daniel Häusinger bedanken. Markus Neuburger, Dr. Silvia Schaffner und Stefan Kaiser möchte ich für die erhaltenen Röntgenstrukturen und erhellende Diskussionen danken. Balamurugan Ramalingam danke ich herzlich für die gute Zeit im Labor und die Kooperation bezüglich eines Themas, welches keinen Eingang in diese Arbeit gefunden hat. Weiterhin danke ich Dr. Heinz Nadig und Christian Markert für die aufgenommenen Massenspektren und Erläuterungen, Herrn Kirsch für die durchgeführten Elementaranalysen und Dr. Eugen Stulz und Sandra Thöni für eine Einweisung in das Maldi-TOF-Gerät und die Unterstützung bei durchgeführten Messungen. Clément Mazet, Christian Markert, Steve Nanchen, Thomas Belser, Axel Buss und Jonathan Medlock haben mir von ihnen dargestellte Substanzen zur Verfügung gestellt. Ihnen danke ich hiermit nachdrücklich. Eine Spezifizierung der Substanzen befindet sich im Text und im experimentellen Teil dieser Arbeit. Thomas Belser, Stefan Kaiser, Frederik Menges und Christian Markert danke ich für wiederholte Erläuterungen bezüglich der Benutzung der HPLC-Anlage. Bettina Wüstenberg und Thomas Schulz haben mich bei der Benutzung der Gaschromatographen unterstützt. Dr. Sigmund Gunzenhauser danke ich für die freundliche Aufnahme in das Labor 206 und seinen Rat.

Keinesfalls wenig danke ich Eva Neumann, Wolfgang Köhler, Dr. Susanne Köhler, Undine Stabrey, Stefan Kaiser, Michael Langer und Axel Franzke für die kritische Durchsicht dieser Arbeit, sowie ich all meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen für die gute Atmosphäre und viele interessante und anregende Diskussionen danke.

Danke!

---

## Inhalt

<b>Einleitung</b>	1
<b>Aufgabenstellung</b>	2
<b>Phospheniumkationen als Liganden für Übergangsmetall-basierende Katalysatorsysteme</b>	3
<b>Untersuchungen an Bi- und Bisimidazolinliganden</b>	8
Synthese des Biimidazolinliganden	8
Synthese des Diazachlorphosphins ( <b>6</b> )	9
Versuch der Chloridabstraktion aus Verbindung <b>6</b>	10
Versuch der Chloridabstraktion aus dem freien Liganden ( <b>6</b> )	11
Versuch der Chloridabstraktion aus der vorkomplexierten Verbindung <b>6</b>	17
<b>Von chiralen Diaminen abgeleitete Phospheniumkationen</b>	19
Synthese der Phospheniumkationen	19
Versuche zur Komplexbildung	24
Komplexierung mit Rhodiumverbindungen	26
Komplexierung der Phospheniumkationen mit Wilkinsons Katalysator	26
Versuch der Vorkomplexierung des Diazachlorphospholidins mit Wilkinsons Katalysator	28
Komplexierungsversuche mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	30
Diskussion der Untersuchungen mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	39
Zusammenfassung der aus den Experimenten abgeleiteten Aussagen	43
Anmerkungen zur vermuteten Bildung von $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+$	44
Hydrierung von (Z)- $\alpha$ -Acetamidozimtsäuremethylester unter Einsatz von Phospheniumkationen und Wilkinsons Katalysator	45
Hydrierung von (Z)- $\alpha$ -Acetamidozimtsäuremethylester unter Einsatz eines Phospheniumkationliganden und $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BAR}_F$	47
Diskussion der Hydrierergebnisse	50
Komplexierung mit anderen Übergangsmetallverbindungen	51
Iridium (I)	51
Palladium	53
Pd(0)-Komplexvorläufer	53
Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub>	53
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	55
Fazit der NMR-Rohr-Experimente mit Pd(0)-Spezies	58
Pd(II)-Komplexvorläufer	58
$[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$	58
$[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{OTf}$	59
$[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$	60
$[(\text{TMEDA})\text{PdMe}_2]$	62
$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ als Pt(0)-Komplexvorläufer	62
Fazit der Untersuchungen über Phospheniumkationen und Ausblick auf mögliche Folgeuntersuchungen	65

<b>Borabisoxazoline</b>	68
<b>Synthese: Möglichkeiten und Einschränkungen der Strukturvariation</b>	68
<b>Strukturelle Untersuchungen</b>	75
Einfluss der Substituenten am Rückgrat in der Kupfer-	
katalysierten Cyclopropanierung von Styrol	75
Vergleich der Röntgenstrukturen der Cu(II)-Komplexe	80
Weitere Untersuchungen der elektronischen und strukturellen	
Eigenschaften der Borabisoxazolinliganden anhand von	
Palladiumallylkomplexen	85
NOESY-Untersuchungen der Palladiumallylkomplexe	88
Bestimmung der Konformation der Isopropylgruppen	88
Analyse der relativen Lage des Allylfragments	92
<b>Versuche zur Palladium-vermittelten allylischen Alkylierung mit</b>	
<b>Borabisoxazolinliganden</b>	95
Strukturelle Untersuchungen des Palladiumallylkomplexes <b>63</b>	100
<b>Kupferkatalysierte allylische Oxidation von Alkenen</b>	106
Einsatz der Borabisoxazolinliganden	111
Oxidation von Cyclopenten	113
Versuch der Reaktionsbeschleunigung durch Bestrahlung der	
Reaktion	114
<b>Versuchte Darstellung eines Silicium verbrückten Bisoxazolinliganden</b>	116
<b>Zusammenfassung</b>	119
<b>Experimenteller Teil</b>	122
<b>Allgemeines</b>	122
<b>Phospheniumkationen</b>	125
Untersuchungen an Biimidazolin <b>2</b>	125
Von chiralen Diaminen abgeleitete Phospheniumkationen	130
Synthese der Diamine	130
Synthese der Diazachlorphospholidine	134
Synthese der Phospheniumkationen	138
Darstellung von Metallprecursoren und Komplexen	144
Verschiedene Experimente	147
Komplexierungsstudien	154
[CIRh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	154
[Rh(COD)Cl] <sub>2</sub> und abgeleitete Verbindungen	160
Iridium(I)	165
Palladium(0)-Komplexvorläufer	167
Palladium(II)-Komplexvorläufer	170
[Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] als Pt(0)-Komplexvorläufer	172
Hydrierung von (Z)- $\alpha$ -Acetamidozimtsäuremethylester	175
<b>Borabisoxazoline</b>	181
Synthese der 2H-Oxazoline	181
Darstellung der Borhalogenide	184
Synthese der Borabisoxazoline	188
Bisoxazolinliganden	196

---

Darstellung der Palladiumkomplexe	201
NMR-Untersuchung zur <i>syn-anti</i> -Isomerisierung	208
Versuchte katalytische Alkylierung unter Einsatz des Komplexes <b>59</b>	208
Versuchte stöchiometrische Reaktionen mit Komplex <b>63</b>	209
Darstellung der Kupferkomplexe	210
Cobalt vermittelte Reduktion von <i>trans</i> - $\beta$ -Methylzimsäureethylester	211
Allylische Oxidation von Cyclohexen und Cyclopenten	213
Synthese eines Bisisonitrils	219
Kristallstrukturanalyse	220
Literaturverzeichnis	222
Abkürzungsverzeichnis	232

## Einleitung

Die homogene asymmetrische Katalyse mit Übergangsmetallen stellt ein intensiv bearbeitetes Forschungsfeld dar, dessen Beginn in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts liegt [1-3]. Das Forschungsziel in der asymmetrischen Katalyse ist - neben einer Vertiefung des Verständnisses der chemischen Zusammenhänge - die selektive Herstellung von optisch aktiven Verbindungen bei einem geringen Energie-, Zeit- und Materialaufwand.

Ein typischer in homogener Lösung verwendeter chiraler Übergangsmetallkatalysator besteht aus einem (oder mehreren) komplexierenden chiralen Liganden (und häufig achiralen Kolliganden) und einem komplexierten Metallion oder -atom. Ein chiraler Ligand verfügt über mindestens eine Koordinationsstelle, welche meist aus einem Atom mit einem freien Elektronenpaar (häufig: P oder N; seltener: C, As, S und O) besteht, sowie über ein Kohlenstoff-basiertes Gerüst, welches die räumliche Umgebung des Metallzentrums definiert. Die Strukturvielfalt der bekannten Ligandentypen ist gross [4, 5] und es werden weiterhin neue und effiziente Strukturen gefunden bzw. bekannte modifiziert und optimiert [6]. Die Vielfalt an Ligandenstrukturen ist neben dem nötigen Einfallsreichtum auch durch die synthetische Zugänglichkeit und die Anforderungen, die an einen Liganden gestellt werden, wie z.B. die chemische Stabilität, beschränkt.

Innerhalb weniger Jahrzehnte wuchs die Anzahl der katalysierten Reaktionen stark an. Als Metalle werden mittlerweile nahezu alle Übergangsmetalle der 4-6 Periode des Periodensystems in asymmetrisch katalysierten Reaktionen eingesetzt. Manche der Katalysatoren reichen in ihrer Effizienz an die von Enzymen heran [4], auch wenn häufig kein direkter Vergleich möglich ist, da unterschiedliche Reaktionen betrachtet werden.

Viele der entwickelten Katalysatorsysteme gehören heutzutage zum Standardwerkzeug synthetisch arbeitender ChemikerInnen [5, 7] und es existieren erfolgreiche industrielle Anwendungen z.B. für die Synthese von Feinchemikalien [8].

Die verhältnismässig niedrige strukturelle Komplexität und die einfache Modifizierbarkeit vieler Übergangsmetall-basierter homogener Katalysatoren erlaubt unter Anwendung moderner Spektroskopie- und Simulationsmethoden detaillierte Studien der Systeme. Eine ständig wachsende Anzahl von publizierten Untersuchungen führten und führen in vielen Fällen zu einem verfeinerten Verständnis des jeweiligen Reaktionsmechanismus.

Die Entwicklung und Untersuchung neuer Liganden stellt einen häufigen Einstieg in die Katalysatorforschung dar. Hinter dem Begriff >ionische Liganden< im Titel dieser Arbeit verbergen sich zwei konträre Ligandensysteme: kationische monodentate Phospheniumliganden und anionische, chelatisierende Borabisoxazolinliganden.

Anionische Liganden wie z.B. die Semicorrine [9, 10] oder Salenliganden [11, 12] sind eingehend untersucht worden und werden erfolgreich in enantioselektiven Reaktionen eingesetzt. Über kationische Liganden ist im Bereich der asymmetrischen Katalyse hingegen beinahe nichts bekannt [13].

Anionische Liganden bilden z.B. mit einfach positiv geladenen Metallionen zwitterionische, elektroneutrale Komplexe, die abgesehen von veränderten Lösungseigenschaften im Vergleich zu den geladenen Komplexen, möglicherweise auch eine veränderte Reaktivität in ionischen Reaktionen aufweisen. Eine weitere interessante Fragestellung bei der Untersuchung von anionischen (und kationischen) Liganden besteht darin, inwieweit die Ladung des Liganden auf das Metallzentrum übertragen wird.

Durch die Komplexierung von kationischen Liganden entstehen hingegen aus elektroneutralen Komplexen kationische Komplexe, die - entsprechend des im vorhergehenden Absatz gesagten - ebenfalls ein deutlich anderes Verhalten als ihre neutralen Analoga in ionischen Reaktionen zeigen können [14, 15]. Ist der Ligand weiterhin in der Lage Elektronendichte vom Metallzentrum zu übernehmen kann aus einem unreaktiven formalen  $18e^-$ -Komplex ein reaktiver (formaler  $16e^-$ ) Komplex werden, wie es in den Arbeiten von Faller *et al.* [16] und Kocienski *et al.* [17] deutlich wird.

## **Aufgabenstellung**

Das Komplexierungsverhalten mit Übergangsmetallen und das allgemeine chemische Verhalten von Phospheniumkationliganden sollte untersucht werden. Dazu musste zuerst eine geeignete chirale Ligandenstruktur gefunden werden. Es galt herauszufinden, ob diese bezüglich ihres Einsatzes in der asymmetrischen Katalyse nahezu unerforschte Ligandenklasse erfolgreich in enantioselektiven Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen eingesetzt werden kann.

Weiterhin sollten die Eigenschaften einer neuen anionischen Ligandenklasse, den Borabisoxazolinen, studiert und ihren neutralen Analoga, den Bisoxazolinen, gegenüber gestellt werden.

## Phosphenium Kationen als Liganden für Übergangsmetall-basierende Katalysatorsysteme

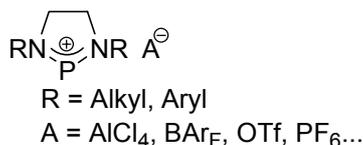
Phospheniumkationen sind zweibindige Phosphorspezies mit einem formalen Elektronensextett. Die ersten Phospheniumkationen wurden bereits 1972 von Hutchins *et al.* [18] und Fleming *et al.* [19] isoliert. Isolierbare Phospheniumkationspezies tragen in der Regel zumindest einen Amidosubstituenten [20] durch den sie über eine  $N^{\oplus}P\pi$ -Konjugation stabilisiert werden.

Form und Lage des HOMOs und LUMOs sind stark abhängig vom Substitutionsmuster, wie in theoretischen Untersuchungen gezeigt wurde [21] und reichen von einem Carbenanalogon im Fall von Substituenten mit geringen Donoreigenschaften (prominentestes Beispiel:  $H_2P^+$ ) bis zu einem Heteroallylsystem für  $(H_2N_2)_2P^+$ . Dennoch ist für beide berechneten Verbindungen der grösste LUMO-Orbitallappen am Phosphor zentriert und Phospheniumkationen reagieren in ihrer Eigenschaft als Elektrophile am Phosphoratom.

Mit ihrem freien Elektronenpaar am Phosphor sind sie potentielle  $\sigma$ -Donoren und Nukleophile, jedoch liegt dieses freie Elektronenpaar im Phospheniumkationtyp  $(H_2N_2)_2P^+$  energetisch unterhalb des HOMOs [22, 23]. Von Baker *et al.* durchgeführte Berechnungen über hypothetische Boran-Addukte verschiedener Bisamido-substituierter Spezies kamen zum Ergebnis einer endothermen Bildungsreaktion [24] und es wird angenommen, dass die Stärke der Phospheniumkation-ÜM-Bindung zu einem grossen Teil durch die  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft der Phospheniumkationen bestimmt ist [21].

Versuche die  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft mittels der Analyse von CO-Streckfrequenzen der entsprechenden  $LFe(CO)_4$  und  $LCr(CO)_5$  zu quantifizieren [13], ergaben Werte, die denen des  $PF_3$ -Liganden vergleichbar sind.

Sie sind somit als schwache  $\sigma$ -Donoren und gute  $\pi$ -Akzeptoren in ihren Ligandeneigenschaften entgegengesetzt zu den umfangreicher untersuchten N-heterocyclischen Carbenen [24-26]. Als Liganden verwendete Phospheniumkationen sind meist in ein fünfgliedriges Ringsystem inkorporiert und durch zwei Amidosubstituenten stabilisiert [27] (Abb. 1).



**Abb. 1.** Geläufigste Ligandenstruktur in Phosphenium-ÜM-Komplexen

Die Aromatizität der analogen ungesättigten Verbindungen, den Diazaphospheniumsalzen, wurde in der Literatur kontrovers diskutiert [28, 29], jedoch wurde von beiden zitierten Autorengruppen ein stabilisierender Effekt einer zusätzlichen Doppelbindung im Fünfringsystem festgestellt.

Typische Reaktionen [30] der relativ stabilen Phospheniumkationen [31] mit zwei Amidosubstituenten beinhalten, abgesehen von der Komplexbildung mit Übergangsmetallen, die Bildung von isolierbaren Lewis-Säure-Base-Addukten [24, 32-35], Cycloadditionsreaktionen mit 1,3-Dienen [36] sowie die Reaktion mit organischen Aziden unter der Bildung von Iminophosphoniumsalzen [37, 38]. Insertionsreaktionen in die C-H-Bindung von Stannocenen und Plumbocenen sind beschrieben [39], und Burford *et al.* beobachteten eine Gegenion-abhängige Insertion in die C-Cl-Bindung von Dichlormethan und Chloroform [40]. Das Tetraphenylboratsalz des Bis(diisopropylamido)phospheniumkations reagierte innerhalb von Stunden unter der Bildung von verschiedenen Produkten mit den chlorierten Lösungsmitteln, wohingegen das Tetrachlorogallatsalz über Wochen in Lösung stabil blieb. Die Autoren machten eine stabilisierende Anionkoordination an das kationische Phospheniumzentrum dafür verantwortlich. In derselben Veröffentlichung beschrieben die Autoren die Insertion eines cyclischen Bisamidophospheniumkations in die B-C-Bindung des Tetraphenylborats.

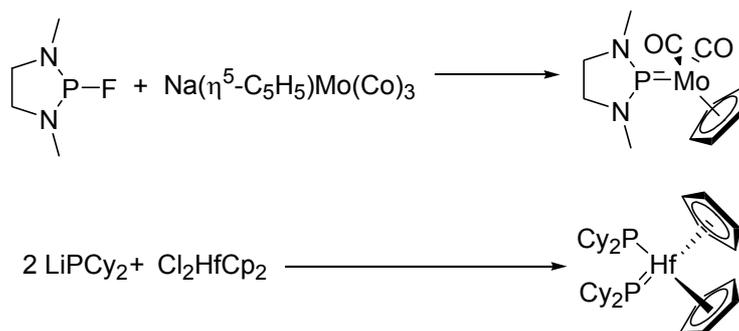
Als wichtigstes analytisches Instrument zur Untersuchung von Phospheniumkationen gilt die  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektroskopie, da diese Verbindungen eine - im Vergleich zu ihren Vorstufen - deutliche und somit charakteristische Tieffeldverschiebung ( $\delta = \sim 200 - 500$  ppm, üblicherweise um 250 ppm) aufweisen [20, 30].

Eine ungewöhnliche Eigenschaft dieser  $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -Liganden ist die positive Ladung. Mit Ausnahme des Nitrosoniumliganden, welcher erfolgreich von Kocienski *et al.* [17] basierend auf den Arbeiten von Faller *et al.* [16] in stöchiometrischen Reaktionen eingesetzt wurde, sind kaum kationische Liganden für Übergangsmetallkomplexe [41-43] beschrieben, welche in metallorganischen Reaktionen eingesetzt wurden [44, 45].

In einem einzigen Fall wurde von der vermuteten Beteiligung eines Phospheniumliganden in einer  $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -katalysierten Reaktion berichtet [13] (siehe weiter unten).

Die Übergangsmetallkomplexe der Phospheniumkationen werden in der Literatur häufig in insgesamt neutrale (die bei formaler Abtrennung eines Phospheniumliganden ein  $M^-$ -fragment enthalten) und einfach positiv geladene Komplexe unterteilt [20, 46].

Die Einordnung von Komplexen in Phosphido- bzw. Phospheniumkomplexe ist nicht immer einfach, sondern wird gelegentlich abhängig von der Darstellungsweise vorgenommen [20], wie sich am Beispiel der von Paine *et al.* [47] und Baker *et al.* [48] dargestellten Komplexe (Abb. 2) zeigen lässt:



**Abb. 2.** Von Paine *et al.* publizierter Phospheniumkomplex und von Baker *et al.* publizierter Phosphidokomplex.

Die schnelle Umwandlung der beiden unterschiedlichen Phosphorliganden ineinander liess sich im abgebildeten Hafniumkomplex bei 147 K soweit verlangsamen, dass getrennte Phosphorsignale bei 270 und -15 ppm mittels  $^{31}P$  NMR-Spektroskopie beobachtet werden konnten. Die kristallographische Untersuchung des Diethylphosphidanalogs zeigte, dass einer der beiden Phosphorliganden eine trigonal-planare Geometrie aufwies und die Ligand-Metall-Bindung signifikant verkürzt war. Die chemische Verschiebung ( $^{31}P$  NMR) des Phospheniumkationliganden im abgebildeten Molybdänkomplex wurde bei Raumtemperatur mit 271 ppm angegeben [49] und die Geometrie des Phosphors ist wie für einen Phospheniumkationliganden erwartet, ebenfalls trigonal-planar. Beide Komplexe sind formale  $18e^-$ -Komplexe.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden kationische Phospheniumkomplexe untersucht. Die positive Ladung und die starke  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit prädestinieren Phospheniumkationen als Liganden für Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen ohne positive Gesamtladung der Komplexvorstufe.

Betrachtet man die publizierten, kationischen Phospheniumkomplexe und stellt sie der 3. bis 12. Elementgruppe (Tabelle 1) gegenüber, so zeigt sich, dass erstere bei weitem noch nicht mit allen Übergangsmetallen dargestellt wurden.

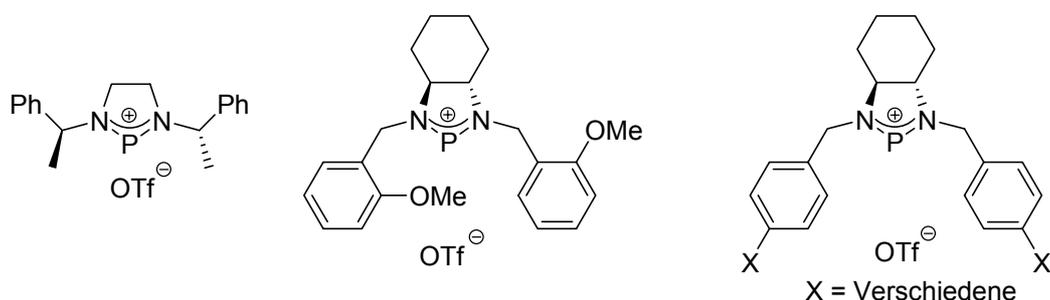
Sc	Ti	V	<b>Cr<sup>a)</sup></b> <b>0</b>	Mn	<b>Fe<sup>d)</sup></b> <b>0, +2</b>	Co	<b>Ni<sup>g)</sup></b> <b>0</b>	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	<b>Mo<sup>b)</sup></b> <b>0</b>	Tc	<b>Ru<sup>e)</sup></b> <b>+2</b>	<b>Rh<sup>f)</sup></b> <b>+1</b>	<b>Pd<sup>h)</sup></b> <b>?</b>	Ag	Cd
La	Hf	Ta	<b>W<sup>c)</sup></b> <b>0</b>	Re	Os	Ir	<b>Pt<sup>i)</sup></b> <b>0</b>	Au	Hg

**Tabelle 1.** Elemente mit literaturbeschriebenen, kationischen Phospheniumkomplexen und den dazugehörigen, formalen Oxidationsstufen; a) [27] b) [27] c) [27] d) [27, 50] e) [51, 52] f) [35] g) [53] h) die Beobachtung eines Palladiumclusters wurde erwähnt [35] i) [24]

Erst sehr wenige kationische Übergangsmetallkomplexe von Phospheniumionen konnten bisher kristallographisch untersucht werden [24, 27, 54]. Auch gelang die Charakterisierung von kationischen ÜM-Phospheniumkomplexen eines Metalls in zwei verschiedenen formalen Oxidationsstufen bisher nur im Fall des Eisens [27].

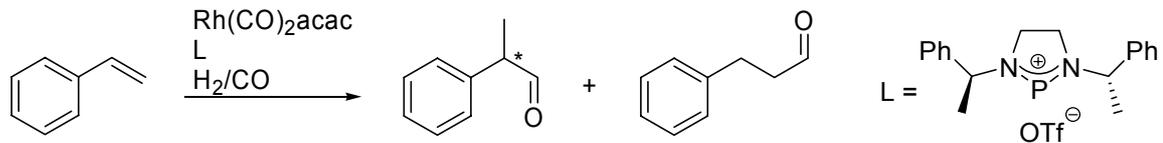
Die Zugänglichkeit von verschiedenen Oxidationsstufen ist eine Grundvoraussetzung für die Durchführbarkeit katalysierter Reaktionen deren Mechanismus die Elementarschritte der oxidativen Addition bzw. reductiven Eliminierung enthalten. Im besonderen wird vermutet, dass höher oxidierte Zwischenstufen durch Phospheniumkationliganden destabilisiert werden und somit der Elementarschritt der reductiven Eliminierung beschleunigt werden könnte.

Verschiedene chirale Phospheniumstrukturen (Abb. 3) sind veröffentlicht worden [13, 55-57]. Diazaphosphilidentriflate haben einen kovalenten Bindungsanteil [55], werden im folgenden aber wie Phospheniumkationen behandelt.



**Abb. 3.** In der Literatur beschriebene, chirale Phospheniumkationen

Breit [13] publizierte die *in situ*-Verwendung von chiralen Phospheniumkationliganden zusammen mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$  in der regioselektiven Hydroformylierung von Styrol.



**Abb. 4.** Von Breit publizierte Hydroformylierung unter der Verwendung eines Phospheniumkationliganden. Bedingungen: 0.357 mol%  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ ,  $\text{Rh}/\text{L} = 1/2$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$ ,  $P = 50$  bar,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $t = 22$  h, Lösungsmittel = Toluol.

Es wurde eine Regioselektivität von 29.8/1 zugunsten des verzweigten Produktes erhalten. Der Umsatz lag bei 10 %. Im Vergleich wurde mit Triphenylphosphin als Ligand ( $\text{Rh}/\text{L} = 1/20$ ) unter den gleichen Bedingungen eine Regioselektivität von 25.8/1 und ein Umsatz von 31 % erhalten. Der Enantiomerenüberschuss im Fall der Verwendung des Phospheniumliganden wurde mit  $> 5\%$  angegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nach neuen Strukturen gesucht, die sowohl in der Lage sind ein Phospheniumkationzentrum ausreichend zu stabilisieren als auch so in eine chirale Umgebung einzubetten, dass eine signifikante asymmetrische Induktion in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen erreicht werden kann.

## Untersuchungen an Bi- und Bisimidazolinliganden

### Synthese des Biimidazolinliganden

Der Zugang zu diesem Strukturtyp wurde zuerst von Dieter W. Müller in seiner Doktorarbeit [58] beschrieben: Dabei wurde das Monohydrochlorid von (1*S*,2*S*)-1,2-Diphenylethylendiamin mit Oxaldiimidsäuredimethylester (**1**) in Methanol bei 50 °C kondensiert und das Biimidazolin nach basischer Aufarbeitung erhalten (Abb. 5).

Diese Synthese ist sehr einfach, birgt jedoch den Nachteil der Verwendung von Oxaldiimidsäuredimethylester.

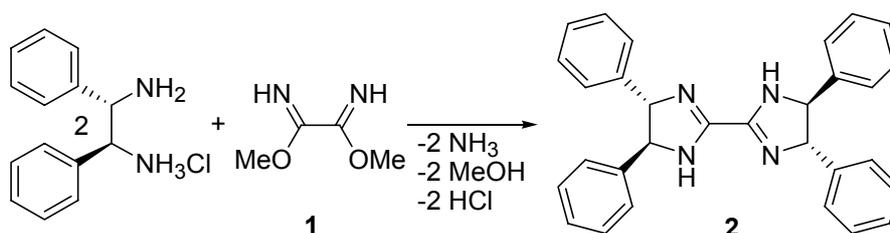


Abb. 5. Synthese des Biamidins unter Verwendung von **1** als Elektrophil

Dieser ist nicht kommerziell erhältlich und musste in einer apparativ aufwendigen Weise aus NaCN, Methanol und CuSO<sub>4</sub> hergestellt werden. Hierbei wurde das Cyanidanion durch CuSO<sub>4</sub> zu Dicyan oxidiert, welches anschliessend in basischer Methanollösung solvolysiert wurde. Weisman *et al.* veröffentlichten 1996 eine neue Cyclensynthese, welche über eine Biamidinzwischenstufe verläuft [59]. Diese Zwischenstufe wurde durch Kondensation von diethyliertem Thiooxamid mit Triethyltetraamin erhalten. Die gleiche Verfahrensweise eröffnete einen vereinfachten Zugang aus kommerziell erhältlichen Substanzen zu Verbindung **2**, wobei als weitere Vereinfachung das Diamin als freie Base eingesetzt werden konnte (Abb. 6).

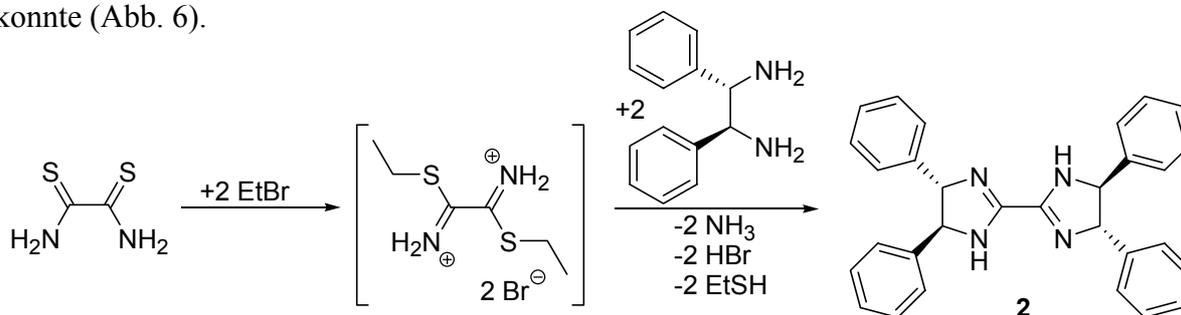
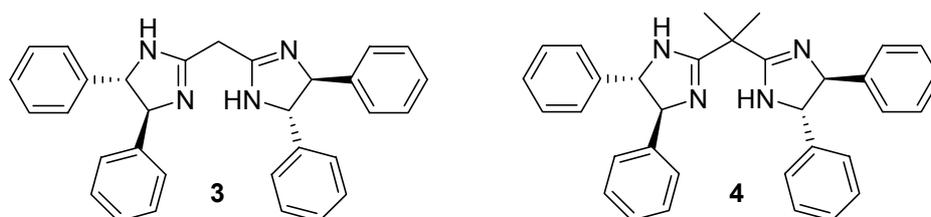


Abb. 6. Synthese des Biamidins **2** unter Verwendung von Dithiooxamid

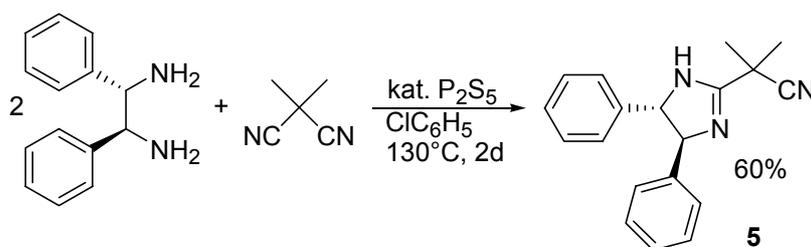
Das Biamidin konnte als Rohprodukt in 96 % Ausbeute isoliert werden. Durch eine Kristallisation aus Ethylacetat/Hexan verbesserte sich die schon zufriedenstellende Reinheit

nur geringfügig und die Ausbeute sank auf 62 %.

Es wurde versucht, weitere strukturell eng verwandte Bisamidinliganden im Rahmen dieser Arbeit als Vorstufen für die entsprechenden Diazachlorphosphine zu verwenden. Zum einen der von Jonathan Medlock hergestellte<sup>1</sup> und entwickelte Bisamidinligand **3** (Abb. 7), und zum anderen wurde versucht nach der von Casey skizzierten Methode das von ihm beschriebene entsprechende Dimethylmethylen-verbrückte Bisamidin **4** zu erhalten (Abb. 7). Casey berichtete von der erfolgreichen Bildung des Diazachlorphosphins aus dem entsprechenden Bisamidin.<sup>2</sup> Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch nur eine Nitrilgruppe des Dimethylmalonyldinitrils in eine Amidinfunktion umgewandelt werden (Abb. 8). Prinzipiell hätte diese Art von Ligandenrückgrat den Vorteil, dass die konkurrierende, chelatisierende Komplexierung durch die freien Elektronenpaare der im selben Molekül befindlichen ‚Iminstickstoffatome‘ erschwert oder unmöglich gemacht wird.



**Abb. 7.** Von Jonathan Medlock entwickelter Ligand **3** und von Casey mitgeteilter Ligand **4**



**Abb. 8.** Versuchte Synthese von Caseys Liganden **4**

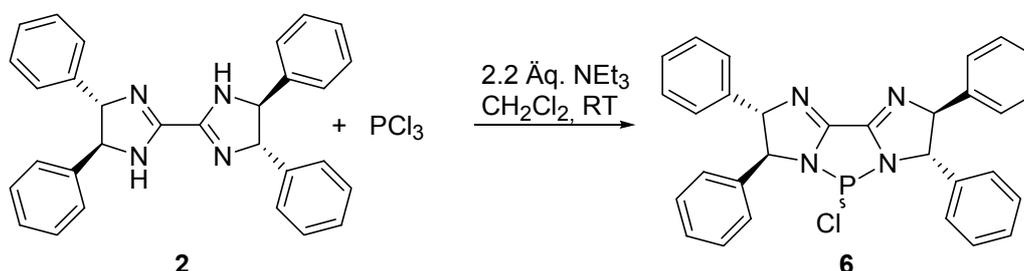
## Synthese des Diazachlorphosphins

Das von Dieter Müller beschriebene Biamidin **2** konnte direkt durch Behandlung mit Phosphortrichlorid und Triethylamin zum entsprechenden Diazachlorphosphin **6** umgesetzt werden. Das Rohprodukt enthielt geringe Mengen Triethylaminhydrochlorid (neben weiteren

<sup>1</sup> An dieser Stelle möchte ich mich bei Jonathan Medlock für eine Probe des Bisamidinliganden bedanken.

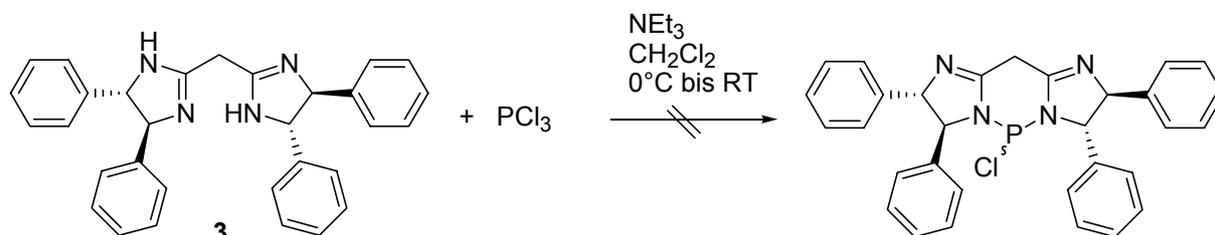
<sup>2</sup> Mike Casey, persönliche Mitteilung.

geringfügigen Verunreinigungen) und konnte in 92 % Ausbeute erhalten werden (Abb. 9). Der pulverige Feststoff ist bei Wasser- und Luftausschluss mehrere Jahre bei Raumtemperatur lagerbar.



**Abb. 9.** Darstellung des Diazachlorphospholidins **6**

Die von Jonathan Medlock [60] hergestellte Bisamidinverbindung **3** liess sich nicht in die entsprechende Diazachlorphosphinverbindung überführen (Abb.10). Das Rohprodukt hatte ein ähnliches makroskopisches Erscheinungsbild wie das oben beschriebene Diazachlorphosphin **6**, jedoch waren weder im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum noch im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum Signale definierter Verbindungen erkennbar. Die Zersetzung ist vermutlich auf das Vorhandensein von aciden Protonen im Rückgrat des Liganden zurückzuführen, da Casey die Darstellung des Dimethylmethylen-verbrückten Analogons mitteilte.<sup>1</sup>



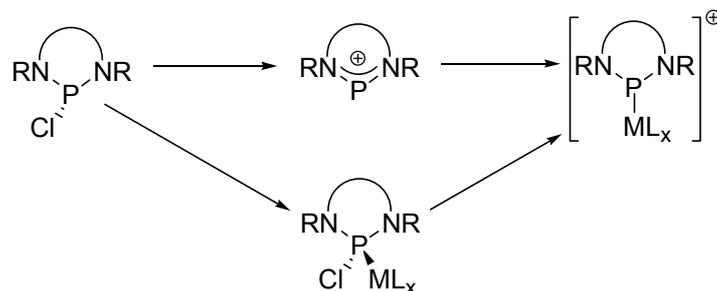
**Abb. 10.** Versuchte Darstellung des Diazachlorphospholidins aus Verbindung **3**

### Versuch der Chloridabstraktion aus Verbindung **6**

Zur Darstellung von ÜM-Phospheniumkationkomplexen aus Verbindung **6** wurden zwei Strategien verfolgt: Zum einen die Chloridabstraktion aus dem freien Phospheniumkationvorläufer und die anschliessende Bildung eines Übergangsmetallkomplexes durch eine Ligandenaustauschreaktion und zum anderen die Entfernung des

<sup>1</sup> Mike Casey, persönliche Mitteilung.

Chlorids aus dem bereits an einem Übergangsmetall vorkomplexierten Diazachlorphosphin (Abb. 11.).



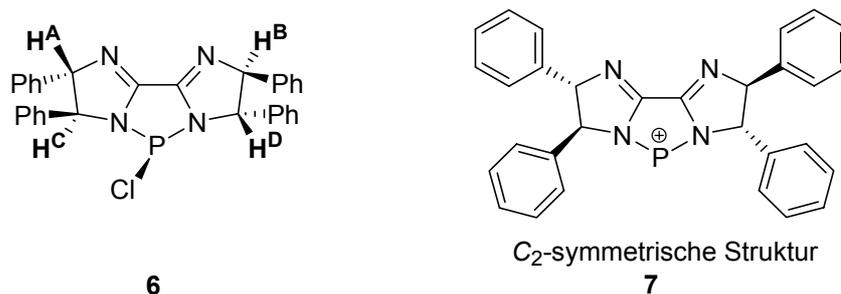
**Abb. 11.** Verfolgte Strategien zur Bildung eines kationischen Phosphenium-ÜM-komplexes

Die Bildung eines Phospheniumkationkomplexes durch Entfernung einer an den Phosphor gebundenen Alkoxygruppe in Übergangsmetallkomplexen ist eine von Nakazawa *et al.* erfolgreich verfolgte Strategie [27]. Erfolgreiche Chloridabstraktionen aus komplexierten Diazachlorphosphinen wurden ebenfalls beschrieben [61].

### Versuch der Chloridabstraktion aus dem freien Liganden

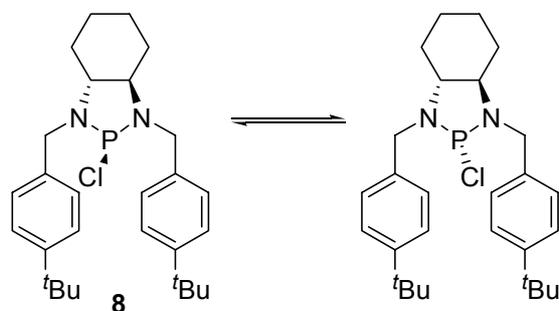
Zahlreiche Methoden zur Chloridabstraktion von Diazachlorphosphinen sind publiziert worden. Neben der Salzmetathese mit Silbersalzen oder Thalliumsalzen wie AgOTf oder TlBAr<sub>F</sub> [35] und dem Natriumsalz des Tetraphenylborates [40, 62], wurde auch von der Kondensation mit TMSOTf [13, 63] und der Komplexierung des Chlorids durch AlCl<sub>3</sub> und andere starke Lewisäuren berichtet [20].

NMR-spektroskopische Methoden erlauben eine einfache und schnelle Analyse der versuchten Chloridabstraktion in Hinblick auf die erfolgreiche Bildung eines Phospheniumkations. Am augenfälligsten ist dabei die grosse Tieffeldverschiebung im <sup>31</sup>P NMR, welche als allgemeiner Indikator für die Bildung eines Phospheniumkations gilt [20, 30]. Ein weiteres Indiz liess sich bei analogen Verbindungen im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum beobachten (Abb. 26): durch die Einführung der PCI-Einheit wird die C<sub>2</sub>-Symmetrie des Biamidinliganden gebrochen und man sollte unterschiedliche Signale für die nunmehr diastereotopen bzw. heterotopen Ringprotonen des Liganden beobachten. Bei Austausch des Chlorids gegen ein schwach koordinierendes Anion sollte das Molekül wieder C<sub>2</sub>-symmetrisch werden und die Signale der vormals diastereotopen Ringprotonenpaare (**H<sup>A</sup>** und **H<sup>B</sup>** bzw. **H<sup>C</sup>** und **H<sup>D</sup>** in Abb. 12) zusammenfallen.



**Abb. 12.** Diastereotope Ringprotonenpaare in Verbindung **6** und  $C_2$ -symmetrische Struktur des hypothetischen Phosphoniumkations **7**

Bei der hier untersuchten Verbindung liessen sich allerdings die Signale der diastereotopen Ringprotonen im  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz, 295 K,  $\text{CDCl}_3$ ) nicht auflösen und auch im  $^{13}\text{C NMR}$  (125.6 MHz, 295 K,  $\text{CDCl}_3$ ) liess sich kein Bruch der Symmetrie nachweisen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, abgesehen von einem zufälligen Zusammenfallen der Signale, ein - auf der NMR-Zeitskala schneller - Halogenaustausch, der die diastereotopen Ringprotonen ineinander überführt. Untersuchungen über den Mechanismus eines solchen an verschiedenen Systemen [64, 65] beobachteten und untersuchten Halogenaustauschs wurde von Kee *et al.* an Diazachlorphosphin **8** mittels lineshape-analysis ausgewählter  $^{13}\text{C NMR}$ -Signale durchgeführt [66].

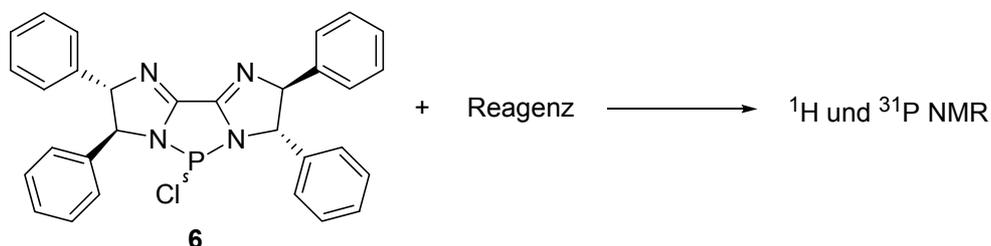


**Abb. 13.** Von Kee *et al.* untersuchter Halogenaustausch an Verbindung **8**

Die gemachten Beobachtungen sprachen für einen bimolekularen Halogenaustauschmechanismus in der Abwesenheit von zusätzlichen Chloridquellen. Weiter wurde beobachtet, dass der Halogenaustausch in Gegenwart zusätzlicher Chloridquellen (wie z.B.  $\text{Bu}_4\text{NCl}$ ) beschleunigt wurde. Die beobachtete Austauschgeschwindigkeit war erster Ordnung bezüglich der Chloridkonzentration.

Mit verschiedenen in der Literatur erfolgreich eingesetzten Reagenzien wurde versucht von Diazachlorphosphin **6** Chlorid zu abstrahieren. Die Ergebnisse der Versuche wurde NMR-

spektroskopisch ( $^1\text{H}$  und  $^{31}\text{P}$  NMR) untersucht (Abb 14, Tabelle 2). Phospheniumkationen zeigen im Vergleich zu ihren Halogenphosphinvorläufern in der Regel nach erfolgter Chloridabstraktion eine starke Tieffeldverschiebung des Phosphorsignals [20, 30]. Typische Werte liegen um 250 ppm für Bis(dialkyamido)- und Bis(aryl-alkylamido)-substituierte Phospheniumkationen. So weist  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$  eine chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$  NMR von 264 ppm [67] auf. Allerdings ist die chemische Verschiebung der Phospheniumkationen im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum stark von den Substituenten des Phosphoratoms abhängig. Extreme Beispiele stellen  $[(\text{Me}_2\text{N})(t\text{-Bu})\text{P}][\text{AlCl}_4]^1$  mit 513 ppm [68, 69] und  $[(\text{Me}_2\text{N})_2(\text{NC-})\text{P}][\text{AlCl}_4]$  mit 77 ppm dar [30]. Phospheniumkationen des untersuchten Strukturtyps **6** sind bisher nicht in der Literatur beschrieben worden und somit standen keine  $^{31}\text{P}$  NMR-Daten für einen Vergleich zur Verfügung.



**Abb. 14.** Untersuchungen zur Chloridabstraktion aus Verbindung **6**

Eintrag	Reagenz	Beobachtung	$^{31}\text{P}$ NMR
<b>1</b>	–	klare, fast farblose Lsg.	117.0 <sup>a)</sup>
<b>2</b>	AgOTf	Trübung	117.3 <sup>a,b,c)</sup>
<b>3</b>	TMSOTf	Gelbfärbung, Trübung	118.9 <sup>a,b,d)</sup>
<b>4</b>	NaBAR <sub>F</sub>	Gelbfärbung, Trübung	119.9 <sup>b,c,e)</sup>
<b>5</b>	AgBF <sub>4</sub>	Bodensatz	117.0 <sup>a,f)</sup>
<b>6</b>	AlCl <sub>3</sub>	Schwebeteilchen, gelblich	117.1 <sup>c,g)</sup>

**Tabelle. 2.** Untersuchungen zur Chloridabstraktion aus Verbindung **6**;

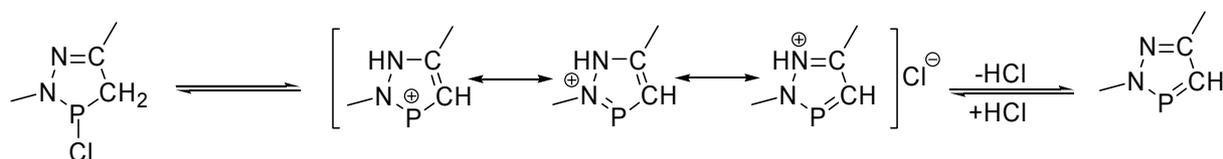
a) NMR-Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ , Spektrometerfrequenz: 162.0 MHz b) Signalverbreiterung c) stärkere Differenzierung der Ringprotonen im  $^1\text{H}$  NMR (Abb. 18) d) flüchtige Komponenten wurden entfernt, mehrere Verbindungen laut  $^1\text{H}$  und  $^{31}\text{P}$  NMR e) NMR-Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ; Spektrometerfrequenz 202.5 ppm ( $\delta$  (Edukt) = 116.9 ppm) f)  $^1\text{H}$  NMR entspricht Eduktspektrum g) NMR-Lösungsmittel:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; Spektrometerfrequenz 162.0 MHz ( $\delta$  (Edukt) = 113.9).

<sup>1</sup> Zum Vergleich:  $(\text{Et}_2\text{N})(t\text{-Bu})\text{PCl}$  hat eine chemische Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}) = 156.7$  ppm [69].

Wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist, wurde in keinem Fall der versuchten Chloridabstraktion eine deutliche Tieffeldverschiebung im  $^{31}\text{P}$  NMR beobachtet. Zwei mögliche Erklärungen bieten sich an:

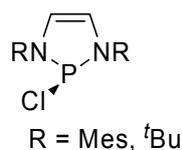
a) Zum einen die offensichtliche, dass die Bildung eines Phospheniumkations auf die oben beschriebene Weise nicht möglich ist. Für diese Erklärung lässt sich auch eine strukturelle Begründung finden: die freien Elektronenpaare der mit dem Phosphor verknüpften Stickstoffatome stehen vermutlich durch die Konjugation in der Amidinfunktion nur begrenzt zur Unterstützung der PCI-Bindungsheterolyse zur Verfügung.

b) Eine andere mögliche Erklärung besteht in der Annahme einer bereits weit fortgeschrittenen Bindungsheterolyse in der Diazachlorphosphinverbindung. Schmidpeter *et al.* [70, 71] beschrieben die von ihnen isolierten Diazaphosphol-hydrochloride als ‚Phosphenium-chloride‘.



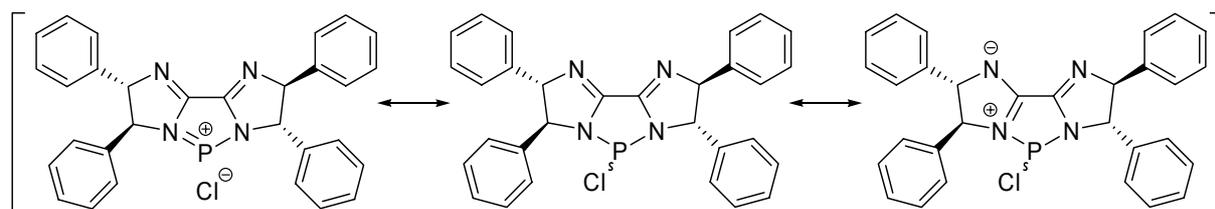
**Abb. 15.** Von Schmidpeter *et al.* als ‚Phosphenium-chlorid‘ beschriebene Verbindung

Gudat *et al.* [29] führten hingegen eine detaillierte Studie über die Aromatizität [72] und den Grad der PCI-Bindungsheterolyse an *P*-Halogendiazaphosphenolen durch und gelangten zu dem Schluss, dass im Fall dieser Moleküle die PCI-Bindung als vorwiegend kovalent betrachtet werden muss.



**Abb. 16.** Von Gudat *et al.* hinsichtlich ihres ionischen Charakters untersuchte Verbindungen

Die beiden gegensätzlichen Erklärungen a) und b) lassen sich mit zwei Mesomerieformeln veranschaulichen:

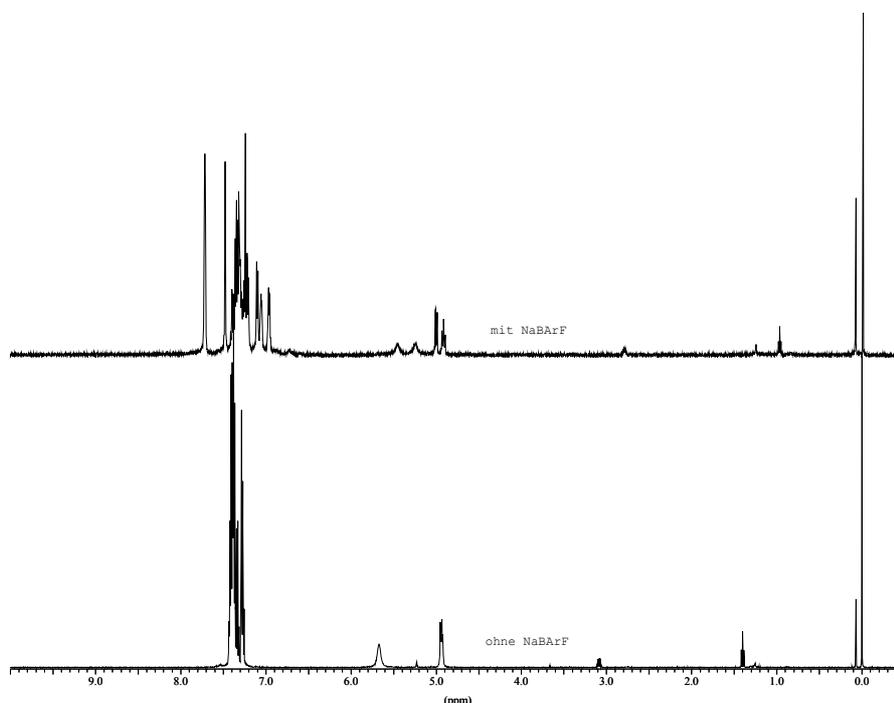


**Abb. 17.** Ausgewählte Mesomerieformeln der Verbindung 6

Dabei liesse sich bei einem grossen Beitrag der linken Mesomerieformel (in Abb. 17) zur Gesamtbeschreibung der Elektronenverteilung die *fortgeschrittene* Bindungsheterolyse der PCl-Bindung, bei einem grossen Beitrag der rechten Mesomerieformel zur Gesamtbeschreibung der Elektronenverteilung, die *erschwerete* PCl-Bindungsheterolyse illustrieren.

Das Zusammenfallen der diastereotopen Protonen im  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta = 4.94, 5.67$  ppm) wurde aufgehoben, wenn 1 Äquivalent  $\text{NaBAR}_\text{F}$  zur Probe gegeben wurde (Abb. 18). Derselbe Effekt wurde bei Zugabe von  $\text{AgOTf}$  oder  $\text{AlCl}_3$  beobachtet (Tabelle 2). Vier deutlich getrennte Signale für die Ringprotonen wurden im  $^1\text{H}$  NMR (Abb. 18) sichtbar ( $\delta = 4.93, 5.02, 5.27, 5.48$  ppm).

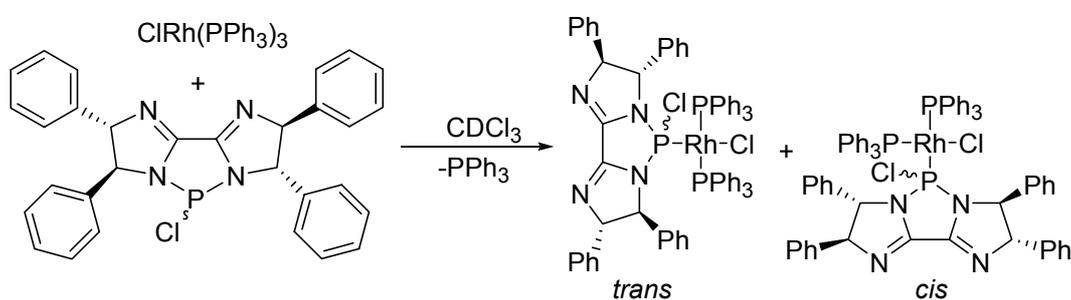
Dies könnte auf eine Verringerung der Konzentration der - aus  $\text{NEt}_3\text{HCl}$  stammenden - freien Chloridionen durch Komplexierung oder Fällung zurückzuführen sein. Entsprechend den von Lee *et al.* [66] gemachten Beobachtungen könnte sich somit die Chloridkonzentrationsabhängige Halogenaustauschgeschwindigkeit soweit verlangsamen, dass die unterschiedlichen Signale der diastereotopen Protonen beobachtet werden können. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum erkennt man eine Hochfeldverschiebung der dem  $\text{NEt}_3\text{HCl}$  zugeordneten Signale nach der Zugabe von  $\text{NaBAR}_\text{F}$  (Abb. 18).



**Abb. 18.**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (500.1 MHz, 295 K) einer identischen Probe von **6** (12.6 mg, 24.9  $\mu\text{mol}$ ) in 0.7 ml  $\text{CDCl}_3$  vor (unten) und nach (oben) dem Zusatz von wasserfreiem  $\text{NaBAR}_\text{F}$  (22.0 mg, 24.8  $\mu\text{mol}$ ).

Die Halbwertsbreite des Phosphorsignals steigt bei der Zugabe von einem Äquivalent  $\text{NaBAR}_F$  von  $\sim 6$  Hz auf  $\sim 51$  Hz an (bei gleicher Halbwertsbreite des TMS-Signals im unmittelbar vorher bzw. anschliessend aufgenommenen  $^1\text{H}$  NMR von  $\sim 1.0$  Hz). Dies ist ein Hinweis auf einen (möglicherweise verlangsamten) dynamischen Prozess.

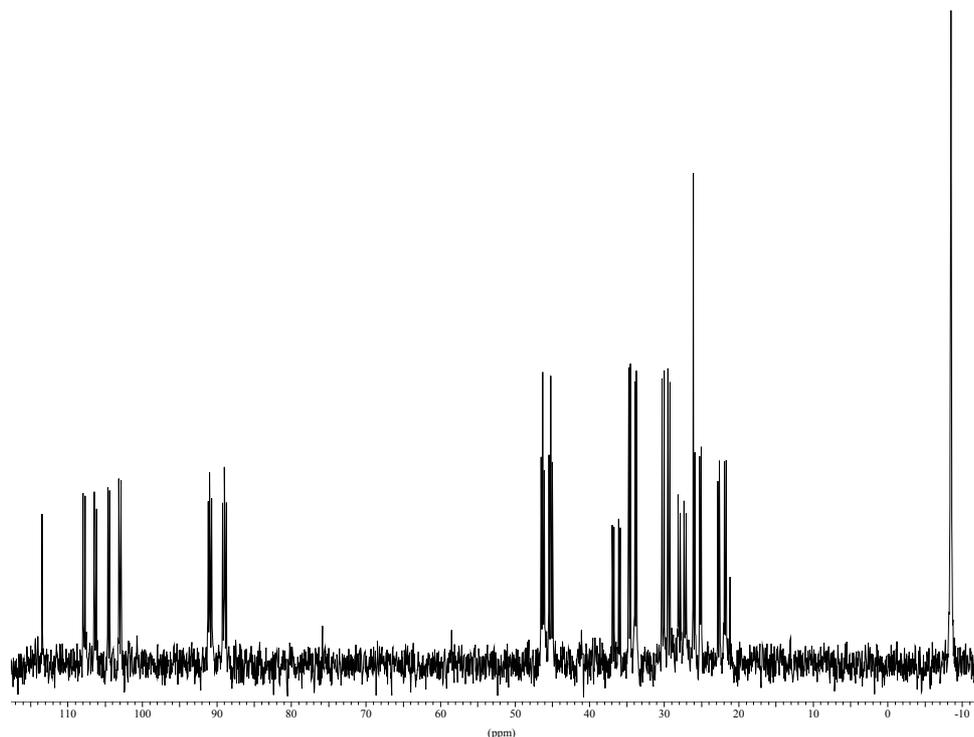
Die Komplexierung des Chlordiazaphospholidins mit Wilkinsons Katalysator in  $\text{CDCl}_3$  führte zu einer Mischung aus *cis*- und *trans*-Komplex im Verhältnis  $\sim 1:1$  (Abb. 19). Das *cis/trans*-Verhältnis wurde durch Integration eines  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrums, welches mit einem delay  $D_1 = 2$  s aufgenommen wurde, bestimmt.



**Abb. 19.** Ligandenaustausch mit  $\text{PPh}_3$  in einer Lösung aus Wilkinsons Katalysator und Verbindung **6**

Dabei wurden  $[\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_3]$  und das Chlordiazaphospholidin im Verhältnis 1:1 als Feststoffe im NMR-Röhrchen eingewogen und in absolutiertem  $\text{CDCl}_3$  gelöst. Die fortschreitende Komplexierung konnte durch eine allmähliche Aufhellung der Lösung beobachtet werden. Der  $J_{\text{PRh}}$ -Wert von 320.0 Hz (neu eingeführter Ligand *trans*-ständig zum Chloridliganden) und 243.6 Hz (neu eingeführter Ligand *cis*-ständig zum Chloridliganden) ist ein starkes Indiz für eine Koordination über das freie Elektronenpaar des Phosphors und spricht gegen eine Komplexierung über die freien Elektronenpaare der Amidinfunktionen. Die Signale wurden dem *cis*- bzw. *trans*-Komplex aufgrund der unterschiedlichen  $J_{\text{PRh}}$ -Werte zugeordnet [73]. Würde man eine Zuordnung aufgrund der chemischen Verschiebung in Analogie zu  $[\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_3]$  (Signal des *trans*-ständigen  $\text{PPh}_3$ -Liganden bei tieferem Feld) vornehmen, würde man zum umgekehrten Ergebnis gelangen.

Keiner der beiden Komplexe ist  $C_2$ -symmetrisch, was gegen die  $C_2$ -Symmetrie (und damit gegen das Vorliegen als Phospheniumkation) des neu eingeführten Liganden spricht. Die beiden dem *trans*-Komplex zugeordneten  $\text{PPh}_3$ -Liganden zeigen eine ausgesprochen grosse  $^2J_{\text{PP}}$  Kopplungskonstante von 354.7 Hz und bilden ein deutlich erkennbares AB-System.



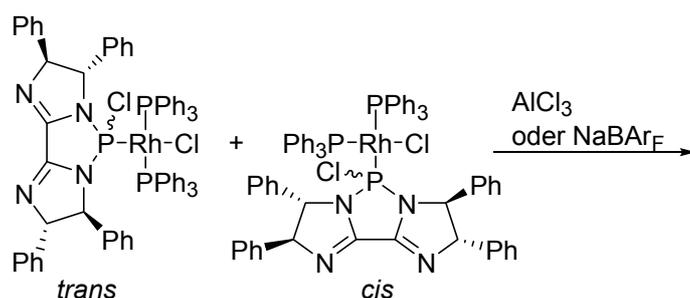
**Abb. 20.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum einer Lösung von  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$  (9.5 mg, 10  $\mu\text{mol}$ ) und **6** (5.1 mg, 10  $\mu\text{mol}$ ) in  $\sim 0.7\text{ml}$   $\text{CDCl}_3$ , 162.0 MHz, 295 K,  $D1 = 2$  s,  $NS = 256$ .

Des weiteren ist am linken Rand des abgebildeten Spektrums das Signal des unkomplexierten Liganden zu sehen, vermutlich beobachtbar durch eine nicht exakt eingehaltene Stöchiometrie. Dies zeigte bereits, dass eine 2:1 Komplexbildung unter diesen Bedingungen nicht bevorzugt ist. Am rechten Rand des Spektrums sieht man das Signal des frei gewordenen Triphenylphosphins bei -4.9 ppm. Als Verunreinigung findet sich ausserdem bei 26.1 ppm das Signal von Triphenylphosphinoxid.

### Versuch der Chloridabstraktion aus der vorkomplexierten Verbindung **6**

Zwei Reagenzien erwiesen sich im Verlauf dieser Arbeit als geeignet zur nebenreaktionsfreien Chloridabstraktion aus Diazachlorphospholidinen **14-16**, **18** (siehe weiter unten). Es wurde versucht aus der oben beschriebenen *cis/trans*-Mischung der Komplexe Chlorid mittels der Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{NaBAR}_F$  zu entfernen (Abb. 21).

Dazu wurde das Diazachlorphosphin mit Wilkinsons Katalysator vorkomplexiert und anschliessend zu dieser Lösung ein Äquivalent  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{NaBAR}_F$  gegeben.



**Abb. 21.** Versuchte Chloridabstraktion aus dem Rhodiumkomplex

In beiden Fällen deutete  $^{31}\text{P}$  NMR und  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie auf eine Vielzahl von Verbindungen hin. Einige Signale im Phosphorspektrum wurden so breit, dass sie nur schwer detektierbar waren. Im Fall von  $\text{NaBAR}_\text{F}$  waren im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum die für die  $\text{NaBAR}_\text{F}/\text{R}_2\text{P}(\text{Cl})$ -Mischung typischen differenzierten Signale der Ringprotonen zu beobachten (siehe Abb. 18). Die Integralverhältnisse zu den Protonen des  $\text{BAR}_\text{F}$ -Anions zeigten jedoch, dass es sich nur um eine Mindermengenkomponekte handelte.

Die verfolgten Strategien zur Bildung eines Phospheniumkations bzw. eines kationischen Rhodiumkomplexes vom Wilkinson Typ aus Diazachlorphospholidin **6** waren ungeeignet.

## Von chiralen Diaminen abgeleitete Phospheniumkationen

### Synthese der Phospheniumkationen

Die Synthese der chiralen Diamine erfolgte entsprechend der von Buchwald *et al.* [74] entwickelten Prozedur zur Arylierung von Aminen (Abb. 22). Einige der hier beschriebenen Verbindungen wurden schon vorher publiziert [75, 76]. Die am Arylring *ortho*-Methyl (**9**), *ortho*-Methoxy (**10**), oder *ortho*-, *para*-Methoxysubstituierten (**11**) Verbindungen konnten aus Ethanol kristallisiert werden, was eine Vereinfachung der Synthese darstellte.

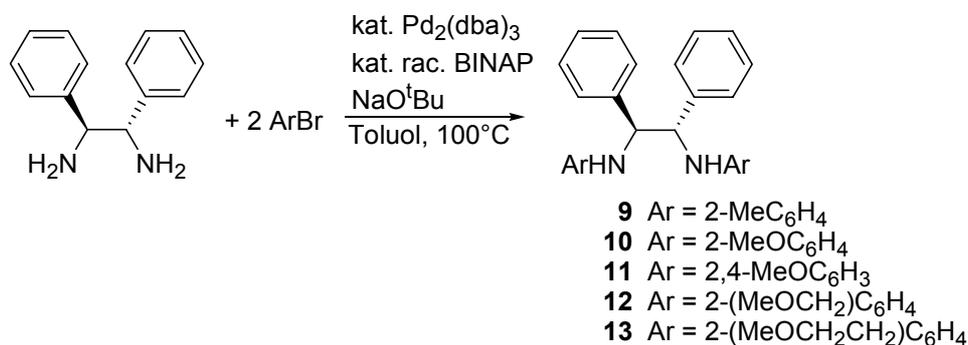


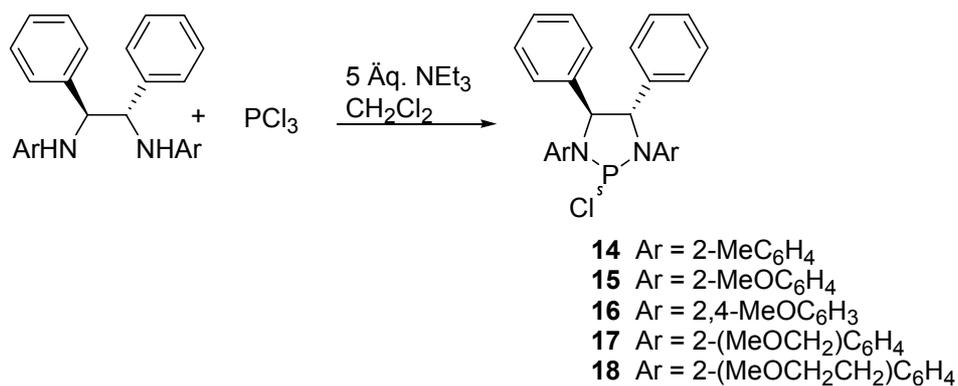
Abb. 22. Arylierung des chiralen Diamins

Eintrag	Ar-Br	isolierte Ausbeute
1	Ar = 2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	81 %
2	Ar = 2,4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	16 – 19 %
3	Ar = 2-(MeOCH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	89 %
4	Ar = 2-(MeOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	41 %

Tabelle 3. Erzielte Ausbeuten in der Arylierung des chiralen Diamins

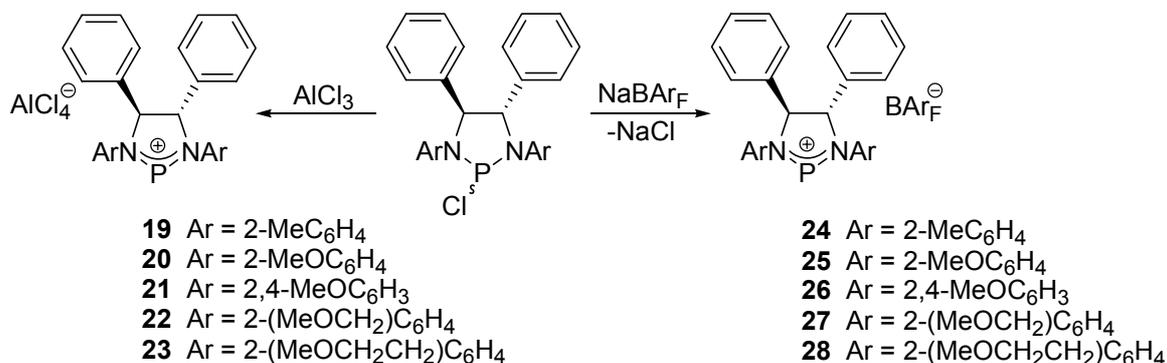
Die Ausbeute für Diamin **11** war mit 16 - 19 % reproduzierbar niedrig (Tabelle 3, Eintrag 2).

Die Umsetzung der Diamine **9** - **13** zu den entsprechenden Diazachlorphosphinen **14** - **18** erfolgte bei Raumtemperatur in Dichlormethan unter Verwendung von 5 Äquivalenten Triethylamin (Abb. 23). Sauerstoff- und wasserfreies Arbeiten war notwendig, um die Produkte zu isolieren, die ohne weitergehende Reinigung in mässiger (**17**, **18**) bis zufriedenstellender (**14-16**) Reinheit laut <sup>1</sup>H und <sup>31</sup>P NMR-Spektren erhalten werden konnten.



**Abb 23.** Darstellung der Diazachlorphospholidine

Die Diazachlorphospholidine konnten bei Behandlung mit AlCl<sub>3</sub> bzw. wasserfreiem NaBAR<sub>F</sub> in chlorierten Lösungsmitteln wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CDCl<sub>3</sub> quantitativ zu den entsprechenden Phospheniumkationen umgesetzt werden. NaBAR<sub>F</sub> wurde vor der Verwendung durch azeotrope Destillation mit Benzol getrocknet.



**Abb 24.** Darstellung der Phospheniumkationen

Eintrag	Diamin	R <sub>2</sub> PCl δ [ppm] <sup>e)</sup>	[R <sub>2</sub> P] <sup>+</sup> [BAR <sub>F</sub> ] <sup>-</sup> δ [ppm] <sup>e)</sup>	Farbe des BAR <sub>F</sub> -Salzes <sup>f)</sup>
1	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	152.4 <sup>a)c)</sup>	254.6 <sup>b)d)</sup>	gelb
2	2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	158.3 <sup>a)c)</sup>	260.8 <sup>b)d)</sup>	orange
3	2,4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	161.5 <sup>b)c)</sup>	257.6 <sup>b)d)</sup>	rot
4	2-(MeOCH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	153.3 <sup>a)d)</sup>	-	-
5	2-(MeOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	153.8 <sup>b)c)</sup>	244.6 <sup>b)d)</sup>	farblos

**Tabelle 4.** a) NMR-Lösungsmittel CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> b) NMR-Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> c) Messtemperatur 273 K d) Messtemperatur 295 K e) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (Spektrometerfrequenz 202.5 MHz) f) einer ca. 0.01 M Lösung in CDCl<sub>3</sub> oder CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Im <sup>31</sup>P NMR-Spektrum zeigte sich nach erfolgter Chloridabstraktion unter Einsatz von AlCl<sub>3</sub> oder NaBAR<sub>F</sub> eine Tieffeldverschiebung von ca. 90-100 ppm (Tabelle 4).

Das Phospheniumkation **22** bzw. **27** liess sich nicht aus dem Diazachlorphospholidin **17** bilden, welches einen Methoxymethylenrest in *ortho*-Position an den mit den Stickstoffen verknüpften Arylringen trägt (Tabelle 4, Eintrag 4). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum erschienen nach der Behandlung mit einem Äquivalent  $\text{NaBAR}_F$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zwei Singulets (oder ein Duplett) gleicher Intensität bei 77.5 und 77.7 ppm. Weitere Signale waren nicht zu beobachten ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 202.5 MHz, 295 K). Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (500.1 MHz) war anhand der Integrale der Signale deutlich zu erkennen, dass mehrere Verbindungen entstanden sind. Bei der Behandlung mit  $\text{AlCl}_3$  wurden im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum als einzige Signale zwei Singulets (oder ein Duplett) gleicher Intensität bei 79.5 und 76.4 ppm beobachtet ( $\text{CDCl}_3$ , 202.5 MHz, 295 K). Im  $^1\text{H}$  NMR waren ebenfalls mehrere Verbindungen zu erkennen (500.1 MHz). Die grosse Lewisacidität des Phospheniumkations [77], die relative Labilität des Benzyletherrestes und die Ausbildung eines 6-gliedrigen Ringes bei der Adduktbildung des Sauerstoffs mit dem Phospheniumkation machen eine Spaltung der Etherfunktion wahrscheinlich. Die Abwesenheit eines neutralen Nucleophils spricht allerdings gegen einen nucleophilen Angriff des hypothetischen Phosphenium-Etherkomplexes. Die Reaktion wurde nicht weiter untersucht, weil das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum auf eine komplexe Produktmischung hinwies.

Ein Hinweis auf eine Wechselwirkung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs mit dem unbesetzten Orbital des Phospheniumkations in Verbindung **28** könnte in der völligen Farblosigkeit der Lösung in chlorierten Lösungsmitteln zu finden sein (Tabelle 4). Die anderen Phospheniumkationen hatten abhängig vom Substitutionsmuster am Aromaten eine intensive und charakteristische Färbung. Die *ortho*-Methyl-substituierte Verbindung **24**, welche Phospheniumkation **28** elektronisch am ähnlichsten ist, war intensiv gelb gefärbt.

Eine ähnliche Beobachtung wurde in folgendem Experiment gemacht: Um die Stabilität der Phospheniumkationen in koordinierenden Lösungsmitteln zu untersuchen, wurde Phospheniumkation **25** ( $\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) in  $\text{THF-d}_8$  gelöst. Diese Lösung hatte im Vergleich zu einer Dichlormethanolösung statt einer leuchtend orangen eine gelbe Farbe.

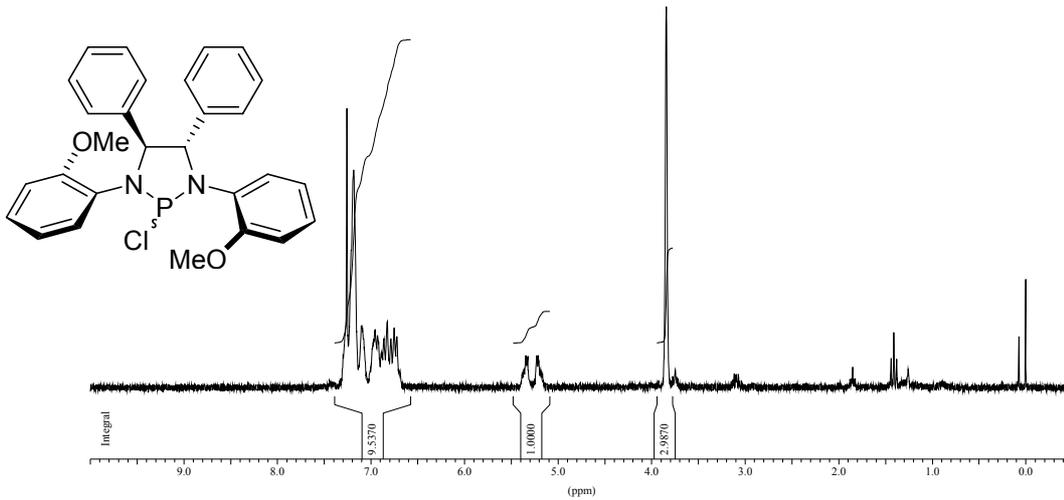
Im  $^1\text{H}$  NMR liess sich weiterhin *ein* Duplett für die Ringprotonen beobachten. Nach Entfernung des Lösungsmittels und anschliessender Zugabe von  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  nahm die Lösung wieder eine, wenn auch etwas weniger intensive, orange Farbe an und das stark verbreiterte Signal des Phospheniumkations konnte im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum beobachtet werden. Bei Verwendung von Phospheniumkation **24** ( $\text{Ar} = 2\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ) liessen sich im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum *getrennte* Signale für die Ringprotonen beobachten. Das  $\text{THF-d}_8$  polymerisierte bei diesem Versuch innerhalb einer Stunde.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum fallen die in der Diazachlorphospholidinspezies **15** gut getrennten Signale der diastereotopen Ringprotonen (Abb. 25) nach der Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{NaBAR}_F$  zusammen (gleiches gilt ebenfalls für die anderen Diazachlorphospholidine **14**, **16**, **18**).

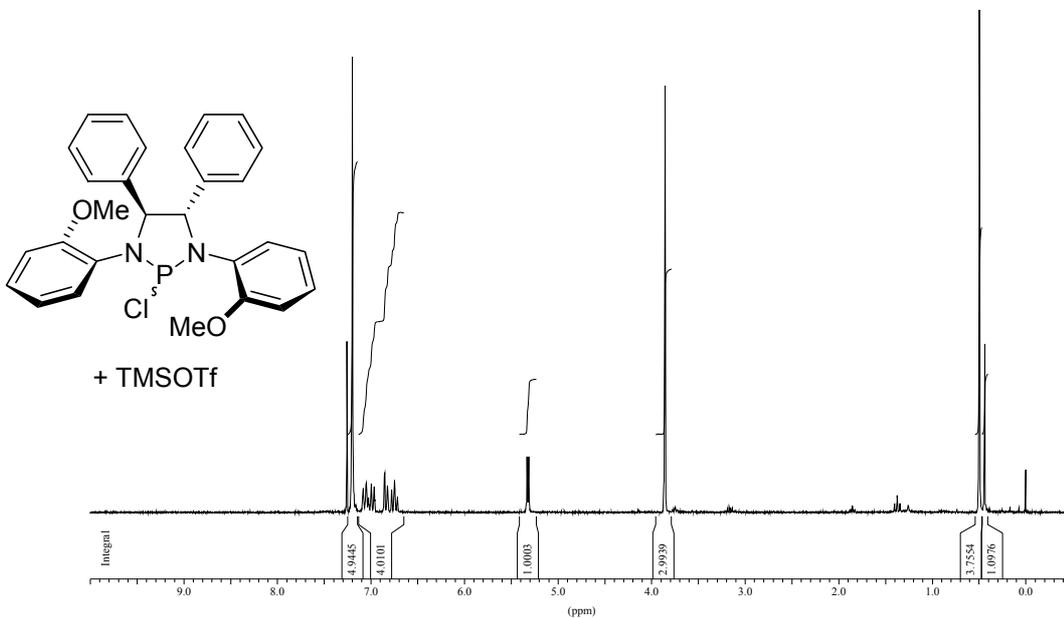
Dies lässt sich im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum auch beobachten, wenn zu einer Lösung von Diazachlorphospholidin **15** ein Äquivalent TMSOTf gegeben wird (Abb. 26). Das Signal im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum erscheint stark verbreitert, weist aber mit ca. 166.6 ppm nur eine geringe Tieffeldverschiebung gegenüber **15** auf (Ar = 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K, 101.3 MHz). Durch Abziehen von TMSCl lässt sich das Gleichgewicht:  $\text{R}_2\text{PCl} + \text{TMSOTf} \rightleftharpoons [\text{R}_2\text{P}]^+[\text{OTf}]^- + \text{TMSCl}^-$  auf die Seite des Phospheniumkations verschieben, obwohl nie so eine hohe Tieffeldverschiebung des Phosphorsignals im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum wie bei der Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{NaBAR}_F$  beobachtet werden konnte. Ein beobachteter Wert lag bei 188 ppm ( $\text{CDCl}_3$ , 295 K, 162.0 MHz) mit einer Halbwertsbreite von ca. 500 Hz. Bei einem Wiederholungsversuch lag das Signal bei 174 ppm und wies eine Halbwertsbreite von ca. 3000 Hz auf. Das Triflat des Phospheniumkations (**29**) konnte jedoch nicht sauber erhalten werden - nach Abzug der flüchtigen Komponenten waren im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum auch bei wiederholter Durchführung Signale bei 23.8 ppm und ~20.3 ppm zu beobachten. Der Versuch das Triflat durch einen Anionenaustausch mit NaOTf zu erhalten, führte zu keinem Erfolg (vermutlich aufgrund der geringen Löslichkeit von NaOTf in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Das Zusammenfallen der Signale der Ringprotonen im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum bei Zugabe von 1.1 Äq. TMSOTf (ohne Entfernung von TMSCl) deutete im Zusammenhang mit der nur geringfügigen Tieffeldverschiebung des Phosphorsignals (bei starker Signalverbreiterung) im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum auf einen dynamischen Prozess hin.

Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum liessen sich sauber getrennte, scharfe Signale mit der chemischen Verschiebung von TMSCl ( $\delta = 0.44$  ppm) und TMSOTf ( $\delta = 0.50$  ppm) im Integralverhältnis 1.0 : 3.4 welches dem Gleichgewichtsanteil an Phospheniumkation entsprach, beobachten (Abb. 26). Das Signal der Ringprotonen verschob sich mit zunehmendem Gleichgewichtsteil des Phospheniumkations zu höherem Feld ( $\delta(\text{P}^+\text{BAR}_F^-) = 5.57$  ppm,  $\delta(\text{PCl-Mittelpunkt der Signale}) = 5.27$  ppm; identische Spektrometerbedingungen). Weiterhin ist die ( $^3J_{\text{PH}}$ ) Kopplungskonstante des Diazachlorphosphins ca. 0.4 – 0.6 Hz grösser (4.1 statt 3.7 – 3.5 Hz) als die des Phospheniumkations (Gegenion  $\text{BAR}_F^-$ ). Diese Beobachtungen können für analytische Zwecke hilfreich sein, um zu unterscheiden, ob ein Phospheniumkation oder ein schnell am Phosphor invertierendes Diazachlorphosphin vorliegt (Abb. 62).

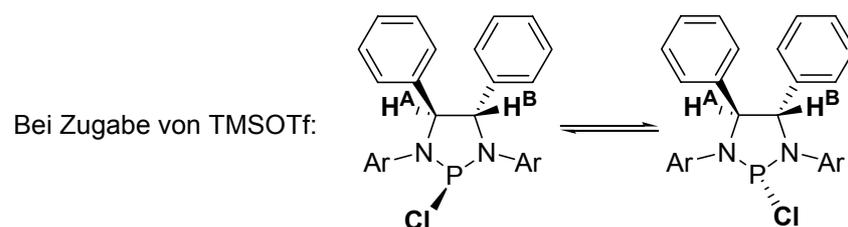


**Abb. 25.**  $^1\text{H}$  NMR- Spektrum von 22  $\mu\text{mol}$  **15** in 0.8 ml  $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz, 295 K, NS = 16.



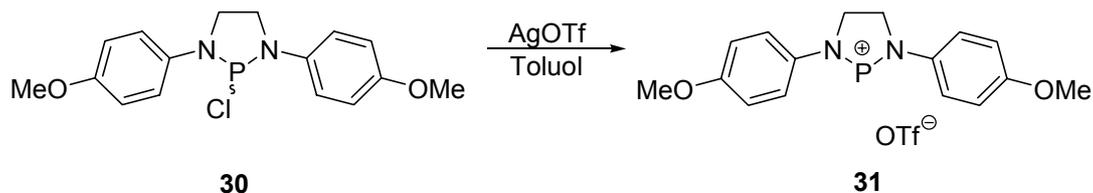
**Abb. 26.** Identische Probe wie in Abb. 25 , Zusatz von 4  $\mu\text{mol}$  TMSOTf, 250 MHz, 295 K, NS = 16.

Trotz des geringen Gleichgewichtsanteils des Phosphoniumkations (in der Probe aus Abb. 26) fallen die Signale der diastereotopen Protonen zusammen. Dies kann durch einen schnellen Gleichgewichtsprozess erklärt werden, der die diastereotopen Protonen ineinander überführt (Abb. 27).



**Abb. 27.** TMSOTf-katalysierter Halogenaustausch

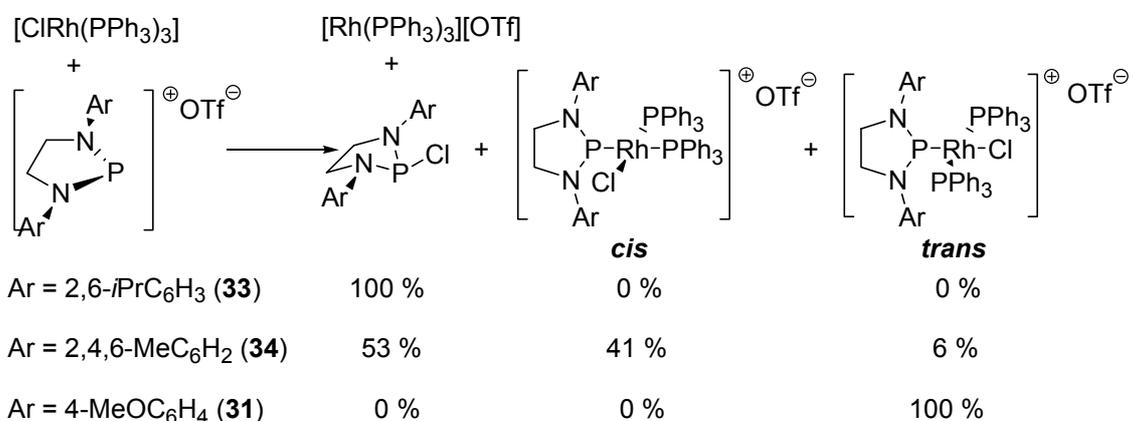
Silbersalze wie AgOTf, AgPF<sub>6</sub>, AgBF<sub>4</sub> eigneten sich im Fall der oben beschriebenen Verbindungen nicht zur selektiven Darstellung der Phospheniumkationen. Die Darstellung des von Baker *et al.* beschriebenen Phospheniumkations **31** [35] gelang hingegen unter Einsatz von AgOTf problemlos. Diese Verbindung wies ebenfalls eine niedrigere chemische Verschiebung im <sup>31</sup>P NMR-Spektrum ( $\delta \approx 196$  ppm, CDCl<sub>3</sub>, 295 K, 162.0 MHz) auf als die gleiche Verbindung mit AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> (**32**) als Gegenion ( $\delta = 220.8$  ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K, 162.0 MHz).



**Abb. 28.** Erfolgreicher Einsatz von AgOTf bei der Darstellung des Phospheniumkations von Baker *et al.*

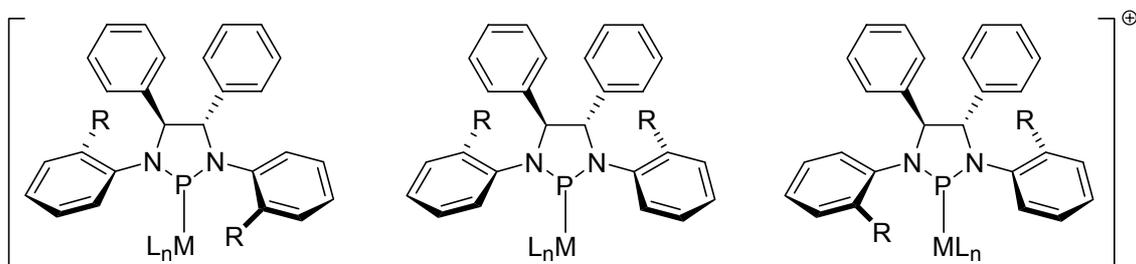
### Versuche zur Komplexbildung

Baker *et al.* führten Komplexierungsstudien mit [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mit drei verschiedenen Phospheniumkationstrukturen durch [35]. Die dabei erhaltenen Beobachtungen wurden folgendermassen gedeutet (Abb. 29): Zunehmender sterischer Anspruch in *ortho*-Position der mit dem Stickstoff verknüpften Arylringe erschwert die Bildung definierter Komplexe und machen sie im Fall von **33** (Ar = 2,6-*i*PrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) unmöglich. Der mögliche elektronische Einfluss des Methoxysubstituenten in *para*-Position der Arylgruppe des Phospheniumkations **31**, das als einziges einen definierten Komplex mit Wilkinsons Katalysator bildete, wurde von Baker *et al.* jedoch nicht untersucht.



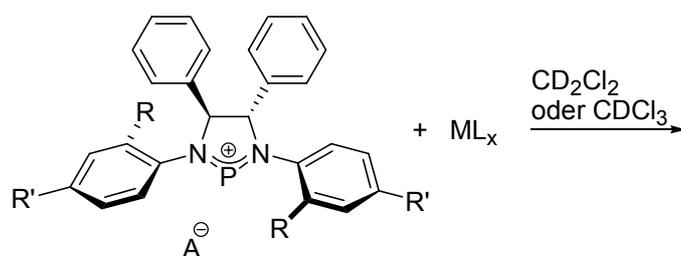
**Abb. 29.** Von Baker *et al.* beschriebenes Komplexierungsverhalten der Phospheniumkationliganden **33**, **34**, **31** mit [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Phospheniumkationen enthalten *einen* Substituenten in 2-Position an dem mit dem Stickstoff verknüpften Arylring. Bei Annahme eingeschränkter Rotation der Arylgruppen um die CN-Bindung im Metall-Phospheniumkomplex und Auslenkung der Arylringe aus der Konjugationsebene des NPN-Heteroallylsystems ergeben sich drei mögliche atropisomere Strukturen:



**Abb. 30.** atropisomere Strukturen der Phosphenium- $\text{ML}_n$ -Komplexe

Das Komplexierungsverhalten der dargestellten Phospheniumkationen wurde in NMR-Rohr-Versuchen untersucht (Abb. 31). Dabei wurde in der Regel entweder erst das Phospheniumkation *in situ* erzeugt und anschliessend der Komplexvorläufer zugegeben, oder das Phospheniumkation und der Komplexvorläufer im NMR-Röhrchen eingewogen und durch Zugabe von  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  in Lösung gebracht. Bei zusätzlich nötigen Filtrationsschritten wurden die Reaktionen in getrockneten Schraubdeckelgläschen in der Glovebox durchgeführt und anschliessend mit Spritzenfiltern filtriert. Es ist empfehlenswert die Spritzenfilter vor der Benutzung für einige Tage in der Glovebox zu lagern um eine hohe Trockenheit derselben zu gewährleisten. Die Proben wurden, falls nicht anders im Text vermerkt, in handelsüblichen NMR-Röhrchen mit Plastikkappen vermessen. Diese wurden nach der Befüllung zusätzlich mit Parafilm geschützt um die Diffusionsgeschwindigkeit zu reduzieren. Diese Methode ist zwar für schnelle Messungen empfindlicher Substanzen geeignet, empfehlenswert sind jedoch NMR-Röhrchen mit Young-Ventil um einen Austausch mit der Umgebungsatmosphäre vollständig auszuschliessen.



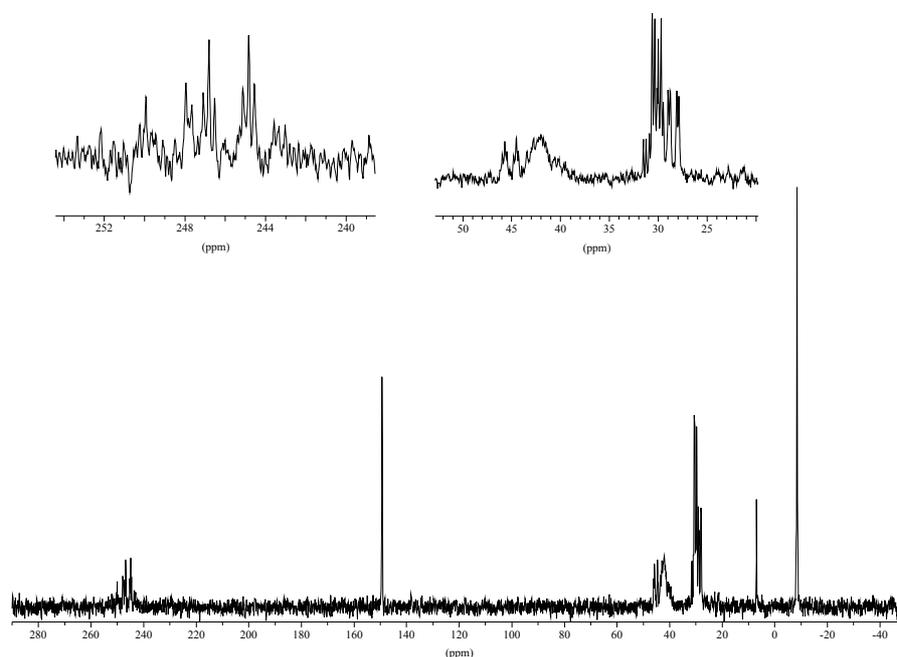
**Abb. 31.** Untersuchungen zur Komplexbildung

## Komplexierung mit Rhodiumverbindungen

### Komplexierung der Phospheniumkationen mit Wilkinsons Katalysator:

Für **19** ( $R = \text{Me}$ ,  $R' = \text{H}$ ,  $A^- = \text{AlCl}_4^-$ ) liess sich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum eine partielle Komplexierung beobachten, jedoch keine definierte Komplexbildung (Abb. 32). Deutlich zu erkennen ist das scharfe Signal des Chlordiazaphospholidins (152.6 ppm), zum Teil vermutlich gebildet durch Chloridabstraktion von  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$  (Abb. 29) und das Signal des freien  $\text{PPh}_3$  (-5.0 ppm).

Die Signale der komplexierten  $\text{PPh}_3$ -Liganden sind nicht genügend aufgelöst um eine klare Zuordnung zu erwartetem *cis*- bzw. *trans*-Komplex vorzunehmen. In Analogie zu den von Baker *et al.* beschriebenen Komplexen (Ligand **34**) [35] wurde eine chemische Verschiebung des *trans*-ständigen  $\text{PPh}_3$ -Liganden im *cis*-Komplex im Bereich um 40 ppm erwartet. Allerdings ist im Bereich des Phospheniumkations ( $\sim 250$  ppm) ein Duplett vom Triplett zu erkennen ( $^1J_{\text{PRh}} \approx 320$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} \approx 45$  Hz; *trans*-Komplex). Die Beobachtung von mehreren Signalsätzen um 45 ppm spricht für eine anteilige Bildung des *cis*-Komplexes.

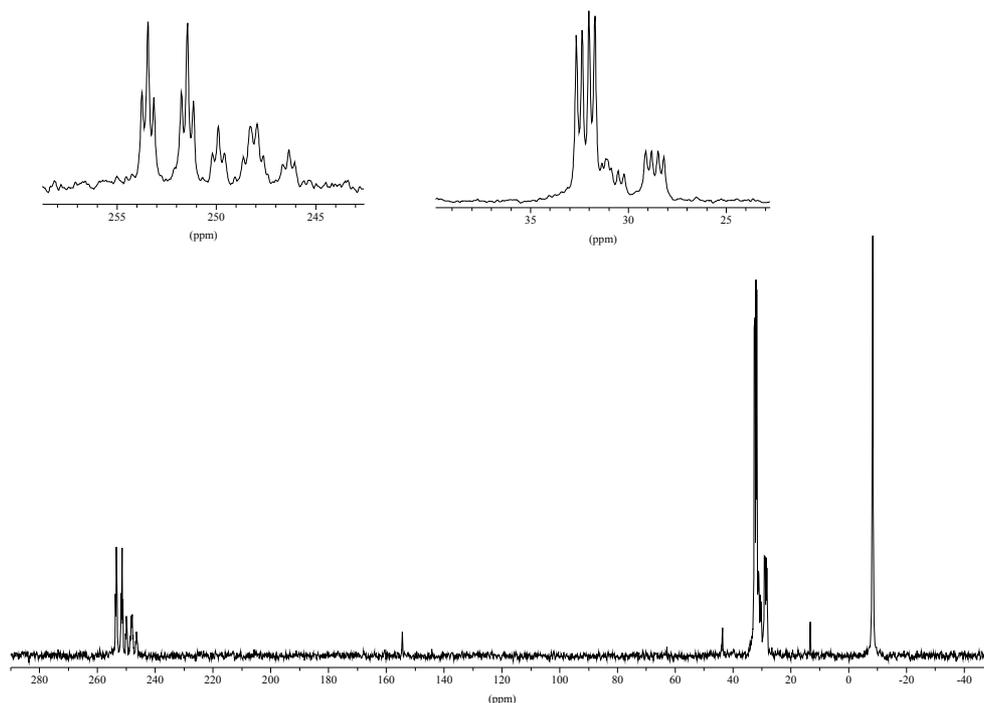


**Abb. 32.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von einer Mischung aus **19** (10.0 mg, 16.9  $\mu\text{mol}$ ),  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$  (15.7 mg, 17.0  $\mu\text{mol}$ );  $\sim 0.7$  ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162.0 MHz, 295 K,  $D1 = 2.0$  s,  $NS = 256$ ,  $LB = 20$  Hz.

Für **20** ( $R = \text{MeO}$ ,  $R' = \text{H}$ ,  $A^- = \text{AlCl}_4^-$ ) ergab sich ein deutlich klareres Bild (Abb. 33). Das Fehlen von Signalen zwischen 40 und 50 ppm deutet darauf hin, dass kein *cis*-Komplex gebildet worden ist. Das für den *trans*-Komplex erwartete Duplett vom Triplett im

Spektrenbereich des komplexierten Phospheniumkations, sowie das zugehörige Duplett vom Duplett der Triphenylphosphinliganden sind deutlich zu erkennen, ebenso wie das Signal des freien PPh<sub>3</sub>. Die anderen beobachteten Signale der Minderkomponente(n) im Bereich der Verschiebung des Phospheniumkations sprechen aufgrund ihrer Signalmultiplizitäten ebenfalls nicht für das erwartete *cis*-Isomer sondern eher für das Vorliegen von zwei weiteren atropisomeren *trans*-Komplexen.

Der analoge Komplex mit **29** (R = MeO, R' = H, A<sup>-</sup> = OTf<sup>-</sup>) liess sich aus CHCl<sub>3</sub>/Hexan kristallisieren; die erhaltenen dünnen Plättchen waren jedoch nicht für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Wurden sie wieder in Lösung gebracht und erneut NMR-spektroskopisch untersucht, zeigte sich eine ähnliche Verteilung der Signalintensitäten und es wurden wieder die gleichen Spezies beobachtet. Es war weiterhin das Signal des freien Triphenylphosphins zu beobachten, jedoch zeigte der Integralvergleich (D1 = 2.0 s) einen etwas geringeren Anteil an der Gesamtzusammensetzung an.



**Abb. 33.** <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum von einer Mischung aus **15** (20.0 mg, 41.0 μmol), AlCl<sub>3</sub> (6.3 mg, 47 μmol), [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (37.1 mg, 40.1 μmol); ~0.7 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 162.0 MHz, 295 K, D1 = 2.0 s, NS = 256, LB = 20 Hz.

Das Erscheinungsbild der Spektren der unterschiedlichen Komplexierungsversuche und damit die relative Intensität der Signale der verschiedenen Spezies war im wesentlichen unabhängig vom verwendeten Gegenion (AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, BA<sub>r</sub>F<sub>4</sub><sup>-</sup>, OTf<sup>-</sup>). Interessanterweise zeigte auch das

Phospheniumkation **29** mit  $\text{OTf}^-$  als Gegenion ( $\delta$  des ‚freien‘ Kations ( $^{31}\text{P}$  NMR) = 188 ppm) im Komplexierungsversuch mit Wilkinsons Katalysator eine chemische Verschiebung von 255.8 ppm ( $^{31}\text{P}$  NMR). Im komplexierten Zustand scheint die chemische Verschiebung der Phospheniumkationen weitgehend unabhängig von der Art des Gegenions zu sein, was für eine Rückbindung des Metalls in das unbesetzte p-Orbital des Phosphors spricht.

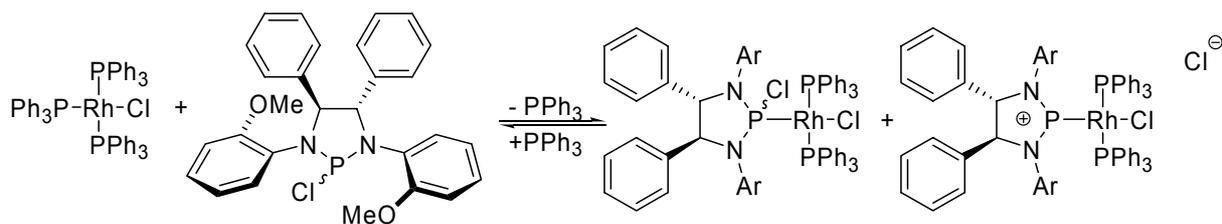
Bei einem Komplexierungsversuch mit **21** ( $\text{R} = \text{MeO}$ ,  $\text{R}' = \text{MeO}$ ,  $\text{A}^- = \text{AlCl}_4^-$ ), bei dem vermutlich durch einen Einwaagefehler ein Überschuss von Wilkinsons Katalysator verwendet wurde, waren neben der klaren Bildung des *trans*-Komplexes im Bereich des Phospheniumkationsignals ( $\sim 250$  ppm) ebenfalls Signale geringer Intensität eines anderen Isomers zu beobachten. Aufgrund fehlender Signale im Bereich um 40 ppm (ausser den Signalen von Wilkinsons Katalysator), wurden vermutlich wiederum verschiedene atropisomere *trans*-Komplexe beobachtet.

Das Phospheniumkation **28** ( $\text{R} = \text{MeOCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{A}^- = \text{BAr}_\text{F}^-$ ) reagierte mit Wilkinsons Katalysator unter fast vollständiger Anionenmetathese und somit der Rückbildung des Diazachlorphospholidins. Sehr schwache Signale liessen sich im Bereich von 250 ppm erkennen. Die für die anderen Komplexe ebenfalls diagnostisch aussagekräftigen Signale der zu dem Phospheniumkationkomplex gehörenden  $\text{PPh}_3$ -Gruppen liessen sich nicht beobachten, was jedoch auch durch Signalüberlagerung verursacht worden sein kann.

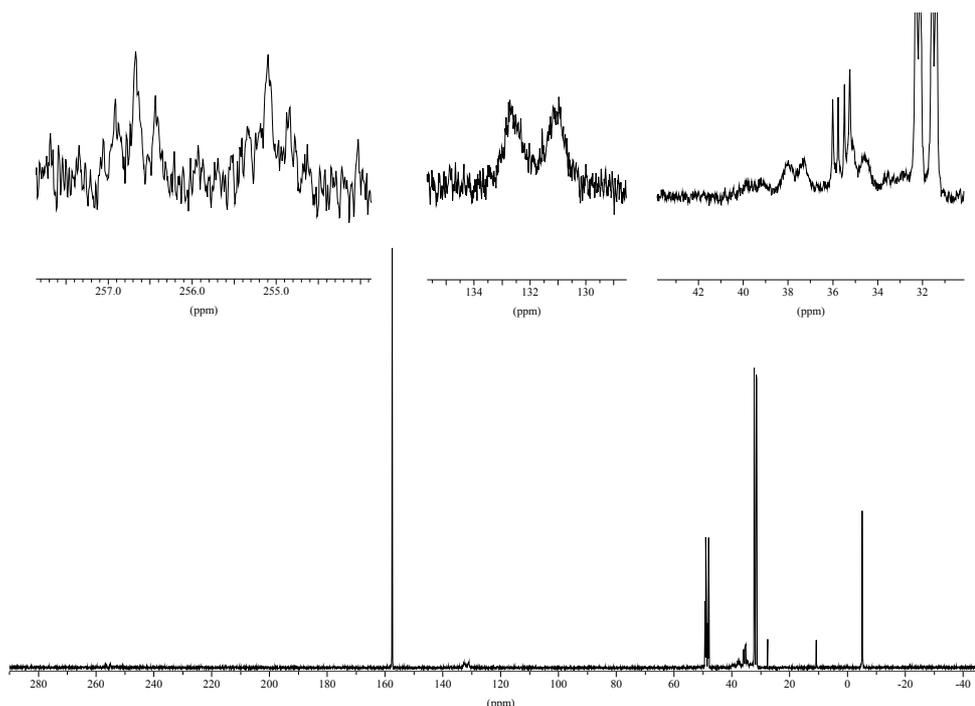
### **Versuch der Vorkomplexierung des Diazachlorphospholidins mit Wilkinsons Katalysator**

Bei der Komplexierung des Diazachlorphospholidins **15** ( $\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) mit Wilkinsons Katalysator ( $\text{M/L} = 1/1$ ) liess sich im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum ein interessantes Verhalten beobachten (Abb. 34, 35). Neben dem starken Signal des freien Diazachlorphospholidins (Tabelle 4) und dem Signal des  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$  liess sich ein breites ‚Duplett‘ mit einer Kopplungskonstante von 339 Hz bei 131.7 ppm beobachten ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 202.5 MHz, 295 K). Die Grösse der Kopplungskonstante spricht für eine *trans*-Koordination des Diazachlorphospholidins an  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$ . Die zugehörigen  $\text{PPh}_3$ -Signale waren stark verbreitert. Ausserdem liess sich sehr schwach aber unzweifelhaft das Signal des *trans*-Komplexes des Phospheniumkations detektieren. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum waren die Signale

der Ringprotonen nicht mehr zu detektieren, was vermutlich daran lag, dass das extrem verbreiterte Signal vom Signal des Lösungsmittels ( $\text{CDHCl}_2$ ;  $\delta = 5.32$  ppm) überlagert war. Die direkte Bildung eines Phospheniumkation-Übergangsmetallkomplexes aus einem *P*-Chloro-diazaphospholen wurde von Gudat *et al.* [54] in der Untersuchung eines Wolframkomplexes beschrieben und durch den Vergleich der NMR-spektroskopischen Eigenschaften des analogen Komplexes, welcher mit dem Triflat des Diazaphospholens hergestellt wurde, bestätigt.



**Abb. 34.** Komplexierung des Chlordiazaphospholidins **7** mit  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$

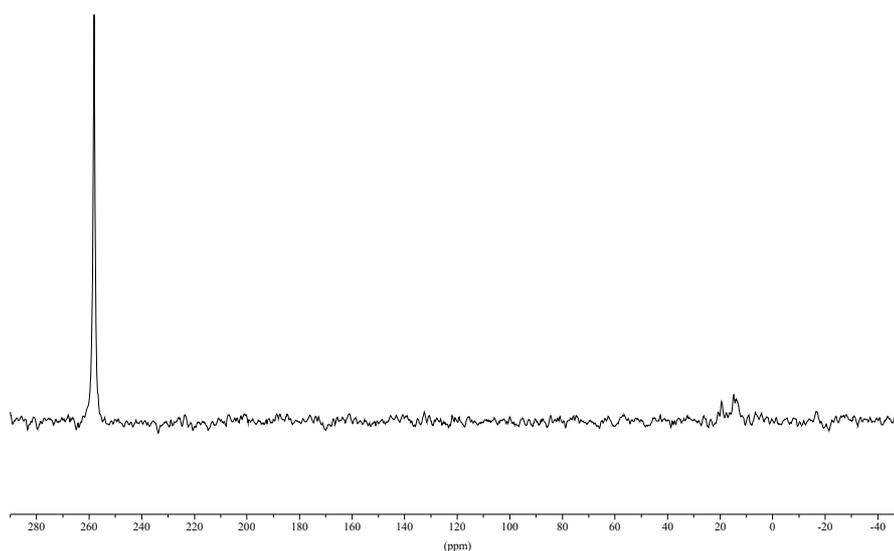


**Abb. 35.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum einer Mischung aus **15** (10.2 mg, 20.9  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ , (19.5 mg, 21.1  $\mu\text{mol}$ ), 0.8 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 202.5 MHz, 295 K, NS = 4096, D1 = 1 s, LB = 3 Hz.

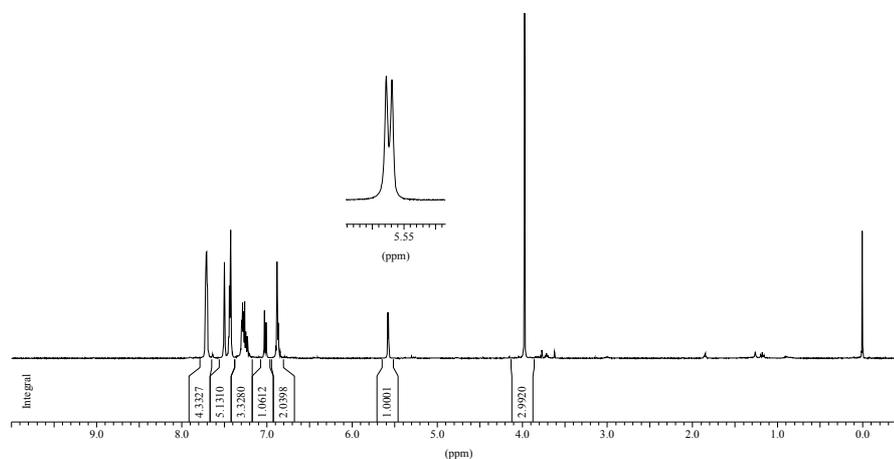
Bei der Zugabe von 1 Äquivalent  $\text{AlCl}_3$  zu einer Lösung aus Diazachlorphospholidin **15** und Wilkinsons Katalysator bildete sich ein ähnliches Komplexgemisch wie bei der direkten Komplexierung von Phospheniumkation **25** ( $\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) mit Wilkinsons Katalysator (Abb. 33).

## Komplexierungsversuche mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$

Es wurden verschiedene Untersuchungen im NMR-Röhrchen mit dem Phospheniumkation **25** ( $\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{A}^- = \text{BAr}_\text{F}^-$ ) bzw. mit dem entsprechenden Diazachlorphospholidin **15** in absolutiertem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt, um mögliche Wechselwirkungen mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  bzw. aus dem daraus *in situ* durch Chloridabstraktion mit wasserfreiem  $\text{NaBAr}_\text{F}$  hergestellten  $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)_2]^+$  mittels  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Die Signale waren häufig stark verbreitert und konnten teilweise erst bei einem linebroadening von  $\text{LB} = 100$  Hz beobachtet werden. Um Diskussion und Überblick zu erleichtern, wurden die Experimente mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  nummeriert und Spektren des Phospheniumkations **25** den eigentlichen Ergebnissen voran gestellt (Abb. 36 und 37).

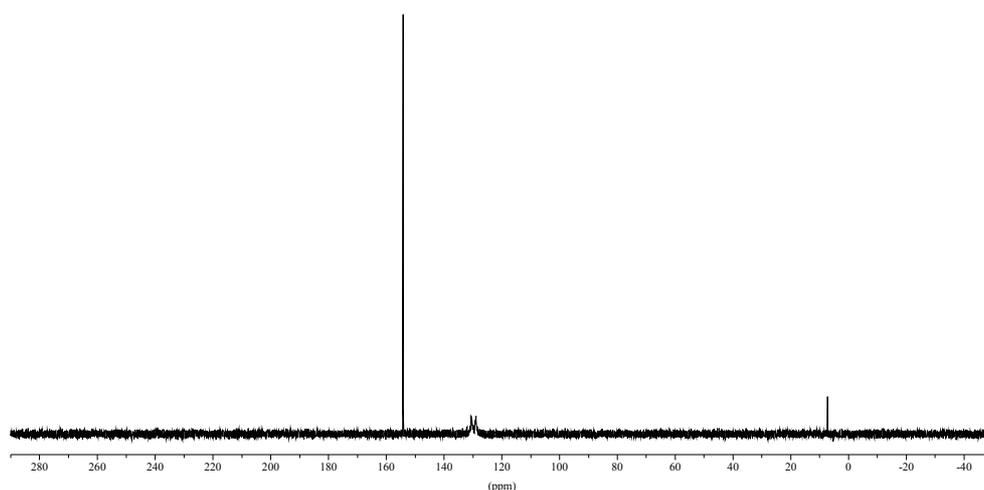


**Abb. 36.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von **25** ( $\text{CDCl}_3$ , 162.0 MHz, 295 K,  $\text{D1} = 2.0$  s,  $\text{LB} = 100$  Hz).



**Abb. 37.**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **25** ( $\text{CDCl}_3$ , 400.1 MHz, 295 K).

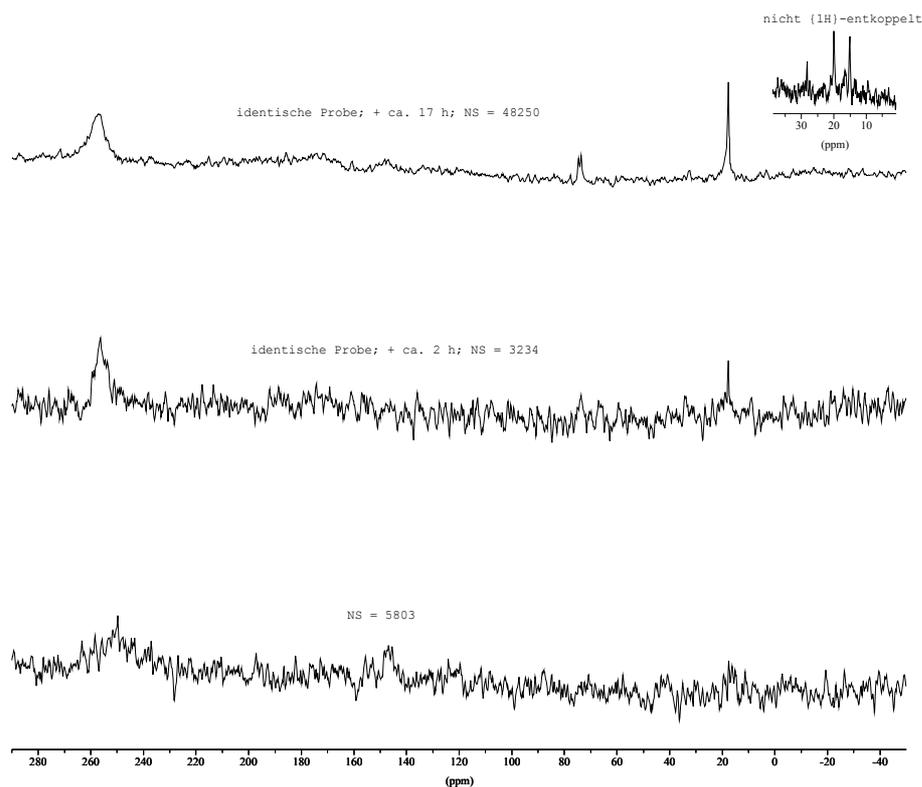
- 1) In einer Lösung von 2 Äquivalenten Diazachlorphospholidin **15** (19.9 mg, 40.7  $\mu\text{mol}$ ) und 0.5 Äquivalenten  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (5.1 mg, 10  $\mu\text{mol}$ ; dies entspricht einem Ligand zu Metallverhältnis von 2.0/1.0) wurde  $^{31}\text{P}$  NMR-spektroskopisch neben dem Signal des freien Diazachlorphospholidins **15** (157.5 ppm, 162.0 MHz, 295 K, LB = 1 Hz) ein breites Duplett bei 133.1 ppm mit einer Kopplungskonstante von ca. 250 Hz beobachtet (Abb. 38). Weiterhin wurde ein schwaches Signal bei 10.6 ppm beobachtet, das möglicherweise hydrolysiertem Diazachlorphospholidin zugeordnet werden kann. (Bei einem Hydrolyseexperiment in  $\text{CDCl}_3$  mit gleichen Spektrometerbedingungen wies das neu auftauchende Hauptsignal eine chemische Verschiebung von 11.7 ppm auf). Das Integralverhältnis der 3 Signale betrug 1.00/1.27/0.03 (bei einem delay von  $D1 = 2.0$  s).



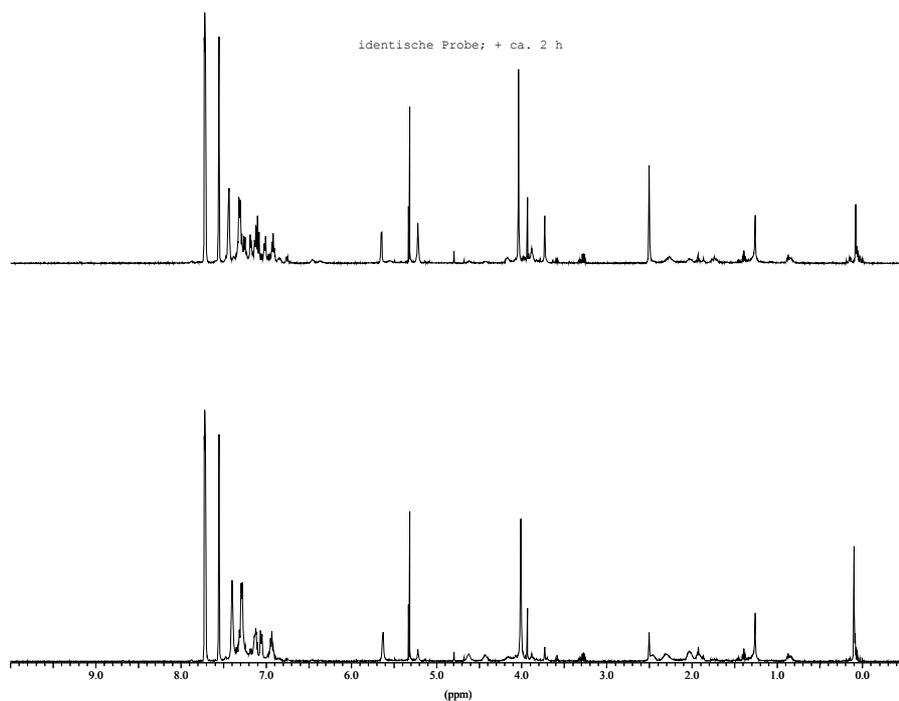
**Abb. 38.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum einer Mischung von **15** (19.9 mg, 40.7  $\mu\text{mol}$ ),  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (5.1 mg, 10.3  $\mu\text{mol}$ ), 0.8 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162.0 MHz, 295 K,  $D1 = 2.0$  s,  $NS = 256$ ,  $LB = 1$  Hz.

- 2) Das Phospheniumkation wurde *in situ* aus Diazachlorphospholidin **15** (5.0 mg, 10  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{NaBAR}_\text{F}$  (9.5 mg, 11  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gebildet und die leuchtend orange Lösung wurde zu  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (2.3 mg, 4.7  $\mu\text{mol}$ ) filtriert. Das L/M-Verhältnis betrug 1.1/1.0. Die Lösung wurde in einem ausgeheizten NMR-Röhrchen mit Young-Ventil vermessen. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum (202.5 MHz, 295 K,  $D1 = 0.1$  s,  $NS = 5803$ ) war unmittelbar nach dem Ansetzen der Probe auch bei einer Prozessierung mit einem linebroadening von  $LB = 100$  Hz kein Signal zu detektieren (Abb. 39). 2 Stunden später war auf demselben Spektrometer mit einer geringeren Anzahl scans ( $NS = 3234$ ) deutlich ein scharfes Singulett bei 17.5 ppm und ein sehr breites (Halbwertsbreite  $\approx 1600$  Hz), in der Intensität mehrfach höheres, Signal im Bereich

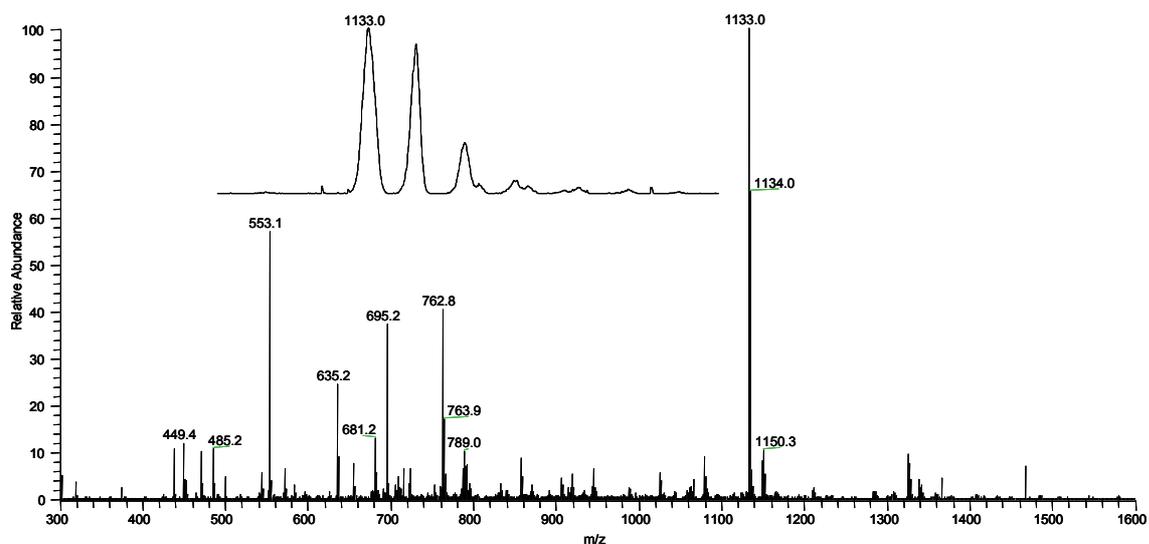
der chemischen Verschiebung des Phospheniumkations zu beobachten ( $\delta = 256.2$  ppm). Bei einer späteren Messungen derselben Probe (+ ca. 17 h bis zur Hälfte der Messzeit), welche mit einer wesentlich grösseren Anzahl scans (NS = 48250; Messzeit: 7h 12min) aufgenommen wurde, war zusätzlich ein Duplett bei 74.0 ppm mit einer Kopplungskonstante von 205 Hz zu sehen (Abb. 39). Das Integralverhältnis bei den gewählten Aufnahmeparametern betrug 1.00/0.15/0.37 (in Richtung höheren Feldes). Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum war bei der Aufnahme des ersten Spektrums - unmittelbar vor der Aufnahme des ersten  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrums - deutlich ein Signal in dem für die Ringprotonen des Phospheniumkations typischen Bereich zu sehen ( $\delta = 5.63$  ppm). Die  $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplung war nicht gut aufgelöst und erschien mit ca. 2.8 Hz kleiner als im Phospheniumkation (3.7-3.5 Hz). Das Integralverhältnis zu den *para*-Protonen des  $\text{BAR}_\text{F}$ -Anions betrug 1.0/2.7. 2 h später wurde erneut ein Spektrum aufgenommen. Man sah deutlich eine Intensitätszunahme der Signale bei 5.22 ( $m_c$ ), 2.51 ( $m_c$ ) und 3.73 ( $b_s$ ) ppm bei gleichzeitiger Abnahme der Integrale der breiten Signale bei z.B. 4.42 und 4.62 ppm (Abb. 40), welche vermutlich zu einem Metallgebundenen COD-Fragment gehörten. Das Integralverhältnis der Ringprotonen des Phospheniumkations zu den *para*-Protonen des  $\text{BAR}_\text{F}$ -Anions wurde etwas kleiner (1.0/4.0). Weiterhin war eine geringfügige Veränderung in der chemischen Verschiebung des Signals der Ringprotonen beobachtbar (+ 0.02 ppm). Bei nachfolgenden Messungen änderte sich das Erscheinungsbild des Spektrums nicht weiter. Die in der Intensität verstärkten Signale bei 5.22 und 2.51 ppm gehörten zu einem Spinsystem wie mittels eines COSY-NMR Experiments nachgewiesen wurde. Erstaunlicherweise wiesen sie die gleiche chemische Verschiebung wie die Protonen des COD-Fragments von  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BAR}_\text{F}$  ( $\delta = 5.21$  und 2.49 ppm) bei gleichen Aufnahmeparametern auf. Das gleiche galt für die zugehörigen  $^{13}\text{C}$ -Signale ( $\delta = 108.2$  und 30.2 ppm in beiden  $^{13}\text{C}$ -Spektren; Zuordnung mittels HMQC) einschliesslich der  $J_{\text{RhC}}$ -Kopplungskonstante der olefinischen Kohlenstoffatome des COD-Fragments von 7.7 Hz. Zusammengenommen wurde dies als starker Hinweis auf die Bildung von  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+$  gewertet. Das Signal mit dem zugehörigen m/z-Wert 319.1 liess sich allerdings in einer ESI-MS Untersuchung der NMR-Lösung nicht oder nur sehr schwach beobachten (Abb. 41). Das beobachtete Signal mit 100 % Intensität hatte die Masse von 1133 ( $2\text{P}^+ + \text{Rh} + \text{COD} + 16$ ) $^+$ . Bei gezielter Fragmentierung dieses Signals liess sich das COD-Fragment abspalten (Abb. 42, vgl. Experiment 3 und 4, Abb. 45 und 46).



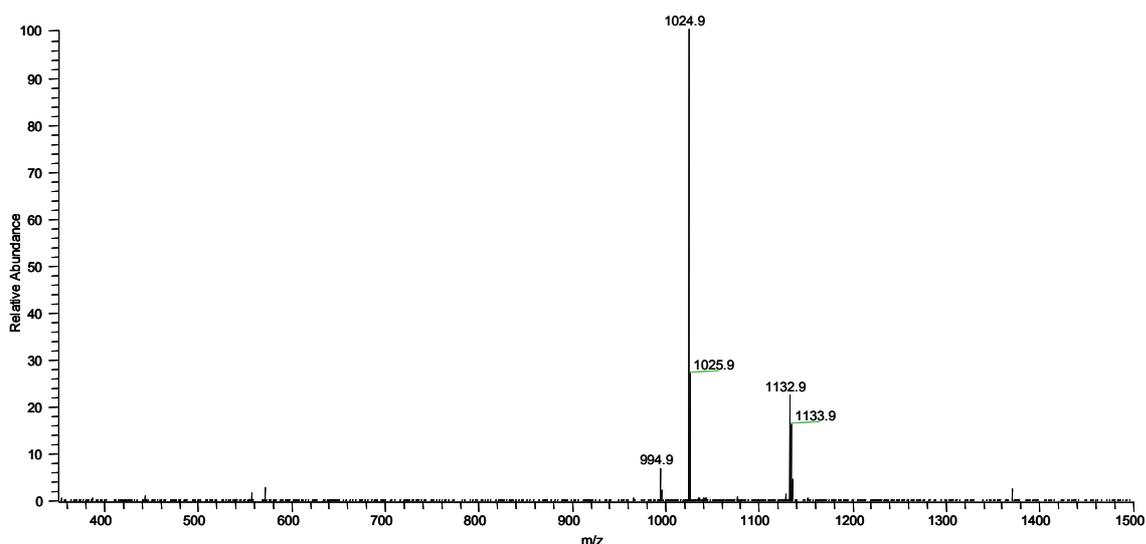
**Abb. 39.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektren einer Probe aus Phospheniumkation **25** (10  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (4.7  $\mu\text{mol}$ ) in ca. 1.2 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; unten: kurz nach der Bereitung der Probe, NS = 5803; Mitte: identische Probe + ca. 2 h, NS = 3234; oben: identische Probe + ca. 17 h, NS = 48250. (202.5 MHz, 295 K, D1 = 0.1 s, LB = 100 Hz). Es wurde absichtlich keine manuelle Basislinienkorrektur durchgeführt. Ausschnitt oben rechts: nicht  $\{^1\text{H}\}$ -entkoppeltes  $^{31}\text{P}$  NMR der selben Probe + ca. 2 d, 162.0 MHz, 295 K, D1 = 2 s, LB = 30 Hz.



**Abb. 40.**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der identischen Probe wie in Abb. 39.; unten: unmittelbar nach Bereitung der Probe; oben: nach ca. 2 h (500.1 MHz, 295 K, NS = 64).



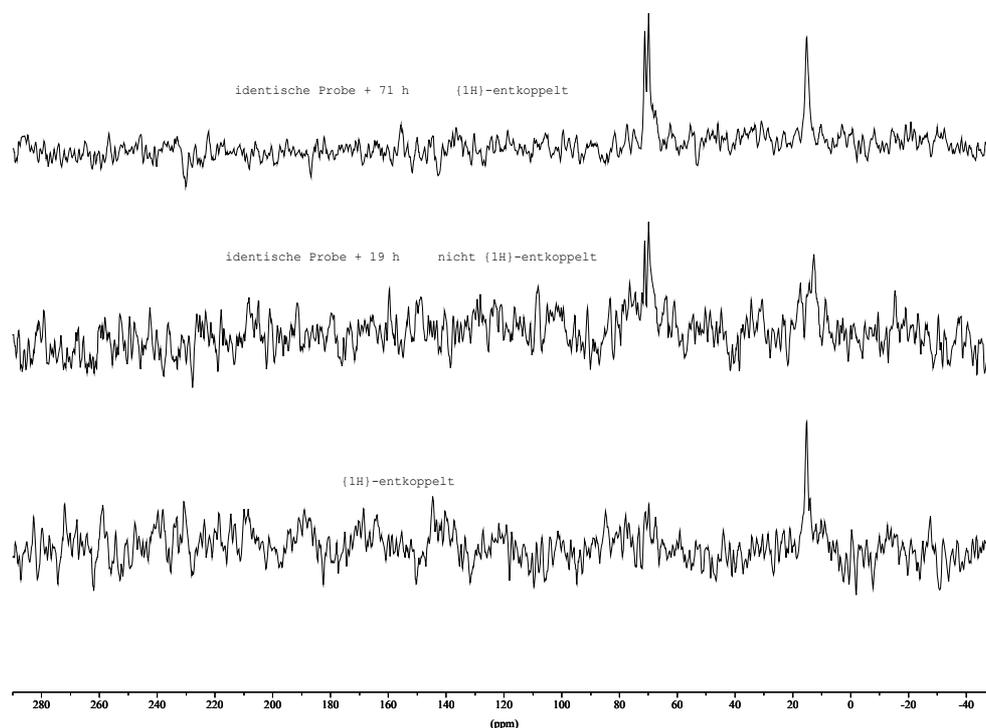
**Abb. 41.** ESI-MS Spektrum von 2); Ausschnitt: Zoom-scan auf Signal bei  $m/z = 1133$  ( $2P^+ + Rh + COD + 16$ )<sup>+</sup>.



**Abb. 42.** ESI-MS-MS Spektrum von 2); gezielte Fragmentierung des Signals bei  $m/z = 1133$  ( $2P^+ + Rh + COD + 16$ )<sup>+</sup> @ 1025 ( $2P^+ + Rh + 16$ )<sup>+</sup>.

- 3)  $[Rh(COD)Cl]_2$  (2.0 mg, 4.1  $\mu\text{mol}$ ) wurde mit  $\text{NaBAR}_F$  (7.5 mg, 8.5  $\mu\text{mol}$ ) und dem Phospheniumkation **25** (9.8 mg, 7.4  $\mu\text{mol}$ , Gegenion  $\text{BAR}_F^-$ ) für eine Stunde gerührt und die Lösung anschliessend filtriert. Das L/M-Verhältnis betrug 1.0/1.1. Bei einem linebroadening von  $LB = 100$  Hz wurde im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum ein Signal bei 18.6 ppm beobachtet (Abb. 43). Die Probe wurde 19 Stunden später erneut vermessen und das Auftauchen eines Dupletts bei 74.0 ppm ( $^1J_{\text{RhP}} = 213$  Hz) beobachtet (Abb. 43). Bei dieser Messung wurde ein *nicht* Breitband- $\{^1\text{H}\}$ -entkoppeltes  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum aufgenommen. Man erkennt deutlich die Signalverbreiterung des Signals

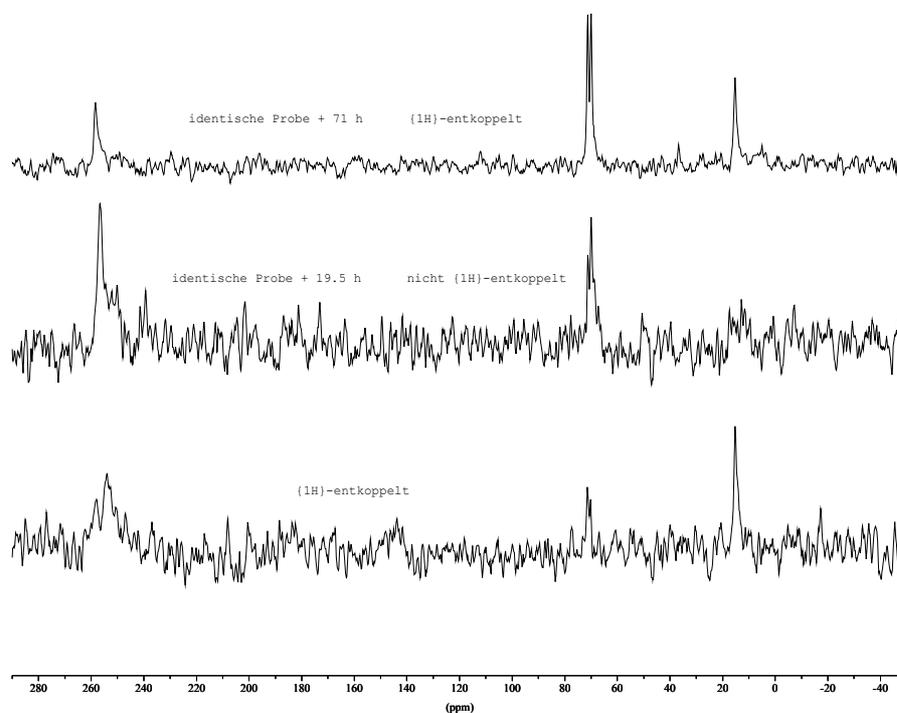
bei 18.6 ppm, welche auf eine Protonkopplung hindeutet (Abb. 43, mittleres Spektrum). Bei dem schlechten Signal/Rausch-Verhältnis liess sich die Kopplungskonstante nur ungenau bestimmen. Der Wert zwischen den beiden höchsten peaks betrug 786 Hz. Das Integralverhältnis (Signal bei 74.0 ppm/ Signal bei 18.6 ppm) betrug 71 h nach der ersten Messung 1.00/0.66 ( $\{^1\text{H}\}$ -entkoppelt,  $D1 = 2.0$  s). Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum war das den Ringprotonen des Phospheniumkations zugeordnete Signal 19 Stunden nach der ersten Messung noch immer zu beobachten; 71 Stunden später hingegen nicht mehr.



**Abb. 43.**  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektren einer Lösung aus **25** (9.8 mg, 7.4  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (1.9 mg, 4.1  $\mu\text{mol}$ ), die 1 h mit  $\text{NaBAR}_\text{F}$  (7.5 mg, 8.4  $\mu\text{mol}$ ) gerührt und anschliessend filtriert wurde; die oberen Spektren wurden (in aufsteigender Reihenfolge) 19 h und 71 h nach der ersten Messung aufgenommen; das untere und obere Spektrum sind Breitband- $\{^1\text{H}\}$ -entkoppelt, das mittlere nicht;  $\sim 0.7$  ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162.0 MHz, 295 K,  $D1 = 2.0$  s,  $\text{NS} = 256$ ,  $\text{LB} = 100$  Hz.

- 4)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (1.8 mg, 3.7  $\mu\text{mol}$ ) wurde mit  $\text{NaBAR}_\text{F}$  (7.9 mg, 8.9  $\mu\text{mol}$ ) und Phospheniumkation **25** (19.7 mg, 15.0  $\mu\text{mol}$ , Gegenion  $\text{BAR}_\text{F}^-$ ) für eine Stunde gerührt und die Lösung anschliessend filtriert. Das L/M-Verhältnis betrug 2.0/1.0. Bei einem linebroadening von  $\text{LB} = 100$  Hz wurde im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum ein sehr breites Signal im Bereich des Phospheniumkations ( $\sim 255$  ppm), ein Duplett bei 74.0 ppm ( $^1J_{\text{PRh}} = 213$  Hz) sowie ein breites Singulett bei 18.5 ppm beobachtet (Abb. 44). Von der Probe

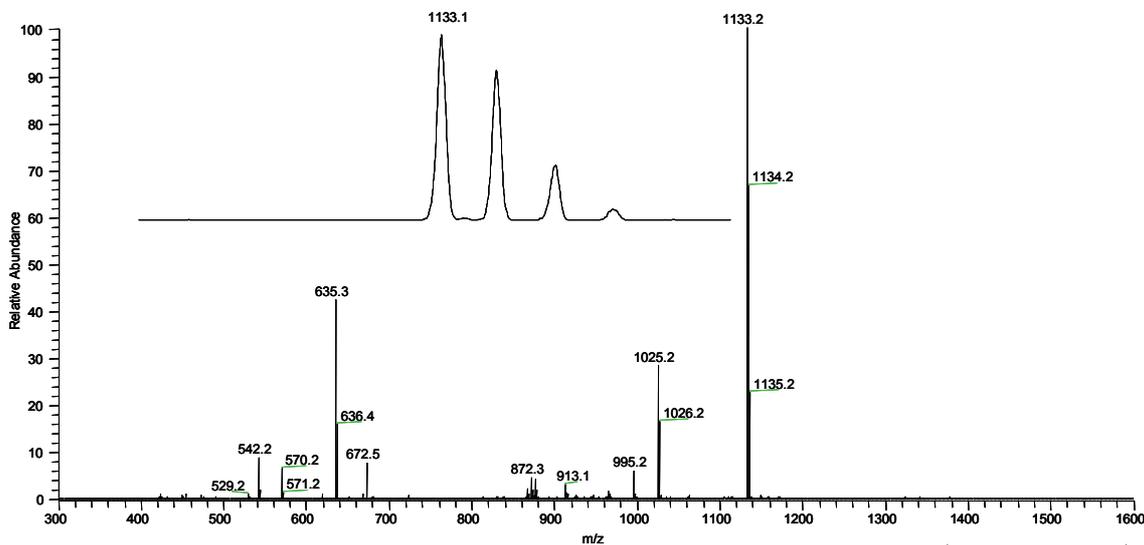
wurde 19.5 Stunden später ein *nicht*  $\{^1\text{H}\}$ -entkoppeltes  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum aufgenommen (Abb. 44, mittleres Spektrum). Wiederum ist die Signalverbreiterung des Signals bei 18.6 ppm erkennbar. Der Wert der Kopplungskonstanten wurde mit 734 Hz bestimmt. Das Signal mit der grössten Intensität war weiterhin das stark verbreiterte Signal (Halbwertsbreite  $\sim 300$  Hz) im Bereich der chemischen Verschiebung, die für **25** typisch ist. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum war das den Ringprotonen des Phospheniumkations zugeordnete Signal noch 19.5 und 71 Stunden nach der ersten Messung zu erkennen. 71 Stunden nach der ersten Messung war das stärkste Signal im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum das des Dupletts bei 74.1 ppm. Das Signal bei  $\sim 255$  ppm und ein Signal bei 18.8 ppm waren weiterhin zu beobachten; das Integralverhältnis der Signale bei 261.6 ppm, 74.0 ppm und 18.5 ppm betrug 1.00/2.82/1.17 (D1 = 2.0 s).



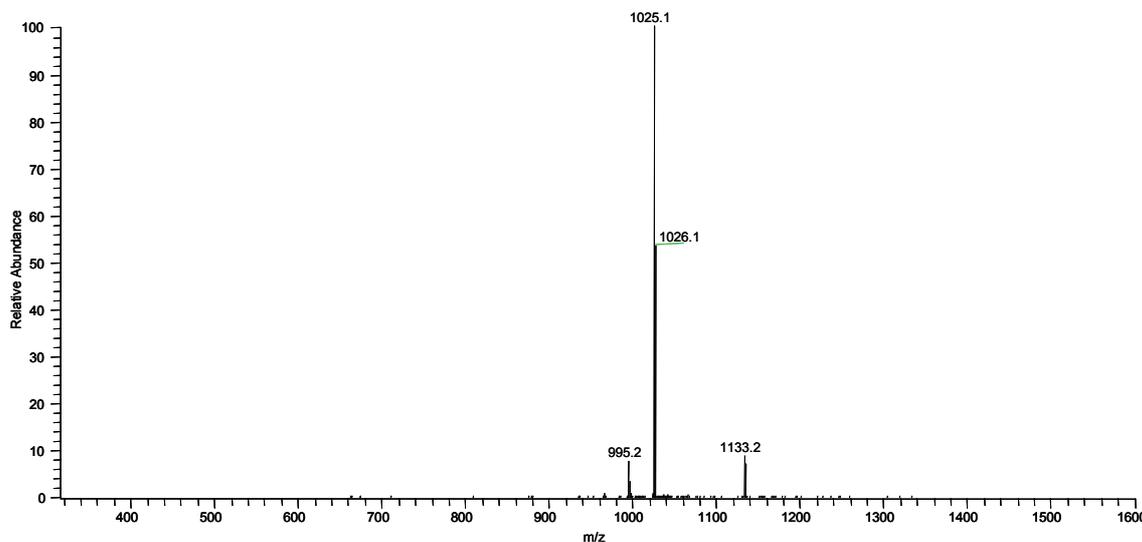
**Abb. 44.**  $^{31}\text{P}$  NMR einer Lösung aus **25** (19.7 mg, 14.9  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (1.8 mg, 3.7  $\mu\text{mol}$ ), die 1 h mit  $\text{NaBAR}_\text{F}$  (7.9 mg, 8.9  $\mu\text{mol}$ ) gerührt und anschliessend filtriert wurde; die oberen Spektren wurden (in aufsteigender Reihenfolge) 19.5 h und 71 h nach der ersten Messung aufgenommen; das untere und obere Spektrum sind Breitband- $\{^1\text{H}\}$ -entkoppelt, das mittlere nicht;  $\sim 0.7$  ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162.0 MHz, 295 K, D1 = 2.0 s, NS = 256, LB = 100 Hz.

Die beiden zuletzt aufgeführten Proben aus 3) und 4) wurden unmittelbar nach der Herstellung ESI-MS-spektroskopisch untersucht. Die Spektren waren übersichtlich und ähnlich: Beim Experiment mit einem L/M-Verhältnis von 1:1 wurde ein Signal mit  $m/z =$

$(2P^+ + Rh + COD + 16)^+$  mit 100 % relativer Intensität beobachtet (Abb. 45). Das beobachtete Isotopenmuster dieses Signals entsprach dem erwarteten. Durch gezielte Fragmentierung konnte das COD-Fragment abgespalten werden (Abb. 46).



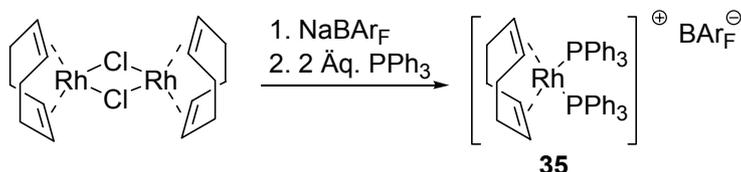
**Abb. 45.** ESI-MS Spektrum von 3); Ausschnitt: Zoom-scan auf Signal bei  $m/z = 1133$   $(2P^+ + Rh + COD + 16)^+$



**Abb. 46.** ESI-MS-MS Spektrum von 3); gezielte Fragmentierung des Signals bei  $m/z = 1133$   $(2P^+ + Rh + COD + 16)^+ @ 1025$   $(2P^+ + Rh + 16)^+$

- 5) Beim Einsatz von  $[Rh(COD)_2]BAR_F$  [78] als Metallprecursor konnte keine unmittelbare Komplexierung mit Phospheniumkation **25** beobachtet werden. Im  $^1H$  und  $^{31}P\{^1H\}$  NMR-Spektrum erschienen die (überlagerten) Spektren der separat vermessenen Komponenten.

- 6) Der erfolgreiche Austausch eines Triphenylphosphinliganden beim Einsatz von Wilkinsons Katalysator führte zur Überlegung, ob dieser Ligandenaustausch nicht auch ein beschreibbarer Weg bei der Verwendung von kationischen Rh-Komplexvorstufen sein könnte. Zu diesem Zweck wurde folgender Komplex hergestellt:



**Abb. 47.** Darstellung des Komplexes **35**

Der Ligandenaustausch mit dem Phospheniumkation **25** gelang nicht. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 202.5 MHz, 295 K) ist bei einem linebroadening von  $\text{LB} = 1 \text{ Hz}$  bis  $\text{LB} = 100 \text{ Hz}$  als einziges Signal das Signal der an das Rhodium komplexierten  $\text{PPh}_3$ -Liganden ( $\delta = 26.9 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{PRh}} = 141.7 \text{ Hz}$ ) zu sehen. Weder das Signal des Phospheniumkations noch das Signal von freiem  $\text{PPh}_3$  konnte detektiert werden. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum erschien das Signal der Ringprotonen und der Methoxygruppen stark verbreitert und die Kopplung der Ringprotonen zum Phosphoratom war nicht zu beobachten. Es waren weitere Signalsätze im Bereich der chemischen Verschiebung der Ringprotonen und der Methoxygruppen erkennbar. In einem Wiederholungsexperiment konnte die  $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplung (3.6 Hz) der Ringprotonen beobachtet werden.

## Diskussion der Untersuchungen mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ :

Das schnelle Auftauchen eines Dupletts bei 133.1 ppm ( $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR,  $^1J_{\text{PRh}} \approx 250$  Hz) in einer frisch hergestellten Lösung aus Diazachlorphospholidin **15** und  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (Abb. 38 Experiment 1) wurde im Zusammenhang mit publizierten Beobachtungen [79], als Koordination des Diazachlorphosphins an  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  - vermutlich unter Aufbrechen der Dimerstruktur - gewertet. Das Ligand-Metallverhältnis des neu gebildeten Komplexes betrug 1/1. Die Signalverbreiterung wurde vermutlich durch dynamische Prozesse, wie z.B. Ligandenaustausch oder Umwandlung von Konformationsisomeren ineinander verursacht.

Auffällig ist das Vorhandensein eines Singulettts bei 18.6 bzw. 18.5 ppm in Experiment 3 und 4 (Abb. 43 und 44) sowie eines Singulettts bei 17.5 ppm in Experiment 2 (Abb. 39). Vermutlich ist in allen drei Experimenten dieselbe Spezies beobachtet worden, wobei Unterschiede in der chemischen Verschiebung auf Konzentrationseffekte und andere in der Lösung befindliche Moleküle und Ionen zurückzuführen sind. Im Fall des Dupletts bei 74.0 ppm ( $^1J_{\text{RHP}} = 213$  Hz) in Experiment 3 und 4 sowie bei 74.1 ppm ( $^1J_{\text{RHP}} = 205$  Hz) in Experiment 2 kann mit grösserer Sicherheit davon ausgegangen werden, dass dieselbe Spezies beobachtet worden ist. Die Grösse der Kopplungskonstante spricht für eine direkte Komplexierung des Phosphoratoms der dieses Signal verursachenden Spezies an Rhodium. Die chemische Verschiebung dieses Signals spricht gegen das Vorliegen eines Phospheniumkations.

Im Spektrum des Phospheniumkations **25** (ohne Metallprecursor!) sind bei einer Prozessierung mit LB = 100 Hz schwache, breite Signale bei 18.4 und 22.9 ppm zu sehen (Abb. 36). Das Integralverhältnis des Signals bei 18.4 ppm zum Signal von **25** war jedoch mit ca. 1/7 kleiner (bei gleichen Aufnahmeparametern) als das Verhältnis dieses Signals zu den Signalen der anderen Phosphorspezies in Experiment 3 und 4, in denen diese Charge (Abb. 36) des Phospheniumkations verwendet wurde. Für Experiment 2, in welchem das Phospheniumkation *in situ* erzeugt wurde, wurde die gleiche Charge des Precursors (Diazachlorphospholidin **7**) wie für die Herstellung des in Experiment 3 und 4 eingesetzten Phospheniumkations verwendet. Im zugehörigen  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **25** lassen sich nur geringfügige Verunreinigungen detektieren (Abb. 37). Die Signale, welche bei  $\sim 18.5$  ppm in Experiment 3 und 4 bzw. 17.5 ppm in Experiment 2 beobachtet wurden, sind also vermutlich

nur zu einem geringen Teil durch, in den Ausgangssubstanzen befindlichen, Verunreinigungen verursacht worden.

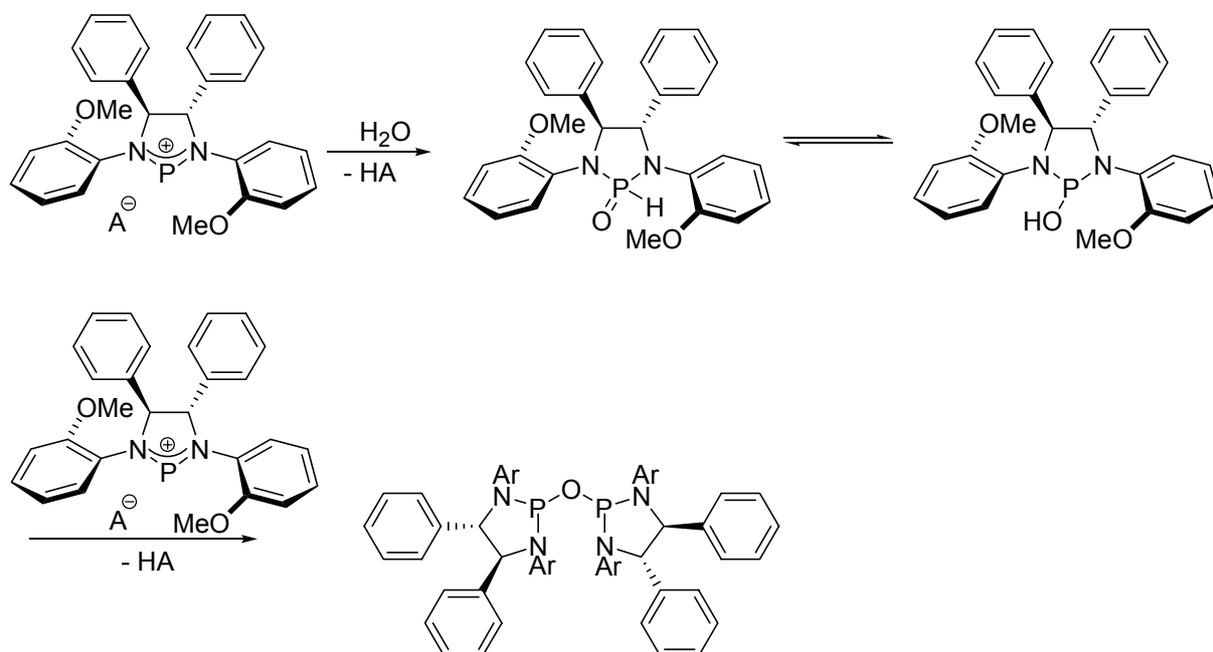
Die starke Signalverbreiterung des Signals um 260 ppm im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum in Experiment 2 und 4 (Abb. 39 und Abb. 44), die dessen Detektion erschwert, deutet auf eine Wechselwirkung mit anderen in der Lösung befindlichen Molekülen oder Ionen hin. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von Experiment 2 ist dieses Signal so stark verbreitert (Halbwertsbreite ca. 1600 Hz), dass eventuell vorhandene Kopplungen (z.B.  $^1J_{\text{PRh}} \approx 200$  Hz) möglicherweise nicht aufgelöst sind.

Experiment 3 und 4 wurden in getrockneten, handelsüblichen NMR-Röhrchen mit Plastikkappe durchgeführt, Experiment 2 hingegen in einem NMR-Röhrchen mit Young-Ventil. Ein Austausch mit der Umgebungsatmosphäre ist somit bei Experiment 2 auszuschließen, bei Experiment 3 und 4 hingegen nicht. Dies macht einen zunehmenden Wassergehalt der Proben aus Experiment 3 und 4 mit fortschreitendem Alter plausibel.

Die Ähnlichkeit der ESI-MS-Spektren (Abb. 41 und 45) in Experiment 2 (Chlorid-haltiger Metallprecursor:  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ) und Experiment 3 (Metallprecursor: *in situ* hergestelltes Chlorid-freies  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{S}_2]\text{BAr}_\text{F}$ ) mit einem Signal bei  $m/z$  (100%) von 1133 ( $2\text{P}^+ + \text{Rh} + \text{COD} + 16$ )<sup>+</sup> in beiden Spektren bietet eine Erklärungsmöglichkeit zur Beobachtung von identischen Signalen im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum von Experiment 2, 3 und 4. Zugehörige Masse und Isotopenmuster des Signals bei  $m/z = 1133$  sprechen für die Chlorid-freie Spezies ( $2\text{P}^+ + \text{Rh} + \text{COD} + \text{O}$ )<sup>+</sup>.

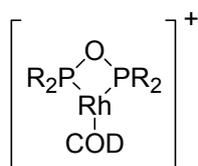
Bei der sehr niedrigen Konzentration, bei der ESI-MS Spektren aufgenommen werden, ist Hydrolyse selbst in absolutierten Lösungsmitteln wahrscheinlich. Das beobachtete Signal gehört vermutlich zu einer Verbindung, die durch Hydrolyse laut folgenden Bruttogleichungen entstanden ist:  $2 [\text{R}_2\text{P}]^+[\text{A}]^- + \text{H}_2\text{O} + 1/2 [\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2 \textcircled{\text{R}} [(\text{R}_2\text{POPR}_2)\text{Rh}(\text{COD})][\text{A}] + \text{HCl} + \text{HA}$  (Experiment 2) bzw.  $2 [\text{R}_2\text{P}]^+[\text{A}]^- + \text{H}_2\text{O} + [\text{Rh}(\text{COD})\text{S}_2][\text{A}] \textcircled{\text{R}} [(\text{R}_2\text{POPR}_2)\text{RhCOD}][\text{A}] + 2 \text{HA} + 2 \text{S}$  (Experiment 3 und 4). Phospheniumkationen lassen sich in ihrer Eigenschaft als Elektrophile als reaktivere Spezies der entsprechenden Diazachlorphosphine betrachten [20]. Diazachlorphosphine lassen sich durch gezielte Hydrolyse in die entsprechenden sekundären Phosphinoxide umwandeln [80, 81]. Eine Reaktion dieser sekundären Phosphinoxide mit einem zweiten Elektrophil unter

Ausbildung einer Diamidophosphonsäureanhydrid-Einheit wurde in der Literatur bei der Verwendung von Diazachlorphosphinen als Elektrophil beschrieben [82, 83].



**Abb. 48.** Vermutetes primäres und sekundäres Hydrolyseprodukt

Betrachtet man weiterhin die relative Signalintensität (und die zeitliche Veränderung derselben) des Signals bei 74 ppm zu den anderen detektierten Signalen und zieht die grössere Hydrolysewahrscheinlichkeit bei der Durchführung von Experiment 3 und 4 im Vergleich zu Experiment 2 in Betracht, so ist im Zusammenhang mit den ESI-MS-spektroskopischen Beobachtungen die Bildung eines [(COD)Rh(POP)]-Vierringchelats eine plausible Erklärung für die Detektion dieses Signals.



**Abb. 49.** Hypothetisches Vierringchelate

Röntgenstrukturen analoger Rhodium(I)-Komplexe dieser Art sind in der Literatur beschrieben [84, 85].

In einem Hydrolyseversuch wurde 0.60 ml einer entgasten 0.039 M Lösung von Wasser in CDCl<sub>3</sub> (23 μmol, 3.0 Äquivalente) zu **25** (7.8 μmol) gegeben. Der leuchtend orange Farbton

des Feststoffs verschwand unmittelbar bei der Lösung. Die blassgelbe Lösung wurde  $^1\text{H}$  und  $^{31}\text{P}$  NMR-spektroskopisch untersucht.

Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigte sich ausser den Signalen der Protonen des  $\text{BAr}_\text{F}$ -Anions der Signalsatz einer einzigen,  $C_2$ -symmetrischen Verbindung. Das Signal der vormaligen Ringprotonen des Phospheniumkations zeigte keine Phosphorkopplung und war relativ scharf (Halbwertsbreite  $\sim 4$  Hz). Das Signal eines aciden Protons war stark verbreitert bei 10.8 ppm zu erkennen (Integralverhältnis zum Integral des vormaligen Signals der Ringprotonen:  $\sim 1/2$ ). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum waren mehrere, teilweise verbreiterte Singulets zwischen 15 und -10 ppm zu erkennen. Es war anzunehmen, dass alle Bindungen zwischen Phosphor und chiralem Diamidosubstituenten hydrolysiert worden waren [86, 87] und neben (deprotonierter) Phosphonsäure das zweifach protonierte Diamin vorlag.



Das Signal der vormaligen Ringprotonen zeigte im Vergleich zum freien Diamin eine Tieffeldverschiebung um 0.16 ppm ( $\delta = 4.78$  statt 4.62 ppm). Dies kann durch die Protonierung der Aminofunktion erklärt werden. Dass nicht alle aciden Protonen detektiert werden konnten, könnte durch dynamische Prozesse und eine damit einhergehende starke Signalverbreiterung verursacht sein.

Die beobachtete, mutmasslich vollständige Hydrolyse spricht nicht zwangsläufig gegen die oben angeführte Hypothese über die Bildung von sekundären Phosphinoxiden. Die Hydrolyse in Experiment 3 und 4 hat möglicherweise aufgrund der nur sehr langsam steigenden Wasserkonzentration und der Gegenwart von Metallionen zu anderen Hydrolyseprodukten geführt. Die Detektion des Signals bei 74 ppm in Experiment 2 lässt sich durch nie vollkommen auszuschliessendes Restwasser begründen. Ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen des primären Hydrolyseproduktes und die Identität dieser Spezies mit derjenigen, welche das Signal bei 17.5 ppm in Experiment 2 (bzw. das Signal bei 18.6 ppm in Experiment 3 und 4) verursachte, wurde erhalten, als von der Probe aus Experiment 2 ein *nicht*  $\{^1\text{H}\}$ -entkoppeltes  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum aufgenommen wurde. Es war deutlich die Aufspaltung des Signals zum ‚Duplett‘ ( $^1J_{\text{PH}} = 788$  Hz;  $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplung war nicht aufgelöst) zu erkennen (Abb. 39, oben rechts). In Experiment 3 und 4 wurde die Kopplungskonstante des Signals bei 18.6 ppm bei einem schlechten Verhältnis von Signal/Rauschen mit 786 bzw. 734 Hz bestimmt. Der Wert der Kopplungskonstante ist mit 788 Hz im Vergleich zu in der Literatur beschriebenen, analogen sekundären Phosphinoxiden ( $^1J_{\text{PH}} = 550 - 600$  Hz) gross [80, 88].

Es wurde auch beim Einsatz anderer Metallprecursor wie  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  ein Signal bei 18.6 ppm beobachtet (Abb. 52 und 53). Dies, sowie das Fehlen einer Kopplung zum Rhodium, spricht

dafür, dass die dieses Signal verursachende Spezies nicht über das Phosphoratom ans Metall koordiniert ist. Sekundäre Phosphinoxide sind allerdings über ihre tautomere Form (Abb. 48) in der Lage an Metalle zu koordinieren und wurden in ihrer Eigenschaft als Liganden erfolgreich in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen wie der asymmetrischen Hydrierung [89, 90] und der allylischen Alkylierung eingesetzt [91].

Weiterhin wurde die Hydrolyse des Diazachlorphospholidins **15** untersucht: Zum eingewogenen Feststoff (9.7 mg, 20  $\mu\text{mol}$ ) wurden 0.53 ml einer entgasten 0.039 M Lösung (1.0 Äquivalente) von  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CDCl}_3$  gegeben. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum (162.0 MHz,  $D_1 = 2.0$  s) war nach der Bereitung der Probe ausser einem scharfen Signal des Diazachlorphospholidins bei 158.3 ppm ein neues Signal bei 11.8 ppm zu beobachten. Das Integralverhältnis betrug 1.00/1.20 und sank innerhalb von 2 Tagen geringfügig auf 1.00/1.38 ab. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum waren mehrere Verbindungen zu beobachten: Neben dem neu auftauchenden, verbreiterten Signal bei 12.0 ppm, waren vergleichsweise scharfe Signale bei 9.04, 7.89 und 4.84 ppm zu beobachten. Weiterhin waren 5 Singulets im Bereich der chemischen Verschiebung der Methoxygruppen der Aromaten zu sehen.

### **Zusammenfassung der aus den Experimenten abgeleiteten Aussagen**

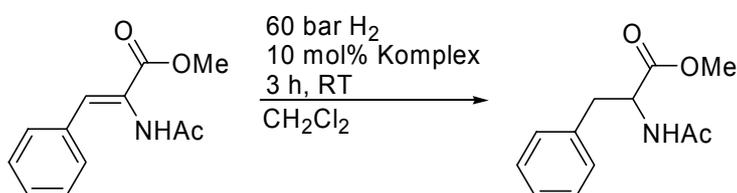
- I. Die Hydrolyse des Phospheniumkations führt unter den angewandten experimentellen Bedingungen zum sekundären Phosphinioxid. Diese Spezies verursacht wahrscheinlich das im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum beobachtete Signal bei 17.5 ppm (Experiment 2). Vermutlich ist diese Spezies auch diejenige, welche das Signal bei 18.6 ppm bzw. 18.5 ppm in Experiment 3 und 4 verursacht hat.
- II. In Experiment 2, 3 und 4 bildet sich ein Vierringchelat aus  $[\text{Rh}(\text{COD})]^+$  und Bisamidophosphonsäureanhydrid. Diese Spezies verursacht vermutlich das Signal bei 74 ppm im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum und kann ESI-MS spektroskopisch beobachtet werden. Das Bisamidophosphonsäureanhydrid könnte durch eine Folgereaktion aus dem sekundären Phosphinioxid entstanden sein.
- III. Die starke Signalverbreiterung des Signals des Phospheniumkations im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum in Experiment 2 und 4 deutet auf eine Wechselwirkung mit anderen in der Lösung befindlichen Molekülen oder Ionen hin.

### **Anmerkungen zur vermuteten Bildung von $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+$**

Der Hinweis auf *in situ* gebildetes  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+$  in Experiment 2 (Abb. 40) wirft weitere Fragen auf. Die Bildung von  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+$  muss von freiwerdendem Chlorid begleitet sein. Dieses würde in Umkehr der Bildungsreaktion mit dem Phospheniumkation **25** zu Diazachlorphospholidin **7** reagieren, welches sich in freier Form im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum gut detektieren lässt (siehe Abb. 61). Das Vorhandensein eines, wenn auch stark verbreiterten, Signals bei 250 ppm und das Fehlen eines Signals bei 150 ppm spricht jedoch für das Vorliegen des Phospheniumkations. Gleichzeitig bedingt die Bildung von  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+$  die Bildung einer anderen Rhodiumspezies ohne COD-Liganden. Diese wurde möglicherweise durch das Phospheniumkation oder intermediär gebildetes Diazachlorphosphin stabilisiert. Bei der extrem starken Signalverbreiterung des Signals bei 250 ppm von ca. 1600 Hz ist es möglich, dass z.B. eine  $J_{\text{PRh}}$ -Kopplung im Bereich von 200 Hz nicht aufgelöst war. Der ausbleibende Nachweis des relativ stabilen  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+$  im ESI-MS Spektrum ist allerdings sehr erstaunlich.

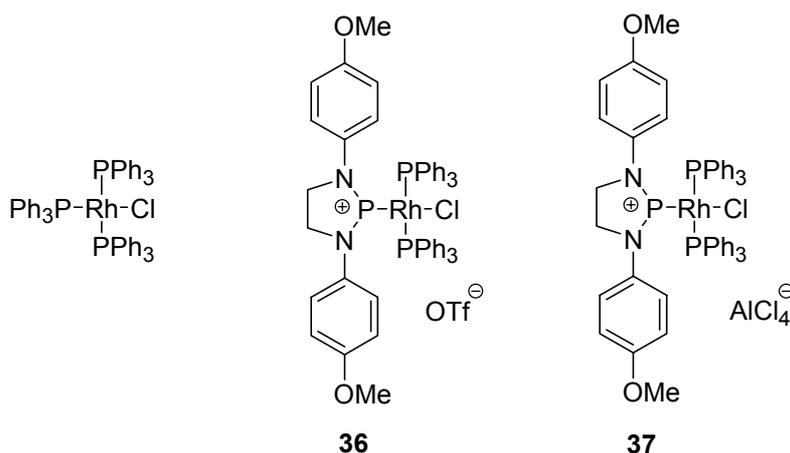
## Hydrierung von (Z)- $\alpha$ -Acetaminozimtsäuremethylester unter Einsatz von Phospheniumkationen und Wilkinsons Katalysator

Als gut untersuchte und eine der repräsentativsten Rhodium-katalysierten Reaktionen gilt die asymmetrische Hydrierung von Dehydroaminosäuren. Es wurde versucht von Wilkinsons Katalysator abgeleitete Rhodiumphospheniumkomplexe als Hydrierkatalysatoren einzusetzen. Erste Untersuchungen zur Hydrierung von (Z)- $\alpha$ -Acetaminozimtsäuremethylester mit dem von Baker *et al.* beschriebenen achiralem Komplex **36** [35] und dem analogen Komplex mit  $\text{AlCl}_4^-$  als Gegenion (**37**) zeigten, dass  $\text{AlCl}_4^-$  nicht als Gegenion geeignet ist (Tab. 5).

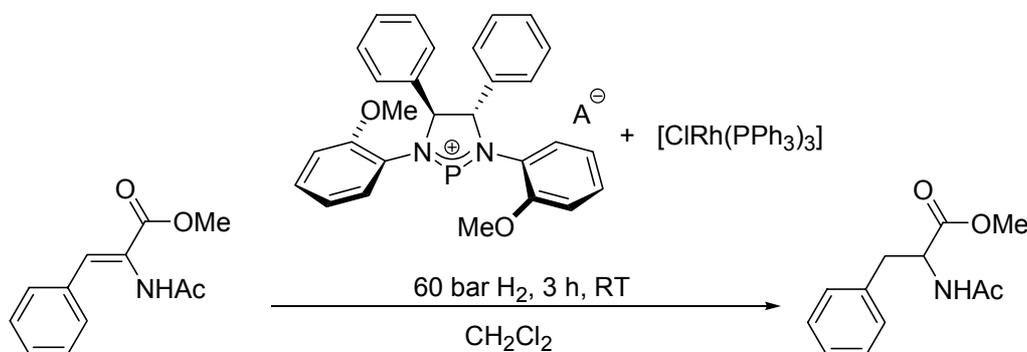


Eintrag	Komplex	Umsatz <sup>a)</sup>
1	$[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$	43%
2	<b>36</b>	93%
3	<b>37</b>	3%

**Tabelle 5.** Hydrierung von (Z)- $\alpha$ -Acetaminozimtsäuremethylester; weitere Reaktionsparameter: 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 mg Substrat; a) GC-Analyse: Restek Rtx-1701



Bei der Verwendung des chiralen Phospheniumkations **25** bzw. **29** wurde keine asymmetrische Induktion in der Hydrierung von (Z)- $\alpha$ -Acetaminozimtsäuremethylester beobachtet (Tabelle 6).



Eintrag	Gegenion A	Ligand [mol%]	CpRh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [mol%]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [ml]	Substrat [mg]	Komplex- bildung	Umsatz <sup>a)</sup> [%]	ee <sup>b)</sup> [%]
1	OTf		10 <sup>c)</sup>	0.8	20	kristallisiert	37	rac.
2	OTf	10	10	1	25	<i>in situ</i>	2	rac.
3	BAr <sub>F</sub>	10	10	1	25	<i>in situ</i>	18	rac.

**Tabelle 6.** a) GC-Analyse: Restek Rtx-1701 b) HPLC-Analyse Daicel Chiralcel OD-H (210 und 220 nm)  
c) Molmasse des vermuteten Komplexes: 1265.49 (C<sub>65</sub>H<sub>56</sub>ClF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>P<sub>3</sub>RhS).

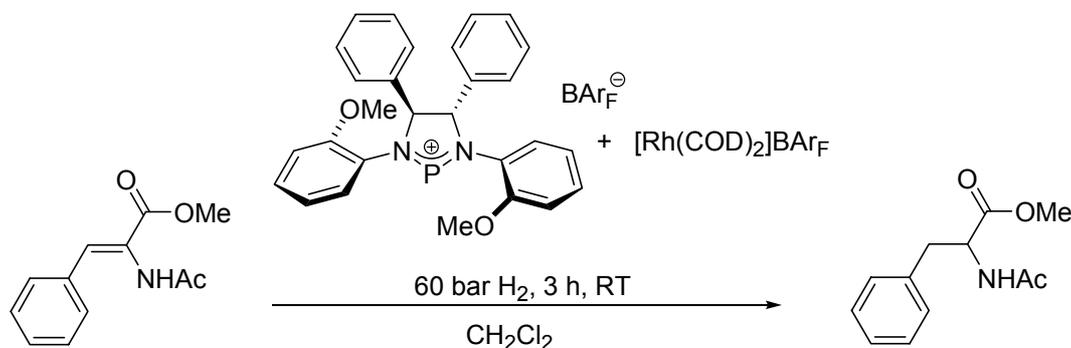
Von geringen, jedoch signifikanten Enantiomerenüberschüssen beim Einsatz von Komplexen des Wilkinson Typs mit chiralen monodentaten Phosphinliganden wurde in der Literatur berichtet [92, 93] und diese Arbeiten bildeten den Startpunkt für die äusserst erfolgreiche, asymmetrische Hydrierung von funktionalisierten Alkenen.

Unabhängig davon, ob der Mechanismus der Reaktion analog zu dem der Hydrierung von Alkenen mit Wilkinsons Katalysator oder dem der Hydrierung von Enaminen mit kationischen Rhodiumkomplexen [94] verläuft, muss zumindest ein Phosphinligand vom Metall dissoziieren. Im ungünstigen Fall ist dies der neu eingeführte, chirale Ligand. Weiterhin ist anzunehmen, dass die oxidative Addition von Wasserstoff an ein elektronenreiches Rhodiumzentrum leichter vonstatten geht als an eines, das aufgrund eines koordinierten, starken  $\pi$ -Akzeptor-Ligandens vergleichsweise elektronenarm ist. Bemerkenswert ist allerdings der höhere Umsatz (Tabelle 5, Eintrag 2), der mit Bakers achiralem Komplex im Vergleich zu Wilkinsons Katalysator beobachtet wurde.

Der geringere Umsatz im Fall des *in situ* erzeugten Komplexes mit OTf<sup>-</sup> als Gegenion (Tabelle 6, Eintrag 2) im Vergleich zum kristallisierten Komplex (Tabelle 6, Eintrag 1) lässt sich durch Inhibierung des Katalysators durch freies Triphenylphosphin rationalisieren [95].

### Hydrierung von (Z)- $\alpha$ -Acetaminosäuremethylester unter Einsatz eines Phospheniumkationliganden und [Rh(COD)<sub>2</sub>]BAR<sub>F</sub> als Rhodiumprecursor

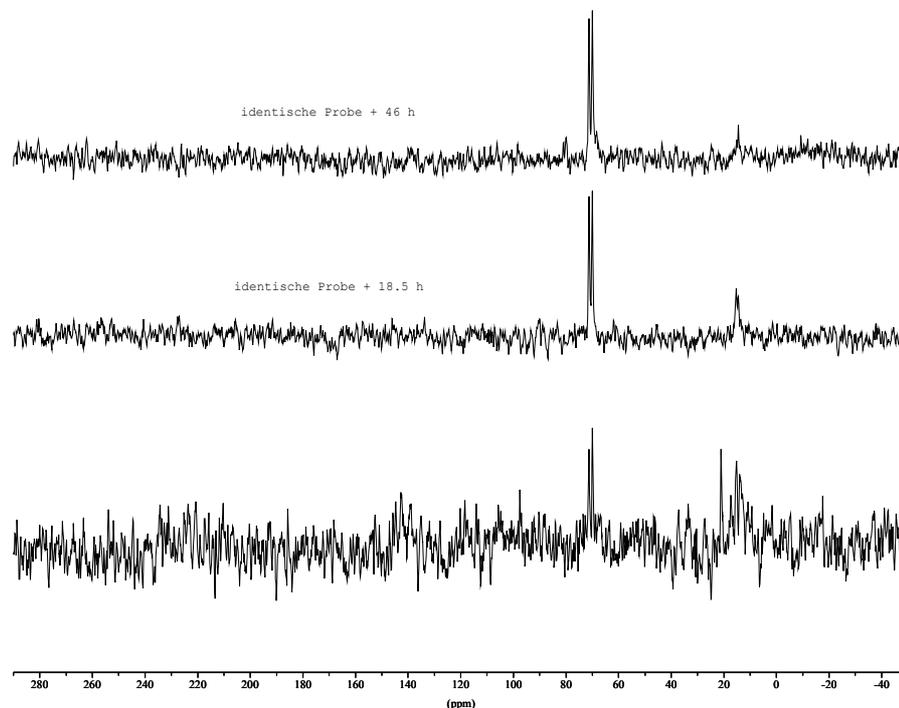
Bei Einsatz des Phosphin-freien, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gut löslichen Metallprecursors [Rh(COD)<sub>2</sub>]BAR<sub>F</sub> unter Verwendung des Phospheniumkations **25** (Ar = 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Gegenion = BAR<sub>F</sub><sup>-</sup>) konnten vergleichsweise hohe Umsätze und erstmalig signifikante Enantiomerenüberschüsse erzielt werden (Tabelle 7). Ligand und Metallprecursor wurden in der Drybox, wie in den vorhergehenden Versuchen in getrockneten 2 ml Schraubdeckelgläschen eingewogen und die Substratlösung (25.0 mg Substrat/ml abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1.14 M) wurde hinzugegeben. Nachdem sich eine klare Lösung gebildet hatte, wurde der Autoklav in der Drybox verschlossen und ausgeschleust. Die Wasserstoffleitung wurde mehrfach mit Wasserstoff gespült, bevor der Autoklav befüllt wurde.



Eintrag	Ligand [mol%]	[Rh(COD) <sub>2</sub> ]BAR <sub>F</sub> [mol%]	L : M	Umsatz <sup>a)</sup> [%]	<i>ee</i> <sup>b,c)</sup> [%]
1	2.0	1.0	2	72	47 ( <i>R</i> )
2	5.0	5.0	1	97	26 ( <i>R</i> )
3	1.0	1.0	1	64	35 ( <i>R</i> )

**Tabelle 7.** a) GC-Analyse: Restek Rtx-1701 b) HPLC-Analyse Daicel Chiralcel OD-H (210 und 220 nm) c) die *ee*-Bestimmungen differierten bei allen Messungen je nach verwendeter Wellenlänge um bis zu 1.6 Prozentpunkte. Es wurde jeweils der niedrigere Wert angegeben.

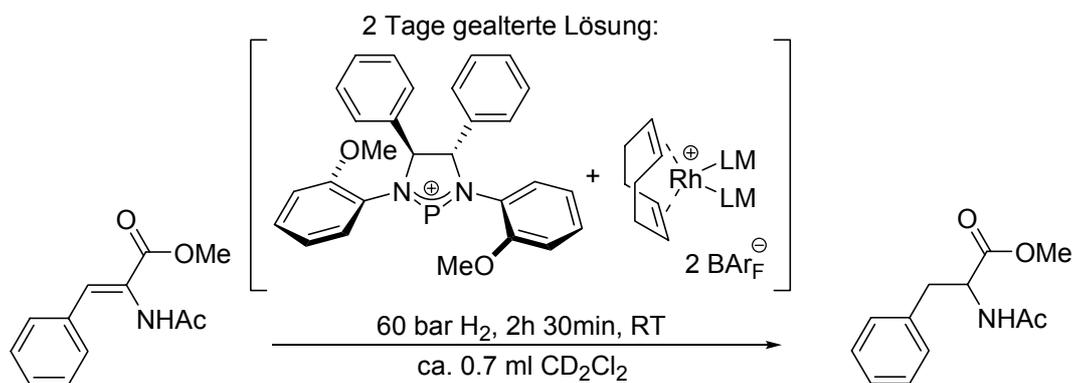
Zwei gealterte NMR-Lösungen wurden ebenfalls versuchsweise zur Hydrierung von *N*-Acetaminosäuremethylester eingesetzt. Die Lösungen wurden folgendermassen bereitet:  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (1.9 mg, 3.9  $\mu\text{mol}$ ) und Phospheniumkation **5** (10.0 mg, 7.60  $\mu\text{mol}$ ) wurden in der Drybox in 0.7 – 0.8 ml absolutiertem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst und nach einigen Minuten wurde  $\text{NaBAR}_F$  (6.8 mg, 7.7  $\mu\text{mol}$ ) hinzugefügt. Nach Durchmischung wurde filtriert und die Lösung in einem normalen, ausgeheizten NMR-Röhrchen ausserhalb der Drybox aufbewahrt, welches zusätzlich zur Plasikkappe mit Parafilm verschlossen wurde. Die Farbe der Lösung änderte sich unter diesen Bedingungen innerhalb von 46 h von klar orange zu klar gelb. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum war bei der Prozessierung des Spektrums der frischen Probe mit einem linebroadening von  $\text{LB} = 1$  Hz kein Signal zu erkennen. 19 und 46 h später war bei gleichen Spektrometer- und Prozessierungsbedingungen als einziges Signal das schon in Experiment 2, 3 und 4 der Komplektierungsstudien beobachtete Duplett bei 74.0 ppm mit einer Kopplungskonstante von 213 Hz zu erkennen (Abb. 50, vgl. Abb. 39, 43 und 44). Bei einer Spektrenprozessierung mit einem linebroadening von  $\text{LB} = 50$  Hz, liess sich das Duplett schon im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum der frisch bereiteten Probe erkennen, neben einem schwächeren Signal bei 18.6 ppm.



**Abb. 50.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum einer filtrierten Lösung von  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (1.9 mg, 3.9  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{NaBAR}_F$  (6.8 mg, 7.7  $\mu\text{mol}$ ), Phospheniumkation **25** (10.0 mg, 7.60  $\mu\text{mol}$ ) die oberen Spektren wurden (in aufsteigender Reihenfolge) 18.5 h und 46 h nach der ersten Messung aufgenommen, 0.7 – 0.8 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162.0 MHz, 295 K,  $\text{NS} = 256$ ,  $\text{LB} = 50$  Hz.

Die zweite Lösung wurde in derselben Weise bereitet (1.8 mg  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ , 20.0 mg Phospheniumkation **25**, 6.7 mg  $\text{NaBAR}_\text{F}$ ; L/M = 2.1/1.0) und wies auch nach 2 Tagen noch eine orange Farbe auf. Allerdings liess sich das Signal des Phospheniumkations im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum nach 46 h nicht mehr detektieren. Dieses war noch schwach nach 19 h zu erkennen zusammen mit einem intensitätsarmen Duplett bei 136.8 ppm ( $^1J_{\text{PRh}} = 252$  Hz). Grösse und Lage der Kopplungskonstante des letzteren Signals erinnern an die Komplexierung von Diazachlorphospholidin **7** an  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (Experiment 1, Abb. 38). Die beiden anderen beobachteten Signale waren wiederum ein Duplett bei  $\sim 74$  (73.9) sowie ein Singulett bei 18.6 ppm.

Diese gealterte Lösungen wurden ebenfalls zur Hydrierung von *N*-Acetaminosäuremethylester eingesetzt (Tab. 8).



Eintrag	Farbe der Lösung	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2^{\text{a}}$ [ $\mu\text{mol}$ ]	$\text{NaBAR}_\text{F}^{\text{a}}$ [ $\mu\text{mol}$ ]	Substrat [ $\mu\text{mol}$ ]	Phospheniumkation <b>25</b> <sup>a</sup> [ $\mu\text{mol}$ ]	Umsatz <sup>b</sup> [%]	<i>ee</i> <sup>c,d</sup> [%]
1	gelb	3.9	7.7	95	7.6	77	12 ( <i>R</i> )
2	orange	3.7	7.6	100	15	74	41 ( <i>R</i> )

**Tabelle 8.** a) ursprünglich eingewogene Mengen b) GC-Analyse: Restek Rtx-1701 c) HPLC-Analyse Daicel Chiralcel OD-H (210 und 220 nm) d) die *ee*-Bestimmungen differierten bei beiden Messungen je nach verwendeter Wellenlänge um bis zu 1.0 Prozentpunkte. Es wurde jeweils der niedrigere Wert angegeben.

## Diskussion der Hydrierergebnisse

Die erzielten Enantiomerenüberschüsse sind höher bei einem Ligand/Metall-Verhältnis von 2/1 (Tabelle 7). Dies könnte bei einer nicht exakt eingehaltenen Stöchiometrie (Tabelle 8, Eintrag 1) durch eine von einem achiralen Komplex katalysierte Hintergrundreaktion verursacht sein und spricht nicht zwangsläufig für ein 2/1-Verhältnis von Ligand/Metall im katalytisch aktiven Komplex. In der Reaktionslösung aus Eintrag 1, Tabelle 8 war nach Reaktionsende metallisches Rhodium erkennbar, welches möglicherweise für eine nicht-stereoselektive Hintergrundreaktion verantwortlich war. Bei Betrachtung der hohen Aktivitäten, die von kationischen Rhodiumdiphosphinkomplexen in der asymmetrischen Hydrierung von Dehydroaminosäuren erzielt werden, lässt sich nicht ausschliessen, dass die Reaktion von einer Minderkomponente, deren Katalysatorvorstufe möglicherweise gar nicht NMR-spektroskopisch beobachtet wurde, katalysiert wurde.

Der Erhalt von vergleichbaren Hydrierergebnissen beim Einsatz von gealterten, vermutlich mit Wasser kontaminierten Katalysatorlösungen, in denen kein Signal im Bereich der chemischen Verschiebung des Phospheniumkations im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum detektiert werden konnte, spricht gegen eine Beteiligung des Phospheniumkations am katalytisch aktiven Komplex.

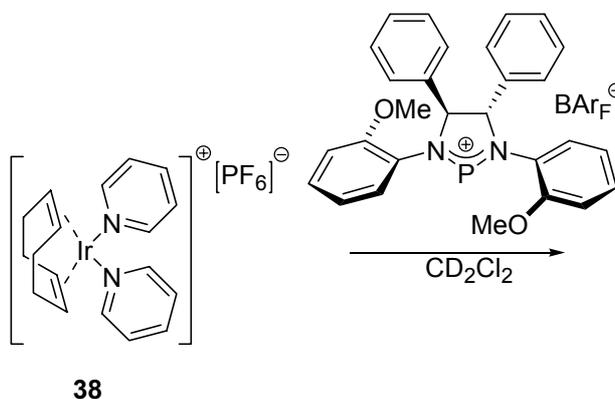
Um auszuschliessen, dass möglicherweise das chirale Diamin der eigentliche Ligand der katalytisch aktiven Spezies [96, 97] ist, wurde Diamin **10** (10 mol %; M/L = 1/1; M =  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BAR}_\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 60 bar  $\text{H}_2$ , 3 h) als Ligand eingesetzt. Bei Reaktionsende war ein Niederschlag von metallischem Rhodium im Reaktionsgefäss zu erkennen. Das Produkt war racemisch, wie anhand einer HPLC-Untersuchung festgestellt wurde. (Umsatz ~18 % + Nebenprodukte mit vermutlich teilweise hydriertem Phenylring).

## Komplexierungsversuche mit anderen Übergangsmetallverbindungen

Ausser Rhodiumverbindungen, welche im Rahmen dieser Arbeit am intensivsten als Komplexvorläufer für Phospheniumkationenkomplexe untersucht wurden, wurden auch andere Übergangsmetallprecursor eingesetzt mit dem vorrangigen Ziel einen definierten Komplex zu erhalten.

### Iridium (I)

Zwei Iridiumprecursor wurden eingesetzt und in analoger Weise wie bei den oben beschriebenen Experimenten NMR-spektroskopisch und mittels ESI-MS Spektroskopie untersucht.



**Abb. 51.** Versuchte Komplexierung unter Einsatz eines Pyridin-Iridiumkomplexes

Der Iridiumprecursor **38**<sup>1</sup> (5.3 mg, 8.8  $\mu\text{mol}$ ) und das Phospheniumkation **25** (11.3 mg, 8.6  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 0.8 ml absolutiertem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum (162.0 MHz, 295 K) waren sowohl bei einer Prozessierung mit einem linebroadening  $\text{LB} = 1$  Hz, als auch mit einem linebroadening von  $\text{LB} = 100$  Hz fünf Singulettts ( $\delta = 107.4, 102.5, 100.0, 95.4, 13.0$  ppm) zu beobachten. Das Integralverhältnis betrug (bei einem delay von  $\text{D1} = 2.0$  sec.) 1.00/0.40/0.96/0.54/0.42. Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (400.1 MHz, 295 K) zeigte ein Duplett bei 5.92 ppm mit einer Kopplungskonstante von 7.8 Hz (Kopplungskonstante des freien Phospheniumkations in  $\text{CDCl}_3$  bei 295 K:  $^3J_{\text{PH}} = 3.5$  Hz). Im Bereich der chemischen Verschiebung der Methoxygruppe ( $\sim 4.0$  ppm) waren mehrere Signale zu erkennen. Phospheniumkation-Pyridin-Addukte sind in der Literatur beschrieben [77, 98] und der

<sup>1</sup> Dieser Komplex wurde von Steve Nanchen erhalten, dem ich an dieser Stelle danken möchte.

Ligandenaustausch zwischen den beiden kationischen Zentren stellt somit eine mögliche Nebenreaktion dar.

In derselben Weise wie  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  wurde auch  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  eingesetzt:

- $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (2.6 mg, 3.9  $\mu\text{mol}$ ) wurde mit  $\text{NaBAR}_F$  (6.9 mg, 7.8  $\mu\text{mol}$ ) und dem Phospheniumkation **25** ( $\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ , Gegenion  $\text{BAR}_F^-$ ) (9.7 mg, 7.4  $\mu\text{mol}$ ) für eine Stunde in 1 ml absolutiertem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gerührt und die schmutzig orange-braune Lösung wurde anschliessend filtriert und NMR-spektroskopisch und ESI-MS spektroskopisch (siehe weiter unten) untersucht. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum (162.0 MHz, 295 K) ist bei einem linebroadening von  $\text{LB} = 1$  Hz ein scharfes Singulett bei 99.5 ppm zu erkennen. Bei einer Prozessierung mit einem linebroadening von  $\text{LB} = 100$  Hz waren weiterhin Signale bei 180.8 (schwach) und 18.6 ppm erkennbar. Das Verhältnis von Signal/Rauschen war verhältnismässig schlecht, ausserdem wurde das Signal bei 180.8 ppm bei einem Ligand/Metall-Verhältnis von 2/1 nicht beobachtet (siehe weiter unten). Im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum war das den Ringprotonen des Phospheniumkations zugeordnete Signal nicht zu beobachten.
- In derselben Weise wie im vorhergehenden Experiment wurde  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (2.5 mg, 3.7  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{NaBAR}_F$  (7.8 mg, 8.8  $\mu\text{mol}$ ) und dem Phospheniumkation **25** (20.2 mg, 1.53  $\mu\text{mol}$ ) in 1 ml absolutiertem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt. Die filtrierte Lösung wies eine ähnliche schmutzig orange-braune Farbe wie die oben beschriebene Lösung auf. Bei der Prozessierung des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrums mit einem linebroadening von  $\text{LB} = 1$  Hz waren Signale bei 262.4 (Signal des Phospheniumkations und Signal höchster Intensität im Spektrum) 99.6 ppm sowie eine Vielzahl von Signalen zwischen 23.5 und 18.4 ppm zu sehen. Bei einer Prozessierung mit  $\text{LB} = 100$  Hz war zusätzlich ein Signal bei 54.7 ppm zu erkennen. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum war deutlich das Duplett der Ringprotonen bei 5.67 ppm ( $^3J_{\text{PH}} = 3.6$  Hz) zu beobachten.

Die ESI-MS Spektren der beiden Lösungen waren sehr ähnlich. In beiden war das Signal zweithöchster Intensität bei  $m/z = 1223$  zu beobachten was einer Masse von  $(2\text{ L} + \text{Ir} + \text{COD} + 16)^+$  entspricht. Die Signale mit 100% relativer Intensität hatten in beiden Spektren einen  $m/z$ -Wert von 1151 und konnte mit keinem Strukturvorschlag in Übereinstimmung gebracht werden. Das beobachtete Isotopenmuster sprach für eine Iridium-haltige Spezies. Ein Signal

mit einem  $m/z$ -Wert von  $1115 (2 L + Ir + 16)^+$  konnte in beiden Spektren nicht detektiert werden.

## Palladium

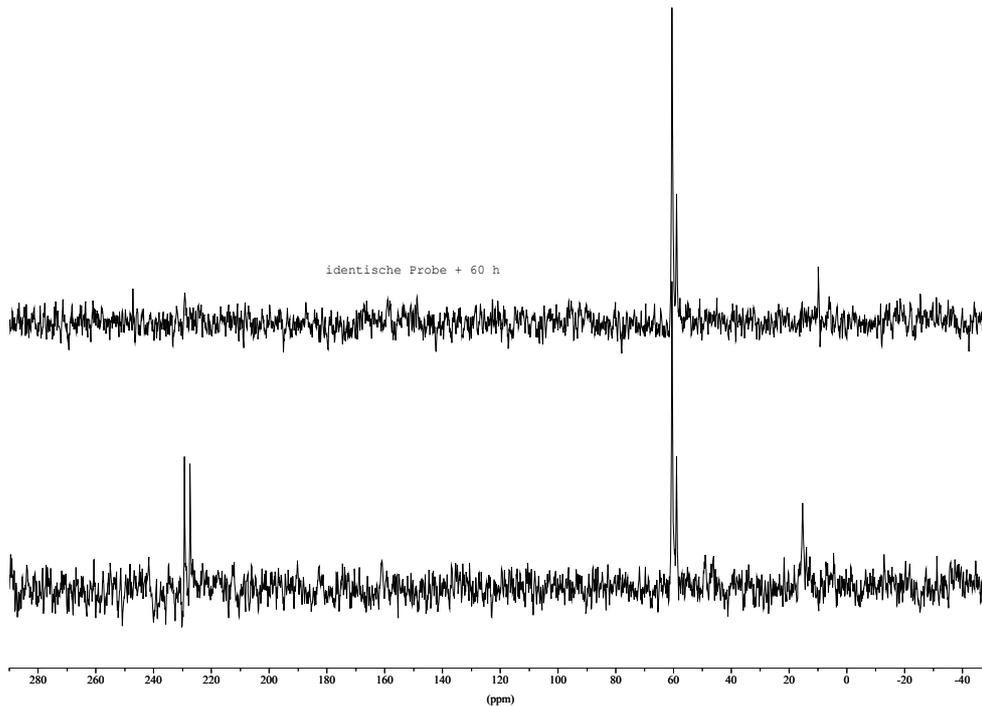
Palladiumkomplexe von Phospheniumkationen sind in der Literatur noch nicht beschrieben; die Beobachtung eines Palladiumclusters wurde erwähnt [35].

Verschiedene Palladium(0)- und Palladium(II)-Komplexvorstufen wurden für die Komplexierungsversuche mit Phospheniumkationen **19** und **25** eingesetzt:

### Pd (0)-Komplexvorläufer

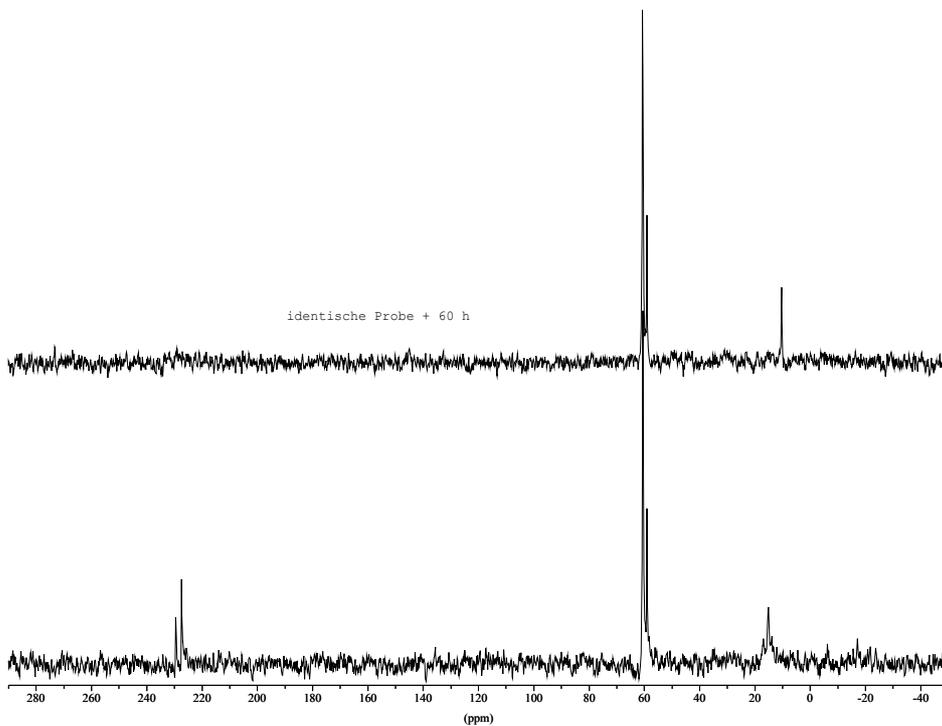
#### **Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>**

- Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (3.6 mg, 3.9 μmol) und das Phospheniumkation **25** (10.1 mg, 7.67 μmol) wurden in 0.8 ml absolutiertem CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und <sup>31</sup>P NMR- (Abb. 52) und <sup>1</sup>H NMR-spektroskopisch untersucht. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum zeigte bei einem linebroadening von LB = 1 Hz zwei Singulettts gleicher Intensität bei 232.8 ppm und 230.8 ppm. Um ein Duplett konnte es sich nicht handeln, wie sich bei Einsatz von 2 Äquivalenten des Phospheniumkations erkennen liess (Abb. 53). Weitere Signale waren bei 63.9 (ein verbreitertes Singulett) und 62.4 ppm (Singulett) zu beobachten. Bei einem linebroadening von LB = 30 Hz war weiterhin ein schwaches Signal bei 18.6 ppm zu sehen. Im <sup>1</sup>H NMR war ein Vielzahl von Verbindungen zu beobachten. Das charakteristische Signal der Ringprotonen des Phospheniumkations konnte nicht ausgemacht werden. Die Probe wurde 60 Stunden später erneut vermessen. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum waren bei einem linebroadening von LB = 1 Hz nur noch die Signale bei 63.9 und 62.4 ppm zu beobachten (Abb. 52). Bei einem linebroadening von LB = 30 Hz liess sich deutlich erkennen, dass das Signal bei 63.9 ppm das Signal mit höchster Intensität war.



**Abb. 52.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR einer Lösung aus  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (3.6 mg, 3.9  $\mu\text{mol}$ ) und Phospheniumkation **25** (10.1 mg, 7.67  $\mu\text{mol}$ ) in 0.8 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162.0 MHz, 295 K, D1 = 2 s, NS = 256, LB = 30 Hz.

- Bei einem Metall/Ligand-verhältnis von  $\sim 2:1$  ergab sich ein nahezu identisches Bild (Abb. 53).

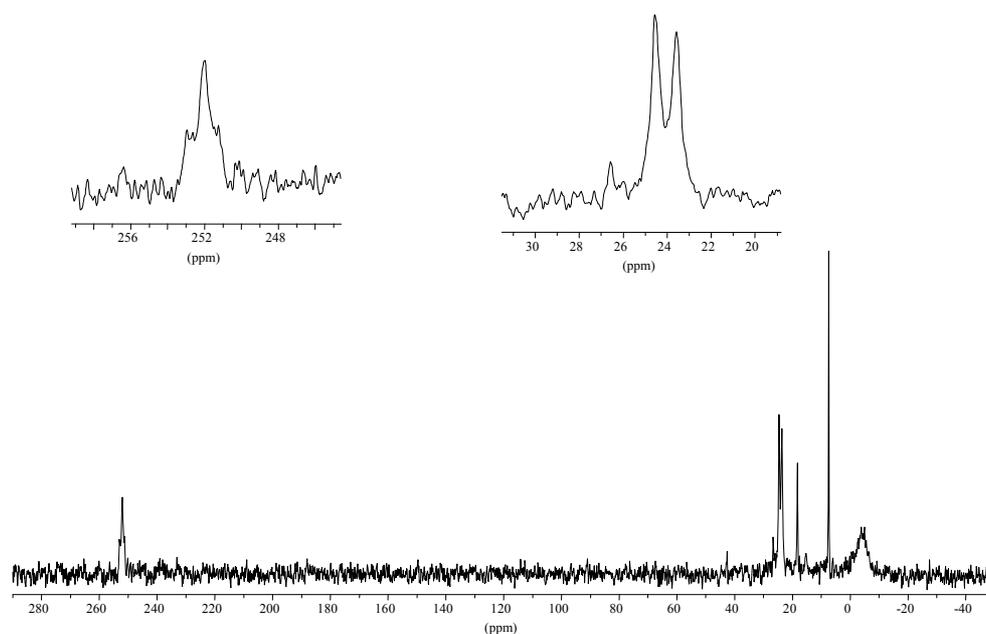


**Abb.53.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR einer Lösung aus  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (3.8 mg, 4.3  $\mu\text{mol}$ ) und Phospheniumkation **125** (20.0 mg, 15.2  $\mu\text{mol}$ ) in 0.8 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162.0 MHz, 295 K, NS = 256, LB = 30 Hz.

Allerdings hatten hier die Signale bei 232.8 und 230.8 unterschiedliche Intensitäten. Im  $^1\text{H}$  NMR liess sich wiederum nicht das den Ringprotonen des Phospheniumkations zugeordnete Signal erkennen.

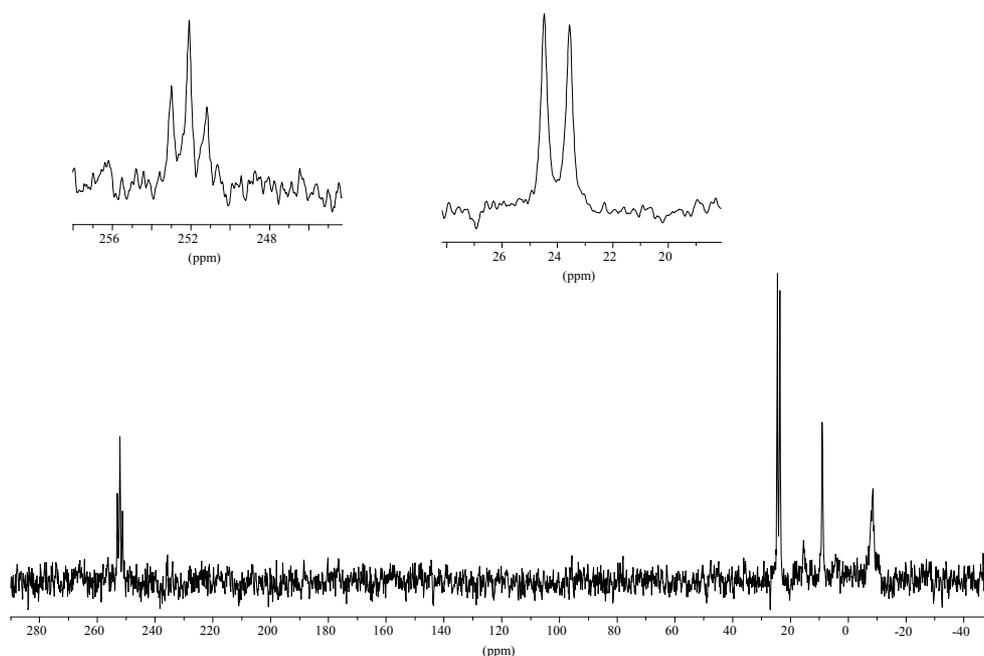
### [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

- [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (8.9 mg, 7.7  $\mu\text{mol}$ ) und das Phospheniumkation **25** (9.9 mg, 7.5  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 0.8 ml absolutiertem CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und die klar gelbe Lösung wurde  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  und  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopisch untersucht. Bei einem linebroadening von LB = 1 Hz war bereits deutlich zu erkennen, dass eine Ligandenaustauschreaktion stattgefunden hatte (Abb. 54). Die gebildete Spezies trägt ein Phospheniumkation (nicht aufgelöstes Triplet bei 254.6 ppm) und zwei Triphenylphosphinliganden (Duplett bei 27.5 ppm). Das stark verbreiterte Signal bei -1.7 ppm wurde Triphenylphosphin zugeordnet. Die starke Signalverbreiterung ist ein Hinweis auf einen - auf der NMR-Zeitskala langsamen - dynamischen Prozess. Weiterhin war ein scharfes Singulett bei 10.8 ppm zu sehen. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigte sich im Bereich der Ringprotonen, neben dem Signal des komplexierten Phospheniumkations, ein Signalsatz von diastereotopen Protonen. Das Integralverhältnis zu den Ringprotonen des Phospheniumkations betrug 1.0/1.9.



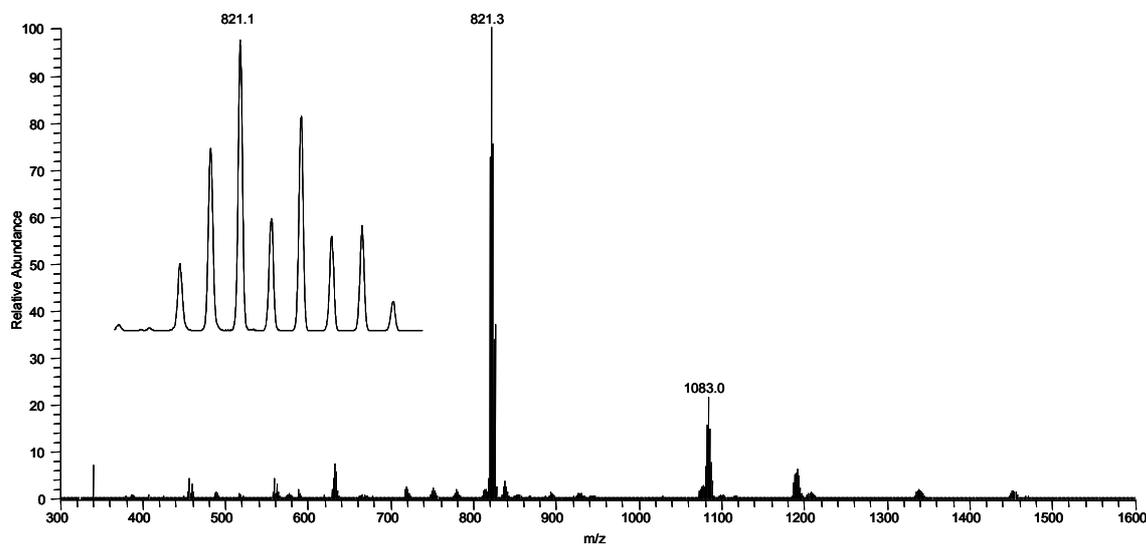
**Abb. 54.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR einer Lösung von [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (8.9 mg, 7.7  $\mu\text{mol}$ ) und Phospheniumkation **25** (9.9 mg, 7.5  $\mu\text{mol}$ ) in 0.8 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 162.0 MHz, 295 K, NS = 256, D1 = 2.0 s, LB = 20 Hz.

- $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (4.3 mg, 3.7  $\mu\text{mol}$ ) und das Phospheniumkation **25** (9.9 mg, 7.5  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 0.8 ml absolutiertem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Im Wesentlichen ergab sich dasselbe Bild im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum (Abb. 55) wie bei der Verwendung eines Ligand/Metallverhältnis von 1/1 (Abb. 54). Das Signal des freien Phospheniumkations war erstaunlicherweise nicht zu beobachten, obwohl das nunmehr besser aufgelöste Kopplungsmuster der Liganden der Hauptverbindung klar ein Verhältnis von einem Phospheniumkation zu zwei Triphenylphosphinliganden am Metall aufzeigte ( $^2J_{\text{PP}} \approx 150$  Hz). Das Signal des freien Triphenylphosphins wurde nun bei -5.0 ppm, ebenfalls stark verbreitert, beobachtet. Eine Wechselwirkung des freien Triphenylphosphins mit dem überschüssigen Phospheniumkation scheint nicht unwahrscheinlich. Ein Triphenylphosphin-Diphenylphosphenium-Addukt ist von Burford *et al.* [99] kristallisiert worden. Addukte von  $\text{PPh}_3$  mit den vermutlich weniger Lewis-sauren Diamidophospheniumkationen sind bisher nicht beschrieben worden, jedoch solche von dem basischeren Trimethylphosphin [35]. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum waren nach den Integralverhältnissen der Ringprotonen zu den Protonen der Methoxygruppen der Aromaten und der Anzahl der Signale mehr als zwei Signalsätze zu beobachten. Die Beobachtung von diastereotopen Ringprotonen sowie die Verbreiterung einiger Methoxysignale deutet auf das Vorliegen von atropisomeren Strukturen hin.

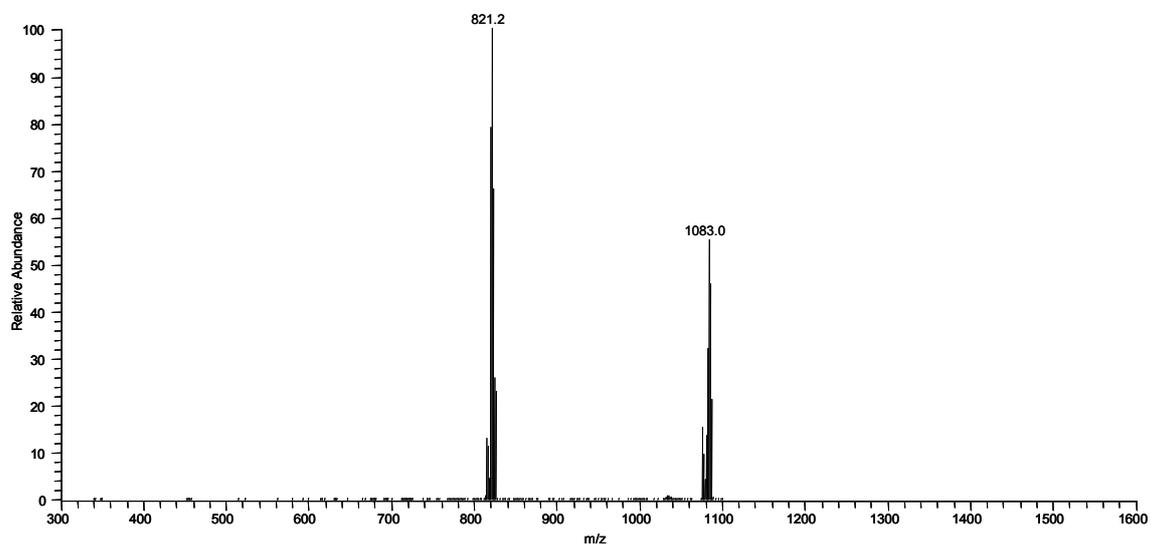


**Abb. 55.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR einer Lösung von  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (4.3 mg, 3.7  $\mu\text{mol}$ ) und Phospheniumkation **25** (9.9 mg, 7.5  $\mu\text{mol}$ ) in 0.8 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162.0 MHz, 295 K, NS = 256, D1 = 2.0 s, LB = 20 Hz.

Eine NMR-Probe mit einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:1 (7.4  $\mu\text{mol}$  Phospheniumkation **25**, 7.6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ) wurde ESI-MS-spektroskopisch<sup>1</sup> untersucht. Die im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum beobachtete Spezies liess sich bei vorsichtigem Arbeiten unter weitgehendem Ausschluss von Wasser und Luft mittels ESI-MS-Spektroskopie detektieren.



**Abb. 56.** ESI-MS Spektrum einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung aus Phospheniumkation **25** und  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  im Verhältnis 1:1; Ausschnitt: zoom-scan auf Signal bei  $m/z = 821$  ( $\text{P}^+ + \text{Pd} + \text{PPh}_3$ )<sup>+</sup>.



**Abb. 57.** ESI-MS-MS Spektrum: gezielte Fragmentierung des peaks bei  $m/z = 1083$  ( $\text{P}^+ + \text{Pd} + 2\text{PPh}_3$ )<sup>+</sup>  $\text{®}$  821 ( $\text{P}^+ + \text{Pd} + \text{PPh}_3$ )<sup>+</sup>.

<sup>1</sup> Die in dieser Arbeit abgebildeten ESI-MS-Spektren wurden von Christian Markert aufgenommen, wofür ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

## Fazit der NMR-Rohr-Experimente mit Pd(0)-Spezies:

Bei der Verwendung von  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  ist eindeutig eine Komplexierung des Phospheniumkations an das Metall erfolgt. Laut  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum ist der Komplex  $C_2$ -symmetrisch, und die hauptsächlich beobachtete Spezies hat die schematische Zusammensetzung von  $[(\text{P}^+)\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BAr}_\text{F}$ . Die Signalverbreiterung deutet auf dynamische Prozesse hin.

Im Fall von  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  ist es nicht möglich eine definitive Aussage zu machen. Zwar könnte es sich bei den Signalen bei 232.8 und 230.8 ppm um Palladium-Phospheniumkomplexe handeln, die gegenüber der chemischen Verschiebung des freien Phospheniumkations beobachtete Hochfeldverschiebung dieser Signale könnte jedoch auch auf eine Wechselwirkung des Phospheniumkations mit Dibenzylidenaceton zurückzuführen sein.

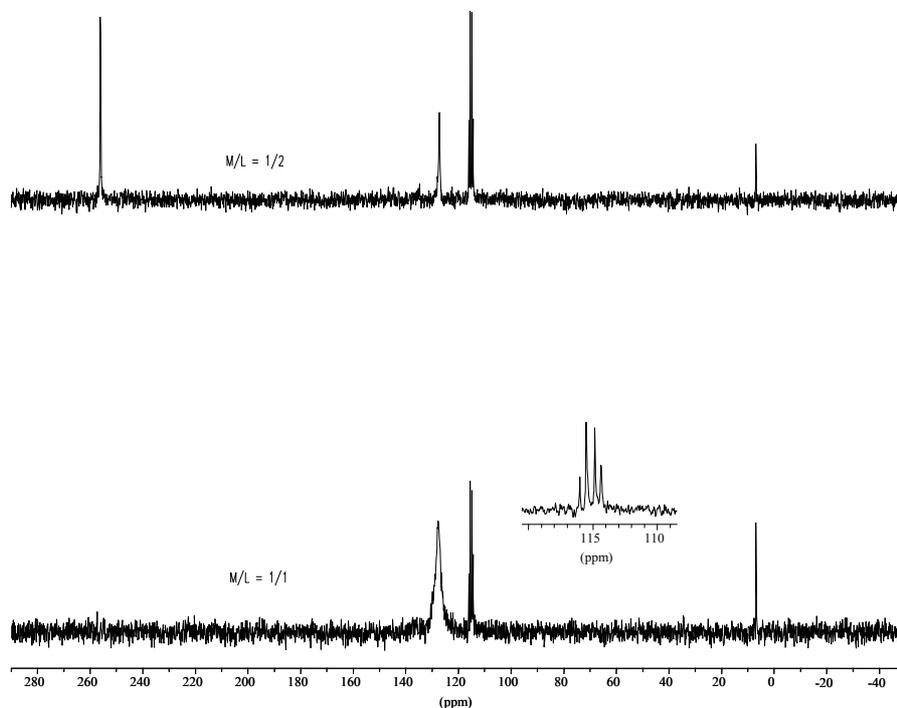
$\text{Pd}(0)$  scheint als elektronenreiche Spezies gut geeignet für die Komplexierung mit Phospheniumkationen. Dibenzylidenaceton scheint hingegen als zusätzlicher Ligand keine gute Wahl zu sein. Phosphinliganden ermöglichen durch die beobachtbaren  $^2J_{\text{PP}}$  – Kopplungen neben der definitiven Aussage über eine erfolgte Komplexbildung, auch strukturelle Schlüsse zu ziehen.

## Pd(II)-Komplexvorläufer

### $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$

Bei der versuchten Komplexierung des Phospheniumkations **19** ( $\text{Ar} = 2\text{-MeC}_6\text{H}_5$ , Gegenion  $\text{AlCl}_4^-$ , 20 mg, 34  $\mu\text{mol}$ ) mit  $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$  (6.2 mg, 17  $\mu\text{mol}$ ) wurde im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum (Abb. 58) als stärkstes Signal ein sehr breites Signal bei 131.1 ppm beobachtet. Weiterhin waren deutlich zwei miteinander koppelnde Dupletts zu beobachten ( $\delta = 119.2, 118.0$  ppm,  $J_{\text{AB}} = 78.7$  Hz). Das Integralverhältnis der Signale bei 131.1 ppm und 118.0 ppm betrug  $\sim 1.00/0.22$  ( $D_1 = 2.0$  s). Bei einem M/L-Verhältnis von 1/2 (**19** (20 mg, 34  $\mu\text{mol}$ );  $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$  (3.1 mg, 8.5  $\mu\text{mol}$ )) war deutlich das scharfe Signal des freien Phospheniumkations bei 259.4 ppm zu beobachten. In diesem Fall war das Signal des AB-Systems deutlich höher in der Intensität (Abb. 58). Das Integralverhältnis der drei Hauptsignale (259.4 ppm, 130.7 ppm, 118.6 ppm) betrug in diesem Fall  $\sim 1.00/0.94/1.23$

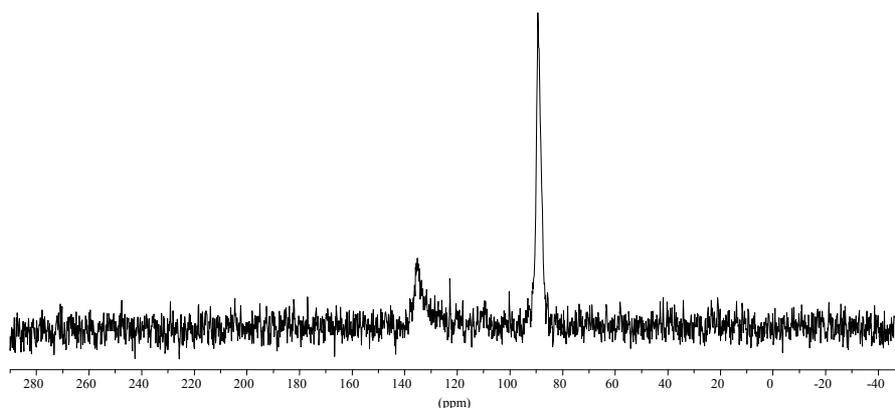
(D1 = 2 s). Das den Ringprotonen des Phospheniumkations zugeordnete Signal liess sich in beiden Fällen im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum nicht identifizieren.



**Abb. 58.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektren von Lösungen aus (unten): Phospheniumkation **19** (20 mg, 34  $\mu\text{mol}$ ),  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$  (6.2 mg, 17  $\mu\text{mol}$ ) in 0.7 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; (oben): Phospheniumkation **19** (20 mg, 34  $\mu\text{mol}$ ),  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$  (3.1 mg, 8.5  $\mu\text{mol}$ ) in 0.7 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 162.0 MHz, 295 K, NS = 256, D1 = 2.0 s, LB = 10 Hz.

### $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{OTf}$

$[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{OTf}$  (4.9 mg, 13  $\mu\text{mol}$ ) und Phospheniumkation **25** (17.1 mg, 13.0  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 0.7 - 0.8 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum zeigten sich breite Signale bei 138.6 und 92.7 ppm (Abb. 59). Bei 5.50 ppm wurde im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum neben vielen anderen Signalen ein scharfes Duplett mit einer Kopplungskonstante von  $J = 4.6$  Hz beobachtet. Die Kopplungskonstante ist etwa 1 Hz grösser als die normalerweise für dieses Phospheniumkation beobachtete. Dennoch sprachen Signalmultiplizität und Lage dafür, dass es sich um die Ringprotonen einer im zeitlichen Mittel  $\text{C}_2$ -symmetrischen Phosphorspezies handelte.

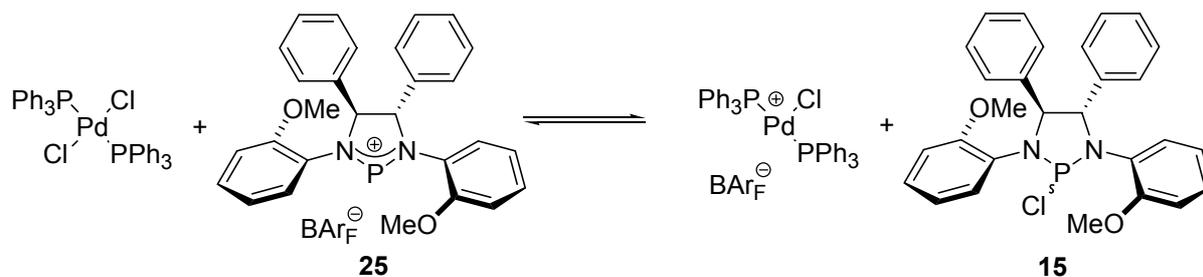


**Abb. 59.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum einer Lösung von  $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{OTf}$  (4.9 mg, 13  $\mu\text{mol}$ ) und Phospheniumkation **25** (17.1 mg, 13  $\mu\text{mol}$ ) in 0.7 – 0.8 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162.0 MHz, 295 K, NS = 256, D1 = 2.0 s, LB = 20 Hz.

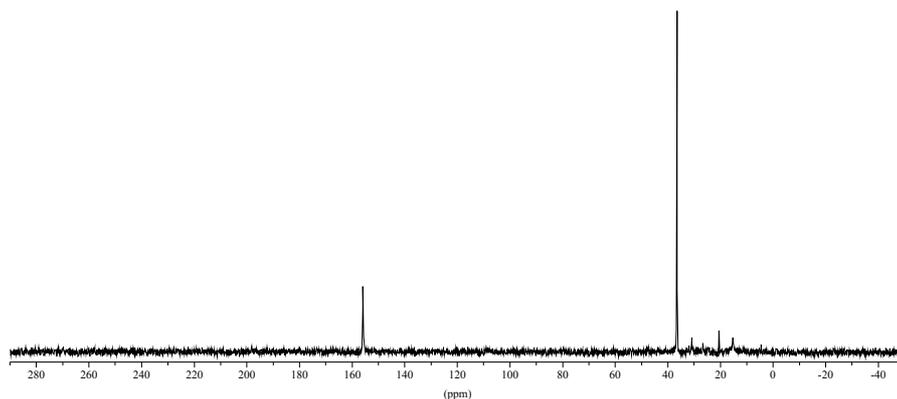
### $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$

Phospheniumkation **25** (9.8 mg, 7.4  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$  (5.2 – 5.3 mg, 7.4 – 7.6  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 0.7 ml absolutiertem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Die Lösung färbte sich innerhalb weniger Minuten intensiv gelb. Kurze Zeit nach der Zugabe des Lösungsmittels war das Ausfallen von Feststoff zu sehen. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum wurden Signale bei 159.2 (das entspricht in etwa der chemischen Verschiebung des Diazachlorphosphins **15**, Tabelle 2) und 39.8 ppm beobachtet (Abb. 61). Das Integralverhältnis betrug (bei einem delay von D1 = 2.0 s) 1.0/2.1. Die chemische Verschiebung des in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  nur schlecht löslichen Precursors  $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$  betrug im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (unter gleichen Spektrometerbedingungen) 23.9 ppm. Im  $^1\text{H}$  NMR erschien im wesentlichen ein Signalsatz. Das Signal der Ringprotonen des Phospheniumkations (oder dem durch schnellen Halogenaustausch ineinander überführten diastereotopen Protonen des Diazachlorphospholidins (Abb. 26)) wurde klar beobachtet (Abb. 62). Die Kopplungskonstante ( $^3J_{\text{PH}}$ ) ist mit 4.4 Hz etwa 0.6 Hz grösser als die des Phospheniumkations. Das Signal erscheint Hochfeld-verschoben und überlappt mit dem Signal des Lösungsmittels.

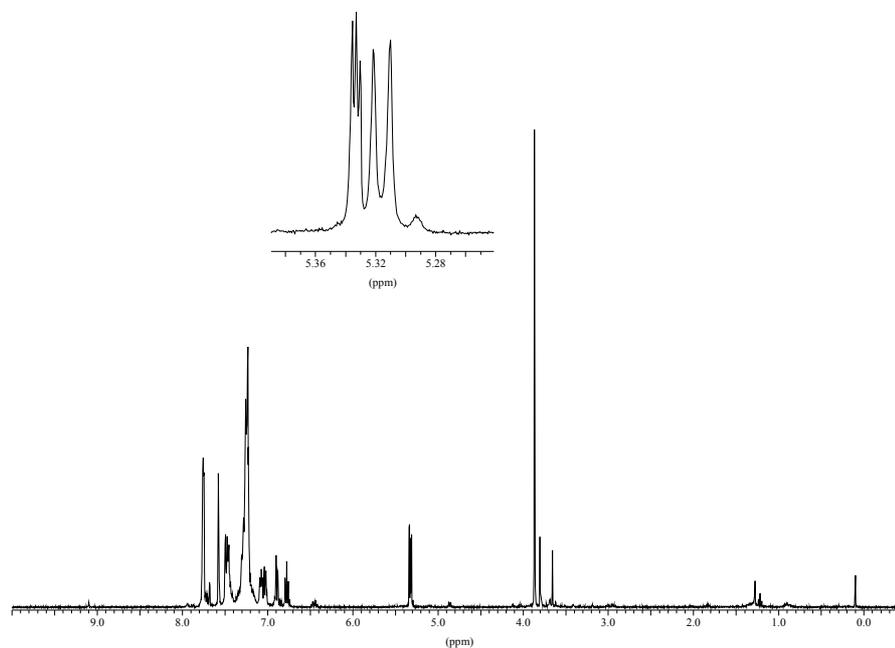
Diese Beobachtungen machen die Vermutung plausibel, dass durch das Phospheniumkation **25** ein Chlorid vom Palladiumprecursor abstrahiert worden ist, wie es von Baker *et al.* im Fall von Rhodium (Wilkinsons Katalysator) beobachtet wurde [35].



**Abb. 60.** Chloridabstraktion vom Palladiumprecursor durch das Phospheniumkation.



**Abb. 61.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum einer Lösung von  $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$  (5.2 – 5.3 mg, 7.4 – 7.6  $\mu\text{mol}$ ) und Phospheniumkation **25** (9.8 mg, 7.4  $\mu\text{mol}$ ) in 0.7 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162.0 MHz, 295 K, D1 = 2.0 s, NS = 256, LB = 10 Hz.



**Abb. 62.**  $^1\text{H}$  NMR der in Abb. 61 dargestellten Probe. 400.1 MHz, 295 K, NS = 16.

### **[(TMEDA)PdMe<sub>2</sub>]**

Als Chlorid-freier, neutraler Palladium(II)-Komplexvorläufer wurde [(TMEDA)<sub>2</sub>PdMe<sub>2</sub>] nach einer Vorschrift von van Koten *et al.* synthetisiert [100]. Die Darstellung des vermutlich besser geeigneten Precursors [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdMe<sub>2</sub>], die in derselben Publikation beschrieben ist, gelang nicht. Besser geeignet wäre dieser vermutlich, da sich Triphenylphosphin als guter Koligand erwiesen hat und zum anderen Amine Addukte mit Phospheniumkationen bilden [98]. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum einer Lösung aus Phospheniumkation **25** und (TMEDA)<sub>2</sub>PdMe<sub>2</sub> im Verhältnis 1:1 erschienen Signale mit hoher Intensität bei 118.2, 112.5 und 13.2 ppm als breite Singulets. Schwache aber scharfe Signale waren bei 203.5 und 21.9 ppm zu sehen.

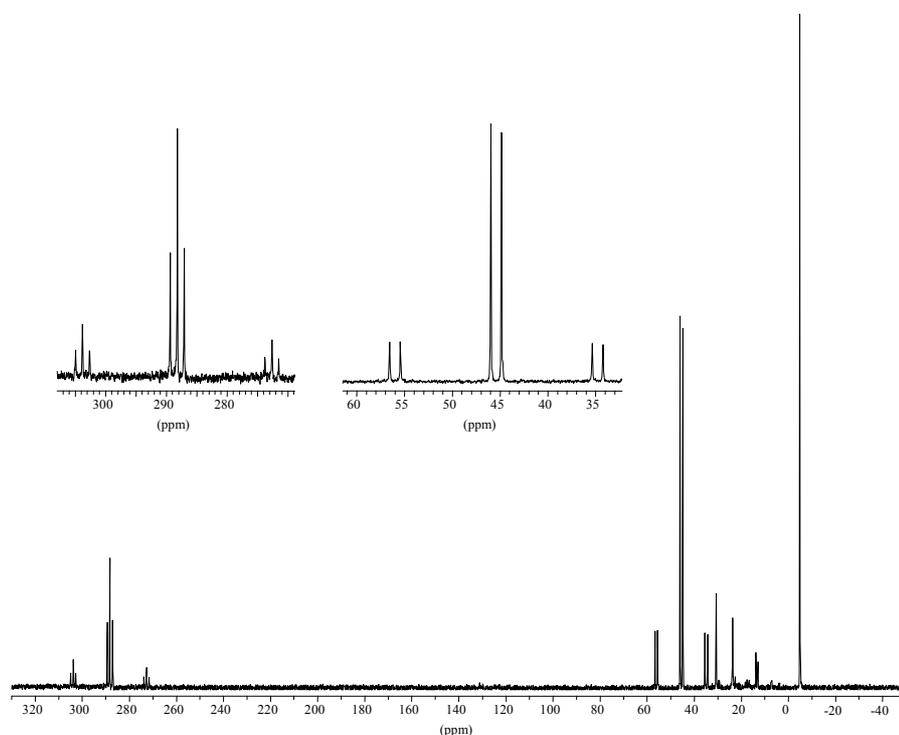
### **[Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] als Pt(0)-Komplexvorläufer**

Baker *et al.* beschrieben 2004 die erfolgreiche Darstellung des ersten publizierten Phosphenium-Platinkomplexes [24] unter Verwendung von [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] als Komplexvorläufer. Das in dieser Publikation verwendete Phospheniumkation **34** trägt zwei *ortho*-Methylsubstituenten am, mit dem Stickstoff verknüpften, Arylring. Dieser Ligand war auch bei der Komplexbildung mit Wilkinsons Katalysator eingesetzt worden. In diesem Fall war eine teilweise Anionmetathese und ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Komplex erhalten worden (Abb. 29). Die isolierte Platinspezies ist dreifach koordiniert und bot somit im Vergleich zu Komplexen des Wilkinsonsotyps mehr Raum für den sterisch anspruchsvollen Liganden.

Eine entsprechende Beobachtung wurde im Rahmen dieser Arbeit gemacht als Phospheniumkation **28** (Ar = 2-MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, A<sup>-</sup> = BAr<sub>F</sub><sup>-</sup>), welches den grössten sterischen Anspruch der Phospheniumkationen **24-26**, **28** hat, mit [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] in einem NMR-Rohr-Versuch in Lösung gebracht wurde. Ebenso wie <sup>103</sup>Rhodium besitzt <sup>195</sup>Platin einen Kernspin von ½ und bei einer natürlichen Häufigkeit dieses Isotops von 33.8 % lassen sich die <sup>1</sup>J-Kopplungen zu <sup>31</sup>P-Kernen im Bereich von 1080 – 4510 Hz [101] im <sup>31</sup>P NMR-Spektrum gut beobachten. In einem NMR-Rohrversuch konnte im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum deutlich die Bildung eines definierten Komplexes in einer *in situ* hergestellten (und abschliessend filtrierten) Lösung des Phospheniumkations aus Diazachlorphospholidin **18** (7.1 mg, 13 μmol), NaBAr<sub>F</sub> (12.2 mg, 13.8 μmol) zu der nach ca. 20 Minuten [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (16.2 mg, 13.0 μmol) gegeben wurde, beobachtet werden (Abb. 63). Es bildete sich klar ein

Komplex mit einem Phospheniumkation- und zwei Triphenylphosphinliganden. Auffällig ist die hohe Tieffeldverschiebung des koordinierten Phospheniumliganden von 288.2 ppm (gegenüber 244.6 ppm des freien Phospheniumkations ins  $\text{CDCl}_3$ ; Tabelle 2). Die beobachteten Kopplungskonstanten ( $^1J_{\text{PPt}}$ ) sind mit 6305 Hz für den Phospheniumliganden und 4291 Hz für die Phosphinliganden ungewöhnlich gross, jedoch zumindest für den Phospheniumliganden kleiner als die von Baker *et al.* beobachteten Werte. In der Literatur sind Versuche unternommen worden die Grösse der Kopplungskonstanten mit der P-Pt-Bindungslänge in Platin(II)- und Pt(IV)-Komplexen zu korrelieren [102, 103]. Tatsächlich weist der von Baker *et al.* untersuchte Komplex die kürzeste bekannte Platin-Phosphorbindung auf.

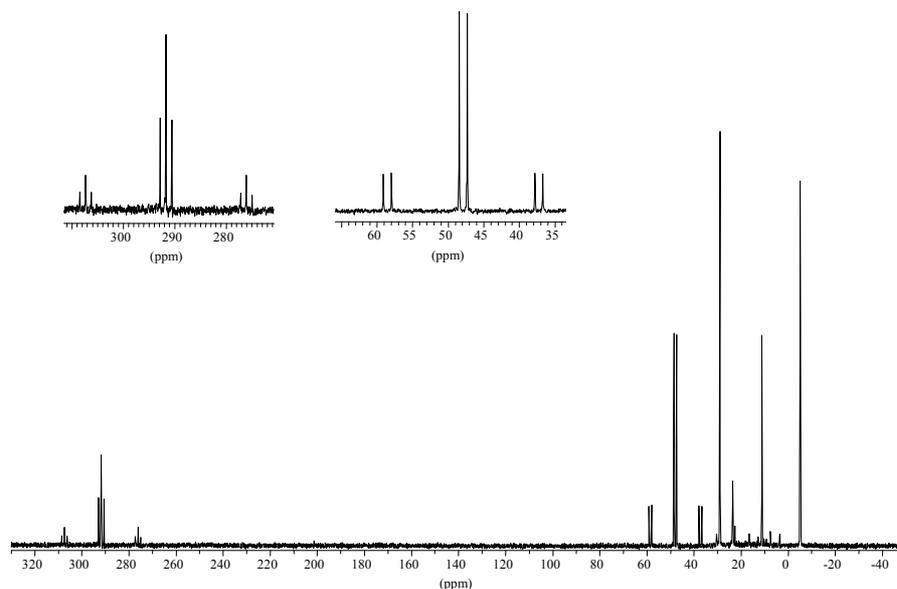
Das Signal bei -4.9 ppm wurde freiem Triphenylphosphin zugeordnet.



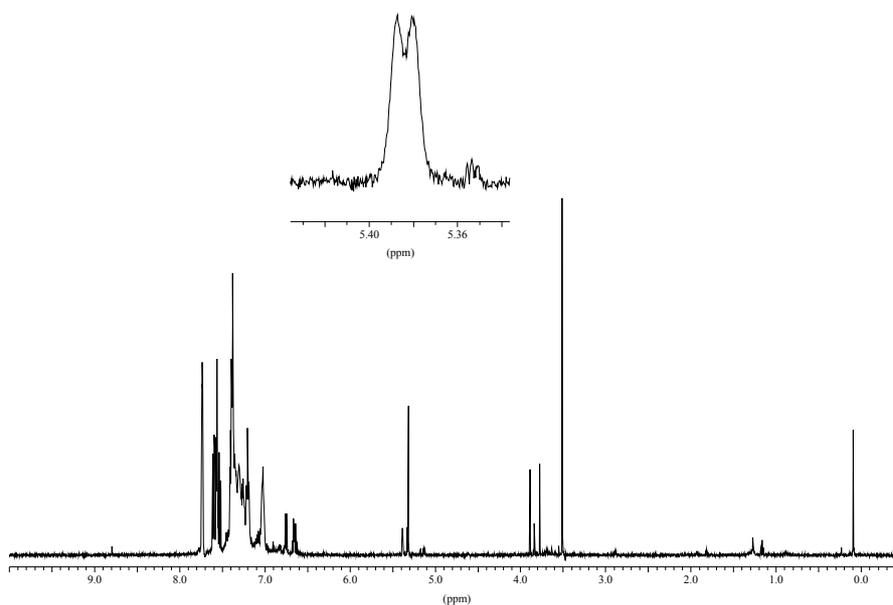
**Abb. 63.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum einer filtrierten Lösung aus **18** (7.1 mg, 13  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{NaBAR}_\text{F}$  (12.2 mg, 13.8  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  (16.2 mg, 13.0  $\mu\text{mol}$ ) in 0.9 ml  $\text{CDCl}_3$ , 202.5 MHz, 295 K, D1 = 0.1 s, NS = 6922, LB = 5 Hz.

Mit Phospheniumkation **25** ( $\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{A}^- = \text{BAR}_\text{F}^-$ ) liess sich ebenfalls die Bildung eines definierter Komplexes im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum erkennen, obwohl ein grösserer Anteil an nicht identifizierten Verunreinigungen zu beobachten war (Abb. 64). Im  $^1\text{H}$  NMR erkennt man hingegen deutlich die zum Phospheniumkationkomplex gehörenden Signale der

Ringprotonen in Nachbarschaft zu dem Signal des NMR-Lösungsmittels ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\delta = 5.32 \text{ ppm}$ ) und der Methoxygruppe bei  $3.52 \text{ ppm}$  (Abb. 65).



**Abb. 64.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum einer filtrierten Lösung aus **25** (6.4 mg, 13  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{NaBAR}_\text{F}$  (12.0 mg, 13.5  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  (16.4 mg, 13.2  $\mu\text{mol}$ ) in 0.8 ml  $\text{CDCl}_3$ , 202.5 MHz, 295 K,  $D_1 = 0.1 \text{ s}$ ,  $\text{NS} = 3874$ ,  $\text{LB} = 5 \text{ Hz}$ .)



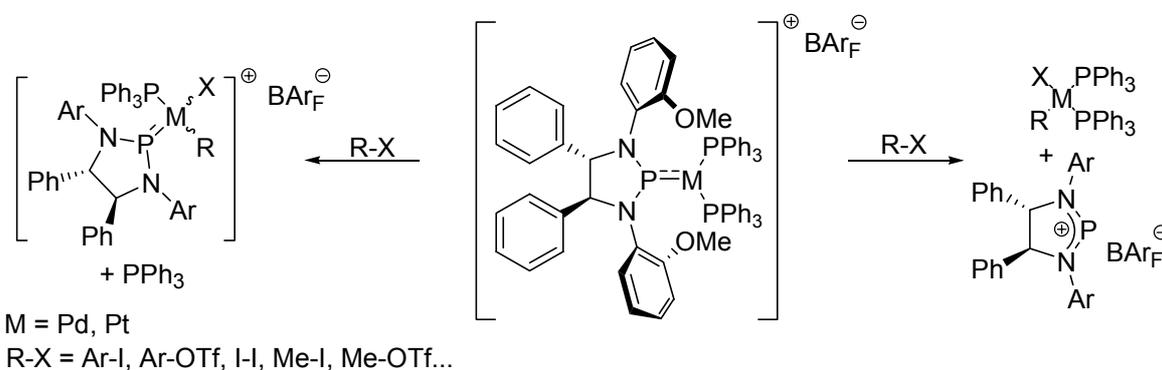
**Abb. 65.**  $^1\text{H}$  NMR der identischen Probe (Abb. 45), 500.1 MHz, 295 K,  $\text{NS} = 16$ .

## Fazit der Untersuchungen über Phospheniumkationen und Ausblick auf mögliche Folgeuntersuchungen

Alle drei Metallprecursor ( $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  und  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ) mit denen eine mehr oder weniger definierte Komplexbildung beobachtet wurde, enthielten Phosphinliganden. Achirale Phosphinliganden sind keine idealen Koliganden, wenn die Komplexe in Hinblick auf den Einsatz in der asymmetrischen Katalyse synthetisiert werden, wie durch das Ergebnis der Hydrierversuche mit Wilkinsons Katalysator unter Einsatz des Phospheniumkations **25** bzw. **29** bestätigt wurde.

Es scheint einleuchtend, dass die Dissoziation eines Phospheniumliganden in Konkurrenz zu einem Phosphinliganden auf einer formal höheren Oxidationsstufe des Übergangsmetallkomplexes bevorzugt ist. Das Erhalten von racemischen Produkt beim Einsatz von Komplexgemischen des Wilkinsons Typs in der asymmetrischen Hydrierung könnte ein Hinweis in diese Richtung sein, wobei nicht auszuschliessen ist, dass ein achiraler Komplex die eigentliche Katalysatorvorstufe darstellte. Weiterhin reagierte das Phospheniumkation **25** mit  $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$  unter Chloridabstraktion statt unter Austausch eines  $\text{PPh}_3$ -Liganden.

Um die konkurrierende Dissoziation von Phosphenium- bzw. Phosphinliganden systematisch zu untersuchen, bietet es sich an, das Reaktionsverhalten des beobachteten Platin- und Palladiumkomplexes zu studieren. Dies könnte am einfachsten anhand stöchiometrischer Reaktionen geschehen. Es wäre festzustellen, welchen Liganden diese Komplexe im Fall einer oxidativen Addition von z. B. Aryliodid, Aryltriflat oder Iod verlieren.



**Abb. 66.** Hypothetische oxidative Addition an Phospheniumkomplexen

Umgekehrt stabilisieren Phospheniumkationen Übergangsmetalle in formal niedrigen Oxidationsstufen, wie sich am Beispiel der beobachteten Palladium und Platinkomplexe

zeigen liess. In beiden Fällen wurden zwei Triphenylphosphinliganden aus dem zugehörigen Komplex verdrängt. Die Metallzentren gaben also in beiden Fällen zugunsten der Komplexierung mit dem Phospheniumkation ihren formalen 18 e<sup>-</sup>-Zustand auf. Der untersuchte Palladiumkomplex war so stabil, dass er ESI-MS-spektroskopisch untersucht werden konnte.

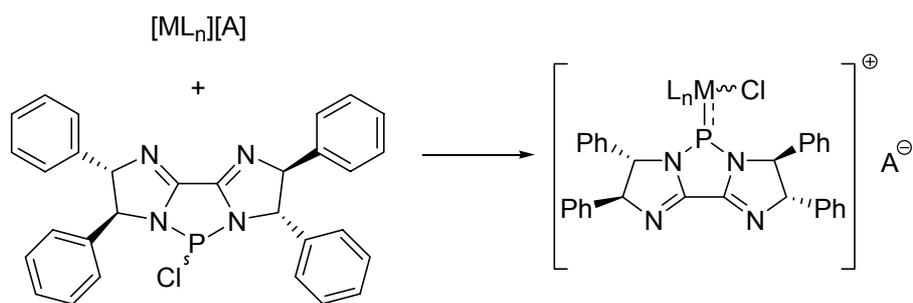
Eine Möglichkeit einen Phospheniummetallkomplex in zwei verschiedenen formalen Oxidationsstufen zu stabilisieren, könnte in der Synthese zweizähliger Liganden mit einer Phosphin- und einer Phospheniumeinheit bestehen. Die wahrscheinliche, intramolekulare Adduktbildung zwischen Phosphenium- und Phosphineinheit muss nicht zwangsläufig problematisch sein, da die Adduktbildung reversibel ist [35]. Baker *et al.* zeigten mit der Synthese eines Phosphenium-Carben-Platinkomplexes, dass Addukte zur Bildung von Phospheniumkomplexen geeignet sind [24]. Zweizählige Liganden mit einer Phospheniumeinheit sind allerdings bisher nicht in der Literatur beschrieben.

Für die Bildung eines definierten Phosphenium-Komplexes eines Metalles in einer höheren formalen Oxidationsstufe ist Chlorid vermutlich kein geeigneter Metalligand, wie durch die Untersuchungen von Baker *et al.* [35] an [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und durch die beobachtete Chloridabstraktion aus [Cl<sub>2</sub>Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte. Die Isolierung von kationischen Eisen(II)- und Ruthenium(II)-Phospheniumkomplexen gelang Nakazawa *et al.* [27, 52, 104] unter Einsatz von elektronenreichen Liganden wie Methyl-, Trimethylsilyl- oder Trimethylgermylliganden und des Cyclopentadienylanions.

Möglicherweise liessen sich kationische Phosphenium-Übergangsmetallkomplexe auch durch eine oxidative Addition der Diazachlorphospholide an einen kationischen Metallprecursor erhalten.

Gudat *et al.* [54] publizierten die formale oxidative Addition eines *P*-Chlorodiazaphospholens an einen neutralen Wolframkomplex. 2-Chloro-1,3-disubstituierte Imidazolinium Salze sind von Fürstner *et al.* [105] erfolgreich an Pd (0) Komplexe addiert worden.

Diese Strategie wäre auch bei der anfänglich untersuchten, von Biimidazolin **2** abgeleiteten PCl-Verbindung **6** verfolgbar (Abb. 67).



**Abb. 67.** Oxidative Addition von **6** an einen kationischen Metallprecursor

Eine potentiell vielversprechende Reaktion für die Untersuchung von Palladium-Phospheniumkomplexen ist die allylische Alkylierung mit neutralen Nucleophilen. Die Akzeptoreigenschaften des Liganden könnten die (in Abwesenheit eines Nucleophils) verhältnismässig stabilen Palladium(II)-Komplexe, die vermutlich den resting state der Reaktion darstellen, destabilisieren und somit zu einer Reaktionsbeschleunigung führen. Gleichzeitig würde der empfindliche Palladium(0)-Komplex stabilisiert werden.

Ein grosser Nachteil der Phospheniumliganden ist sicherlich ihre grosse Hydrolyseempfindlichkeit. Auf der anderen Seite sollten Phospheniumkationen als Elektronenmangelverbindungen im Vergleich zu Phosphinen, Phosphiniten und ähnlichen als Liganden eingesetzten 3-bindigen Phosphorverbindungen stabiler gegenüber Oxidation sein. Die eingesetzten Phospheniumkationen haben den Nachteil der möglichen Bildung von verschiedenen atropisomeren Komplexen. Dies erschwert die Untersuchung des Komplexierungsverhaltens.

## Borabisoxazoline

### Synthese: Möglichkeiten und Einschränkungen der Strukturvariation

Die Synthese der Borabisoxazolinliganden (Bora-BOX) basiert auf der Kombination von zwei publizierten Methoden. Diese beinhalten die Quarternisierung von Dialkyl- oder Diarylchlorboranen mit funktionalisierten Lithiumorganyle [106, 107] und die Lithierung von 2-H-Oxazolinen [108-110]. Die Lithiumsalze der Borabisoxazoline wurden zuerst von Clément Mazet, Universität Basel [111], hergestellt.

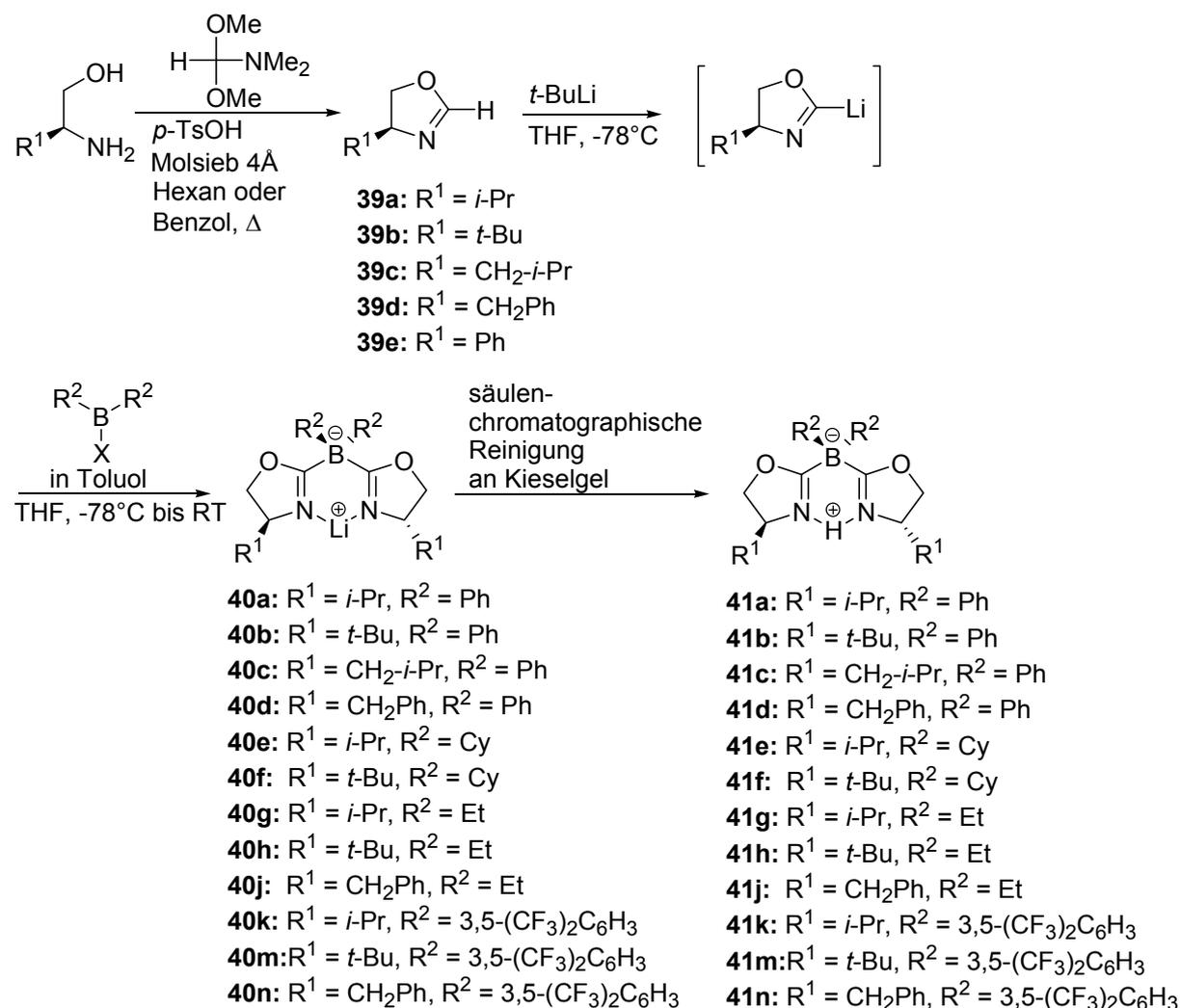


Abb. 68. Synthese der Borabisoxazoline

Die 2-H-Oxazoline wurden entsprechend einer Prozedur von Meyers *et al.* synthetisiert [112] und im Rahmen dieser Arbeit in Ausbeuten von 43-56 % erhalten (**39a-d**, Abb. 68).

Die Lithierung erfolgte in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Verwendung von *t*-BuLi (als Lithiumbase) nach der von denselben Autoren angewandten Methode [110]. Louis A. Silks III *et al.*

beschrieben die Verwendung von *n*-BuLi, LDA und LiHMDS als weitere mögliche Lithierungsreagenzien [109, 113]. Die Zugabe des Borans erfolgte in der Regel in einem nicht koordinierenden Lösungsmittel wie Benzol oder Toluol [114].

Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur und der Entfernung der flüchtigen Komponenten wurden die Lithiumsalze der Borabisoxazoline mit Benzol oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus dem Rohprodukt extrahiert. Eine weitere Reinigung der stark hygroskopischen, pulverigen Feststoffe erfolgte durch Waschen mit absolutem Pentan. Hierbei war allerdings zu beachten, dass die Borabisoxazoline mit R<sup>2</sup> = Alkyl gut in Alkanen löslich sind.

Nach der Umsetzung mit *t*-BuLi und Diethylborbromid konnten die Borabisoxazoline **40g** und **40h** (mit R<sup>1</sup> = *i*-Pr (63%) und R<sup>1</sup> = *t*-Bu (44%)) als Lithiumsalze erhalten werden. Die Reinheit der anderen dargestellten Lithiumsalze war unbefriedigend. Weitere im Rahmen dieser Arbeit verwendete Lithiumsalze von Borabisoxazolinen wurden von C. Mazet hergestellt.

Die Borabisoxazoline **3** mit einem Proton als Gegenion wurden durch Chromatographie der extrahierten und gewaschenen Lithiumsalze oder der ungereinigten Rohprodukte an Kieselgel (Hexan / EtOAc / NEt<sub>3</sub> = 20 / 2 / 1) in sehr hoher Reinheit als Öle oder Feststoffe erhalten.

Bei Kieselgel hoher Aktivität wurde häufig eine erschwerte Elution beobachtet und dessen Verwendung ist deshalb nicht empfohlen.

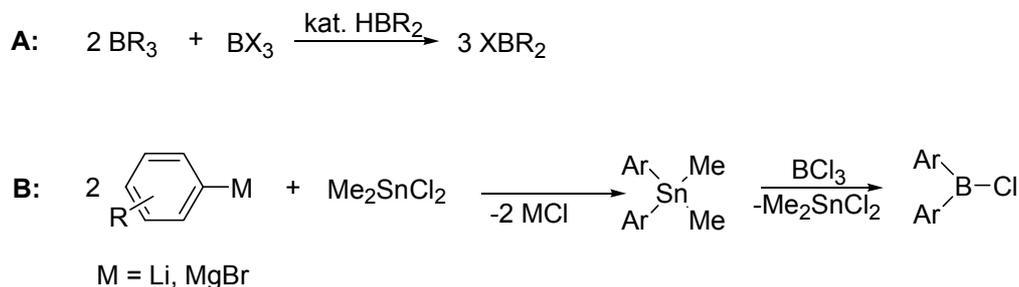
Die Substanzen (**41**) sind weder wasser- noch luftempfindlich und können ohne besondere Vorsichtsmassnahmen über Monate gelagert werden.

Eintrag	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausbeute an HBora-BOX
1	<i>i</i> -Pr	Et	65 % <sup>a)</sup>
2	<i>t</i> -Bu	Et	65 % <sup>a)</sup>
3	CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ph	19 % <sup>b)</sup>
4	CH <sub>2</sub> Ph	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	43 % <sup>b)</sup>
5	CH <sub>2</sub> Ph	Ph	31 % <sup>b)</sup>
6	CH <sub>2</sub> Ph	Et	44 % <sup>b)</sup>

**Tabelle 9:** Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Borabisoxazoline **3** (HBora-BOX); a) Ausbeute basierend auf der Reinigung der gewaschenen Lithiumsalze b) Ausbeute basierend auf eingesetzter Menge 2-H-Oxazolin.

Der modulare Aufbau der Liganden aus 2-H-Oxazolin und Dialkyl- bzw. Diarylhalogenboran ermöglicht eine einfache und schnelle Variation der Ligandenstruktur und bietet somit Möglichkeiten zur Anpassung der elektronischen Eigenschaften und des sterischen Anspruchs der Liganden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei in der Literatur beschriebene Zugänge zu Verbindungen der allgemeinen Formel  $R_2BX$  angewendet (Abb. 69):



**Abb. 69.** Geläufige Synthesemethoden zur Darstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel  $R_2BX$ .

1. Komproportionierung von Trihalogenboranen  $BX_3$  ( $X = F, Cl, Br$ ) mit Trialkyl- oder Triarylboranen  $BR_3$  unter Zusatz von katalytischen Mengen Borhydriden  $R_2BH$  [115] (Abb. 69 A).

2. Transmetallierung der Arylreste von Diaryldimethylzinn auf  $BCl_3$  [114, 116] (Abb. 69 B).

Weiterhin ist in der Literatur von der Umsetzung von Tetraaryldiboroxiden mit  $BCl_3$  [117, 118], der Hydroborierung von Alkenen mit Monochlorboran [119] und weiteren Darstellungsmöglichkeiten wie der Reaktion von 2,2'-Dilithiumbiphenyl mit  $BCl_3$  [120] und der Umsetzung von Dialkyl(dimethylamido)boranen [121] zum Erhalt von Verbindungen der allgemeinen Formel  $R_2BX$  berichtet worden.  $Me_2BBr$  wird in der Regel durch Transmetallierung zweier Methylgruppen von  $SnMe_4$  auf  $BBr_3$  hergestellt [122, 123].

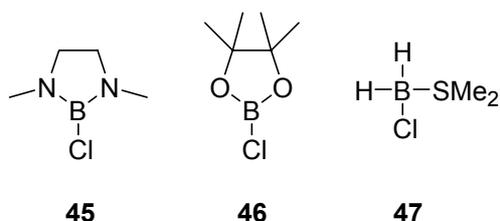
Einige Dialkyl- bzw. Diarylhalogenborane sind kommerziell erhältlich. Dies waren zu dem Zeitpunkt, zu dem diese Arbeit verfasst wurde, folgende Verbindungen:  $Ph_2BCl$ ,  $Cy_2BX$  ( $X = Cl, I$ ),  $DIP-X$  ( $X = Cl, Br, I$ ),  $(C_6F_5)_2BCl$ ,  $Mes_2BF$ , B-Iodo-9-BBN, und B-Bromo-9-BBN;  $Me_2BBr$  war trotz gegenteiliger Angabe in den Katalogen nicht erhältlich.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Halogenborane  $Et_2BBr$  **42** und Bis((3,5-trifluormethyl)phenyl)chlorboran **43** wurden in 85 % Ausbeute bzw. 18 % Ausbeute (über zwei Stufen) erhalten.  $Et_2BBr$  wurde unter Verwendung einer katalytischen Menge 9-BBN-Dimer (2.5 mol%) nach Methode A, Abb. 69 hergestellt. Nach beendeter Reaktion in der Lösung verbleibende primäre und sekundäre Borane wurden mit 1-Decen abgefangen um sie in hoch siedende Produkte zu überführen und das Produkt wurde abschliessend durch Destillation abgetrennt.

Die geringe isolierte Ausbeute bei der Synthese von Bis((3,5-trifluormethyl)phenyl)chlorboran (Methode B in Abb. 69) von 18 % über 2 Stufen ist auf die niedrige Effizienz des

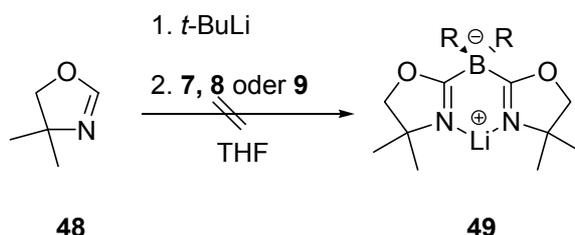
Transmetallierungsschritt vom Zinnorganyl auf die Borverbindung zurückzuführen. Bis(3,5-(trifluormethyl)phenyl)-dimethylzinn (**44**) wurde laut NMR-Spektroskopie sehr rein in 89 % Ausbeute erhalten. In der Literatur ist bisher nur die Darstellung einer (Trifluormethyl)aryl-substituierten Verbindungen beschrieben worden. Peters *et al.* erhielten Bis(4-(trifluormethyl)phenyl)-chlorboran in 31 % Ausbeute ausgehend von der entsprechenden Organozinnverbindung. Ein Vergleich zu anderen, von diesen Autoren publizierten Verbindungen zeigte, dass diese Ausbeute auffällig niedrig war [114]. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass Chambers und Chivers [116] die Synthese von Bis(pentafluorphenyl)chlorboran in 36% Ausbeute, Piers *et al.* [124] mit einer modifizierten Prozedur in 68% Ausbeute gelang.

Es wurde versucht, weitere Borprecursor der allgemeinen Formel  $R_2BX$  zur Darstellung von Borabisoxazolin einzusetzen (Abb. 70 und 71).



**Abb. 70.** Borprecursor der allgemeinen Formel  $R_2BX$  ohne Kohlenstoffsubstituenten

Die vom *N,N*-Dimethylethylendiamin [122] bzw. Pinakol [125] abgeleiteten Precursor **45** und **46** wurden durch Reaktion mit  $BCl_3$  in Analogie zu Literaturvorschriften hergestellt; das Dimethylsulfidaddukt von Monochlorboran **47** ist kommerziell erhältlich.



**Abb. 71.** Versuchte Bildung des Borabisoxazolins **49**

Für die Vorversuche wurde das käufliche, achirale 4,4-Dimethyl-2-H-Oxazolin **48** als Vorläufer für das Lithiumoxazolin verwendet. Das gewünschte Borabisoxazolin **49** konnte in keinem Fall isoliert werden (Abb. 71).

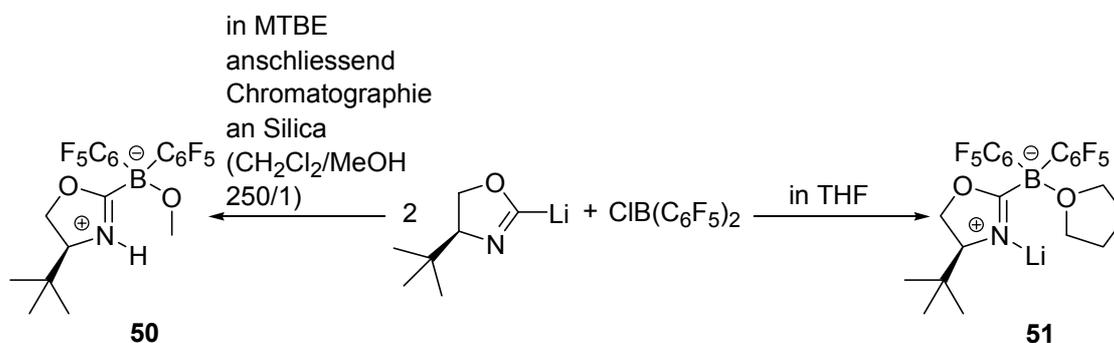
Das aus der Reaktion von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin **45** mit 2 Äquivalenten Lithiumoxazolin erhaltene Rohprodukt war weder in Benzol noch in Dichlormethan löslich,

löste sich jedoch vollständig in Aceton. Mittels Chromatographie an Kieselgel konnte keine Verbindung isoliert werden, die das für das Produkt erwartete  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum aufwies.

Das aus der Reaktion von 2-Chlor-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **46** mit 2 Äquivalenten Lithiumoxazolin erhaltene Produkt war ebenfalls kaum in Benzol löslich. Nach Zugabe von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bekam die Lösung eine gelartige Konsistenz und dieses Gel konnte auch durch Zugabe von THF nicht mehr in Lösung gebracht werden. Bei einem Wiederholungsversuch wurde das Rohprodukt direkt in  $\text{THF-d}_8$  vermessen. Im  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum waren zwei Hauptverbindungen, im  $^1\text{H}$  NMR mehrere Signale im Bereich der chemischen Verschiebung der Oxazolinringprotonen erkennbar. Aufgrund des beobachteten Verhaltens bei der Zugabe von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw. Benzol wurden keine weiteren Reinigungsversuche der erhaltenen Mischung unternommen.

Bei der Umsetzung des Dimethylsulfid-Monochlorboranadduktes **47** mit zwei Äquivalenten Lithiumoxazolin waren im  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum des Rohproduktes eine Vielzahl von Signalen zu beobachten.

Der modulare Aufbau der Borabisoxazoline erlaubt eine elektronische Feinabstimmung durch die Wahl der Substituenten an den Arylringen der verwendeten Diarylborverbindung [114]. Die Verwendung der Pentafluorphenylgruppe als Borsubstituent erschien als sehr elektronenarmer Aromat bei hoher chemischer Stabilität besonders interessant.

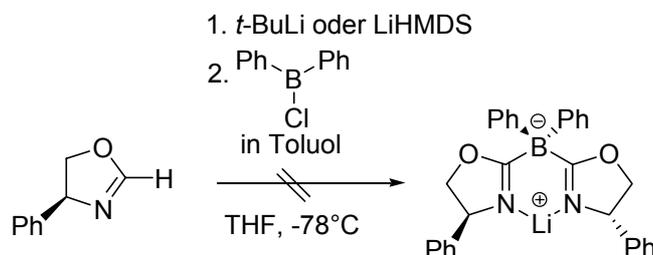


**Abb. 72.** Versuchte Bildung eines Borabisoxazolins mit  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen als Borsubstituenten

C. Mazet beobachtete bei der Durchführung der Reaktion in THF die Bildung des THF-Adduktes **51**, welches durch massenspektroskopische und NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen wurde. Das gewünschte Produkt konnte nicht detektiert werden. Die Zugabe der elektrophilen Borkomponente zur Lösung des Lithiumoxazolins in THF erfolgt in der Regel als Lösung in einem nicht-kordinierenden Lösungsmittel wie Benzol oder Toluol (Abb.68). Bis(pentafluorophenyl)chlorboran ist jedoch in Toluol nicht löslich und wurde deshalb im Reaktionsmedium (THF) zugegeben. Im Rahmen dieser Arbeit

wurde versucht, nicht-koordinierende, polarere bzw. fluorierte Lösungsmittel zur Zugabe des Elektrophils zu verwenden um auszuschliessen, dass eine starke Präkoordination des Elektrophils durch THF die Bildung des Borabisoxazolins verhindert. Es stellte sich jedoch heraus, dass Bis(pentafluorophenyl)chlorboran weder in Trifluortoluol noch in Hexafluorbenzol ausreichend löslich ist.

Um zu untersuchen, ob die Lithierung von 2-H-Oxazolinen und die Bildung des gewünschten Borabisoxazolins in weniger koordinierenden Lösungsmitteln als THF möglich ist, wurde die Reaktion in MTBE durchgeführt [126]. Um das Bis(pentafluorophenyl)chlorboran (0.47 mmol) für die Zugabe in 1 ml MTBE zu lösen, musste vorsichtig erwärmt werden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur blieb die Lösung klar und wurde zur Lösung des Lithiumoxazolins in MTBE gegeben. Als definiertes Produkt wurde nach mehrfacher säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit Dichlormethan und Methanol als Laufmittel **50** in 16 % Ausbeute erhalten. Die Lithierung des 2-H-Oxazolins war somit in dem weniger stark koordinierenden Lösungsmittel MTBE möglich, die Quarternisierung des Chlordiarylborans zum Borabisoxazolin hingegen nicht. Mögliche Ursachen könnten zum einen in der grösseren Lewisacidität der Verbindung und der damit stärkeren Koordination eines Lösungsmittelmoleküls zu suchen sein, zum anderen in der grösseren sterischen Abschirmung des Borzentrums durch die sterisch anspruchsvollen Pentafluorophenylgruppen.



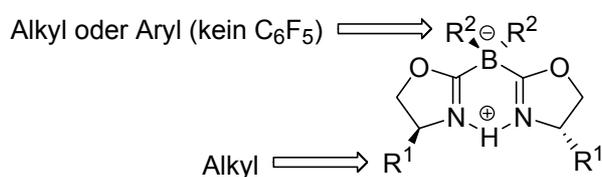
**Abb. 73.** Versuchte Synthesen zur Gewinnung des 4,4'-Phenyl-substituierten Borabisoxazolins

Vom Phenylglycinol abgeleitete, und damit vermutlich alle in 4-Position Aryl-substituierten 2-H-Oxazoline, sind für die Synthese von Borabisoxazolinen nicht geeignet (Abb. 73), obwohl in der Literatur eine Abfangreaktion des entsprechenden 2-Lithiumoxazolins mit Selen zum Selenon beschrieben ist [109, 113]. Nach der Lithierung des 2-H-Oxazolins bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Verwendung von LiHMDS und anschliessender Zugabe von Diphenylchlorboran bei der gleichen Temperatur färbte sich die Reaktionslösung kurz nach der Entfernung des Kältebades intensiv blau. Im  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum waren im Rohprodukt eine Vielzahl von Verbindungen zu beobachten. Die Bildung des 4-Lithiumoxazolins aus dem primär gebildeten 2-Lithiumoxazolin stellt eine Möglichkeit dar, erscheint jedoch im Licht der

Ergebnisse von Louis A. Silks III *et al.* [113] unwahrscheinlich. Silks *et al.* untersuchten exemplarisch die Lithierung des vom Valinol abgeleiteten 2-H-Oxazolines **39a** mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und beobachteten die vollständige Lithierung in 2-Position beim Einsatz von LDA als Lithiumbase bei  $-78^\circ\text{C}$  in THF. Die Bildung des Oxazolidin-2-selenons nach der Zugabe von elementarem Selen erfolgte erst allmählich bei Raumtemperatur. In der gleichen Veröffentlichung beschrieben die Autoren die Bildung des entsprechenden Selenons beim Einsatz des vom Phenylglycinol abgeleiteten 2-H-Oxazolins. Diese Beobachtungen machen die Vermutung plausibel, dass auch das vom Phenylglycinol abgeleitete 2-Lithiumoxazolin bei Temperaturen oberhalb von  $-78^\circ\text{C}$  zumindest kurzzeitig stabil sein sollte.

Eine intensive Verfärbung nach der Entfernung des Reaktionskolbens aus dem Kältebad und eine unselektive Reaktion wurden ebenfalls von C. Mazet bei der Verwendung von *t*-BuLi als Lithiumbase unter ansonsten vergleichbaren Reaktionsbedingungen beobachtet.

Zusammenfassend bestehen folgende Einschränkungen bei der Synthese der Borabisoxazolinliganden: Als Reste  $\text{R}^1$  eignen sich keine Arylreste, und bisher gelang nur die Synthese von Verbindungen mit  $\text{R}^2 = \text{Aryl- oder Alkyl-}$ .  $\text{C}_6\text{F}_5$  ist als Arylgruppe nicht geeignet.



**Abb. 74.** Mögliche Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  in Borabisoxazolinen

## Strukturelle Untersuchungen

### Einfluss der Substituenten am Rückgrat in der Kupfer-katalysierten Cyclopropanierung von Styrol

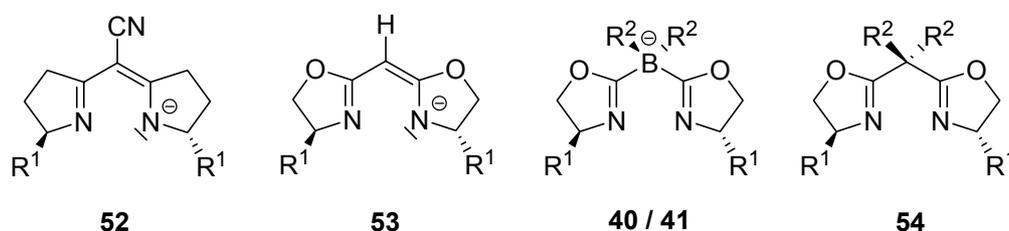
C. Mazet, Universität Basel führte umfangreiche Untersuchungen zur Cyclopropanierung von Styrol mit  $\alpha$ -Diazoessigsäureestern unter Verwendung der neu synthetisierten Borabisoxazolinliganden des Typs **40** durch [111]. Die erhaltenen Ergebnisse erlauben einen Vergleich mit den etablierten Bisoxazolinliganden.

Als besonders erfolgreiche Liganden in der Kupfer-katalysierten asymmetrischen Cyclopropanierung von Olefinen gelten Semicorrine [9, 127], anionische [128-130] und neutrale Bisoxazolin-liganden [131], wobei sich Bisoxazolinligand **54d** (mit  $R^1 = t\text{-Bu}$  und  $R^2 = \text{Me}$ ) als leistungsfähigster Ligand erwiesen hat.

Borabisoxazolinliganden weisen strukturelle Verwandtschaften mit diesen Strukturen auf. Alle diese Ligandenstrukturen bilden in Komplexen 6-gliedrige Chelatringe und die Komplexe verfügen über eine starre annelierte 5-6-5 Ringstruktur, wodurch die räumliche Umgebung des Metall- und somit Reaktionszentrums klar definiert wird.

Eine formale negative Ladung der Liganden findet sich in den Semicorrinen **52** und den anionischen Bisoxazolinliganden **53**, ist jedoch im Gegensatz zu diesen in den Borabisoxazolinigen weiter vom Metallzentrum entfernt. Die strukturelle Verwandtschaft zwischen Borabisoxazolinigen **40** / **41** und neutralen Bisoxazolinigen **54** mit ihrem  $sp^3$ -hybridisiertem verbrückendem Boratom bzw. Kohlenstoffatom ist wiederum stärker ausgeprägt.

Semicorrine **52** und anionische Bisoxazolinliganden **53** weisen hingegen  $sp^2$ -hybridisierte, die Heterocyclen verbrückende, Kohlenstoffatome auf.



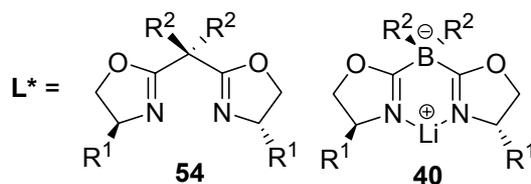
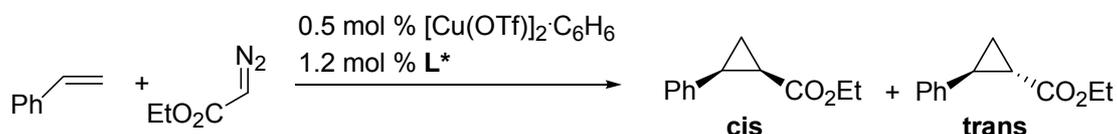
**Abb. 75.** Semicorrine **52** und anionische Bisoxazoline **53** (einzelne Mesomerieformeln), Borabisoxazoline **40** / **41**, Bisoxazoline **54**. Gegenionen wurden nicht dargestellt.

Sowohl Borabisoxazoline **40** / **41** als auch Bisoxazoline **53** / **54** können mit Substituenten  $R^1 = \text{Alkyl}$  (wie z. B.  $t\text{-Bu}$  oder  $i\text{-Pr}$ ) dargestellt werden. Das Oxazolinstrukturelement wird bei

beiden Liganden im Prinzip durch die Kondensation eines Aminoalkohols mit einem Carbonsäureäquivalent aufgebaut. Semicorrine bieten hingegen bedingt durch ihre Darstellung aus Pyroglutamat und möglicher nachfolgender Transformation der Estergruppe ein anderes Spektrum an Substituenten  $R^1$ ; Bisoxazolinliganden mit Esterfunktionen als Substituent  $R^1$  sind von Du *et al.* [132] synthetisiert worden.

Als Standardsubstrat für die Untersuchung des allgemeinen Verhaltens der neuen Borabisoxazolinliganden in der Kupfer-katalysierten Cyclopropanierung, sowie der Substituenteneinflüsse im speziellen, wurde Styrol gewählt.

Die Borabisoxazolinliganden wurden in der Form ihrer Lithiumsalze (**40**) verwendet.



Eintrag	Ligand	$R^1$	$R^2$	<i>cis/trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	Ausbeute ( <i>cis+trans</i> )
					<i>ee</i> [%]	<i>ee</i> [%]	
1	<b>54a</b> <sup>a)b)</sup>	<i>i</i> -Pr	H	36:64	48	64	n.a. <sup>f)</sup>
2	<b>54b</b> <sup>a)c)d)</sup>	<i>t</i> -Bu	H	23:77	93	98	n.a.
3	<b>54c</b> <sup>a)c)e)</sup>	<i>i</i> -Pr	Me	31:69	45	49	n.a.
4	<b>54d</b> <sup>a)c)d)</sup>	<i>t</i> -Bu	Me	27:73	97	99	77
5	<b>54e</b>	<i>i</i> -Pr	Ph	36:64	54	51	85
6	<b>54f</b>	<i>t</i> -Bu	Ph	33:67	91	89	72
7	<b>40a</b>	<i>i</i> -Pr	Ph	29:71	58	65	77
8	<b>40b</b>	<i>t</i> -Bu	Ph	30:70	66	70	84
9	<b>40e</b>	<i>i</i> -Pr	Cy	32:68	24	33	68
10	<b>40f</b>	<i>t</i> -Bu	Cy	28:72	78	66	79
11	<b>40h</b>	<i>t</i> -Bu	Et	28:72	59	72	75
12	<b>40m</b>	<i>t</i> -Bu	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	32:68	68	77	89

**Tabelle 10.** a) Ergebnisse aus Referenz [131], T = 25°C falls nicht anders angegeben b) Lösungsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> c) Lösungsmittel CHCl<sub>3</sub> d) das *R,R*-Enantiomer des Liganden wurde verwendet e) Reaktion wurde bei 0°C durchgeführt f) nicht angegeben;  
weitere Reaktionsparameter: Reaktionen Einträge 5-12 in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, RT.

Evans *et al.* [131] beobachteten einen dramatischen Einfluss des Substituenten  $R^1$  auf den *ee* des *cis* und *trans*-Produktes, wobei *t*-Bu sich im Vergleich zu *i*-Pr als der wesentlich bessere Substituent für die Liganden **54** erwies (Tabelle 10, Eintrag 1 vs. 2 bzw. 3 vs. 4). Dieser Trend liess sich auch im Fall der Borabisoxazoline beobachten (Tabelle 10, Eintrag 7 vs. 8 bzw. 9 vs. 10).

Weiterhin untersuchten Evans *et al.* den Einfluss des Substituenten  $R^2$  für  $R^2 = H$  und Me und beobachteten einen wesentlich geringeren Effekt bezüglich der Enantioselektivität der Cyclopropanierungsreaktion als bei der Variation von  $R^1$  (Tabelle 10, Eintrag 1 vs. 3 bzw. 2 vs. 4).

Um den Einfluss der Substituenten  $R^2$  weiter zu untersuchen und direkte Vergleiche mit den synthetisierten Borabisoxazolinliganden zu ermöglichen, wurden die zuvor nicht in der Literatur beschriebenen Bisoxazolinliganden **54e** und **54f** mit  $R^2 = Ph$  synthetisiert. Die Synthese erfolgte über die Reaktion der Aminoalkohole mit Diphenylmalonsäuredichlorid [133] und anschliessender Cyclisierung unter Verwendung von *Burgess* Reagenz [134]. Der Ligand **54f** ( $R^1 = t\text{-Bu}$ ,  $R^2 = Ph$ ) führte zu einem wesentlich geringeren Enantiomerenüberschuss in der Cyclopropanierungsreaktion als seine Analoga mit  $R^2 = H$  oder Me (Eintrag 6 vs. 4 und 2). Interessant war jedoch die Beobachtung, dass die Verwendung des Liganden **54e** ( $R^1 = i\text{-Pr}$ ,  $R^2 = Ph$ ) zu einem etwas höheren Enantiomerenüberschuss bei der Bildung des *cis*-Isomers im Vergleich zu seinen Analoga mit  $R^1 = H, Me$  (**54a**, **54c**) führte (Tabelle 10, Eintrag 5 vs. 3 bzw. 1).

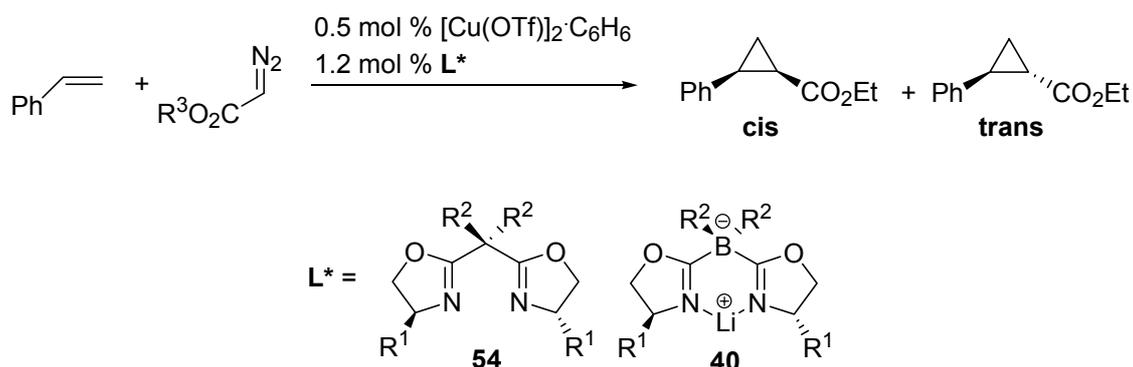
Die Borabisoxazoline mit dem sterisch anspruchsvollen Rest  $R^2 = Cy$  **40e** und **40f** führten im Fall von  $R^1 = i\text{-Pr}$  **40e** zu den niedrigsten beobachteten Enantiomerüberschüssen für das *cis*- und *trans*-Produkt (Tabelle 10, Eintrag 9) im Fall von  $R^1 = t\text{-Bu}$  **40f** zu einem etwas niedrigeren *ee* für das *trans*-Produkt im Vergleich zum Borabisoxazolinliganden **40b** (Tabelle 10, Eintrag 10 vs. 8). Das *cis*-Produkt wies hingegen einen höheren *ee* im Vergleich zum Liganden **40b** auf (Tabelle 10, Eintrag 10 vs. 8).

Für einen möglichst direkten Vergleich mit Bisoxazolin **54d** wurde Borabisoxazolin **40h** (mit  $R^1 = t\text{-Bu}$  und  $R^2 = Et$ ) synthetisiert. Von der Synthese des Borabisoxazolins mit  $R^2 = Me$  wurde aufgrund der gefährlichen Synthese des bei 28 °C siedenden  $Me_2BBr$  abgesehen [122]. Die Verwendung von Ligand **40h** führte nur zu geringfügig höheren Enantiomerenüberschüssen bei der Bildung des *trans*-Produktes im Vergleich zu Ligand **40b** mit  $R^2 = Ph$  (Tabelle 10, Eintrag 11 vs. 8). Interessanterweise zeigt auch im Vergleich zu diesem Liganden der Ligand **40f** mit dem sterisch anspruchsvollen Cyclohexylrest ( $R^2$ ) die höhere Selektivität bezüglich der Bildung des *cis*-Produktes (Tabelle 10, Eintrag 11 vs. 10).

Die beobachteten Diastereoselektivitäten bei Verwendung der Borabisoxazoline sind denen der Bisoxazoline ähnlich, wenn auch bei den oben betrachteten Beispielen durchgängig etwas niedriger.

Die höchsten beobachteten Enantioselektivitäten bei der Bildung des *trans*-Produktes mit den neuen Borabisoxazolinliganden wurden unter Verwendung des Liganden **40m** mit den elektronenarmen 3,5-Bis(trifluormethylaryl)-gruppen beobachtet (Tabelle 10, Eintrag 12). Bei der Bildung des *cis*-Produktes wurde ein geringfügig höherer Enantiomerenüberschuss als bei der Verwendung des Liganden **40b** mit den sterisch weniger anspruchsvollen Phenylgruppen erzielt, jedoch war die Enantioselektivität bei der Bildung des *cis*-Produktes deutlich geringer als bei der Verwendung des Liganden **40f** mit R<sup>2</sup> = Cy (Tabelle 10, Eintrag 12 vs. 8 bzw. 10).

Ebenso wie bei den Bisoxazolinliganden [131] oder den Semicorrinliganden [127] konnte durch die Verwendung von sterisch anspruchsvolleren Diazoestern wie *tert*-Butyldiazoacetat oder (2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenyl)-diazoacetat die Diastereoselektivität zu Gunsten des *trans*-Produktes erhöht werden.



Eintrag	Ligand	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Diazo- ester (R <sup>3</sup> )	<i>cis/trans</i>	<i>cis</i> ee[%]	<i>trans</i> ee[%]	Ausbeute ( <i>cis</i> + <i>trans</i> )
1	<b>54d</b> <sup>a)</sup>	<i>t</i> -Bu	Me	<i>t</i> -Bu	19:81	93	96	75
2	<b>54f</b> <sup>a)</sup>	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>t</i> -Bu	21:79	93	90	70
3	<b>40b</b>	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>t</i> -Bu	15:85	77	67	77
4	<b>40f</b>	<i>t</i> -Bu	Cy	<i>t</i> -Bu	09:91	82	73	63
5	<b>40h</b>	<i>t</i> -Bu	Et	<i>t</i> -Bu	13:87	76	73	65
6	<b>40m</b>	<i>t</i> -Bu	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	<i>t</i> -Bu	17:83	86	92	65
7	<b>54d</b> <sup>a)</sup>	<i>t</i> -Bu	Me	BHT	04:96	-	99	85
8	<b>40m</b>	<i>t</i> -Bu	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	BHT	>01:99	-	98	89

**Tabelle 11.** a) Ergebnisse aus Referenz [131]; Lösungsmittel CHCl<sub>3</sub>; T = 25°C; andere Einträge: Lösungsmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT.

Evans *et al.* beobachteten bei der Verwendung des *tert*-Butyldiazoesters im Vergleich zum Ethyldiazoester neben einer Erhöhung der Diastereoselektivität eine Abnahme der Enantiomerenüberschüsse bei der Bildung des *cis*- und *trans*-Enantiomers (Ligand **54d**, Tabelle 11, Eintrag 1 vs. Tabelle 10, Eintrag 4). Eine weitere Steigerung der Diastereoselektivität wurde von denselben Autoren bei der Verwendung des sterisch sehr anspruchsvollen, von BHT-abgeleiteten Diazoesters festgestellt (BHT = 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol). Hierbei wurden wieder die ursprünglichen Enantiomerenüberschüsse bei der Bildung des *trans*-Produktes, wie bei der Verwendung des Ethyldiazoacetats beobachtet (Tabelle 11, Eintrag 7 vs. Eintrag 1; vgl. Tabelle 10, Eintrag 4).

Der neu synthetisierte Bisoxazolinligand **54f** zeigte hingegen neben einer ebenfalls verbesserten Diastereoselektivität bei der Verwendung von *tert*-Butyldiazoacetat, zusätzlich eine geringfügig erhöhte Enantioselektivität bezüglich der Bildung des *cis*- und *trans*-Produktes (Tabelle 11, Eintrag 2 vs. Tabelle 10, Eintrag 6).

Die untersuchten Borabisoxazolinliganden zeigten bei einer erhöhten Diastereoselektivität ebenfalls mit einer Ausnahme eine Zunahme des Enantiomerenüberschusses des *trans*- und *cis*-Produktes bei der Verwendung von *t*-Butyldiazoacetat anstelle von Ethyldiazoacetat (Tabelle 11, Eintrag 3, 4, 5, 6 vs. Tabelle 10, Eintrag 8, 10, 11, 12; Ausnahme : Tabelle 11, Eintrag 3 vs. Tabelle 10, Eintrag 8; *trans ee*). Die höchsten Enantiomerenüberschüsse beim Einsatz der Borabisoxazolinliganden wurden wiederum bei der Verwendung des 3,5-Bis(trifluormethylaryl)-substituierten Liganden **40m** beobachtet (Tabelle 11, Eintrag 6 und 8). Beim Einsatz des vom BHT abgeleiteten Diazoacetats konnte eine nahezu perfekte Diastereoselektivität bei einem Enantiomerenüberschuss von 98 % erzielt werden (Tabelle 11, Eintrag 8).

## Vergleich der Röntgenstrukturen der Cu(II)-Komplexe

Weitere Aufschlüsse über die strukturellen Eigenschaften der Borabisoxazolinliganden wurden aus den Röntgenstrukturen der homoleptischen Kupfer(II)-Komplexe **56** und **57** der Liganden **40a** und **41k** gewonnen. Für einen möglichst direkten Vergleich der Borabisoxazolinliganden mit Bisoxazolinliganden wurde die Röntgenstruktur des CuCl<sub>2</sub>-Komplexes von Ligand **54e** herangezogen. Die Röntgenstruktur für Komplex **56** stammt aus der Arbeit von C. Mazet, Universität Basel.

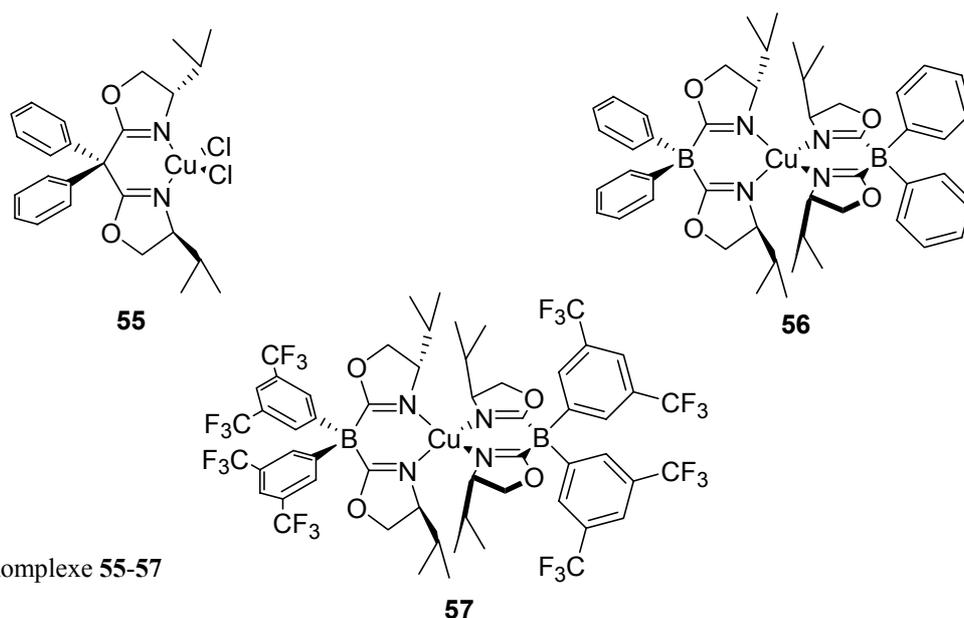
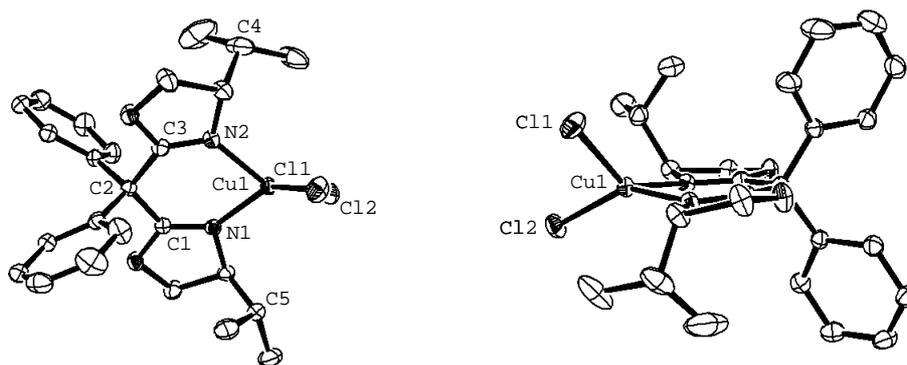


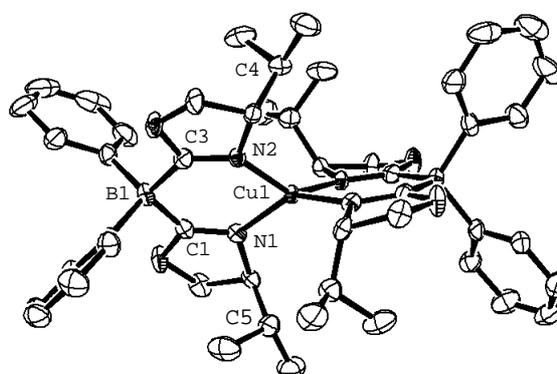
Abb. 76. Komplexe 55-57

Der Komplex **55** wurde in für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen durch Lösen von CuCl<sub>2</sub> und **54e** in Dichlormethan und anschließendes Überschichten der Lösung mit Pentan erhalten. Komplex **57** wurde analog der beschriebenen Komplexbildung für Semicorrinliganden hergestellt [10]. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden ebenfalls durch Überschichten einer Dichlormethanlösung mit Pentan gewonnen.

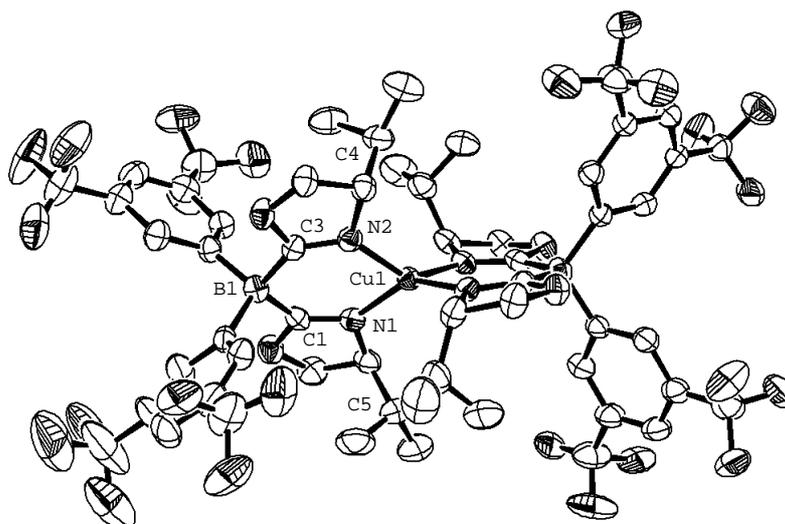
Das Cu-Atom weist in allen drei Komplexen eine verzerrt tetraedrische Geometrie auf. Der dihedrale Winkel zwischen der Ebene C11-Cu1-C12 und der Ebene N1-Cu1-N2 beträgt in Komplex **55** 52.79°. Die entsprechenden Winkel in den homoleptischen Borabisoxazolin-komplexen, d.h. die Winkel zwischen den Ebenen, die von den N-Atomen jeweils eines Liganden mit dem Kupfer aufgespannt werden (z. B. N1-Cu1-N2), betragen 53.19° für Komplex **56** und 54.39° bzw. 53.21° für Komplex **57** (in Komplex **57** befinden sich 2 Komplexe in der asymmetrischen Einheit). Die Werte für die dihedralen Winkel wurden mit dem Programm Crystals (Version 12) bestimmt.



**Abb. 77.** ORTEP-Darstellung von Komplex **55** in zwei Ansichten. Wasserstoffatome wurden zwecks besserer Übersichtlichkeit nicht dargestellt. In der asymmetrischen Einheit ist ein Dichlormethan-Molekül enthalten, welches ebenfalls nicht dargestellt wurde. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elipsoide beträgt 50 %.



**Abb. 78.** ORTEP-Darstellung von Komplex **56**. Wasserstoffatome wurden zwecks besserer Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Durch Cu1 verläuft eine  $C_2$ -Achse, durch welche die beiden Liganden aufeinander abgebildet werden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elipsoide beträgt 50 %.



**Abb. 79.** ORTEP-Darstellung von Komplex **57**. In der asymmetrischen Einheit sind zwei Komplexe mit leicht unterschiedlichen Geometrien enthalten. Wasserstoffatome wurden zwecks besserer Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die  $CF_3$ -Gruppen sind fehlgeordnet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elipsoide beträgt 50 %.

	<b>55</b>	<b>56</b>	<b>57</b>
R/R <sub>w</sub> [%]	2.41 / 2.49	4.69 / 4.13	5.67 / 5.32
C2-C1 bzw. B1-C1 [Å]	1.513 (3)	1.600 (6)	1.620 (5)
C2-C3 bzw. B1-C3 [Å]	1.504 (3)	1.618 (6)	1.615 (5)
C1-N1 [Å]	1.272 (2)	1.290 (5)	1.290 (4)
C3-N2 [Å]	1.268 (2)	1.287 (4)	1.292 (4)
N1-Cu1 [Å]	1.9717 (15)	1.936 (3)	1.966 (3)
N2-Cu1 [Å]	1.9783 (17)	1.956 (3)	1.970 (3)
N1-N2 [Å]	2.790 <sup>a)</sup>	2.857 <sup>a)</sup>	2.919 <sup>a)</sup>
C1-C3 [Å]	2.518 <sup>a)</sup>	2.637 <sup>a)</sup>	2.664 <sup>a)</sup>
C4-Cu1 [Å]	3.395 <sup>a)</sup>	3.522 <sup>a)</sup>	3.552 <sup>a)</sup>
C5-Cu1 [Å]	3.693 <sup>a)</sup>	3.494 <sup>a)</sup>	3.561 <sup>a)</sup>
∠ N1-Cu1-N2 [°]	89.86 (6)	94.49 (12)	95.74 (11)
∠ C1-B1 (C2)-C3 [°]	113.15 (14)	110.0 (3)	110.9 (3)

**Tabelle 12.** Ausgewählte Bindungslängen, Atomabstände und Bindungswinkel der Komplexe **55**, **56** und **57**; Abweichungen in Klammern. Die Röntgenstrukturdaten für alle Komplexe wurden bei T = 173 K aufgenommen. a) Diese Werte wurden mit Hilfe von ORTEP 3 (Version 1.08) berechnet.

Die Bindungslängen zwischen dem verbrückenden Boratom und den Carboxylkohlenstoffen der Oxazolinringe betragen bei den Borabisoxazolinen zwischen 1.60 Å und 1.62 Å (Tabelle 12) im Gegensatz zu 1.50 Å bis 1.51 Å für die C2-C3 bzw. C2-C1-Bindung in Bisoxazolinkomplex **55** (Tabelle 12). Dieser im Mittel grössere Abstand hat weitere strukturelle Konsequenzen, wie die Aufweitung des Bisswinkels, zur Folge.

Der Winkel ∠ N1-Cu1-N2 beträgt 94.5° bzw. 95.7° in den Borabisoxazolinkomplexen **56** und **57** im Vergleich zu einem Wert von lediglich 89.9° in Komplex **55**.

Der Winkel ∠ C1-B1-C3 ist mit 110.0° in Struktur **56** und 110.9° in Struktur **57** kleiner als im Bisoxazolinkomplex **55**, in dem der Winkel ∠ C1-C2-C3 113.2° beträgt.

Die Cu-N-Bindungen sind in Komplex **56** gegenüber dem Bisoxazolinkomplex **55** etwas verkürzt (Tabelle 12) jedoch durch die Chloridliganden in Komplex **55** nicht gut vergleichbar.

Die Chelatringe sind in allen drei Komplexen annähernd planar. Bei Komplex **55** lässt sich in Abbildung 77 rechts eine leichte Auslenkung der CuCl<sub>2</sub>-Einheit aus dieser Ebene erkennen. Mit Hilfe des Programms Crystals wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eine Ebene zwischen den Atomen C1-C3-N1-N2 konstruiert und der dihedrale Winkel zwischen dieser Ebene und der von den Atomen N1-Cu1-N2 aufgespannten Ebene berechnet. Für

Komplex **55** wurde ein Wert von  $10.3^\circ$ , für Komplex **56** ein Wert von  $5.6^\circ$  und für **57** Werte zwischen  $1.2^\circ$  und  $5.3^\circ$  ( $1.2^\circ$ ,  $2.2^\circ$ ,  $3.8^\circ$ ,  $5.3^\circ$ ) erhalten. Ein weniger planarer Chelatring ist im Fall des Komplexes **55** durch den geringen sterischen Anspruch der beiden Chloridliganden im Vergleich zu dem grösseren sterischen Anspruch eines zweiten Borabisoxazolinliganden in den homoleptischen Komplexen **56** und **57** begünstigt.

Trotz der offeneren Struktur der Borabisoxazolinliganden, die sich an den Abständen von C1 und C3 bzw. N1 und N2 ablesen lässt, sind die Abstände der zentralen Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen zum Kupfer mit  $3.522 \text{ \AA}$  bzw.  $3.494 \text{ \AA}$  für Komplex **56** bzw. Werten zwischen  $3.499 \text{ \AA}$  und  $3.604 \text{ \AA}$  für Komplex **57** nicht grösser als im Bisoxazolinkomplex **55** mit  $3.395 \text{ \AA}$  bzw.  $3.693 \text{ \AA}$  (Tabelle 12).

Bemerkenswert ist weiterhin die geringfügig höhere Länge der C=N-Bindungen der Borabisoxazoline im Vergleich zum Bisoxazolin. Gemittelt über alle in der asymmetrischen Einheit befindlichen C=N-Bindungen erhält man einen Wert von  $1.270 \text{ \AA}$  für Komplex **55** bzw.  $1.289 \text{ \AA}$  für Komplex **56** bzw.  $1.290 \text{ \AA}$  für Komplex **57**. Die Werte streuen dabei für Komplex **57** von  $1.280 \text{ \AA}$  bis  $1.298 \text{ \AA}$ , mit der grössten Ungenauigkeit eines Einzelwertes von  $0.005 \text{ \AA}$ . Für Komplex **55** und **56** existieren nur zwei Einzelwerte, die mit ihren Ungenauigkeiten in Tabelle 12 angegeben sind. Dies könnte ein Indiz für elektronenreichere Stickstoffatome in den Borabisoxazolinen darstellen.

Zieht man die erhaltenen Katalyseergebnisse bei den Cyclopropanierungsreaktionen von Styrol in Betracht, bei denen Ligand **40m** deutlich höhere Enantiomerenüberschüssen als Ligand **40b** lieferte, so weisen **56** und **57** in den untersuchten (nicht für die Katalyse verwendeten) Kupfer(II)-Komplexen nur geringe geometrische Unterschiede auf. Jedoch sind die Unterschiede der Cu-N-Abstände in den Komplexen **56** und **57** signifikant. Für alle in der asymmetrischen Einheit befindlichen Cu-N-Bindungslängen ergibt sich ein durchschnittlicher Wert von  $1.970 \text{ \AA}$  für Komplex **57** und  $1.946 \text{ \AA}$  für Komplex **56**, wobei die höchste Ungenauigkeit eines Einzelwertes  $0.003 \text{ \AA}$  beträgt. Dies könnte bei einer ansonsten sehr ähnlichen Geometrie des Liganden **40k** (bzw. **41k**) im Vergleich zu **40a** mit einer besseren Verteilung der negativen Ladung auf die gesamte Ligandenstruktur und einer daraus resultierenden geringeren Elektronendichte an den Stickstoffatomen des Liganden **40k** im Vergleich zu Ligand **40a** zusammenhängen. Allerdings lässt sich dieser Trend nicht in der weiter oben diskutierten Länge der C=N-Bindung wiederfinden. Sollten die Stickstoffatome des Liganden in Komplex **56** elektronenreicher sein als die des Liganden in Komplex **57**, so

sollte nach obiger Annahme auch ein Unterschied der C=N-Bindungslänge festzustellen sein. Die beobachteten Unterschiede der C=N-Bindungslänge zwischen Komplex **55** und **56** bzw. **57** sind jedoch möglicherweise bei Einbeziehung der Ungenauigkeit der Einzelwerte zu gering um eine weitere Differenzierung bzgl. dieser Grösse in Komplex **56** und **57** durchzuführen.

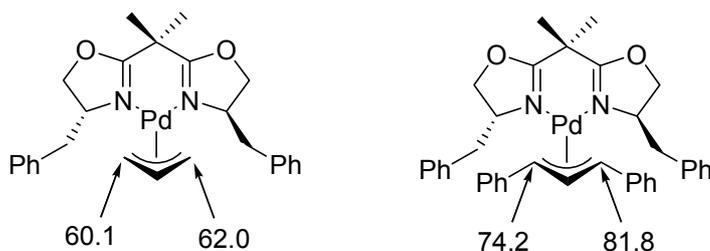
Der Abstand der Trifluormethylgruppen in Komplex **57** vom Metallzentrum ist so gross (kürzester gefundener Abstand 6.156 Å), dass ein direkter sterischer Einfluss der Trifluormethylgruppen auf das Kupferzentrum auszuschliessen ist.

## Weitere Untersuchungen der elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Borabisoxazolinliganden anhand von Palladiumallylkomplexen

Der Vergleich der chemischen Verschiebung der  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale des Allylfragments in Palladiumallylkomplexen ist eine Methode, welche von verschiedenen Arbeitsgruppen zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Komplexe herangezogen wurde.

Åkermark *et al.* [135] führten einen Vergleich in Abhängigkeit der verwendeten Liganden an symmetrischen und unsymmetrischen Allylfragmenten durch. Sie untersuchten dabei unter anderem Liganden wie TMEDA, Bipyridin, verschiedene Phosphor-basierte Liganden, Chlorid, Nitrile und Diene. Pfaltz *et al.* [136] korrelierten die Bindungslänge und die relative Elektrophilie der Kohlenstoffatome der Allyltermini und damit die Regio- bzw. Enantioselektivität des nucleophilen Angriffs in der Untersuchung von Allylpalladiumkomplexen von  $C_2$ -symmetrischen Bisoxazolinliganden. Dabei wurde gefolgert, dass eine Verlängerung der Pd-C-Bindung mit einer Tieffeldverschiebung des  $^{13}\text{C}$ -Signals des entsprechenden Kohlenstoffatoms einhergeht. Moreno-Mañas *et al.* [137, 138] untersuchten den Einfluss von *para*-Substituenten am Arylring in 1-Arylallyl-palladiumkomplexen und unsymmetrisch substituieren 1,3-Diarylallyl-komplexen mit Bis(diphenylphosphino)-ethan als Liganden auf die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Signale des Allylfragments und fanden sehr gute lineare Hammett-Korrelationen zwischen  $\Delta\delta$  und  $\sigma$ . Bunt *et al.* [139] untersuchten den Einfluss von unterschiedlichen Substituenten *meta* zum Phosphor in Phosphinoxazolin-Palladiumallylkomplexen auf die chemische Verschiebung der terminalen Kohlenstoffatome des Allylfragments im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum.

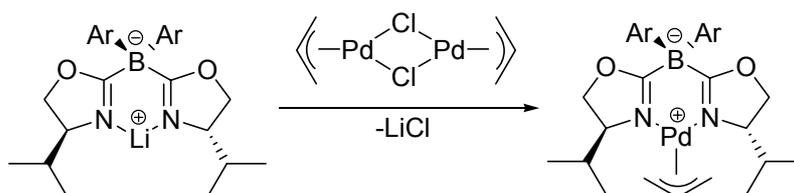
Allerdings ist anzumerken, dass häufig eine Kombination aus sterischen und elektronischen Effekten beobachtet wird. So fanden Pfaltz *et al.* [136] einen deutlich grösseren  $\Delta\delta$ -Wert der chemischen Verschiebung der Kohlenstoffatome der beiden Allyltermini in dem Bisoxazolinpalladiumkomplex des sterisch anspruchsvollen 1,3-Diphenylallylfragments als bei dem analogen Komplex mit dem unsubstituierten Allylrest (Abb. 80).



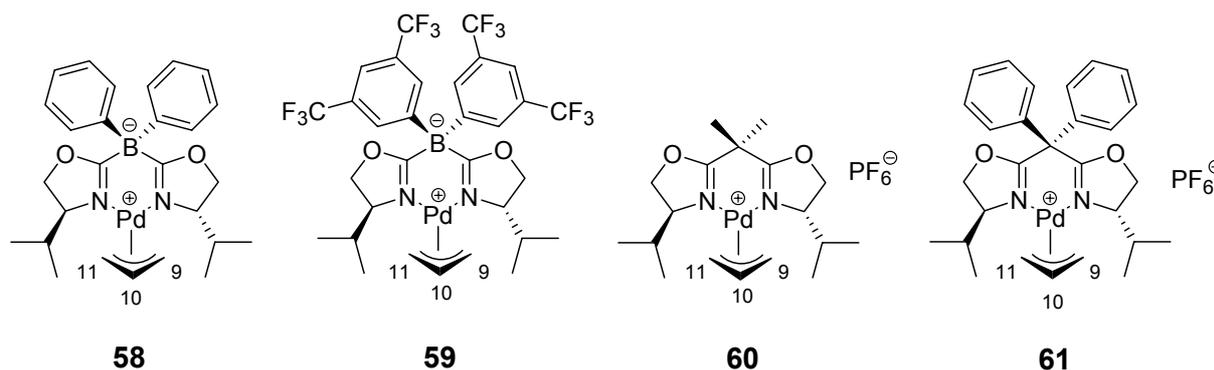
**Abb. 80.** Chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale der Allyltermini in ppm aus Referenz [136];  $\text{CDCl}_3$ , RT.

Bei der durchgeführten Untersuchung im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das unsubstituierte Allylfragment verwendet. Als Substituent an den Oxazolinringen der untersuchten Liganden wurde die Isopropylgruppe mit einem mittleren sterischen Anspruch gewählt. Die Palladiumallylkomplexe der Borabisoxazoline wurden durch Reaktion der Lithiumsalze der Liganden mit  $[(C_3H_5)PdCl]_2$  in  $CH_2Cl_2$  hergestellt; Komplex **59** wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Die Palladiumallylkomplexe der Bisoxazolinliganden wurden als ihre Hexafluorophosphat-salze analog zu der von Pfaltz *et al.* [136] publizierte Methode dargestellt.



**Abb. 81.** Darstellung der Palladiumallylkomplexe der Borabisoxazoline



$^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ): $\delta$ (ppm)			
Komplex	C11	C10	C9
<b>58</b>	59.9	115.1	56.7
<b>59</b>	60.5	115.7	57.6
<b>60</b>	62.7	117.7	60.4
<b>61</b>	63.2	118.3	61.0

**Tabelle 13.** Chemische Verschiebungen des Allylfragments von Bisoxazolin- und Borabisoxazolinpalladiumkomplexen im  $^{13}C$  NMR-Spektrum. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur (295 K) aufgenommen. Die relative Lage des Allylfragments konnte durch NOESY-Untersuchungen ermittelt werden (s.w.u). Die Zuordnung der Kohlenstoffatome erfolgte mittels HMQC-Messungen.

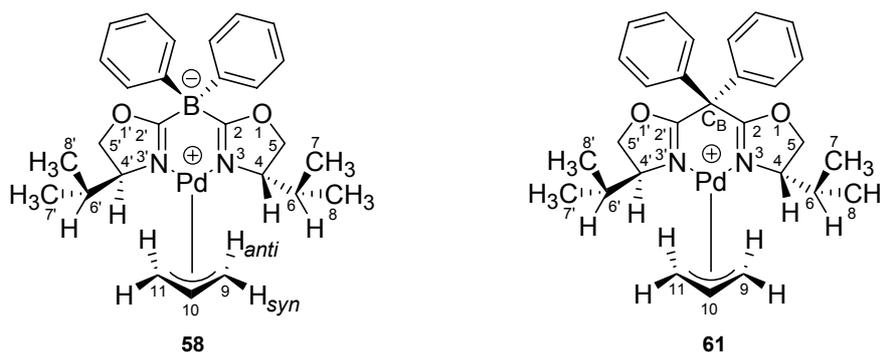
Die chemische Verschiebung der  $^{13}C$ -Signale des Allylfragments von Komplex **58**, **59** und **61** zeigten den erwarteten Trend für Komplexe mit einem relativ elektronenreichen Liganden (**58**) gegenüber Komplexen mit einem im Vergleich elektronenarmen Liganden (**61**). Die  $\Delta\delta$ -Werte der Kohlenstoffatome des Allylfragments C9 - C11 ändern sich in der Reihe von

Komplex **58** - **61** in etwa gleicher Masse. Die beobachteten Werte ähneln denen für  $[(\text{TMEDA})\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)]^+\text{Br}^-$  bestimmten Werten von 60.9 ppm für C9/11 und 118.2 ppm für C10 ( $\text{CDCl}_3$ , 298K) [140] und die Unterschiede zwischen Borabisoxazolinkomplexen und Bisoxazolinkomplexen scheinen nicht besonders gross.

Der entschirmende Effekt der elektronenarmen Bis(3,5-trifluormethyl)arylgruppen in Komplex **59** auf das Allylfragment ist gering. Die Änderung der chemischen Verschiebung des Allylfragments ist beim Übergang von **58** zu **59** ähnlich gering wie beim Austausch der Methylsubstituenten gegen Phenylsubstituenten in den Bisoxazolinkomplexen (**60** bzw. **61**).

## NOESY-Untersuchungen der Palladiumallylkomplexe

Um die Diskussion zu erleichtern wurden die Atome der Moleküle nummeriert. Dabei wurde die übliche Nummerierung von Oxazolinringen mit der Berücksichtigung von Heteroatomen beibehalten und das verbrückende Kohlenstoffatom der Bisoxazoline als  $C_B$  bezeichnet. Die Atome der *Nicht-Oxazolinsubstituenten* an Bor bzw.  $C_B$  wurden nicht nummeriert (Abb. 82). Die Protonen an C5 bzw. C5' wurden in *cis*-Stellung zu H4 bzw. H4' als  $H_{A5^{(s)}}$  in *trans*-Stellung als  $H_{B5^{(s)}}$  bezeichnet (Abb. 83).

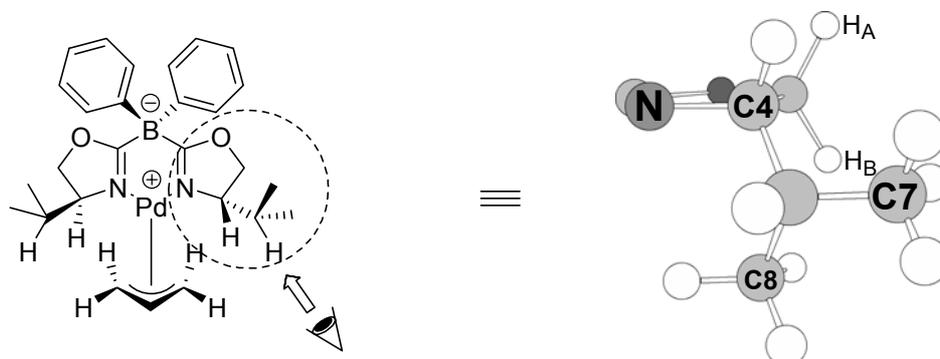


**Abb. 82.** Nummerierung der Borabisoxazolin- und Bisoxazolinpalladiumallylkomplexe am Beispiel von Verbindung **58** und **61**

### Bestimmung der Konformation der Isopropylgruppen

Die Protonen der Methylengruppe im rechten Oxazolinring  $H_{25}$  in Verbindung **58** - **60** waren mit einem  $\Delta\delta$  von 0.07 - 0.08 ppm im  $^1H$  NMR-Spektrum besser differenziert als die entsprechenden Protonen der Methylengruppe im linken Oxazolinring ( $H_{25'}$ ), deren Signale überlagern (Abb. 84). Die Signale der Protonen des rechten Oxazolinrings liessen sich in Verbindung **58** - **60** vollständig zuordnen und wurden deshalb zu einer ersten Untersuchung bezüglich der relativen Konformation der Isopropylgruppen beispielhaft für Komplex **58** herangezogen. Die Kopplungskonstante des Methinprotons des Oxazolinrings ( $H_4$ , bzw.  $H_4'$ ) mit dem Methinproton des Isopropylsubstituenten ( $H_6$  bzw.  $H_6'$ ) beträgt in beiden Oxazolinringen  $^3J = 3.1$  Hz (in Verbindung **58**, Tab. 14). Dies entspricht laut der Karpluskurve einem Diederwinkel von  $\sim 60^\circ$  bzw.  $\sim 120^\circ$ . Starke NOEe waren sowohl zwischen  $H_4$  und  $H_6$  als auch zwischen  $H_4$  und  $H_{37}$  zu beobachten. Der schwache NOE zwischen  $H_4$  und  $H_{38}$  (*trans*-Stellung der Methylgruppe  $H_{38}$  zur  $H-C_4$ -Bindung) lässt auf einen Diederwinkel von  $\sim 60^\circ$  zwischen  $H_4$  und  $H_6$  entlang der  $CC$ -Achse schliessen. Weitere Informationen wurden durch die starken NOEe zwischen  $H_{B5}$  und  $H_{37}$  sowie  $H_{B5}$  und  $H_{38}$  als auch das Fehlen eines NOEs zwischen  $H_6$  und den Methylenprotonen an  $C_5$

erhalten (*anti*-Stellung von H6 zur Bindungsachse C4-C5) und somit konnten die Signale der diastereotopen Methylgruppen zugeordnet und die Vorzugskonformation der Isopropylgruppe bestimmt werden (Abb. 83).



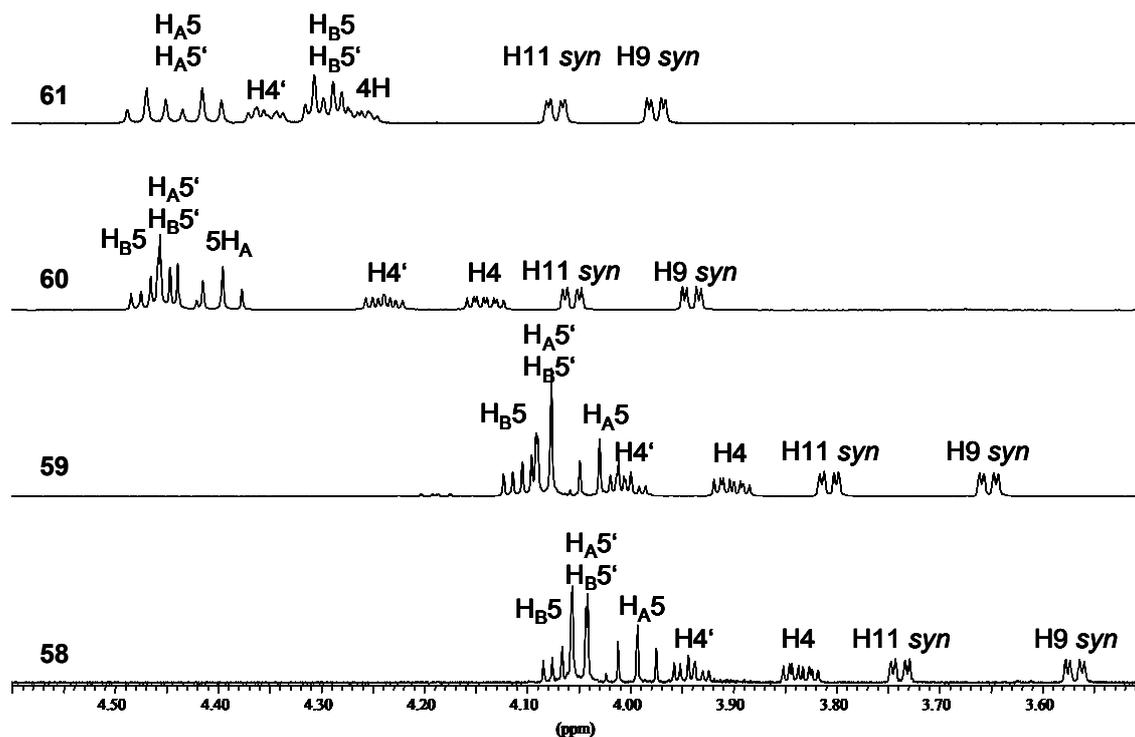
**Abb. 83.** Vorzugskonformation der Isopropylgruppe beispielhaft gezeigt am rechten Oxazolinring in Komplex **58**. Räumliche Darstellung generiert mit Chem3D (Version 7.0.0). Konformationsanalyse der Isopropylgruppe durch  $^3J_{H4-H6} = 3.1$  Hz; starke NOEe zwischen H4-H6, H4-H<sub>3</sub>7, H<sub>B</sub>5-H<sub>3</sub>7, H<sub>B</sub>5-H<sub>3</sub>8; Schwache NOEe zwischen H4-H<sub>3</sub>8, H<sub>A</sub>5-H<sub>3</sub>7, H<sub>A</sub>5-H<sub>3</sub>8. Kein NOE zwischen H6-H<sub>A</sub>5 bzw. H<sub>B</sub>5.

	<b>58</b>		<b>59</b>		<b>60</b>		<b>61</b>	
	links <sup>(s)</sup>	rechts						
$^3J_{H4^{(s)}-H6^{(s)}}$	3.1 Hz	3.1 Hz	3.1 Hz	3.1 Hz	3.3 Hz	3.3 Hz	3.0 Hz	3.0 Hz
$^3J_{H4^{(s)}-HA5^{(s)}}$	nb	9.6 Hz	nb	9.6 Hz	nb	9.7 Hz	9.2 oder 9.3 Hz	
$^3J_{H4^{(s)}-HB5^{(s)}}$	nb	4.4 Hz	nb	4.5 Hz	nb	4.8 Hz	nb	nb
NOE (H4 <sup>(s)</sup> -H6 <sup>(s)</sup> )	s	s	s	s	s	s	s	
NOE (H4 <sup>(s)</sup> -H <sub>3</sub> 7 <sup>(s)</sup> )	s	s	s	s	s	s	s	s
NOE (H4 <sup>(s)</sup> -H <sub>3</sub> 8 <sup>(s)</sup> )	w	w	w	w	-	-	w	ü
NOE (H <sub>A</sub> 5 <sup>(s)</sup> -H <sub>3</sub> 7 <sup>(s)</sup> )	s	w	s	w	s	-	w	
NOE (H <sub>B</sub> 5 <sup>(s)</sup> -H <sub>3</sub> 7 <sup>(s)</sup> )	s	s	s	s	s	s	s	
NOE (H <sub>A</sub> 5 <sup>(s)</sup> -H <sub>3</sub> 8 <sup>(s)</sup> )	s	w	s	vw	s	-	-	-
NOE (H <sub>B</sub> 5 <sup>(s)</sup> -H <sub>3</sub> 8 <sup>(s)</sup> )	s	s	s	s	s	s	s	
NOE (H6 <sup>(s)</sup> -H <sub>A</sub> 5 <sup>(s)</sup> )	w	-	w-m	-	w	-	-	-
NOE (H6 <sup>(s)</sup> -H <sub>B</sub> 5 <sup>(s)</sup> )	w	-	w-m	-	w	w	ü	ü

**Tabelle 14.** Für die Analyse der relativen Konformation der Isopropylgruppe relevante NOEe und Kopplungskonstanten der Komplexe **58-61** geordnet nach linkem (gekennzeichnet durch <sup>(s)</sup>) und rechtem Molekülteil. nb: nicht bestimmt, s: stark, m: mittel, w: schwach (weak), vw: sehr schwach (very weak), - : nicht vorhanden, ü: überlagert. Die Umrandung gibt bei den Einträgen der Verbindungen **58**, **59** und **60** an, dass H<sub>A</sub>5' und H<sub>B</sub>5' nicht zugeordnet werden konnten (Abb. 84). Bei den Einträgen von Verbindung **61** wird durch die Umrandung veranschaulicht, dass die NOEe aufgrund von dynamischen Prozessen nicht bezüglich der Zugehörigkeit zu rechtem oder linkem Molekülteil zu differenzieren waren. NOESY-Spektren für **58**, **59** und **61** wurden bei 295 K, für Verbindung **60** bei 275 K aufgenommen. Lösungsmittel: CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Im linken Molekülteil (Abb. 83) war die Zuordnung der diastereotopen Methylgruppen der Isopropylgruppe aufgrund der überlagernden Signale der Methylenprotonen (Abb. 84) des Oxazolinringes erschwert. Sie liess sich jedoch anhand folgender, zum rechten Molekülteil

analogen, Beobachtungen bestimmen (Tab. 14): eine Methylgruppe an C6' (H<sub>3</sub>8) wies nur einen schwachen NOE mit H<sub>4</sub>' auf, die andere (H<sub>3</sub>7') hingegen einen starken NOE mit H<sub>4</sub>'. Beide Methylgruppen (H<sub>3</sub>7' und H<sub>3</sub>8') zeigten starke NOEe mit einem oder beiden Protonen an C5'. Daraus folgt, dass die relative Konformation der Isopropylgruppe des linken Molekülteils bezüglich des Oxazolinrings identisch mit derjenigen der Isopropylgruppe des rechten Molekülteils ist.



**Abb. 84.** Ausschnitt aus den <sup>1</sup>H NMR-Spektren von Verbindung **58** - **61** (Abbildung in aufsteigender Reihenfolge) mit den Signalen der Oxazolinringprotonen sowie den *syn*-Protonen des Allylfragments; 500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K.

Bei Betrachtung der relativen Lage und Kopplungsmuster der Oxazolinringprotonen der Komplexe **58**, **59** und **60** (Abb. 84) ist eine grosse Übereinstimmung bezüglich der relativen Lage der Signale und der Grösse der <sup>3</sup>J<sub>H4-H6</sub> bzw. <sup>3</sup>J<sub>H4'-H6'</sub>-Kopplungskonstanten (Tab. 14) festzustellen. In Komplex **61** unterscheidet sich die relative Lage der Signale der Methylenprotonen der Oxazolinringe an C5 bzw. C5', die nicht sicher dem rechtem oder linken Oxazolinring zugeordnet werden konnten; die Grösse der <sup>3</sup>J<sub>H4-H6</sub> bzw. <sup>3</sup>J<sub>H4'-H6'</sub>-Kopplungskonstanten entspricht mit 3.0 Hz jedoch ebenfalls denen in Komplex **58-60** (Tab. 14).

Für Komplex **59** und **60** ist die Analyse bezüglich der relativen Konformation der Isopropylgruppen quasi identisch mit der für Komplex **58** (Tab. 14). Das NOE-Spektrum für Komplex **60** wurde bei 275 K aufgenommen, da die ‚Rotation des Allylfragments‘ um die Pd-Allylachse die Bestimmung der relativen Lage des Fragments bei 295 K nicht zuließ (s.w.u).

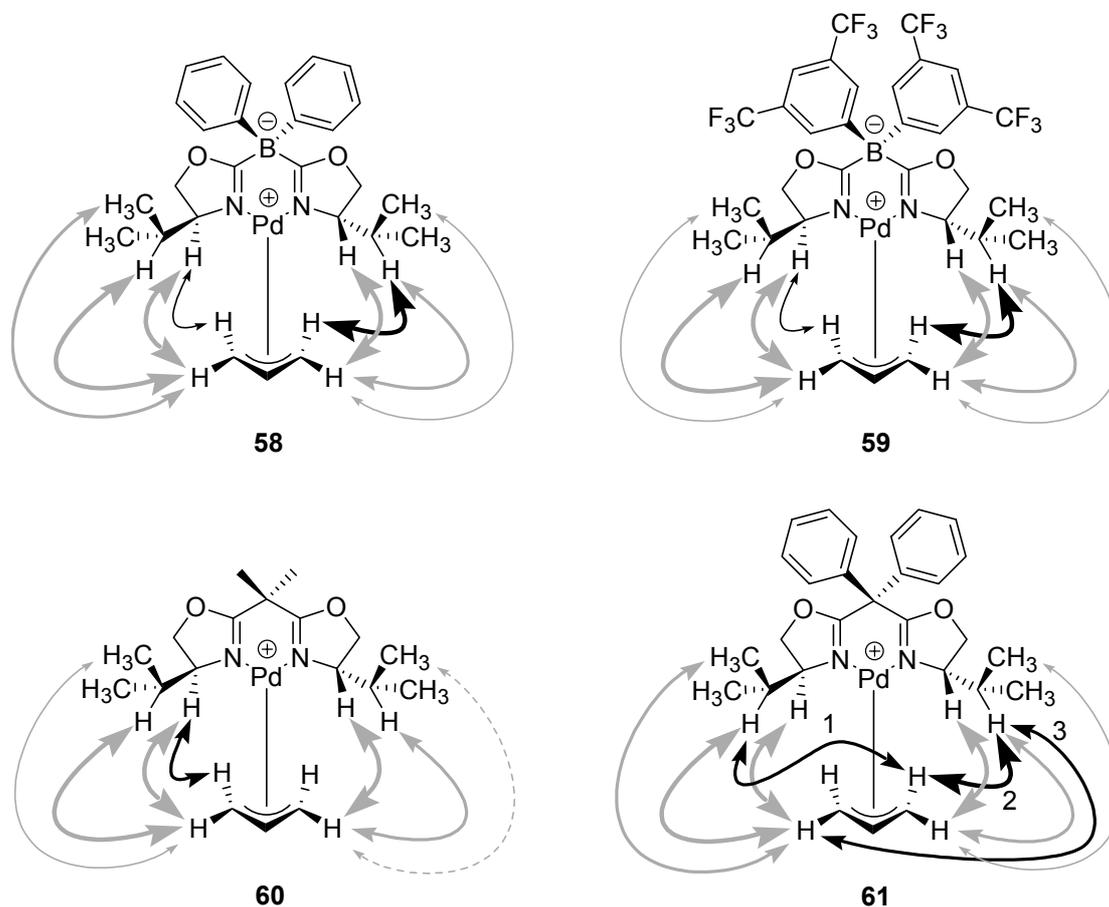
In Komplex **61** ist die Analyse der Konformation der Isopropylgruppen durch Signalüberlagerungen und dynamische Prozesse erschwert (Tab. 14). Die Kopplungskonstanten  $^3J_{H4-H6}$  bzw.  $^3J_{H4'-H6'}$  betragen 3.0 Hz. Ein NOE zwischen H4 und H<sub>3</sub>8 liess sich aufgrund des überlagerten Signals des NOEs zwischen H<sub>B</sub>5 und der Methylgruppe H<sub>3</sub>8 nicht sicher feststellen bzw. ausschliessen, war jedoch vermutlich schwächer als der starke NOE zwischen H4 und H<sub>3</sub>7. In der linken Molekülhälfte liessen sich die NOEe der Methylgruppen mit H'4 aufgrund des im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum nicht überlagerten Signals von H4' (im Gegensatz zu H4, Abb. 84) klar differenzieren und entsprachen den NOEen, welche für Komplexe **58** und **59** beobachtet wurden (H4'-H<sub>3</sub>7' stark; H4'-H<sub>3</sub>8' schwach). NOEe zwischen H6 bzw. H6' und den Protonen an H<sub>B</sub>5 bzw. H<sub>B</sub>5' liessen sich wegen der überlagerten NOEe zwischen H4 und H6 bzw. H4 und H6' ebenfalls nicht sicher feststellen bzw. ausschliessen. Das Vorhandensein eines eindeutigen NOEs<sup>1</sup> zwischen H4 und H6' (= NOE zwischen linkem und rechtem Molekülteil) deutete bereits auf dynamische Prozesse hin (siehe weiter unten). Die Methylgruppen H<sub>3</sub>7 und H<sub>3</sub>7' bzw. H<sub>3</sub>8 und H<sub>3</sub>8' zeigten starke NOEe zu den Protonen H<sub>B</sub>5 und H<sub>B</sub>5'. Vermutlich ebenfalls aufgrund von dynamischen Prozessen waren diese Signale nicht bezüglich der Zugehörigkeit zu rechtem oder linkem Molekülteil differenzierbar. Sie enthalten jedoch die Information der relativen räumlichen Nähe der Methylprotonen zu dem Methylenproton H<sub>B</sub> an C5 bzw. C5'. Keine NOEe konnten zwischen H<sub>3</sub>7<sup>(s)</sup> bzw. H<sub>3</sub>8<sup>(s)</sup> und H<sub>A</sub>5 bzw. H<sub>A</sub>5' beobachtet werden. Die Beobachtungen (Tab. 14) sprechen trotz der dynamischen Prozesse und der erschwertem Signalzuordnung in ihrer Summe für die gleiche Vorzugskonformation der Isopropylgruppen, die für die Komplexe **58** - **60** bestimmt wurde.

---

<sup>1</sup> Tatsächlich handelt es sich um eine Kombination aus NOE und Austauschsignal. Diese Art von Signalen weist das gleiche Vorzeichen der Phase wie reine NOEe auf (im Gegensatz zu Austauschsignalen, die eine entgegengesetzte Phase zu NOEen haben).

## Analyse der relativen Lage des Allylfragments

Die gewonnenen Informationen über die relative Lage der Isopropylgruppen konnten anschliessend bei der Analyse der relativen Lage des Allylfragments berücksichtigt werden.



**Abb. 85.** Beobachtete NOEe zwischen dem Allylfragment und H4 bzw. H4', H6 bzw. H6' und den Methylgruppen der Isopropylgruppen. Die Pfeilstärke entspricht der relativen Intensität der NOEe (schwach, mittel, stark; gestrichelt: sehr schwach). NOEe die in der rechten und linken Molekülhälfte zu beobachten waren, wurden unabhängig von der relativen Intensität in Grau dargestellt. Aufnahmetemperatur der NOE-Spektren für Komplex **60**: 275 K; andere: 295 K.

Durch Betrachtung der NOEe, welche sowohl in der rechten als auch in der linken Molekülhälfte zu beobachten waren<sup>1</sup> (Abb. 85, Darstellung unabhängig von der relativen Intensität als graue Pfeile), liess sich die Lage der Allyltermini bezüglich der NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Oxazolinringe in Komplex **58** - **61** eindeutig festlegen. Bei

<sup>1</sup> Zum Beispiel konnte in allen untersuchten Komplexen sowohl ein NOE zwischen H4 und dem *syn*-ständigen Proton an C-9 als auch ein NOE zwischen H4' und dem *syn*-ständigen Proton an C-11 beobachtet werden. Mittels dieser NOEe lässt sich nur die relative Lage der Allyltermini zu den NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Oxazolinringen bestimmen, jedoch nicht, welches der beiden *syn*-ständigen Protonen in Richtung eines Isopropylsubstituenten eines Oxazolinringes zeigt.

$C_2$ -symmetrischen Liganden sind *exo*- und *endo*-Isomer identisch, die Symmetrie des Liganden wird jedoch durch das Allylfragment gebrochen und im freien Liganden zueinander homotope Protonen werden zu diastereotopen Protonen im Palladiumallylkomplex. Durch Betrachtung der NOEe, welche nur in einer Molekülhälfte zu beobachten waren (Abb. 85, Darstellung als schwarze Pfeile) liess sich die relative Lage der *syn*- bzw. *anti*-Protonen des Allylfragments in Komplex **58** - **60** ablesen.

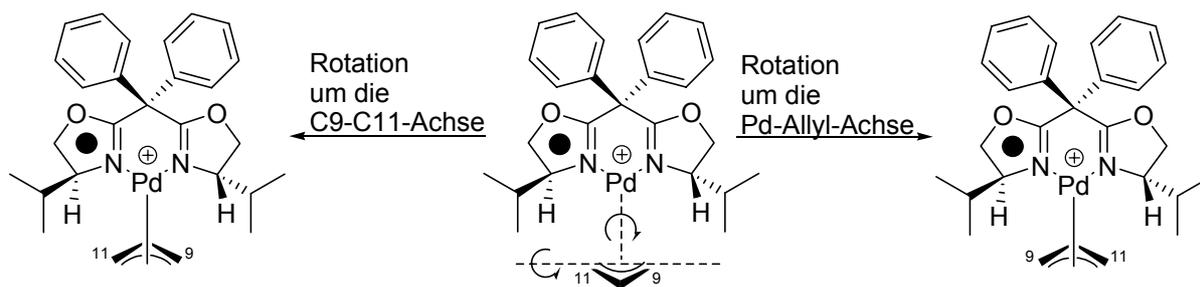
Für Komplex **61** war die Bestimmung der relativen Lage des Allylfragments durch dynamische Prozesse erschwert (Abb. 85). Die in den Bisoxazolinkomplexen **60** und **61** beobachtete Dynamik liess sich an den Austauschsignalen (die eine umgekehrte Phase als die durch NOEe verursachten Signale aufweisen) zwischen H6 und H6' bzw. den Austauschsignalen zwischen den Methylgruppen H<sub>38</sub> und H<sub>38</sub>' ablesen.

Die NOEe zwischen H6' und H<sub>anti</sub>9 bzw. H6 und H<sub>syn</sub>11 (1 bzw. 3 in Abb. 85) sprechen für eine Lage, die einer Rotation des Allylfragments um 180° um die Palladium-Allylachse entspricht. Tatsächlich müssten die Signale der Protonen der Oxazolinringe im 1D-<sup>1</sup>H NMR-Spektrum bei einer solchen Rotation des Allylfragments die Position der Signale des jeweils anderen Oxazolinrings einnehmen, da es sich bei dem verwendeten Bisoxazolin um einen  $C_2$ -symmetrischen Liganden handelt. Eine Erklärung dafür, dass diese NOEe trotzdem beobachtet wurden, besteht in der Tatsache, dass in den beiden verwendeten Methoden (1D-<sup>1</sup>H NMR- und NOE-Spektroskopie) die Prozesse in unterschiedlichen Zeitfenster beobachtet werden. Das beobachtete Zeitfenster hat in der 1D-<sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie eine ungefähre Dauer von 10  $\mu$ s; in dem aufgenommenen NOE-Spektrum betrug die Mischzeit hingegen 350 ms. Innerhalb dieser 350 ms findet eine Rotation des Pd-Allylfragments um die Pd-Allylachse statt und die beobachteten Signale 1 und 3 stellen eine Kombination aus NOE und Austauschsignal dar.

Zieht man ausser dem NOE 2 auch die als graue Pfeile in Abb. 85 dargestellten NOEe in Betracht, so lässt sich auch in Komplex **61** eine vollständige Zuordnung der NMR-Signale vornehmen.

Die beobachteten NOEe 1 und 3 stellen einen deutlichen Hinweis auf eine stattfindende formale Allylrotation dar und bieten eine Bestätigung für die vermutete Lage der formalen Rotationsachse des Allylfragments. Eine Rotation entlang der C9-C11-Achse lässt sich im Zusammenhang mit den gemachten Beobachtungen ausschliessen (Abb. 86).

Es ist anzumerken, dass es sich bei der beobachteten scheinbaren Rotation tatsächlich um einen mehrstufigen Prozess handelt, für den verschiedene Mechanismen diskutiert worden sind [141].



**Abb. 86.** Formale Rotation des Allylfragments um die Pd-Allylachse bzw. eine Achse durch C9-C11. Der schwarze Punkt symbolisiert die spektroskopische Differenzierung der Oxazolinringe im 1D- $^1\text{H}$  NMR-Spektrum.

Ob es sich bei der fehlenden Dynamik im Fall der Borabisoxazolinokomplexe möglicherweise um einen generellen Merkmalsunterschied handelt, müsste genauer untersucht werden. Bei einer wiederholten Herstellung des Bisoxazolinokomplexes **60**, bei der im Gegensatz zur ersten Durchführung das Rohprodukt mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen wurde, zeigte das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum sowohl bei 295 K als auch bei 275 K das Spektrum eines  $C_2$ -symmetrischen Liganden bezüglich der Ligandenprotonen - die Signale des Allylfragments waren weiterhin differenziert. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine, auf der NMR-Zeitskala, schnelle formale Rotation des Allylfragments. Aus der Beobachtung kann nicht geschlossen werden, dass Chlorid eine beschleunigende Wirkung auf die Rotation des Allylfragments hat. Der Erhalt von unterschiedlichen Spektren bei verschiedenen Chargen des Komplexes lässt jedoch vermuten, dass eine Katalyse des Rotationsprozesses durch Verunreinigungen, welche z.B. auch aus dem Liganden selbst bestehen könnten, verursacht wird<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Die zur NOESY-Messung verwendete Probe des Komplexes **61** enthielt signifikante Mengen THF - ca. 40 mol%. Dies hatte einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$  und  $^1\text{H}$  NMR-Signale, wie mit einer von THF befreiten Probe überprüft wurde.

## Versuche zur Palladium-vermittelten allylischen Alkylierung mit Borabisoxazolinliganden

Die Palladium katalysierte allylische Alkylierung gilt als besonders gut untersuchte Übergangsmetall-katalysierte Reaktion. Begünstigt wurden detaillierte Studien durch die hohe Stabilität der intermediären Palladium(II)allylkomplexe. Viele Komplexe wurden isoliert und eine grosse Anzahl von Röntgenstrukturdaten und NOESY-Untersuchungen publiziert. Die komplexen stereochemischen Aspekte, potentielle Anwendungen [142-145] und die Möglichkeit des Einsatzes anderer Übergangsmetalle als Palladium [145-155], bei deren Verwendung z.B. eine umgekehrte Regioselektivität der Reaktion beobachtet werden kann, sowie die grosse Anzahl untersuchter Liganden und Nucleophile sorgen für ein ungebrochenes Interesse an der Übergangsmetall-vermittelten allylischen Alkylierung [141, 156].

Verschiedene Ligandentypen, in der Regel bidentate Liganden, sind in der Palladium katalysierten Reaktion eingesetzt worden. Besonders erfolgreich ist ein von Trost *et al.* entwickelter, auf Cyclohexyldiamin und *ortho*-Diphenylphosphinbenzoesäure basierender,  $C_2$ -symmetrischer Diphosphinligand, welcher die Verwendung einer grossen Anzahl unterschiedlicher Substrate mit hohen Selektivitäten ermöglicht [156, 157]. Die grösste Vielfalt an Ligandenstrukturen weisen vermutlich die PN-Liganden mit den Phosphinoxazolin [158-161] und Phosphitoxazolin [6, 162] als Beispielen auf. Mit verschiedenen  $C_2$ -symmetrischen bidentaten Stickstoffliganden sind ebenfalls hohe bis sehr hohe Enantioselektivitäten bei der Umsetzung von 1,3-Diarylpropenylsubstraten erzielt worden [130, 136, 163-168]. So wurden von Pfaltz und von Matt [136] Enantiomerenüberschüsse von bis zu 97 % bei der Reaktion von 1,3-Diphenylprop-1-enyl-3-acetat mit Dimethylmalonat bei der Verwendung von Bisoxazolinliganden mit sehr hohen Ausbeuten beschrieben (Abb. 87).

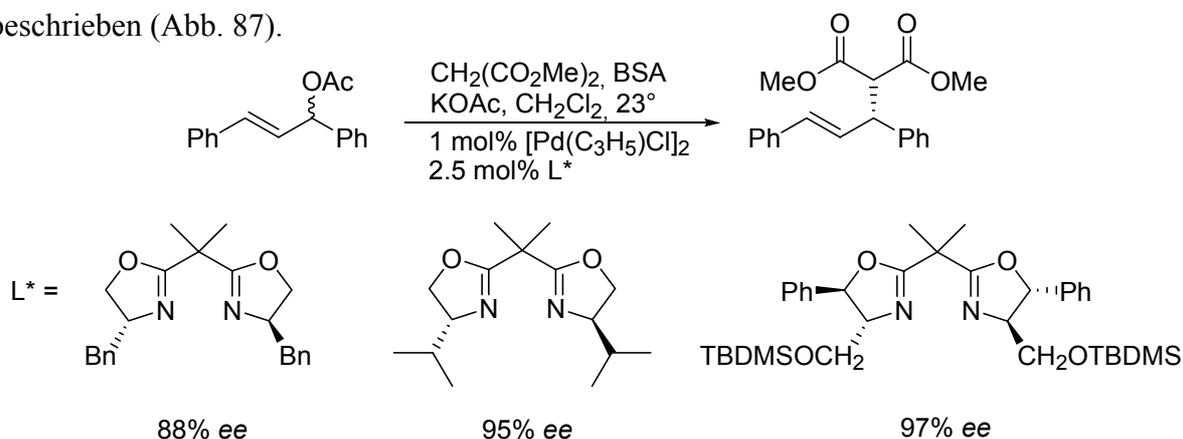
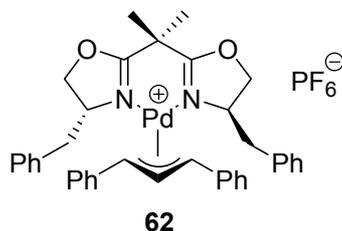


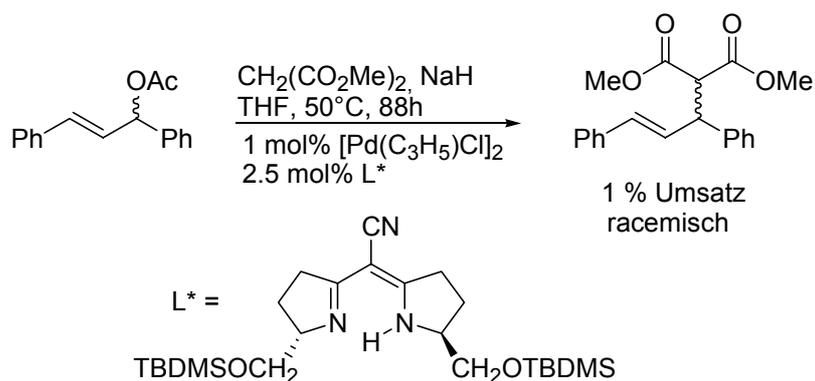
Abb. 87. Pd-katalysierte allylische Alkylierung unter Einsatz von Bisoxazolinliganden [136].

Der katalytisch aktive Palladiumkomplex wurde bei diesen Reaktionen in der Regel aus  $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$  und dem Liganden *in situ* ohne Austausch des Anions ( $\text{Cl}^-$ ) dargestellt. Der kristallisierte Diphenyl-substituierte Palladiumallylkomplex **28** mit  $\text{PF}_6^-$  als Gegenion zeigte nahezu identische Selektivitäten und Umsätze [169].



**Abb. 88.** Von von Matt verwendeter kristallisierter Palladiumkomplex mit  $\text{PF}_6^-$  als Gegenion

In der Literatur existieren keine Berichte über den erfolgreichen Einsatz von anionischen Liganden in der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung. B. Weber [170] berichtete in seiner Diplomarbeit vom versuchten Einsatz eines Semicorrinliganden. Der Umsatz wurde mit 1 % angegeben, das Produkt war racemisch (Abb. 89).

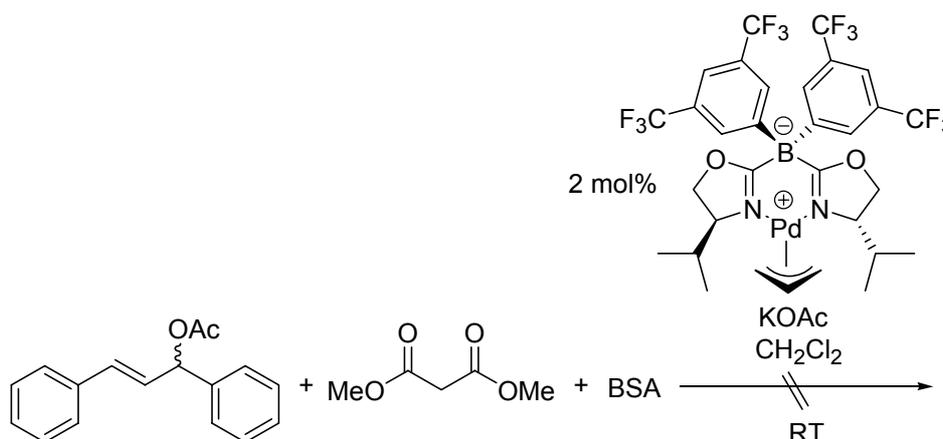


**Abb. 89.** Von B. Weber durchgeführter Versuch unter Einsatz eines Semicorrinliganden [170].

Als Standardtestreaktion für die allylische Alkylierung gilt die Umsetzung des vergleichsweise reaktiven 1,3-Diphenylpropenylacetats mit Dimethylmalonat. Als Base wird dabei häufig BSA, das zum ersten Mal von Trost *et al.* [171] eingesetzt wurde, verwendet. BSA (*N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid) besitzt selbst keine ausreichende Basizität für die Deprotonierung eines nennenswerten Gleichgewichtsanteils des Dimethylmalonats, wird jedoch in der Reaktion mit Nukleophilen (wie z.B. dem bei der allylischen Alkylierung freigesetzten Acetat) in das monosilylierte Acetamidion überführt, welches hinreichend basisch zur quantitativen Deprotonierung von Dimethylmalonat ist. Zum Auslösen der Katalyse wird häufig eine katalytische Menge eines externen Nukleophils wie KOAc

zugemischt [172]. Die Verwendung von Dimethylmalonat/BSA erlaubt im Gegensatz zu Natriummalonat als Nukleophil eine homogene Reaktionsführung<sup>1</sup> in weniger stark koordinierenden Lösungsmitteln wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anstelle von THF. Bei einer Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittels auf die Enantioselektivität der Reaktion bei Verwendung des Benzyl-substituierten Bisoxazolinliganden (Abb. 87) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> der höchste Enantiomerenüberschuss beobachtet (eine Mischung aus Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.6/1.0) lieferte identische Selektivitäten bei einer etwas niedrigeren Ausbeute) [169]. Die Verwendung von stärker koordinierenden Lösungsmitteln wie THF oder Dioxan führte hingegen zu signifikant geringeren Enantiomerenüberschüssen.

In einem ersten Versuch zur allylischen Alkylierung unter Verwendung der neuen Borabisoxazolinliganden wurde Komplex **59** verwendet (Abb. 90). 1,3-Diphenylpropenylacetat zeigte in der Reaktion mit Dimethylmalonat/BSA (und einer katalytischen Menge KOAc) bei Verwendung von 2 mol% **59** auch nach 3 Monaten keinerlei Umsatz. Die Bildung von Palladiummetall konnte ebenfalls nicht beobachtet werden.

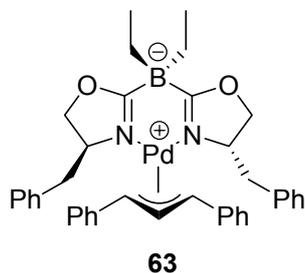


**Abb. 90.** Versuchte allylische Alkylierung

Um einen den Bisoxazolinen möglichst ähnlichen Liganden zu verwenden und das Reaktionsverhalten genauer in stöchiometrischen Reaktionen untersuchen zu können, wurde Komplex **63** synthetisiert. Dazu wurde der Ligand **41j** mit dem Palladiumprecursor und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in dem von Pfaltz *et al.* beschriebenen, zur teilweisen Lösung des schwerlöslichen Palladiumprecursors geeigneten, Lösungsmittelgemisch aus MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF umgesetzt [136].

<sup>1</sup> Abgesehen der geringen Menge des in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> praktisch unlöslichen KOAc.

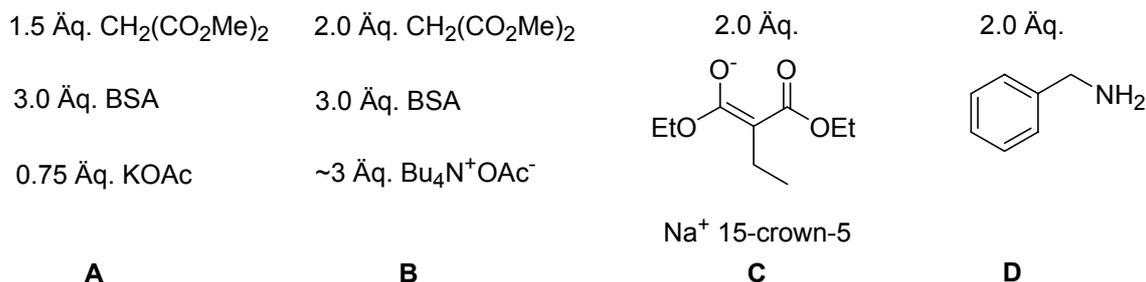
Der zwitterionische, elektroneutrale Borabisoxazolin-Palladiumkomplex konnte durch Zugabe von Wasser zu einer siedenden Ethanollösung und anschließendes langsames Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert werden.



**Abb. 91.** Für stöchiometrische Reaktionen synthetisierter Palladiumkomplex **63**.

Die stöchiometrischen Reaktionen mit den Nukleophilen wurden im NMR-Röhrchen durchgeführt um den Reaktionsverlauf einfach verfolgen zu können.

Als Nukleophile wurden Dimethylmalonat, Benzylamin und das Natriumkronenethersalz des am zentralen Kohlenstoff mono-Ethyl-substituierten Diethylmalonats<sup>1</sup> eingesetzt (Abb. 92).



**Abb. 92.** Für stöchiometrische Reaktionen mit Komplex **63** eingesetzte Reagenzien

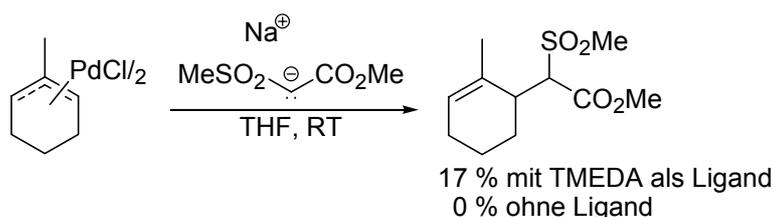
In keinem Fall (A-D, Abb. 92) konnte eine Reaktion des Komplexes beobachtet werden. Die Reaktionen mit den Malonsäureestern (bzw. den korrespondierenden Enolaten) wurden bei 295 K in wasserfreiem CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, die Reaktion mit Benzylamin bei ca. 345 K in wasserfreiem Toluol-d<sub>8</sub> durchgeführt. Die Proben wurden mit einer von Messung zu Messung exponentiell (2<sup>x</sup>) ansteigenden Zahl dummiscans über einen Zeitraum von 9.5 bis 11 h (bzw. 2.5 h für C, Abb. 92) vermessen, um den zeitlichen Verlauf der Reaktion erfassen zu können.

Aufgrund der geringen Löslichkeit von KOAc in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kann die Reaktion mit der üblichen BSA-Methode nicht stöchiometrisch bezüglich des Nukleophils geführt werden (A, Abb. 92). Deshalb wurde in einem Wiederholungsexperiment das gut lösliche

<sup>1</sup> Diese Verbindung wurde von Christian Markert erhalten, wofür ich ihm erneut danken möchte.

Tetrabutylammonium-acetat verwendet um die Deprotonierung des Malonats zu initiieren (**B**, Abb. 92). Beim Einsatz des ebenfalls gut löslichen Na-Kronenethersalzes des Enolats des Ethyl-substituierten Diethylmalonats (**C**, Abb. 92) wurde die Zersetzung des Nucleophils (vermutlich durch Selbstkondensation) innerhalb weniger Stunden in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  beobachtet. Im Fall von Dimethylmalonat (**B**, Abb. 92) konnte eine Zersetzung nicht sicher festgestellt werden, da die Signale (des deprotonierten Malonats) stark verbreitert waren. Jedoch wurde eine zeitabhängige Hochfeldverschiebung des, dem olefinischen Proton des Enolats zugeordneten, Signals beobachtet.

Der in der vorher beschriebenen NMR-Untersuchung festgestellte, nur geringfügige Unterschied in der chemischen Verschiebung der  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale der Allyltermini im Vergleich zum analogen TMEDA-Komplex, warf die Frage auf, ob nicht möglicherweise geometrisch-strukturelle Ursachen der mangelnden Reaktivität der Borabisoxazolinkomplexe zu Grunde liegen. TMEDA führte als Ligand in von Trost *et al.* [173] durchgeführten stöchiometrischen Reaktionen im Vergleich zur Ligand-freien Reaktion zu einem signifikanten Umsatz (Abb. 93). Der Unterschied in der chemischen Verschiebung der  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale zwischen Borabisoxazolin- und Bisoxazolinpalladiumallylkomplexen war ebenfalls nicht so gross, als dass die niedrige Elektrophilie des Allylfragments als einzige Ursache für die fehlende Reaktivität des Komplexes gegenüber einem nucleophilen Angriff überzeugte. Der fehlende Umsatz in der von Trost *et al.* untersuchten Ligand-freien Reaktion zeigt hingegen, dass Chlorid als anionischer Ligand im Chloropalladiumdimer den Angriff des Allylfragments nicht unterstützt.

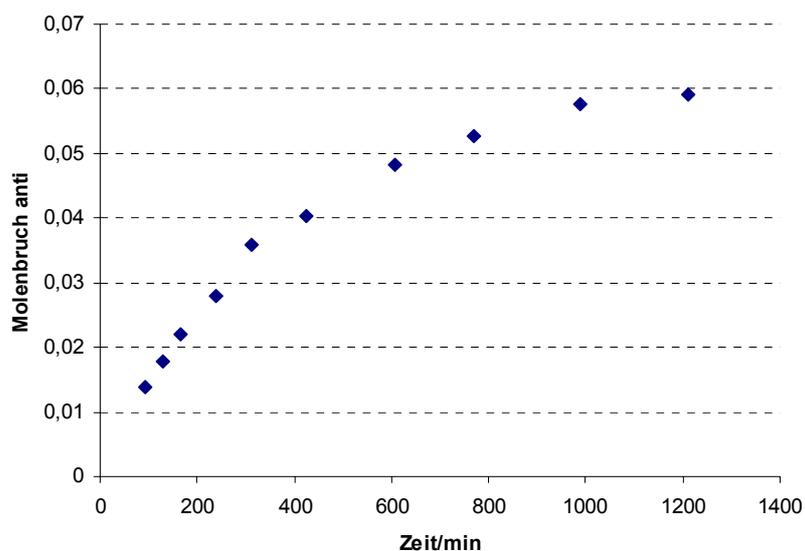


**Abb. 93.** Von Trost *et al.* durchgeführte stöchiometrische Reaktion mit TMEDA bzw. ohne zusätzlichen Liganden [173].

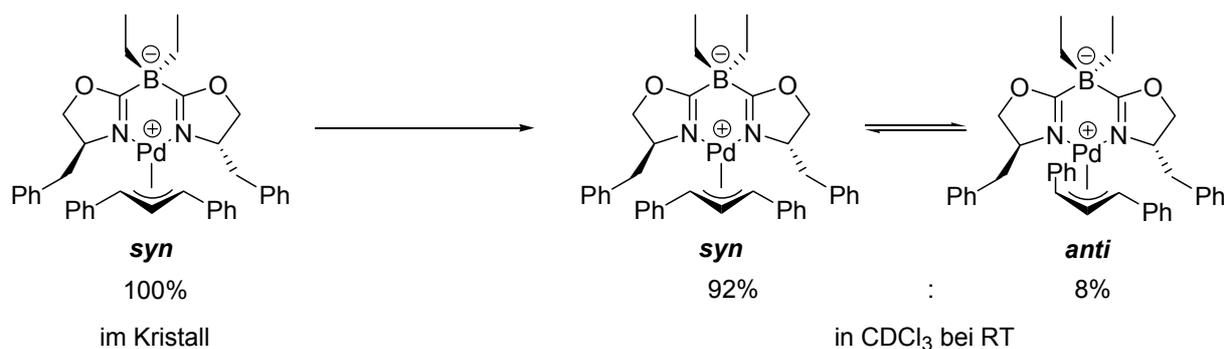
## Strukturelle Untersuchungen des Palladiumallylkomplexes **63**

Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung des Komplexes **63** wurde beobachtet, dass eine *syn-anti*-Isomerisierung des Allylfragments auftritt. Das Vorliegen des *anti*-Isomers war eindeutig anhand der Kopplungskonstanten des Allylfragments zu erkennen. Im Kristall liegt der Komplex ausschliesslich als *syn*-Isomer vor, wie durch eine Kristallstrukturanalyse und NMR-Messungen ermittelt wurde.

Beim Lösen von 10.9 mg fein zermahlener Kristalle des Komplexes **63** in 0.7 ml auf 0°C vorgekühltem CDCl<sub>3</sub> und unmittelbar anschliessender Messung der Probe im auf 275 K temperierten Spektrometer (500.1 MHz, number of scans = 16) konnte erst 91 min nach Bereitung der Probe die Signale des *anti*-Isomers in einem Verhältnis zum *syn*-Isomer von ca. 1 : 72 beobachtet werden (Abb. 94, die Signale des *anti*-Isomers waren schon nach ca. 25 min erkennbar, jedoch nicht integrierbar).



**Abb. 94.** Zeitabhängiger Anstieg der Konzentration des *anti*-Isomers bestimmt durch Integration der <sup>1</sup>H NMR Spektren (10.9 mg Komplex, 0.7 ml CDCl<sub>3</sub>, 275 K, 500.1 MHz, NS = 16, DS = 512; t = 0 entspricht dem Zeitpunkt des Lösens des kristallinen Komplexes **29**).



**Abb. 95.** Isomerisierung des im Kristall ausschliesslich als *syn*-Isomer vorliegenden Komplexes

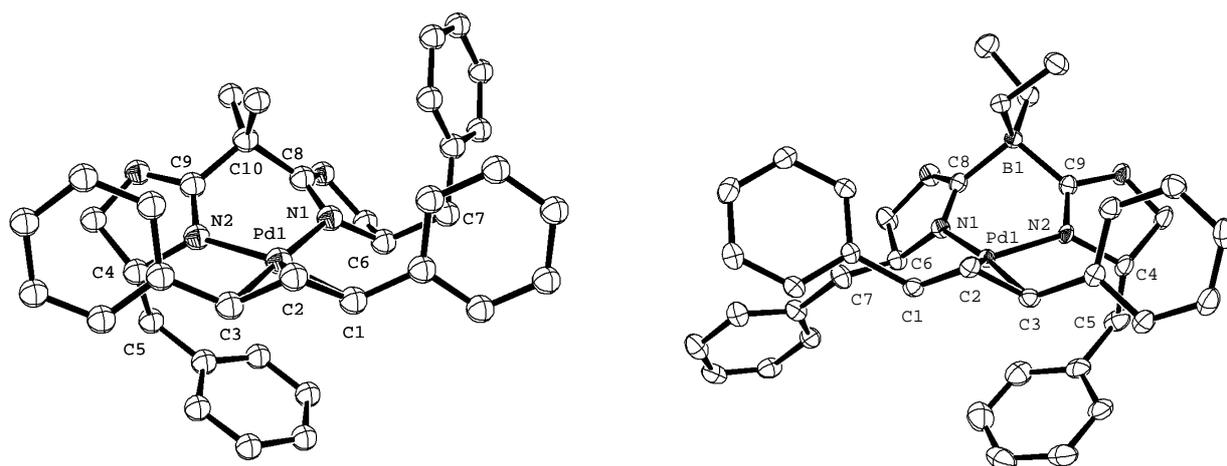
Die Isomerisierungsgeschwindigkeit von **63** ist wie erwartet temperaturabhängig. Bei 315 K wurde in CDCl<sub>3</sub> schon nach einigen Minuten das im Rahmen der Messgenauigkeit ermittelbare Gleichgewichtsverhältnis erreicht.

Bei Raumtemperatur wurden für das Erreichen der Gleichgewichtslage einige Stunden benötigt, jedoch war die Isomerisierung so schnell, dass es experimentell schwierig war am Beginn der Kurve (Molenbruch vs. Zeit) eine ausreichende Anzahl Datenpunkte aufzunehmen. Das Gleichgewichtsverhältnis liegt bei Raumtemperatur in CDCl<sub>3</sub> bei ca. 92 : 8 (*syn* : *anti*). Eine starke Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage wurde im Rahmen der durchgeführten Messungen nicht beobachtet.

Kurosawa *et al.* [174] führten umfangreiche NMR-Untersuchungen zur *syn-anti*-Isomerisierung an Bisoxazolinpalladiumallylkomplexen mit *monosubstituierten* Allylfragmenten durch. Sie konnten bei der Untersuchung der Komplexe bei denen sie Bisoxazolinliganden mit Resten wie *i*-Pr und Phenyl und monosubstituierte Allylfragmente untersuchten kein *anti*-Isomer für das 1-Phenyl-substituierte Allylfragment detektieren. Weiterhin wurde von Peter von Matt kein *anti*-Isomer im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum des zum untersuchten Borabisoxazolinkomplex analogen Bisoxazolinkomplexes **62** mit dem 1,3-Diphenyl-substituierten Allylfragment beobachtet [169].

Untersuchungen zur *syn-anti*-Isomerisierung von substituierten Allylfragmenten in Palladiumkomplexen mit Phenanthrolinliganden wurden von Aakermark und Vitagliano *et al.* [175-177] durchgeführt. In speziellen Fällen konnte dabei die Selektivität des nucleophilen Angriffs so gesteuert werden, dass bevorzugt das (*Z*)-Alken als Produkt gebildet wurde [178]. Eine *syn-anti*-Isomerisierung eines 1,3-Diphenylallylfragments in Palladiumkomplexen ist jedoch bisher nicht in der Literatur beschrieben worden.

Die sichere Bestimmung der relativen Lage des Allylfragments in Komplex **63** mittels NOE-Spektroskopie war bisher nicht möglich (die potentiell analytisch hilfreichen Signale der Protonen der Ethylgruppe [136] waren teilweise überlagert). Das in Abb. 95 abgebildete *anti*-Isomer scheint aufgrund von sterischen Überlegungen das plausiblere der beiden in Betracht kommenden *anti*-Isomere zu sein. Ein weiteres Isomer konnte NMR-spektroskopisch nicht detektiert werden.



**Abb. 96.** Ortep Darstellung der Röntgenstrukturen von **62** (links) und **63** (rechts). Die Daten der Röntgenstruktur von Komplex **62** wurden nicht anisotrop verfeinert (Quelle: CCDC), Aufnahmetemperatur 250 K; als Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Elipsoide wurde 30% gewählt. Die Daten für die Struktur von **63** wurden bei 123 K gesammelt; Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Elipsoide = 50%. Die Benennung der Atome wurde unter Berücksichtigung der entgegengesetzten Stereochemie an den Oxazolinringen von **62** und **63** vorgenommen.  $\text{PF}_6^-$  und Wasserstoffatome wurden zwecks verbesserter Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

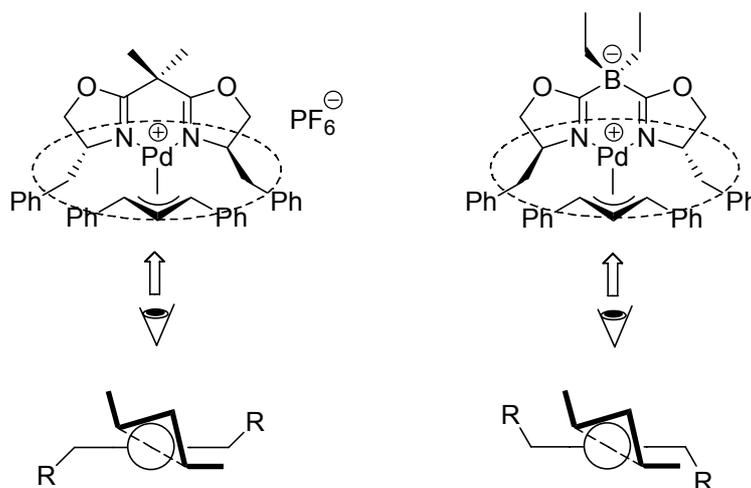
	<b>62</b>	<b>63</b>
R/R <sub>w</sub> [%]	3.09 / 1.83	2.37 / 2.36
N1-Pd1 [Å]	2.130(3)	2.0970(16)
N2-Pd1 [Å]	2.105(3)	2.0883(15)
Pd1-C1 [Å]	2.169(3)	2.1630(18)
Pd1-C3 [Å]	2.118(3)	2.1363(19)
C8-N1 [Å]	1.268(4)	1.288(3)
C9-N2 [Å]	1.272(5)	1.293(3)
C8-C10 bzw. C8-B1 [Å]	1.509(4)	1.642(3)
C9-C10 bzw. C9-B1 [Å]	1.503(5)	1.636(3)
C7-C1 [Å]	4.240 <sup>a</sup>	3.524 <sup>a</sup>
C5-C3 [Å]	4.504 <sup>a</sup>	4.283 <sup>a</sup>
∠N1-Pd1-N2 [°]	84.5(1)	86.08(6)
∠C8-C10-C9 bzw. ∠C8-B1-C9 [°]	106.0(3)	102.47(15)
∠N1-Pd1-C1 [°]	108.0(1)	106.24(7)
∠N2-Pd1-C3 [°]	99.3(1)	99.24(7)
∠(C1-Pd1-C3)-(N1-Pd1-N2) [°]	3.84 <sup>a</sup>	- 4.273 <sup>a</sup>

**Tabelle 15.** Ausgewählte Bindungslängen, Atomabstände, Winkel und dihedraler Winkel. a) Diese Werte wurden mit WinMoMo (Version 3.01) berechnet.

Ein Vergleich der Röntgenstrukturen des Bisoxazolinkomplexes **62** [179] mit der des Borabisoxazolinkomplexes **63** zeigt, dass eine starke Auslenkung des Liganden aus der Ebene in beiden Komplexen zu beobachten ist. Es ist anzumerken, dass die Strukturen nur begrenzt vergleichbar sind, da die Kristalle bei unterschiedlichen Temperaturen (250 K bzw. 123 K) vermessen wurden [180] und das Messen bei höherer Temperatur mit einer geringfügigen Erhöhung der Bindungslängen einhergeht.

Die  $BC_{Ox}$ -Bindung ist mit 1.64 Å wie in den Kupferkomplexen mehr als 0.1 Å länger als der entsprechende Abstand zwischen verbrückendem Kohlenstoff und C8 bzw. C9 in den Bisoxazolinkomplexen mit 1.50 - 1.51 Å.

In beiden Strukturen ist jeweils eine der Pd-C Bindungen zu den Allyltermini signifikant länger als die andere (ca. 5 pm im Bisoxazolinkomplex **62**; ca. 3 pm im Borabisoxazolinkomplex **63**). Ebenfalls ist in beiden Strukturen der N1-Pd1-C1- bzw. N2-Pd1-C3-Winkel unterschiedlich gross. Diese ‚Desymmetrierung‘ des Pd-allylfragments wurde von Pfaltz *et al.* [136] mit der Regioselektivität des Angriffs des Nucleophils in Komplex **62** in Zusammenhang gestellt, wobei die Regioselektivität des Angriffs anhand der absoluten Konfiguration des Produktes bestimmt werden konnte. Der Angriff erfolgt am stärker gespannten (grössere Abstossung zum Benzylsubstituenten des Oxazolinliganden) und elektrophileren (höhere Tieffeldverschiebung im  $^{13}C$  NMR) Allylterminus. Der dihedrale Winkel  $\angle(C1Pd1C3)-(N1Pd1N2)$  ist in beiden Strukturen ca.  $4^\circ$  gross hat jedoch ein umgekehrtes Vorzeichen (Abb. 97) und das Palladium befindet sich in beiden Strukturen in einer nahezu planaren Koordinationssphäre.

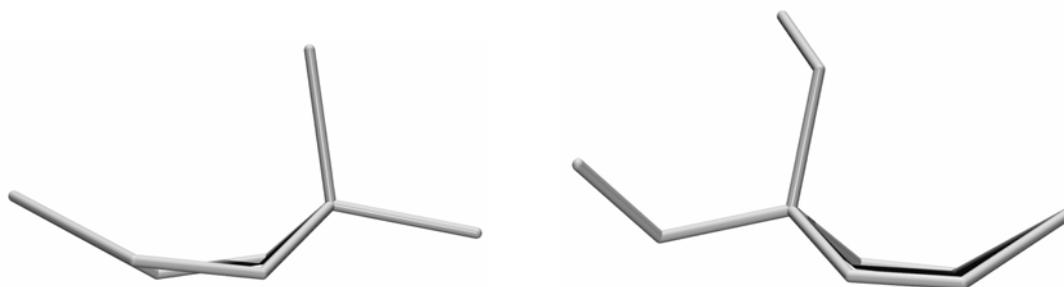


**Abb. 97.** Übertriebene, schematische Darstellung des dihedralen Winkels  $\angle(C1-Pd1-C3)-(N1-Pd1-N2)$  in Komplex **62** und **63** (der Winkel beträgt jeweils ca.  $\pm 4^\circ$ ).

Die Auslenkung des Allylfragments aus der quadratisch planaren Koordinationssphäre des Palladiums, welche besonders deutlich im Methyl-substituierten Bisoxazolinkomplex zu beobachten ist, wurde von A. Pfaltz [181] ebenfalls mit der Regioselektivität der Reaktion in Verbindung gebracht. Im Borabisoxazolinkomplex **63** würde diese Auslenkung somit für eine umgekehrte Regioselektivität des hypothetischen nukleophilen Angriffs sprechen wie die unterschiedlichen Bindungslängen zwischen Palladiumatom und Allyltermini bzw. die unterschiedlichen N-Pd-C-Winkel.

In den Abständen des Allylfragments zu den Benzylkohlenstoffatomen, welche Endpunkte der relativ starren Komplexstruktur darstellen, lässt sich ein besonders sensibles, nicht durch eine freie Rotation veränderliches, Mass für die Verzerrung des Liganden finden. Dieser Abstand (C7–C1) ist in den Bisoxazolinkomplexen mit einer Differenz von 0.72 Å (!) deutlich grösser als in den Borabisoxazolinen und bietet eine Erklärungsmöglichkeit für das Auftreten von *syn-anti*-Isomerisierung im Borabisoxazolinkomplex. Die grössere räumliche Nähe der Benzylgruppen zum Allylfragment führt zu einer höheren sterischen Spannung in den Borabisoxazolinkomplexen, was die Bildung des *anti*-Isomers begünstigen könnte.

Im Bisoxazolinkomplex **62** weichen die Benzylsubstituenten den Phenylsubstituenten des Allylfragments durch die Annahme einer Twist-Boot-Konformation des Chelatrings aus. Dies ist im Borabisoxazolinkomplex **63** nicht zu beobachten, wo der Chelatrings in einer klaren Bootkonformation vorliegt (Abb. 98).



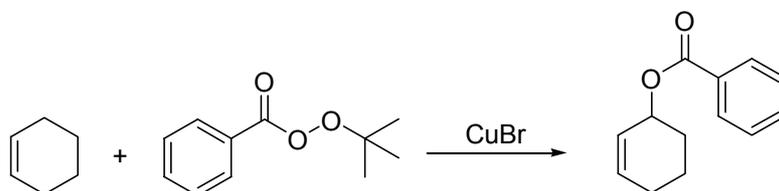
**Abb. 98.** Stabdarstellung des Chelatrings (POV-Ray, Version 3.5) von Komplex **28** (links) bzw. Komplex **29** (rechts). Blickrichtung jeweils auf die Bindung N1-C8.

Der Vergleich der Röntgenstrukturen bietet ebenso wie die geringe Hochfeldverschiebung der <sup>13</sup>C-Signale der Allyltermini keinen offensichtlichen Anhaltspunkt für die mangelnde Reaktivität der Borabisoxazolinkomplexe. Dennoch muss die Stabilisierung des Palladiumallylfragments im zwitterionischen Komplex **63** deutlich grösser sein als in den kationischen Bisoxazolin-Palladiumallylkomplexen. Eine elektrostatische Wechselwirkung könnte entscheidend zu der Stabilisierung der elektroneutralen, zwitterionischen Borabisoxazolinkomplexe beitragen. Ein struktureller Hinweis auf eine stärkere

Komplexierung des Palladiumallylfragments durch den Borabisoxazolinliganden im Vergleich zum Bisoxazolinliganden ist in den, zwar nur geringfügig, jedoch signifikant kürzeren Pd-N Bindungslängen (Tab. 15) zu finden. Weiterhin könnte im Fall der Bisoxazoline eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen kationischem Palladiumallylkomplex und Malonatanion dem Reaktionsverlauf förderlich sein.

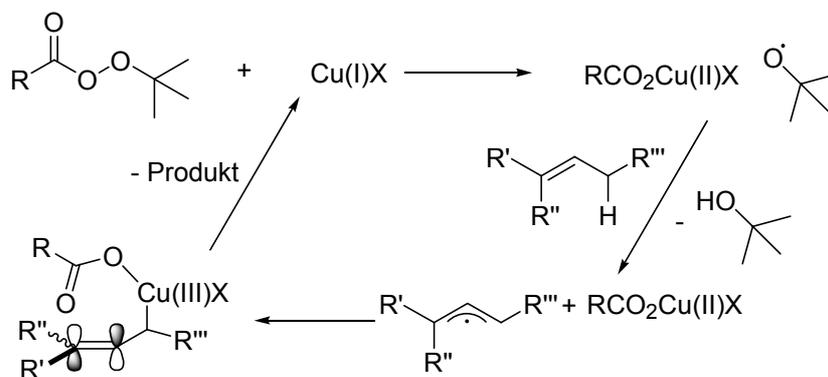
## Kupferkatalysierte allylische Oxidation von Alkenen

Die Umsetzung von Perestern mit Alkenen, welche mindestens ein Wasserstoffatom in allylischer Position tragen, in Gegenwart von Cu(I)-Salzen zu Allylacetaten bzw. Allylbenzoaten wird als Kharasch-Sosnovsky-Reaktion bezeichnet [182, 183].



**Abb. 99.** Geläufigstes Beispiel der Kharasch-Sosnovsky-Reaktion.

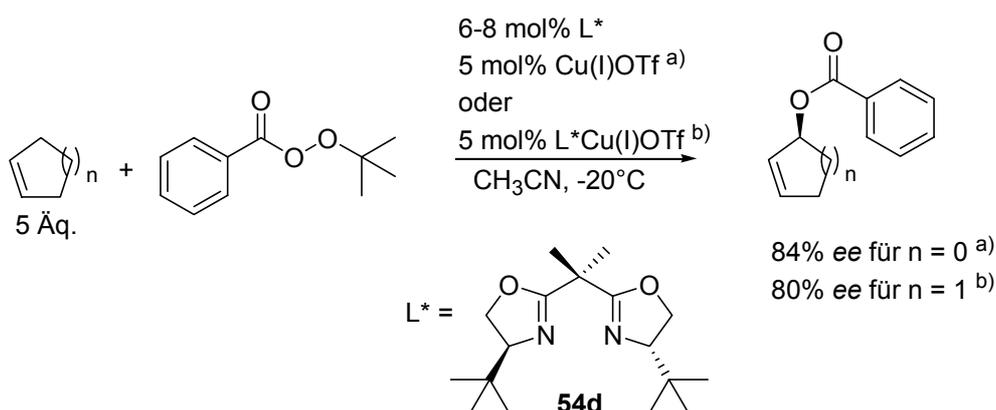
Der Mechanismus der Reaktion ist nicht im Detail geklärt, jedoch wird allgemein von einem teilweise radikalischen Verlauf, beginnend mit einer oxidativen Spaltung der O–O-Bindung im Perester unter Beteiligung des Kupfersalzes und Generierung eines, zur H-Abstraktion befähigten, Alkoxyradikals ausgegangen (Abb. 100) [183, 184]. Die Reaktion des in der Folge gebildeten Allylradikals mit dem oxidierten Kupfersalz zu einer intermediären [Cu(III)(allyl)(benzoat)]-Spezies und deren Zerfall über einen cyclischen 7-gliedrigen Übergangszustand zum Produkt wurde postuliert (Abb. 100) [185]. Eine mögliche asymmetrische Induktion unter Verwendung von chiralen Liganden am Kupfer scheint in diesem Modell für lineare Substrate mit  $R''' = H$  (und  $R' \neq R''$ ) durch die Zugänglichkeit von diastereomeren Übergangszuständen im flexiblen  $C_{sp^2}-C-Cu-O-COR$ -Einfachbindungssystem des abgebildeten  $\sigma$ -Cu(III)-Komplexes (Abb. 100) plausibel. Der intermediäre  $\sigma$ -Komplex ist allerdings für  $R''' \neq H$  in Abb. 100 (z.B. bei cyclischen Substraten wie Cyclohexen) auch ohne zusätzliche chirale Liganden selbst chiral und eine asymmetrische Induktion könnte für solche Substrate auf die selektive Bildung des  $\sigma$ -Komplexes zurückzuführen sein [186].



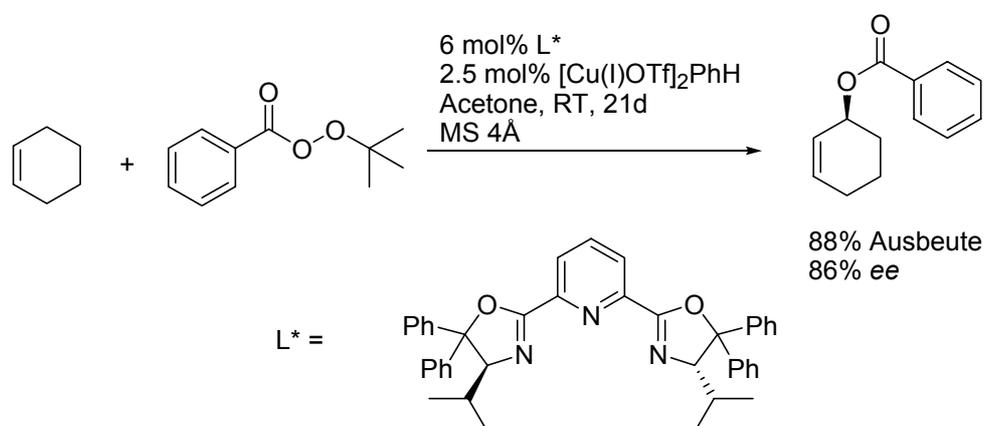
**Abb. 100.** Vereinfachtes Modell eines möglichen Reaktionsmechanismus ohne genauere Betrachtung von Regio- und Stereoselektivität nach Referenz [185].

In frühen asymmetrischen Varianten wurden chirale Carbonsäuren wie  $\alpha$ -Ethylcamphorat [187] oder chirale Salicylidiminliganden [188] bzw. Prolin [188, 189] eingesetzt. Die erzielten Enantiomerenüberschüsse waren dabei stets gering ( $\leq 30\%$  ee) [190] und grosse Mengen an Kupfersalzen (5-20 mol%) mussten zum Erreichen eines moderaten Umsatzes verwendet werden.

Verschiedene Stickstoff-basierte Ligandentypen erwiesen sich in den Folgejahren als vielversprechende Kandidaten für eine selektive Reaktionsführung. Mit Bisoxazolinliganden konnten dabei Enantiomerenüberschüsse bei der Oxidation von Cyclopenten in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei  $-20^\circ\text{C}$  von bis zu 84% erreicht werden [190]. Cyclohexen konnte bei Verwendung desselben Liganden (**16d**) unter diesen Bedingungen mit 80% Enantiomerenüberschuss oxidiert werden [186] (Abb. 101). Pfaltz *et al.* [190] berichteten von der erfolgreichen Anwendung des Pyboxliganden bei der Oxidation von Cyclohexen, wobei ein Enantiomerenüberschuss von 71% erreicht werden konnte.



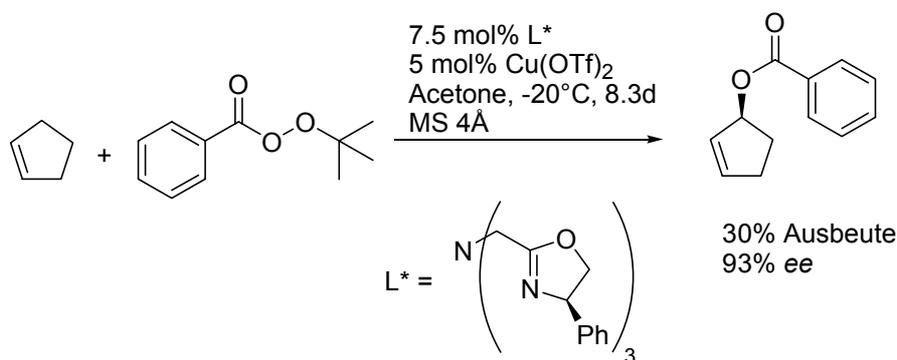
**Abb. 101.** Allylische Oxidation von a) Cyclopenten (Reaktionszeit 22d, Ausbeute 61%) [190] bzw. b) Cyclohexen (Reaktionszeit 5d, Ausbeute 43%) [186] unter Einsatz des Bisoxazolinliganden **16d**.



**Abb. 102.** Von Singh *et al.* [191] modifizierter Pyboxligand.

Die Anwendung eines modifizierten Pyboxliganden wurde später im Zusammenhang mit einem ausgiebigen Screening der Reaktionsbedingungen von Singh *et al* [191] untersucht. Ihnen gelang die Darstellung des Cyclohexenylbenzoats mit einem Enantiomerenüberschuss von 86% unter Verwendung von Cu(I)OTf als Metallprecursor und dem Zusatz von Molsieb bei Raumtemperatur (Abb. 102).

Katsuki *et al.* [192] verwendeten einen tridentaten Trisoxazolinliganden bei der Umsetzung von Cyclopenten und erzielten einen Enantiomerenüberschuss von 93%, allerdings bei einer Ausbeute von nur 30% (Abb. 103).



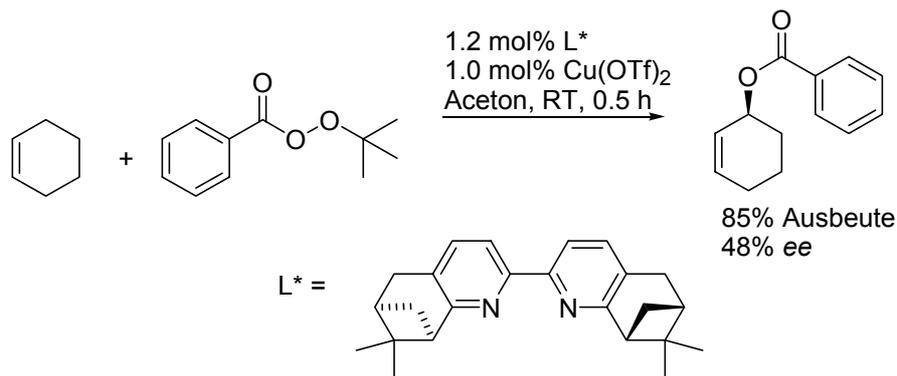
**Abb. 103.** Trisoxazolinligand von Katsuki *et al.* [192].

Die Autoren verwendeten ein Cu(II)-Salz als Komplexvorstufe ohne den (auch von Singh *et al.* [191] untersuchten) Zusatz von PhNHNH<sub>2</sub> als Reduktionsmittel. Die Möglichkeit Cu(II)-Salze anstelle von Cu(I)-Salzen zu verwenden lässt sich durch die Bildung von Cu(I) Spezies durch - möglicherweise in geringer Konzentration in der Lösung vorhandene - Alkylradikale erklären [184]<sup>1</sup>:  $R\cdot + \text{Cu(II)} \rightarrow \text{Alken} + \text{H}^+ + \text{Cu(I)}$ .

Allen Oxazolinliganden ist gemeinsam, dass relativ hohe Katalysatorbeladungen ( $\geq 5$  mol%) und lange Reaktionszeiten (1 - 20d) in Kauf genommen werden müssen.

Bipyridinliganden zeigen hingegen deutlich höhere Umsätze. Kočovský *et al.* [193] gelang die allylische Oxidation von Cyclohexen mit einem speziellen Bipyridinliganden mit 1 mol% Katalysator bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min in einer Ausbeute von 85% und einem Enantiomerenüberschuss von 48% (Abb. 104).

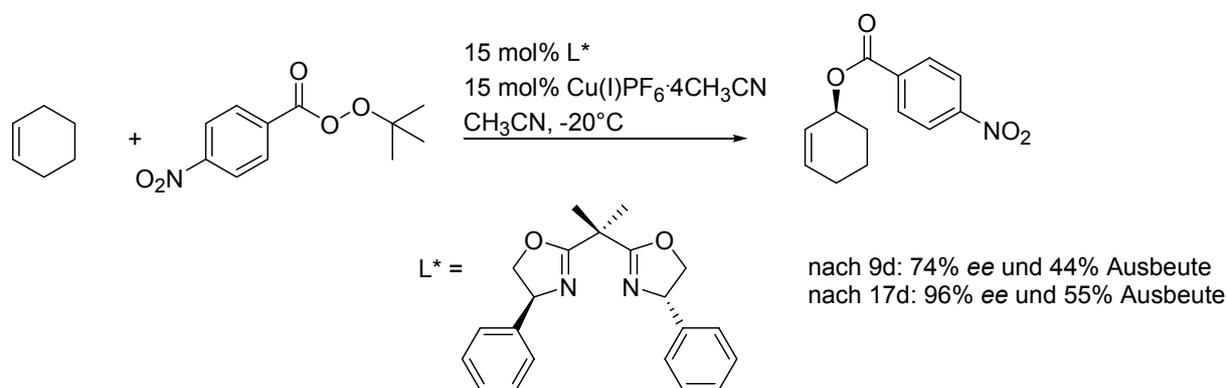
<sup>1</sup> Zum Auffinden dieser Referenz und für einen allgemeinen Überblick war das Manuskript des Gruppenseminars der Gruppe von David A. Evans, angefertigt von Edward Olhava, 1999, hilfreich. <http://daecr1.harvard.edu/cgi-bin/seminar.cgi>



**Abb. 104.** Bipyridinligand von Kočovský *et al.* [193].

Mit einem anderen Bipyridinliganden wurde von denselben Autoren Cyclohepten bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mit einem Enantiomerenüberschuss von 82% bei einer Reaktionszeit von 4d in einer Ausbeute von 35% umgesetzt.

Andrus *et al.* [194] berichteten von hoch enantioselektiven Reaktionen des *para*-Nitroperbenzoats mit Cyclohexen, Cyclopenten und Cyclohepten unter Cu(I)-Katalyse bei der Verwendung von Bisoxazolinliganden.



**Abb. 105.** Von Andrus *et al.* [194] beobachteter zeitabhängiger Anstieg des Enantiomerenüberschusses

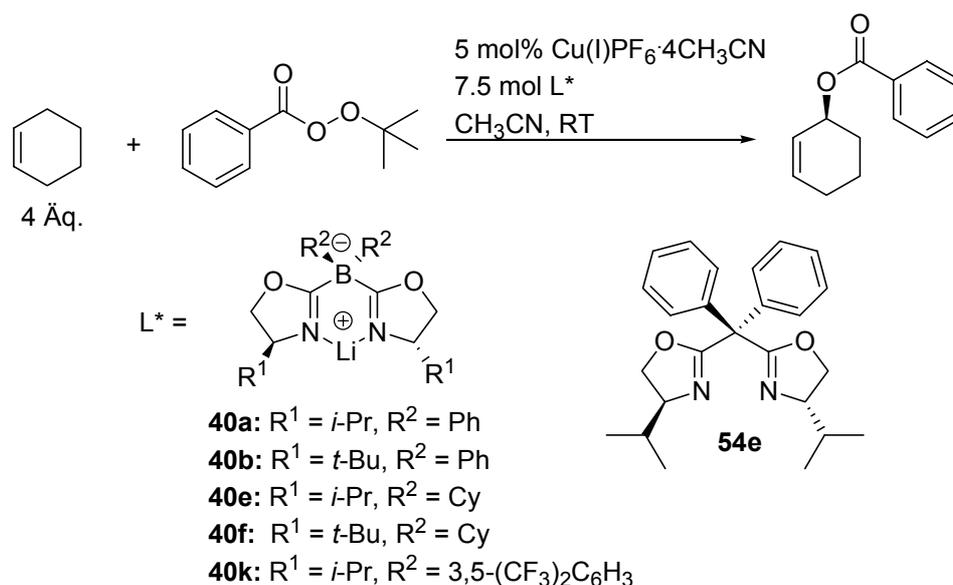
Die Autoren beobachteten einen zeitabhängigen Anstieg des Enantiomerenüberschusses (Abb. 105). Dies konnte bei einer versuchten Reproduktion der Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Sowohl nach 10, 20 oder 32 Tagen Reaktionszeit wurde ein Enantiomerenüberschuss von  $< 70\%$  ee (66-68% ee) bestimmt.

Eine weitere Beschränkung der Reaktion besteht neben der notwendigen Verwendung eines Überschusses an Alken in der Wahl der möglichen Substrate. Bei der Verwendung von

1-Methylcylohexen wurde von Pfaltz *et al.* [190] ein Isomerengemisch erhalten. Die Bildung eines Regioisomerengemisches wurde ebenfalls von Katsuki *et al.* [195] mit ihrem Katalysatorsystem beim Umsatz von 1-Methylcyclopenten beobachtet. Bei linearen Substraten konnten bisher keine hohen Enantiomenüberschüsse erzielt werden [186, 195].

## Einsatz der Borabisoxazolinliganden

Bei einer ersten Untersuchung des Einsatzes der Lithiumsalze der Borabisoxazoline in der allylischen Oxidation von Cyclohexen konnten moderate jedoch vielversprechende Enantiomerenüberschüsse bei verhältnismässig langen Reaktionszeiten bei Raumtemperatur erzielt werden (Tabelle 16). Als selektivster Ligand erwies sich in dieser Serie Ligand **40k** mit den Bis(3,5-Trifluormethyl)arylgruppen im Rückgrat und der *iso*-Propylgruppe in 4-Position an den Oxazolinringen (Tabelle 16, Eintrag 5).



Eintrag	Ligand	Zeit	Ausbeute <sup>a)</sup> [%]	<i>ee</i> [%]
1	<b>40a</b>	19d	59 <sup>b)</sup>	60
2	<b>40b</b>	7d	62 <sup>c)</sup>	~3
3	<b>40e</b>	18d	56	31
4	<b>40f</b>	19d	63	~6
5	<b>40k</b>	24d	78	71
6	<b>54e</b>	19d	75	48

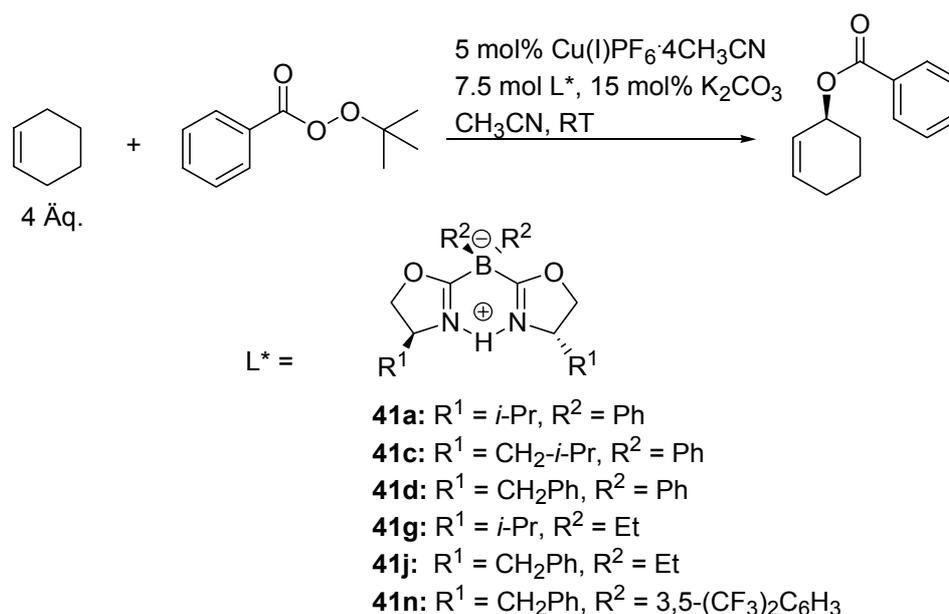
**Tabelle 16.** a) isolierte Ausbeute b) zusätzlich wurden 8 % *tert*-Butylperbenzoat reisoliert c) zusätzlich wurden 9 % *tert*-Butylperbenzoat reisoliert; weitere Bedingungen: 0.5 mmol *tert*-Butylperbenzoat, 2 ml CH<sub>3</sub>CN; der Reaktionsverlauf wurde mittels Dünnschichtchromatographie überwacht.

Im Gegensatz zu den Bisoxazolinliganden erwies sich die *tert*-Butylgruppe in 4-Position der Oxazolinringe nicht als geeigneter Substituent um eine mehr als nur sehr geringe asymmetrische Induktion zu erreichen (Tabelle 16, Eintrag 2 und 4, vgl. Abb. 101, Referenz

[186, 190]). Bisoxazolinligand **54e** führte zu einem niedrigeren Enantiomerenüberschuss als sein Borabisoxazolinanalogon **40a** (Tabelle 16, Eintrag 1, 6).

Versuche die Reaktionsbedingungen unter Verwendung der Lithiumsalze der Borabisoxazoline zu optimieren führten durchwegs zu niedrigeren Selektivitäten.<sup>1</sup>

Bei der Verwendung der protonierten Borabisoxazolinliganden in der Gegenwart von 15 mol% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> konnten höhere Selektivitäten bei kürzeren Reaktionszeiten beobachtet werden (Tabelle 17).



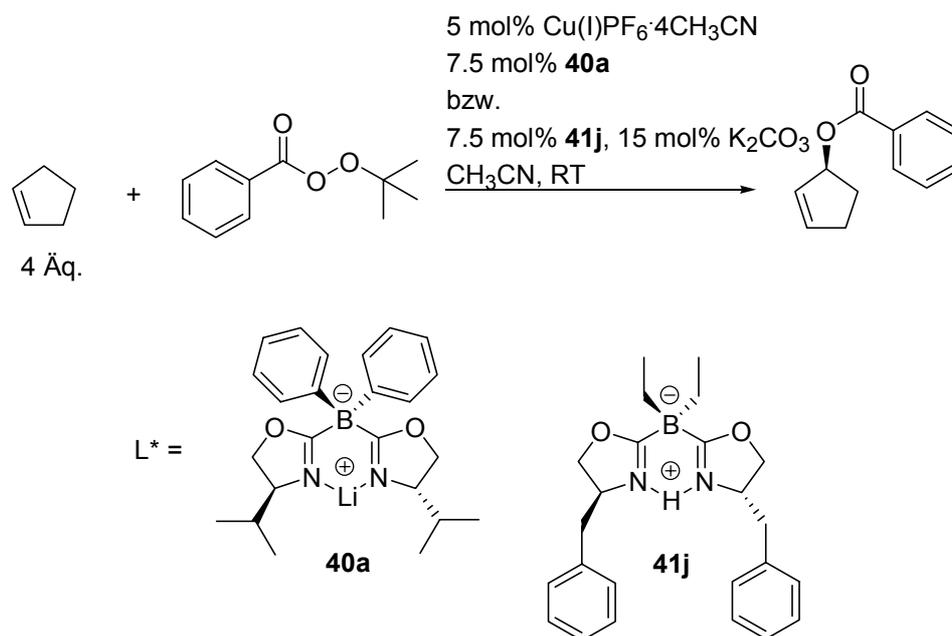
Eintrag	Ligand	Lsgmtl.	Zeit	Ausbeute <sup>a)</sup>	<i>ee</i>
1	<b>41a</b>	CH <sub>3</sub> CN	8d <sup>b)</sup>	53 <sup>c)d)</sup>	74
2	<b>41c</b>	CH <sub>3</sub> CN	4d	77 <sup>d)</sup>	72
3	<b>41d</b>	CH <sub>3</sub> CN	5d	69 <sup>e)</sup>	78
4	<b>41d</b>	Aceton	5d	73 <sup>e)</sup>	77
5	<b>41g</b>	CH <sub>3</sub> CN	2.3d	71 <sup>e)</sup>	64
6	<b>41j</b>	CH <sub>3</sub> CN	5-10d <sup>f)</sup>	69 <sup>e)</sup>	79
7	<b>41n</b>	CH <sub>3</sub> CN	14d	76 <sup>d)</sup>	70

**Tabelle 17.** a) isolierte Ausbeute b) Der Umsatz der Reaktion wurde nicht vor Ablauf der Reaktionszeit dünnschichtchromatographisch kontrolliert c) Ausbeuteverlust bei der Aufarbeitung d) diese Reaktionen wurden in einem 0.5 mmol Massstab durchgeführt e) diese Reaktionen wurden in einem 0.25 mmol Massstab in 1 ml Lösungsmittel durchgeführt f) die kurzen Reaktionszeiten von 5d liessen sich in späteren Wiederholungsversuchen nicht wieder erreichen, daran änderte auch ein Absolutieren des Cyclohexens, sowie das Verwenden einer neuen Charge Perbenzoats nichts.

<sup>1</sup> Die Ergebnisse der Optimierungstudien befinden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

In dieser Serie führte die Verwendung des Liganden **3j** (mit  $R^1 = \text{Bn}$  und  $R^2 = \text{Et}$ ) zur höchsten erzielten Selektivität (Tabelle 17). Der Austausch der Ethylgruppen im Rückgrat des Liganden gegen die elektronenarmen Bis(trifluormethyl)arylgruppen führte zu einer geringeren Selektivität bei einer längeren Reaktionszeit. Aceton liess sich in dieser Serie mit gleichem Ergebnis wie Acetonitril als Lösungsmittel verwenden (Ligand **41d**, Tabelle 17, Eintrag 4).

### Oxidation von Cyclopenten



Eintrag	Ligand	Zeit	Ausbeute	<i>ee</i>
1	<b>40a</b>	34d	53 <sup>a)</sup>	71
2 <sup>b)</sup>	<b>41j</b>	2.1d	79	80

**Tabelle 18.** a) + 12%, die ca. 10% Edukt enthalten b) in einem Wiederholungsexperiment wurden 82 % *ee* bei einer Ausbeute von 71% erzielt; die Reaktionen wurden in einem 0.5 mmol Massstab durchgeführt.

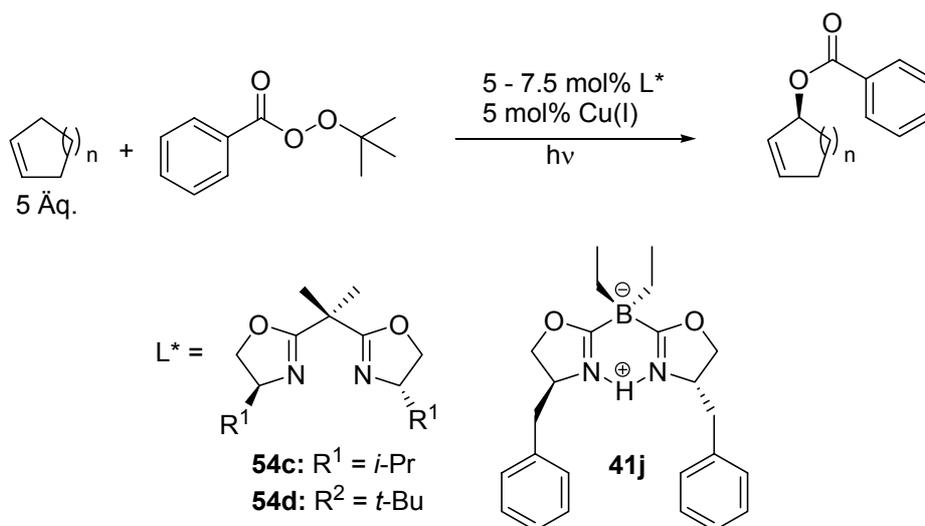
Bei der Verwendung des Lithium-Borabisoxazolins **40a** konnte eine deutlich höhere Selektivität als bei der Oxidation von Cyclohexen unter den gleichen Bedingungen beobachtet werden (Tabelle 18, Eintrag 1 vs. Tabelle 16 Eintrag 1). Bei der Oxidation unter Einsatz des protonierten Liganden **41j** war vor allem die kurze Reaktionszeit auffällig; die Selektivität der Reaktion war nahezu identisch zu der bei der Oxidation von Cyclohexen beobachteten.

Die Selektivitäten sind sowohl bei der Oxidation von Cyclohexen, als auch bei der Oxidation von Cyclopenten etwas höher als die höchsten bei dieser Temperatur ( $\text{RT} \approx 23^\circ\text{C}$ ) erreichten

Selektivitäten mit Bisoxazolinliganden (74% *ee* für Cyclopenten, 67% *ee* für Cyclohexen [190]) bei vergleichbaren Reaktionszeiten.

### Versuch der Reaktionsbeschleunigung durch Bestrahlung der Reaktion

Alexander Minidis versuchte in seiner Doktorarbeit [196] den bereits von George Sosnovsky [197] gefundenen Effekt der Beschleunigung der Kuper-katalysierten Oxidation durch UV-Licht in der enantioselektiven Variante der Reaktion zu nutzen (Tabelle 19).



Eintrag	Ligand	Substrat	Lsgmtl.	hν	T [°C]	Zeit	Ausbeute	<i>ee</i>
1 <sup>a)</sup>	<b>54c</b>	Hexen	Aceton	nein	+23	3d	69	64
2 <sup>a)</sup>	<b>54c</b>	Hexen	Aceton	ja	+23	3.5h	70	60
3 <sup>a)</sup>	<b>54d</b>	Penten	CH <sub>3</sub> CN	nein	-13	21d	34	83
4 <sup>a)</sup>	<b>54d</b>	Penten	CH <sub>3</sub> CN	ja	-30	25h	53	80
5 <sup>a)</sup>	<b>54d</b>	Penten	Aceton	nein	+23	3d	75	54
6 <sup>a)</sup>	<b>54d</b>	Penten	Aceton	ja	-76	20h	5	80
7 <sup>b)</sup>	<b>41j</b>	Hexen	CH <sub>3</sub> CN	nein	RT	5-10d	69	79
8 <sup>b)</sup>	<b>41j</b>	Hexen	CH <sub>3</sub> CN	ja	-12 bis -16	2.7d	81	81
9 <sup>b)</sup>	<b>41j</b>	Hexen	CH <sub>3</sub> CN	ja	-35 bis -38	10.7d	71	83

**Tabelle 19.** a) Ergebnisse aus Referenz [196] 5-6 mol% Ligand, 2.5 mol% [Cu(I)OTf]<sub>2</sub>PhH, bestrahlte Reaktionen: 500W Oriol Stativlampe, Quarzküvette b) diese Arbeit: 7.5 mol% Ligand, 5 mol% Cu(I)PF<sub>6</sub>4CH<sub>3</sub>CN, bestrahlte Reaktionen: 300W Osram Ultravitalux Stativlampe, Young tube.

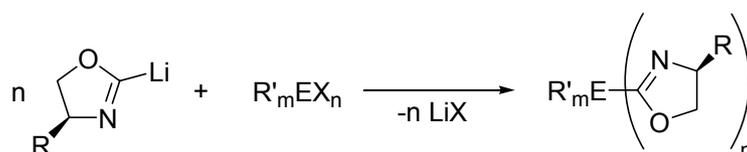
Er [196] beobachtete eine deutliche Reaktionsbeschleunigung bei nur geringfügigen Einbussen des Enantiomerenüberschusses (Tabelle 19, Eintrag 1 vs. 2 bzw. Eintrag 3 vs. 4). Zwar liess sich der höchste erreichte Enantiomerenüberschuss nicht weiter steigern, jedoch gelang ein signifikanter Selektivitätsgewinn bei einem Abkühlen der Reaktionslösung um nahezu 100 K unter gleichzeitiger Bestrahlung in der Oxidation von Cyclopenten (Tabelle 19,

Eintrag 5 vs. 6). Eine Reaktionsbeschleunigung konnte auch im Rahmen dieser Arbeit bei der Verwendung der Borabisoxazolinliganden unter nicht optimierten Bedingungen (Stativlampe: 300 W, Osram Ultravitalux, Younggefäss aus Borosilicatglas) festgestellt werden. Der Selektivitätsgewinn war allerdings auch bei einem Abkühlen der Reaktionslösung um nahezu 60 K sehr gering und zusätzlich wurde eine, nur bei der Bestrahlung auftauchende, nicht vom Produkt Basislinien-getrennte Verunreinigung im HPL-Chromatogramm beobachtet. Diese Verunreinigung konnte NMR-spektroskopisch nicht detektiert werden.

Wie auch schon von Alexander Minidis gefolgert, scheint die Bestrahlung mit UV-Licht eine sinnvolle Methode zur Verkürzung der äusserst langen Reaktionszeiten zu sein. Ob ein Selektivitätsgewinn bei gleichzeitigem Abkühlen möglich ist, bleibt im Einzelfall zu prüfen.

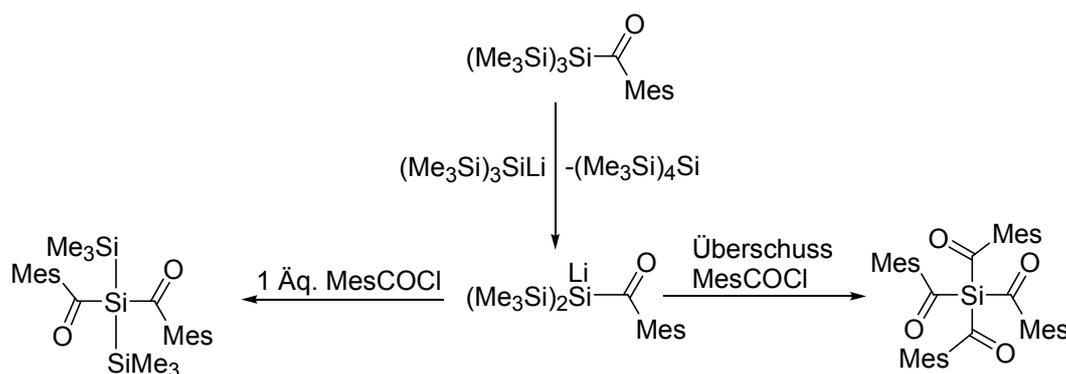
## Versuchte Darstellung eines Silicium verbrückten Bisoxazolinliganden

Die Darstellung der Borabisoxazolinliganden aus einer nucleophilen Oxazolineinheit und einem Borhalogenid in einer formalen Substitutionsreaktion legt die potentielle Zugänglichkeit von weiteren Elementoxazolinverbindungen gemäss dem allgemeinen Schema in Abb. 106 nahe:



**Abb. 106.** Potentieller Zugang zu Elementoxazolinverbindungen aus Elementhalogeniden und Lithiumoxazolin.

Siliciumdi- und tetraacylverbindungen sind seit wenigen Jahren bekannt. Oshita *et al.* [198] gelang die Darstellung dieser Verbindungen durch Reaktion eines Lithium-silenolates mit sterisch anspruchsvollen Säurechloriden, beispielhaft gezeigt an den Mesityl-substituierten Verbindungen in Abb. 107. Die Verbindungen konnten nach der wässrigen Aufarbeitung mittels GPC (gel permeation chromatography) in 24 - 40% (Tetraacylsilane) bzw. 73 - 81 % (Diacylsilane) isoliert werden. Von beiden Verbindungstypen wurden Röntgenstrukturen publiziert.



**Abb. 107.** Von Oshita *et al.* beschriebene Darstellung von Di- und Tetraacylsilanen [198].

Silicium-verbrückte Bisoxazoline hätten aufgrund der Bindungslänge von  $>1.8 \text{ \AA}$ <sup>1</sup> [199] einen im Vergleich zu den Bisoxazolinien sehr viel grösseren Bisswinkel. Dies und die potentiellen  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften lassen sie als interessante Liganden erscheinen.

<sup>1</sup> Die von Oshita *et al* untersuchten Verbindungen wiesen sogar eine Bindungslänge von 1.94 bis 1.97 Å auf.

Bei der Reaktion von Diphenylsiliciumdichlorid mit dem lithiierten Isopropyl-substituierten 2-H-Oxazolin **39a** bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in THF und anschliessender schneller Säulenchromatographie liess sich eine definierte Verbindung analysenrein in 56% Ausbeute erhalten. Massenspektrum und Elementaranalyse sprachen für das erwartete Siliciumbisoxazolin. Die Signale der mutmasslichen Ringprotonen im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum wiesen jedoch eine höhere Multiplizität auf als vermutet. Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Verbindung zeigte das dem quaternären Kohlenstoff der Oxazolineinheit zugeordnete Signal sowie das Signal des mit der Isopropylgruppe verknüpften Kohlenstoffatoms (Zuordnung durch HMQC und HMBC) ein klares Triplett mit einer Kopplungskonstanten von 5.3 bzw. 6.0 Hz (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ). Die Beobachtung einer  $^{14}\text{N}$ -Kopplung liess sich nicht mit dem Strukturvorschlag des Siliciumbisoxazolins zur Deckung bringen, da die Relaxation des Quadrupolmoments des  $^{14}\text{N}$ -Kerns meist so schnell ist, dass die Kopplung aufgehoben wird. Ausnahmen von dieser Regel bilden Tetraalkylammoniumionen, Diazomethan und Isonitrile [200]. Ein Hinweis auf eine *nicht*-ringförmige Struktur der mutmasslichen Oxazolineinheit wurde durch das Fehlen eines HMBC-Kontakts zwischen den Protonen der Methylengruppe und dem mutmasslich quaternären Kohlenstoffatom ( $\delta = 156.9$  ppm) erhalten<sup>1</sup>. (Im Gegensatz dazu war ein deutlicher HMBC-Kontakt zwischen dem Methinproton und dem Kohlenstoffatom bei 156.9 ppm zu erkennen.) Das vermutete Vorliegen eines Isonitrils wurde durch eine starke Bande im IR-Spektrum bei  $2137\text{ cm}^{-1}$  in der Nähe des erwarteten Bereichs von  $2150\text{--}2110\text{ cm}^{-1}$  [201] bestätigt.



**Abb. 108.** Erhaltenes Bisisonitril

Schoellkopf *et al.* berichteten von der Möglichkeit selektiv entweder  $\beta$ -Hydroxyisonitrile oder 2-H-Oxazoline je nach Art der Aufarbeitung aus der Reaktion von  $\alpha$ -lithierten Isonitrilen mit Carbonylverbindungen zu erhalten [202]. Bei der Zugabe von Methanol zur Reaktionslösung wurde das 2-H-Oxazolin, bei Zugabe von Essigsäure das  $\beta$ -Hydroxyisonitril isoliert. Die Autoren hielten es im Zusammenhang mit der Zugänglichkeit von 2-H-Oxazolin aus  $\beta$ -Hydroxyisonitrilen in alkalischer Lösung und weiteren Beobachtungen [203] für

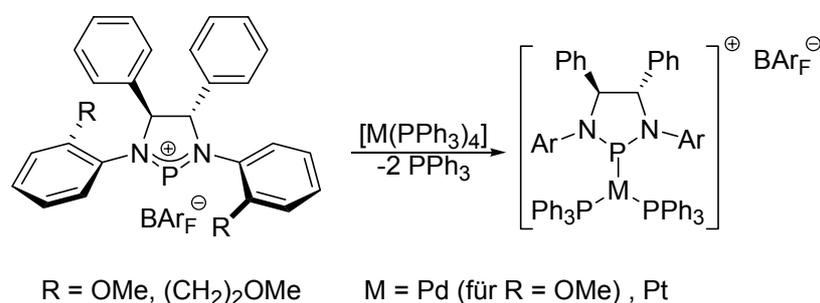
<sup>1</sup> An dieser Stelle möchte ich Klaus Kulicke für die Unterstützung bei der Strukturaufklärung danken.

wahrscheinlich, dass ein von ihnen postuliertes Gleichgewicht zwischen offenkettiger und ringförmiger Verbindung auf der Seite des  $\beta$ -Hydroxyisonitrils liegt und sich das 2-H-Oxazolin erst bei der Aufarbeitung bildet. Silks *et al.* [113] führten später NMR-Untersuchungen mit dem lithiierten, vom Valinol abgeleiteten 2-H-Oxazolin **39a** durch und konnten keine Aufspaltung des Signals des ursprünglich protonierten Kohlenstoffatoms zum Triplett ( $^{14}\text{N}$ -Kopplung) beobachten und schlossen daraus, dass die offenkettige Isonitrilform in keinem nennenswerten Gleichgewichtsanteil vorliegt. Wie die Autoren allerdings einräumten, war die Halbwertsbreite des Signals mit 7 Hz relativ hoch,.

Der Mechanismus der Bildung des isolierten Bisisonitrils lässt sich somit nicht unbedingt auf einen in der Lösung befindlichen Gleichgewichtsanteil des Alkoxyisonitrils zurückführen, jedoch hat die stark Lewis-saure Siliciumverbindung offensichtlich die gleiche Wirkung wie Essigsäure in den von Schoellkopf *et al.* untersuchten Reaktionen. Wieso bei der Zugabe von ebenfalls Lewis-sauren Borhalogeniden ein anderer Reaktionsweg besprochen wird, bleibt zu untersuchen.

## Zusammenfassung

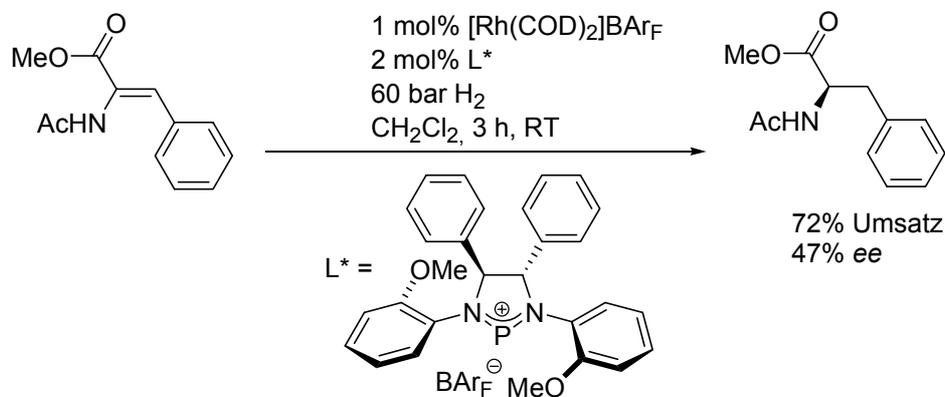
Neue chirale Phospheniumkationliganden wurden unter Einsatz von  $\text{NaBAR}_F$  als Reagenz zum Anionenaustausch synthetisiert und ihr Komplexierungsverhalten mit verschiedenen Komplexvorstufen in  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR Studien untersucht. Dabei konnte die definierte Bildung von Platin-Phospheniumkomplexen des Typs  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]\text{BAR}_F$  beobachtet werden (Abb 109). Bei der Reaktion eines Phospheniumkationliganden mit  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  wurde  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopisch ebenfalls die Bildung eines Phospheniumkomplexes observiert, jedoch deutete die Linienverbreiterung der Signale auf dynamische Ligandenaustauschprozesse hin. Der gebildete Komplex liess sich ESI-MS spektroskopisch detektieren.



**Abb. 109.** Beobachtung von neuen chiralen Phospheniumkationkomplexen.

Bei der Umsetzung eines Phospheniumkationliganden mit  $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$  bildete sich hingegen durch Chloridabstraktion vom Metallkomplex das Diazachlorphospholidin.

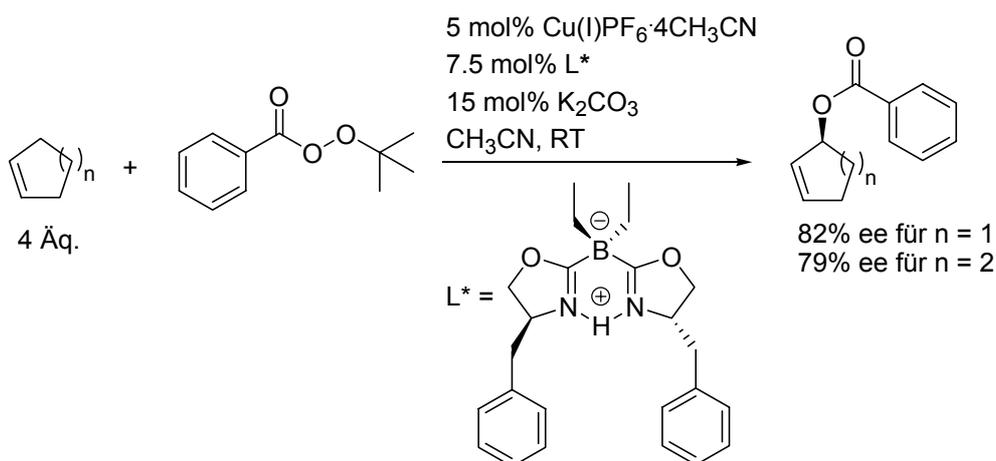
In der Rhodium katalysierten Hydrierung von *N*-Acetaminosäuremethylester konnte unter Einsatz eines Phospheniumkationliganden ein Enantiomerenüberschuss von 47 % erzielt werden (Abb. 110). Weitere Untersuchungen zeigten, dass vermutlich kein als Phospheniumkation vorliegender Ligand an der Reaktion beteiligt war.



**Abb. 110.** Hydrierung von *N*-Acetaminosäuremethylester.

Liganden einer neuen Ligandenklasse, sogenannten Borabisoxazolen, konnten in ihrer protonierten Form durch Chromatographie der Lithiumsalze sehr rein erhalten werden. Es wurden sechs neue Liganden synthetisiert und die Anwendung von Borabisoxazolen wurde in der Kupfer katalysierten allylischen Oxidation untersucht (Abb. 111).

Dabei liessen sich die Enantiomerenüberschüsse in der Oxidation von Cyclohexen durch die Verwendung der protonierten Form der Borabisoxazoline im Vergleich zu den Lithiumsalzen deutlich steigern. Die erzielten Enantiomerenüberschüsse sind höher als die bisher unter ähnlichen Bedingungen mit Bisoxazolinliganden erreichten.

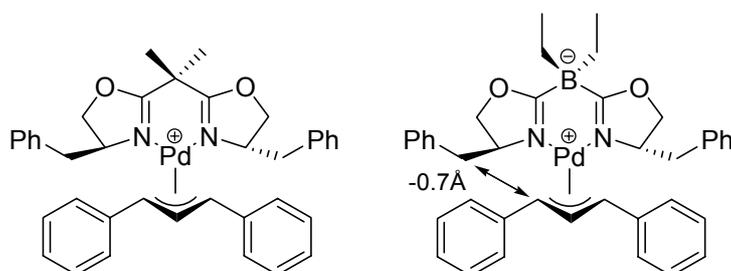


**Abb. 111.** Allylische Oxidation von Cycloalkenen mit neuen anionischen Bora-BOXLiganden.

Weiterhin wurden strukturelle und elektronische Unterschiede zwischen Borabisoxazolen und Bisoxazolen sowie der Einfluss von Substituenten im Rückgrat der Liganden untersucht. Dazu wurden Bisoxazolinliganden mit identischem Substitutionsmuster synthetisiert und die Röntgenstrukturen der Kupfer(II)komplexe sowie die chemische Verschiebung der <sup>13</sup>C-NMR Signale des Allylfragments in Palladiumallylkomplexen verglichen. Wichtige strukturelle Unterschiede sind die ca. 0.1 Å längere B-C<sub>Ox</sub>-Bindung (im Vergleich zur C-C<sub>Ox</sub>-Bindung) sowie der ca. 5° grössere Bisswinkel in den Kupfer(II)-Komplexen. Die Borabisoxazoline weisen eine etwas höhere Elektronendichte an den Stickstoffatomen als ihre Kohlenstoffanaloga auf. Dies schlägt sich auch in einer geringfügig höheren C=N-Bindungslänge in den Komplexen (Pd(II), Cu(II)) nieder. Durch Modifikation der Substituenten im Rückgrat des Liganden lassen sich die elektronischen Eigenschaften in einem engen Bereich modifizieren.

In der Palladium-vermittelten allylischen Alkylierung von 1,3-Diphenylpropenylacetat wiesen die neuen Bora-BOXkomplexe keine Aktivität auf. Ein struktureller Hinweis auf eine grössere Komplexstabilität zeigte sich in den geringfügig verkürzten Pd-N-Bindungslängen eines Bora-BOXkomplexes im Vergleich zu seinem Kohlenstoffanalogon.

Beim Lösen eines kristallisierten Palladiumallyl-Bora-BOXkomplexes konnte eine teilweise *syn-anti*-Isomerisierung des 1,3-Diphenylallylfragments beobachtet werden. Diese Isomerisierung, für die nach Kenntnis des Autors keine Literaturpräzedenz besteht, wird durch eine höhere sterische Spannung, die sich in einem deutlich kürzeren Abstand (ca. - 0.7 Å) zwischen dem Benzylkohlenstoffatom des Oxazolinsubstituenten zu dem Kohlenstoffatom des Allylfragments widerspiegelt, begünstigt (Abb.112).



**Abb. 112.** Grössere räumliche Nähe des Benzylsubstituenten zum Allylfragment im Borabisoxazolin-Palladiumallylkomplex im Vergleich zu seinem Kohlenstoffanalogon.

Bei der versuchten Darstellung eines Silicium-verbrückten Bisoxazolins in Analogie zur Darstellung der Bora-Boxliganden wurde stattdessen das Bisisonitril isoliert (Abb. 113).



**Abb. 113.** Bildung eines Bisisonitrils.

## Experimenteller Teil

### Allgemeines

#### Arbeitstechnik:

Reaktionen mit Sauerstoff- oder wasserempfindlichen Verbindungen wurden unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Dies wurde durch eine Kombination von Schlenktechnik und der Benutzung einer Drybox (labmaster 130 Mbraun) erreicht. Die NMR-Röhrchen für die Versuche mit Phospheniumkationen oder Diazachlorphospholidinen wurden für mindestens einige Stunden im Ofen (100°C) getrocknet und anschliessend heiss in die Drybox eingeschleust. Für die meisten Reaktionen wurden handelsübliche NMR-Röhrchen mit Plastikkappen verwendet, die zusätzlich mit Parafilm verschlossen wurden. Für einige Reaktionen wurden NMR-Röhrchen mit Youngventil verwendet. Als Schutzgas kamen Argon 46 und Stickstoff 50 (Carbagas) zum Einsatz. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor dem Einsatz absolutiert oder es wurden Lösungsmittel über Molekularsieb (Fluka, puriss., absolut) verwendet. Als Trocknungsmittel für die Lösungsmittel bzw. verwendete Reagenzien kamen CaH<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, *N,N'*-Dimethylethylendiamin) und Natriumdraht (Diethylether, Pentan, Toluol und THF) zum Einsatz. NMR-Lösungsmittel wurden entweder durch refluxieren über CaH<sub>2</sub> (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub>) oder Röhren über Natrium/Kalium (THF-d<sub>8</sub>) oder durch Zugabe von aktiviertem Molsieb (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub>, THF-d<sub>8</sub>, Toluol-d<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CD<sub>3</sub>CN) in der Drybox getrocknet und die deuterierten Lösungsmittel wurden anschliessend mittels <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie auf mögliches Restwasser überprüft. Empfindliche Flüssigkeiten wurden unter einer Argonatmosphäre destilliert. Teilweise wurden Lösungsmittel und Reagenzien zusätzlich durch die pump-freeze-thaw-Methode entgast (3 Cyclen). Säulenchromatographische Reinigungen wurden unter erhöhtem Druck (0.1-0.5 bar) mit Kieselgel 60 (Korngrösse 40-63 nm, VWR Eurolab) durchgeführt [204].

#### Chemikalien

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden, wenn nicht anders angegeben von Aldrich, Fluka, Acros oder Lancaster, metallorganische Verbindungen bevorzugt von Strem Chemicals bezogen. (*S,S*)-1,2-Diphenyl-1,2-ethylendiamin wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt [205]. Diese Synthese wurde auch von Axel Buss im organischen Praktikum

durchgeführt und das vom ihm dargestellte Produkt wurde im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Komplex **36** und die zugehörigen Zwischenstufen [35],  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BAR}_F$  [206], 2,2'-Bis((*S*)-4-isopropyl-2-oxazolin-2-yl)propan (für Komplex **60**) [130] und (1,3-Diphenylallyl)-palladiumchlorid Dimer [169] und das chirale Diamin **9** [76] wurden analog zu publizierten Vorschriften hergestellt.  $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{OTf}$  wurde von Christian Markert und  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Ir}(\text{COD})]\text{PF}_6$  wurde von Steve Nanchen erhalten. Weiterhin wurde 2-H-Oxazolin **39e**, sowie Chlordiphenylboran von Clément Mazet erhalten.

## Analytik

NMR Spektren wurden an verschiedene Geräten aufgenommen: Avance 250, 400 und 500 MHz (Bruker). Die chemischen Verschiebungen sind relativ zum Signal des Lösungsmittels angegeben ( $^1\text{H}$  NMR:  $\text{CDCl}_3$ : 7.26 ppm;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : 5.32 ppm; THF- $d_8$ : 1.73 und 3.58 ppm, Toluol- $d_8$ : 2.09, 6.98, 7.09 ppm,  $\text{CD}_3\text{CN}$ : 1.94 ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 7.16 ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\text{CDCl}_3$ : 77.0 ppm;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : 54.0 ppm; THF- $d_8$ : 25.37 und 67.57 ppm,  $\text{CD}_3\text{CN}$ : 1.39 und 118.69 ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 128.06 ppm). Phosphorspektren wurden mit einem Insert im Lösungsmittel ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) aus 85% Phosphorsäure geeicht ( $\delta = 0.0$  ppm).  $^{19}\text{F}$ - NMR-Spektren sind absolut referenziert.  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektren sind auf  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  (in DMSO) geeicht ( $\delta = 0.0$  ppm). Die Zuordnung der Signale erfolgte teilweise durch Aufnahme zweidimensionaler Korrelationsspektren (COSY, HMQC, HMBC, NOESY). T1 wurde für die verschiedenen Phosphorspezies, die bei den Komplexierungsuntersuchungen mit den Phospheniumkationen bzw. den Diazachlorphospholidinen im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum beobachtet wurden, nicht bestimmt. Die angegebenen Integralwerte haben somit nur eine bedingte Aussagekraft bezüglich des Anteils der einzelnen Spezies.

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

Massenspektren wurden von Dr. H. Nadig (Departement Chemie, Universität Basel) an einem VG70-250 (EI) und an einem Finnigan MAT 312 (FAB) mit 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix

aufgenommen. Die Aufnahme von Massenspektren an einem Finnigan MAT LCQ wurden von Christian Markert und Thomas Schultz durchgeführt.

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

Dünnschichtchromatographie wurde mit Macherey-Nagel Polygram-Platten SIL G/UV<sub>254</sub> 0.2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator durchgeführt. Als Färbereagenzien wurden basische KMnO<sub>4</sub>-Lösung und Molybdätdiphosphorsäure eingesetzt.

Elementaranalysen wurden von W.Kirsch (Universität Basel) an einem Leco CHN-900 durchgeführt.

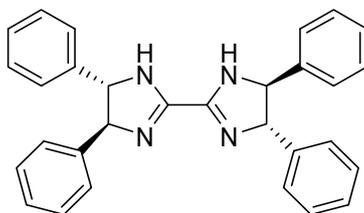
Gaschromatographische Analysen von Produkten und Reaktionsgemischen wurden mit verschiedenen Geräten der Firma *CE Instruments* vorgenommen: GC 8000 Top, HRGC 5300 Mega Series MFC 500, HRGC 8533 Mega2 Series MFC 800. Für Trennungen von achiralen Gemischen kam eine Rtx 1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm, 60 kPa He oder H<sub>2</sub>, Restek) oder eine Optima 5-Amin (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm, 60 kPa He, Macherey-Nagel) zum Einsatz.

Für die HPLC-Messungen wurde eine Shimadzu-Anlage verwendet: System Controller: SCL-10A, Säulenofen CTO-10AC und CTO-10ASvp, Pumpensystem: LC10-AD, Degasser: DGU-14A, Detektor: SPD-M10A (Diodenarray) oder SPD-M10Avp (UV-Detektor). Es wurden Daicel-Trennsäulen (Chiralcel OD-H, AD-H) benutzt.

## Phospheniumkationen

### Untersuchungen an Biimidazolin 2

#### (4*S*,4'*S*,5*S*, 5'*S*)-4,4',5,5'-tetraphenyl-4,4',5,5'-tetrahydro-2,2'-biimidazol (2)



Diese Verbindung wurde in Analogie zu veröffentlichten Prozeduren [58, 59] dargestellt. Unter einer Argonatmosphäre wurde ein 10 ml Schlenkfinger mit Dithiooxamid (283 mg, 2.35 mmol), 1 ml absolutem Ethanol (Fluka puriss., absolut) und Ethylbromid befüllt (1.05 ml, 1.53 g, 14.0 mmol). Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen verschlossen und die Mischung unter kräftigem Rühren für 2 h auf 60°C erwärmt. Die Mischung blieb heterogen und kein offensichtliche Farbänderung konnte beobachtet werden. Ethylbromid (1.00 ml, 1.46 g, 13.3 mmol) und 1 ml abs. Ethanol wurden erneut hinzugefügt und die Mischung für weitere 2 h geheizt. Flüchtige Komponenten wurden anschliessend am Vakuum entfernt und 2 ml abs. Ethanol gefolgt von (1*S*,2*S*)-1,2-Diphenylethylendiamin (1.00g, 4.71 mmol) wurdem zum Rückstand gegeben und die Mischung für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Am offenen Hahn des Schlenkkolbens wurde mit Hilfe eines T-Stücks Stickstoff vorbeigeführt, der anschliessend durch eine Waschflasche mit wässriger NaOCl-Lösung geleitet wurde um das Entweichen von Ethanthiol in die Raumluft zu minimieren. Anschliessend wurde die orange Reaktionsmischung für 20 Minuten auf 80°C erwärmt, wobei sie homogen und gelb wurde. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Glastopfen gegen ein Septum ausgetauscht. Durch das Septum wurde eine Stickstoffflanze direkt bis in die Reaktionslösung geführt, so dass der Stickstoff nach der Durchleitung durch die Reaktionslösung durch die NaOCl-Lösung geleitet wurde um Ethanthiol auszutreiben und abzufangen. Nach dem Spülen mit Stickstoff über Nacht wurde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 1M wässrige K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zum Rückstand gegeben und die Phasen getrennt. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden die flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt als gelbliches Pulver in zufriedenstellender Reinheit erhalten (966 mg, 96%). Durch Kristallisation aus Ethylacetat/Hexan wurde das Produkt als blassgelbes Pulver erhalten

(646 mg, 62%). Die Verbindung wies das gleiche  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum, wie bei der Herstellung nach der Methode von D. Müller [58] auf.

Analytische Daten für die nach der Methode von Dieter Müller [58] hergestellte Verbindung:

$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.84$  (d,  $^3J = 9.9$  Hz, 2 H, NCH), 5.05 (d,  $^3J = 9.9$  Hz, 2 H NCH), 6.16 (s, 2 H, NH), 7.25 – 7.45 (m, 20 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ) ppm.

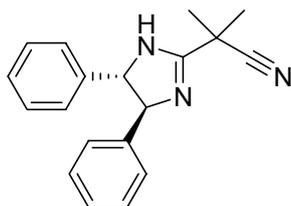
$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 70.0$ , 80.7 (NCH), 126.3, 127.1, 127.6, 127.7, 128.7, 128.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 142.1, 142.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$  ipso), 155.9 (N=C-N) ppm.

IR (KBr-Pressling): 3405m, 3147s, 3061w, 3026w, 1948w, 1870w, 1802w, 1602w, 1588m, 1567s, 1493m, 1452s, 1356w, 1278m, 1177m, 1029m, 759s, 697s.

MS (EI): m/z (%): 442 ( $\text{M}^+$ , 100), 248 (54), 219 (16), 180 (91), 116 (19), 91 (20).

( $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4$ ): berechnet: C 81.42, H 5.92, N 12.66; gefunden: C 81.24, H 5.99, N 12.45.

#### (4*S*, 5*S*)-2-(4,5-Diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-2-yl)-2-methyl-propionitrile (5)



Diese Verbindung wurde basierend auf einer persönlichen Mitteilung von Mike Casey hergestellt. Dimethylmalondinitril (215 mg, 2.28 mmol) wurde mit (1*S*,2*S*)-1,2-Diphenylethylendiamin (970 mg, 4.57 mmol) und Phosphorpentasulfid (30 mg, 0.13 mmol) in absolutem Chorbenzol in einem verschlossenen Kolben für 2 d auf 130°C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Die Reaktionslösung wurde anschliessend mit gesättigter wässriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. gewaschen, die organische Phase abgetrennt, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und die flüchtigen Komponenten wurden am Rotationsverdampfer entfernt. Durch Reinigung mittels Säulenchromatographie ( $\varnothing = 3$  cm, h = 11.5 cm; Hexan/EtOAc = 2/1) wurde das Produkt als kristalliner, weisser Feststoff erhalten (396 mg, 60%).

Smp.: 135-142°C (unscharf).

$R_f$  (Hexan/EtOAc = 2/1): 0.21

$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.82$  (2 x s, 2 x 3H, 2 x  $\text{CH}_3$ ), 4.66 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1 H, NCH), 4.96 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1 H, NCH), 5.31 (bs, 1 H, NH), 7.12-7.41 (m, 10 H, ArH) ppm.

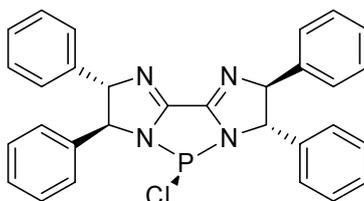
<sup>1</sup> Die besten Spektren wurden bei niedriger Konzentration (ca. 200  $\mu\text{M}$ ) in (über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gefiltertem)  $\text{CDCl}_3$  erhalten.

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.9, 26.3$  ( $\text{CH}_3$ ),  $33.8$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ),  $69.9, 80.0$  (b, NCH),  $122.2$  (CN),  $126.2, 127.6, 128.7$  (b,  $\text{C}_{\text{ArH}}$ ),  $142.7$  (b,  $\text{C}_{\text{Ar}}$  ipso),  $164.3$  (N=C-N) ppm.

MS (EI):  $m/z$  (%):  $289$  ( $\text{M}^+$ , 82),  $184$  (86),  $169$  (49),  $157$  (23),  $116$  (100),  $90$  (25).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3$  (289.37): berechnet: C 78.86, H 6.62, N 14.52; gefunden: C 78.51, H 6.41, N 14.57.

### Darstellung des Diazaphospholidins 6



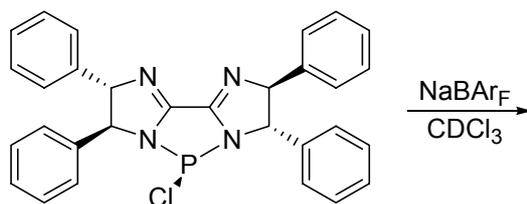
Unter einer Argon-Atmosphäre wurde zu einer Lösung von Biamidin **2** (885 mg, 2.00 mmol) in 8 ml absolutiertem Dichlormethan Triethylamin (0.61 ml, 0.44 g, 4.4 mmol) gegeben. Anschliessend wurde  $\text{PCl}_3$  (190  $\mu\text{l}$ , 298 mg, 2.17 mmol) mit Hilfe einer  $\mu\text{l}$ -Spritze langsam unter Rühren zur Reaktionslösung getropft. Es wurde für 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt und die flüchtigen Komponenten wurden anschliessend am Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde mit Hilfe einer Schutzgasfritte mit Diethylether (3 x 3 ml) extrahiert und das Produkt wurde nach der Entfernung des Lösungsmittels am Vakuum als blass gelbes, voluminöses Pulver erhalten (937 mg, 92%, verunreinigt durch ca. 2 % (Massenprozent) Diethylether und 1 % (Massenprozent) Triethylamin Hydrochlorid).

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.94$  (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.5$  Hz,  $J_{\text{PH}} = 4.9$  Hz, 2 H, NCH),  $5.67$  (bs, 2 H, NCH),  $7.27 - 7.30$  (m, 4 H,  $\text{C}_{\text{ArH}}$ ),  $7.31 - 7.45$  (m, 16 H,  $\text{C}_{\text{ArH}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 70.5$  (b, NCH),  $87.0$  (NCH),  $126.8, 127.7$  (b,  $\text{C}_{\text{ArH}}$ ),  $128.0, 128.8, 128.9, 129.1$  ( $\text{C}_{\text{ArH}}$ ),  $138.0, 140.8$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$  ipso),  $152.8$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 6.7$  Hz, N=C-N) ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR (202.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 116.9$  ppm.

### Umsetzung von Verbindung 6 mit $\text{NaBAR}_F$

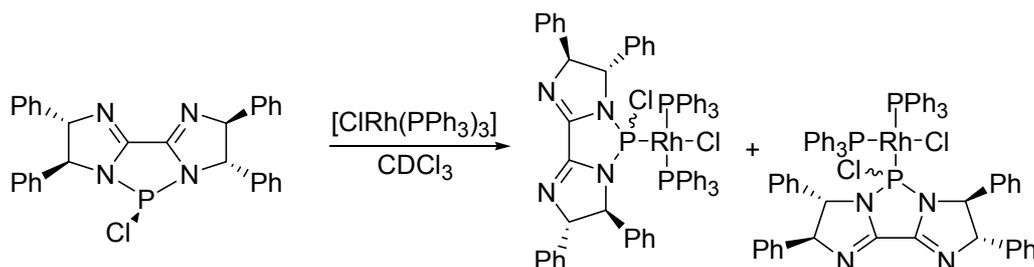


Verbindung **6** (12.6 mg, 24.7  $\mu\text{mol}$ ) wurde in ein ausgeheiztes NMR-Röhrchen eingewogen und 0.7 ml  $\text{CDCl}_3$  wurden hinzugefügt. Die Probe wurde NMR-spektroskopisch ( $^1\text{H}$  und  $^{31}\text{P}$  NMR) kontrolliert und anschliessend wurde  $\text{NaBAR}_F$  (22.0 mg, 24.8  $\mu\text{mol}$ ) als Feststoff zur Probe gegeben. Durch die Zugabe von  $\text{NaBAR}_F$  trübte sich die zuvor fast farblose Lösung und nahm eine gelbliche Färbung an.

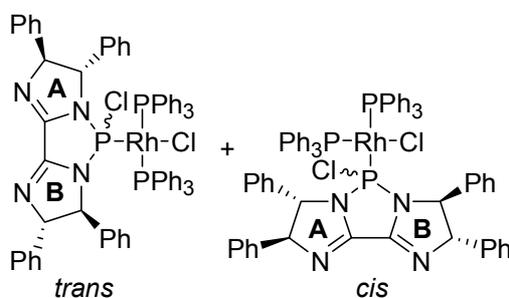
$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 4.93$  (s, t',  $J_{\text{PH}} \approx {}^3J_{\text{HH}} \approx 9.4$  Hz, 1 H, NCH), 5.02 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1 H, NCH), 5.26 (b, 1 H, NCH), 5.48 (b, 1 H, NCH), 6.98 (d,  ${}^3J = 6.4$  Hz, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  ortho), 7.07 (d,  ${}^3J = 6.3$  Hz, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  ortho), 7.12 (d,  ${}^3J = 7.2$  Hz, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  ortho), 7.19-7.42 (m, 14 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 7.50 (bs, 4 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu B,  $\text{BAR}_F$ ), 7.74 (mc, 4 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu B,  $\text{BAR}_F$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR (202.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 119.9$  ppm.

#### Umsetzung von **6** mit $[\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_3]$



Dieses Experiment wurde mehrfach durchgeführt. Für die Aufnahme des im Textteil dieser Arbeit abgebildeten  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrums (Abb. 20) wurden **6** (5.1 mg, 10  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_3]$  (9.5 mg, 10  $\mu\text{mol}$ ) als Feststoffe in der Glovebox in ein im NMR-Röhrchen eingewogen und in  $\sim 0.7$  ml absolutiertem  $\text{CDCl}_3$  gelöst. Die Lösung verfärbte sich innerhalb weniger Minuten von tiefrot nach gelb.



$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K, Für diese Messung wurde **6** (11.1 mg, 21.9  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_3]$  (20.2 mg, 21.8  $\mu\text{mol}$ ) in  $\sim 0.7$  ml  $\text{CDCl}_3$  gelöst; Zuordnung zu *cis* und *trans*-Komplex mittels  $^{31}\text{P}$  HMQC):  $\delta = 4.70$  (d,  ${}^3J = 11.9$  Hz, 1 H,  $\text{NC}_A\text{H}$  *trans*-Komplex),

4.73 (d,  $^3J = 10.2$  Hz, 1 H, NC<sub>A</sub>H *cis*-Komplex), 4.80 (d,  $^3J = 11.9$  Hz, 1 H, NC<sub>A</sub>H *trans*-Komplex), 5.17 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 1 H, NC<sub>B</sub>H *trans*-Komplex), 5.28 (d,  $^3J = 10.2$  Hz, 1 H, NC<sub>B</sub>H *cis*-Komplex), 5.43 (d,  $^3J = 10.2$  Hz, 1 H, NC<sub>A</sub>H *cis*-Komplex), 5.56 (d,  $^3J = 10.2$  Hz, 1 H, NC<sub>B</sub>H *cis*-Komplex), 5.73 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 1 H, NC<sub>B</sub>H *trans*-Komplex). Nicht zugeordnete C<sub>Ar</sub>H:  $\delta = 6.78$  (t',  $^3J = 7.7$  Hz, 6H), 6.92 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 6H), 7.00 (m<sub>c</sub>, 6 H), 7.05-7.11 (m, ~9H), 7.13-7.21 (m, ~20H), 7.21-7.42 (m, ~60H), 7.44-7.59 (m, ~13H), 7.68 (m<sub>c</sub>, 3H), 7.71-7.75 (m, 2 H), 8.00 (d',  $^3J = 7.3$  Hz, 2 H); weitere nicht zugeordnete Signale (vermutlich unkomplexiertes Edukt)  $\delta = 4.95$  (dd',  $J = \sim 10$  Hz,  $\sim 4$  Hz, 0.35 H), 5.68 (m<sub>c</sub>,  $\sim 0.3$  H).

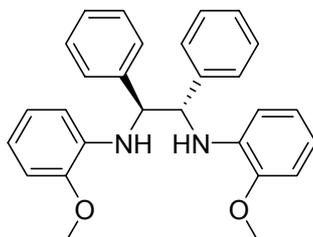
<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K, Für diese Messung wurde **6** (11.1 mg, 21.9  $\mu$ mol) und [CIRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (20.2 mg, 21.8  $\mu$ mol) in  $\sim 0.7$  ml CDCl<sub>3</sub> gelöst;): zugeordnete Signale:  $\delta = 68.3$  (d,  $J = 3.8$  Hz, NC<sub>B</sub>H *trans*-Komplex), 70.8 (NC<sub>A</sub>H *cis*-Komplex), 71.5 (NC<sub>B</sub>H *trans*-Komplex oder NC<sub>B</sub>H *cis*-Komplex), 71.8 (d,  $J = 5.0$  Hz, NC<sub>B</sub>H *trans*-Komplex oder NC<sub>B</sub>H *cis*-Komplex), 83.7 (d,  $J = 4.5$  Hz, NC<sub>A</sub>H *trans*-Komplex), 86.4 (d,  $J = 4.8$  Hz, NC<sub>B</sub>H *trans*-Komplex), 86.9 (d,  $J = 3.5$  Hz, NC<sub>A</sub>H *cis*-Komplex), 88.1 (d,  $J = 7.2$  Hz, NC<sub>B</sub>H *trans*-Komplex), 151.0 (d,  $J = 0.9$  Hz, N=C-N *trans*-Komplex), 152.9 (N=C-N *cis*-Komplex), weitere Signale in diesem Bereich, die aufgrund eines fehlenden HMBC-Kontaktes nicht zugeordnet werden konnten: 153.4 und 153.6 ppm. Aromatische Kohlenstoffsignale wurden nicht aufgeführt. Weitere Signale (vermutlich unkomplexiertes Edukt):  $\delta = 70.5$  (d,  $^2J_{PH} = 4.4$  Hz), 87.0 ppm.

<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K, Für diese Messung, wurden **6** (5.1 mg, 10  $\mu$ mol) und [CIRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (9.5 mg, 10  $\mu$ mol) in  $\sim 0.7$  ml CDCl<sub>3</sub> gelöst):  $\delta = 27.4$  (ddd,  $^1J_{RhP} = 140.6$  Hz,  $^2J_{PP} = 535.0$ , 36.4 Hz, 1 P, PPh<sub>3</sub> *cis*-Komplex), 32.1 (ddd,  $^1J_{RhP} = 128.4$  Hz,  $^2J_{PP} = 354.7$ , 43.8 Hz, 1 P, PPh<sub>3</sub> *trans*-Komplex), 38.8 (ddd,  $^1J_{RhP} = 132.2$ ,  $^2J_{PP} = 354.7$ , 34.6 Hz, 1 P, PPh<sub>3</sub> *trans*-Komplex), 49.2 (ddd,  $^1J_{RhP} = 175.7$  Hz,  $^2J_{PP} = 41.9$ , 36.6 Hz, 1 P, PPh<sub>3</sub> *cis*-Komplex), 93.4 (ddd,  $^1J_{RhP} = 320.0$  Hz,  $^2J_{PP} = 43.8$ , 34.6 Hz, 1 P, PCl *trans*-Komplex), 108.9 (ddd,  $^1J_{RhP} = 243.6$  Hz,  $^2J_{PP} = 535.0$ , 41.9 Hz, 1 P, PCl *cis*-Komplex) ppm.

## Von chiralen Diaminen abgeleitete Phospheniumkationen

### Synthese der Diamine:

#### (1*S*,2*S*)-*N,N'*-Bis(2-methoxyphenyl)-1,2-diphenylethylendiamin (**10**)



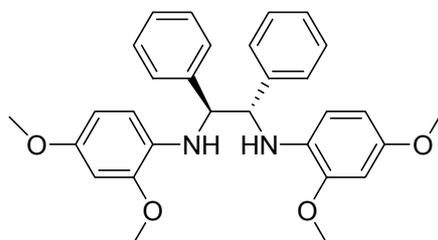
Diamin **10** wurde nach einer modifizierten Literaturprozedur [75] dargestellt. Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (216 mg, 0.236 mmol), rac. BINAP (293 mg, 0.471 mmol) und NaOtBu (1.36 g, 14.2 mmol) wurde in 50 ml absolutiertem Toluol für 1 h unter einer Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. 2-Bromanisol (1.76 g, 1.17 ml, 9.41 mmol) und (1*S*,2*S*)-1,2-Diphenylethylendiamin (1.00 g, 4.71 mmol) wurden anschliessend zur Lösung gegeben und der verschlossene Kolben wurde für 16 h auf 100°C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung durch eine P3-Glassfritte filtriert. Die flüchtigen Komponenten wurden am Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in einer möglichst geringen Menge CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und über Kieselgel (Hexan/EtOAc = 4:1) filtriert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels am Vakuum wurde das Rohprodukt aus siedendem Ethanol durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert. Das Produkt wurde nach dem Trocknen am Vakuum in der Form silbrig glänzender Flocken erhalten (1.62 g, 81%).

<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 3.85 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 4.62 (d, <sup>3</sup>J = 3.3 Hz, 2 H, NHCH), 5.29 (bs, 2 H, NH), 6.34 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu NH), 6.64 (td, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *para* zu OCH<sub>3</sub>), 6.68 (td, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *para* zu NH), 6.77 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu OCH<sub>3</sub>), 7.13 - 7.25 (m, 10 H, C<sub>Ph</sub>H) ppm.

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 55.6 (CH<sub>3</sub>), 64.0 (NHCH), 109.5 (C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu OCH<sub>3</sub>), 111.5 (C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu NH), 116.9 (C<sub>Ar</sub>H *para* zu OCH<sub>3</sub>), 121.0 (C<sub>Ar</sub>H *para* zu NH), 127.3, 127.5, 128, 15 (C<sub>Ph</sub>H), 137.2 (C<sub>Ar</sub> *ipso* zu NH), 140.3 (C<sub>Ph</sub> *ipso*), 147.2 (C<sub>Ar</sub> *ipso* zu OCH<sub>3</sub>) ppm.

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (424.53): berechnet: C 79.22, H 6.65, N 6.60, O 7.54; gefunden: C 79.41, H 6.70, N 6.48, O 7.59.

**(1*S*,2*S*)-*N,N'*-Bis(2,4-dimethoxyphenyl)-1,2-diphenylethylendiamin (11)**



Diese Substanz wurde analog zu Verbindung **10** dargestellt. Die Reaktionsmischung aus Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (216 mg, 0.236 mmol), rac. BINAP (293 mg, 0.471 mmol), NaOtBu (679 mg, 7.06 mmol), 1-Bromo-2,4-dimethoxybenzol (1.0 g, 0.68 ml, 9.4 mmol) und (1*S*,2*S*)-1,2-Diphenylethylendiamin (500 mg, 2.36 mmol), wurde für 14 h bei 100°C in 25 ml Toluol in einem mit Aluminiumfolie gegen Licht geschützten Kolben gerührt. Der Umsatz wurde mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert und die Reaktionsmischung anschliessend für 4 weitere Stunden geheizt und gerührt. Eine erneut durchgeführte Dünnschichtchromatographie wies keine verändertes Erscheinungsbild im Vergleich zu der 4 h früher angefertigten auf. Bei der Filtration über Kieselgel (Ø = 4 cm, h = 10 cm) kristallisierte aus Fraktion 12 - 17 (Fraktionsgrösse 20 ml) ein Feststoff in der Form weisser Nadeln. Nach dem Eindampfen wurden diese Fraktionen aus 70 ml siedendem Ethanol durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur rekristallisiert. Das Produkt wurde in der Form beige-weisser Nadeln erhalten (216 mg, 19%).

Smp: 178 - 179 °C.

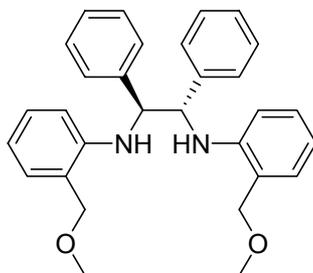
<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 3.68 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>O *para* zu NH), 3.81 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>O *ortho* zu NH), 4.50 (s, 2 H, NHCH), 4.98 (bs, 2 H, NH), 6.19 (dd, 2 H, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz, C<sub>Ar</sub>H *para* zu OCH<sub>3</sub>), 6.23 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu NH), 6.42 (d, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu beiden OCH<sub>3</sub>), 7.11 - 7.14 (m, 4 H, C<sub>Ph</sub>H *ortho*), 7.14 - 7.21 (m, 6 H, C<sub>Ph</sub>H *para* und *meta*) ppm.

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 55.6 (CH<sub>3</sub>O *ortho* zu NH), 55.7 (CH<sub>3</sub>O *para* zu NH), 64.8 (NHCH), 99.2 (C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu beiden OCH<sub>3</sub>-Gruppen), 103.5 (C<sub>Ar</sub>H *para* zu OCH<sub>3</sub>), 111.8 (C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu NH), 127.2 (C<sub>Ph</sub>H *para*), 127.5 (C<sub>Ph</sub>H *ortho*), 128.1 (C<sub>Ph</sub>H *meta*), 131.6 (C<sub>Ar</sub> *ipso* zu NH), 140.7 (C<sub>Ph</sub> *ipso*), 148.3 (C<sub>Ar</sub> *ipso* zu OCH<sub>3</sub>, *ortho* zu NH), 152.0 (C<sub>Ar</sub> *ipso* zu OCH<sub>3</sub>, *para* zu NH) ppm.

MS (FAB): m/z (%): 485 (5), 332 (5), 242 (100), 77 (14), 63 (13), 51 (20), 39 (21).

C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (484.59): berechnet: C 74.36, H 6.66, N 5.78, O 13.21; gefunden: C 74.13, H 6.74, N 5.69, O 13.31.

**(1*S*,2*S*)-*N,N'*-Bis(2-methoxymethylphenyl)-1,2-diphenylethylendiamin (12)**



Diese Substanz wurde analog zu Verbindung **10** dargestellt. Die Reaktionsmischung aus Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (216 mg, 0.236 mmol), rac. BINAP (293 mg, 0.471 mmol), NaOtBu (1.36 g, 14.2 mmol), 1-Bromo-2-(methoxymethyl)benzene (2.03 g, 10.1 mmol) und (1*S*,2*S*)-1,2-Diphenylethylendiamin (1.00 g, 4.71 mmol), wurde für 15 h bei 100°C in 30 ml Toluol gerührt. Nach der Filtration über Kieselgel wurde das Produkt mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel (Ø = 4cm, h = 9 cm, Hexan/EtOAc = 9/1) gereinigt und als gelber, öliges Feststoff erhalten (1.86 g, 89%).

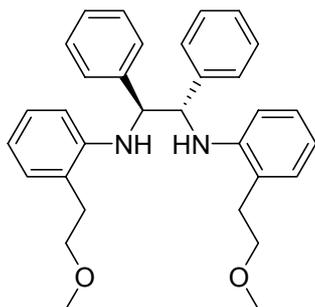
<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 3.24 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 4.46 (d, <sup>2</sup>J = 11.5 Hz, 2 H, MeOCHH), 4.55 (d, <sup>2</sup>J = 11.5 Hz, 2 H, MeOCHH), 4.74 (d, <sup>3</sup>J = 3.3 Hz, 2 H, NHCH), 5.80 (bs, 2 H, NH), 6.28 (dd nicht vollständig aufgelöst, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu NH), 6.57 (td, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *para* zu NH), 6.97 (td, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *para* zu RCH<sub>2</sub>), 7.01 (dd, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu RCH<sub>2</sub>), 7.18 - 7.31 (m, 5 H, C<sub>Ph</sub>H) ppm.

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 57.2 (CH<sub>3</sub>), 63.1 (NHCH), 112.1 (C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu NH), 116.6 (C<sub>Ar</sub>H *para* zu NH), 122.5 (C<sub>Ar</sub> *ipso* zu RCH<sub>2</sub>), 127.3, 127.4, 128.3 (C<sub>Ph</sub>H), 129.2 (C<sub>Ar</sub>H *para* zu RCH<sub>2</sub>), 129.7 (C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu RCH<sub>2</sub>), 140.1 (C<sub>Ph</sub> *ipso*), 146.5 (C<sub>Ar</sub> *ipso* zu NH) ppm.

MS (FAB): m/z (%): 453 ([M+1]<sup>+</sup>, 10), 284 (6), 226 (100), 206 (5), 194 (83), 167 (11), 91 (31), 77 (8), 71 (5), 65 (5), 57 (12), 51 (7), 45 (9), 43 (11), 41 (12), 39 (6).

C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (452.59): berechnet: C 79.61, H 7.13, N 6.19, O 7.07; gefunden: C 79.42, H 7.17, N 6.16.

**(1*S*,2*S*)-*N,N'*-Bis[2-(2-methoxyethyl)-phenyl]-1,2-diphenylethylendiamin (13)**



Diese Substanz wurde analog zu Verbindung **10** dargestellt. Die Reaktionslösung aus Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (96 mg, 0.10 mmol), rac. BINAP (130 mg, 0.209 mmol), NaOtBu (603 mg, 6.27 mmol) 1-Bromo-2-(2-methoxyethyl)-benzol und (1*S*,2*S*)-1,2-Diphenylethylendiamin (444 mg, 2.09 mmol), wurde für 14 h bei 100°C in 20 ml Toluol gerührt. Nach der Filtration über Kieselgel wurde das Produkt mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel (Ø = 4 cm, h = 10.5 cm, Hexan/EtOAc = 9/1) gereinigt und als gelber Feststoff erhalten (413 mg, 41%).

<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 2.77 (dt, <sup>2</sup>J = 14.5 Hz, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2 H, ArCHH), 2.88 (ddd, <sup>2</sup>J = 14.2 Hz, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 6.5 Hz, 2 H, ArCHH), 3.23 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.50 (ddd, <sup>2</sup>J = 9.0 Hz, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 6.0 Hz, 2 H, MeOCHH), 3.61 (dt, <sup>2</sup>J = 9.0 Hz, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2 H, MeOCHH), 4.69 (,d', <sup>3</sup>J = 3.8 Hz, 2 H, NHCH), 5.21 (,d', <sup>3</sup>J = 3.2 Hz, NH), 6.34 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 0.6 Hz, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu NH), 6.61 (td, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *para* zu NH), 6.93 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *para* zu RCH<sub>2</sub>), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu RCH<sub>2</sub>), 7.18 (m<sub>c</sub>, 10 H, C<sub>Ph</sub>H) ppm.

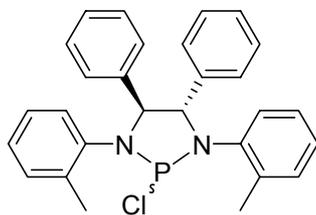
<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 32.5 (CH<sub>2</sub>Ar), 58.7 (CH<sub>3</sub>), 63.3 (NHCH), 73.2 (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>), 112.5 (C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu NH), 117.5 (C<sub>Ar</sub>H *para* zu NH) 125.3 (C<sub>Ar</sub> *ipso* zu RCH<sub>2</sub>), 127.3 (C<sub>Ar</sub>H *para* zu RCH<sub>2</sub>), 127.3, 127.5, 128.2 (C<sub>Ph</sub>H), 129.9 (C<sub>Ar</sub>H, *ortho* zu RCH<sub>2</sub>), 140.1 (C<sub>Ph</sub> *ipso*), 145.4 (C<sub>Ar</sub> *ipso* zu NH) ppm.

MS (FAB): m/z (%): 481 (5), 330 (9), 240 (100), 208 (33), 130 (9), 118 (14) 91 (40), 77 (20).

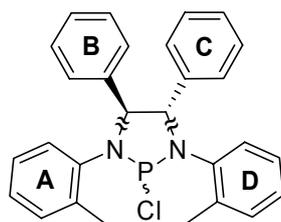
C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (480.64): berechnet: C 79.96, H 7.55, N 5.83; gefunden: C 79.86, H 7.57, N 5.66.

## Synthese der Diazachlorphospholidine

### (4*S*,5*S*)-2-Chloro-1,3-bis(2-methylphenyl)-4,5-diphenyl-[1,3,2]-diazaphospholidin (14)



Eine Lösung aus Diamin **9** (1.00 g, 2.55 mmol) und absolutiertem Triethylamin (3.60 ml, 25.8 mmol) in 10 ml absolutiertem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde auf 0°C gekühlt. Anschliessend wurde unter Rühren PCl<sub>3</sub> (268 µl, 2.67 mmol) zu der Lösung getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und weiter gerührt. Nach 4 h wurden die flüchtigen Komponenten am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit absolutiertem Toluol extrahiert und mit Hilfe einer Schutzgasfritte (P4) von den unlöslichen Bestandteilen (NEt<sub>3</sub>HCl) getrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt als gelblicher, pulveriger Feststoff erhalten (1.02 g, 88%).

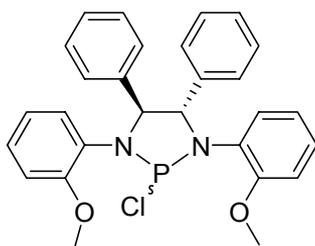


<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 273 K): δ = 4.96 (dd, <sup>3</sup>J = 10.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 3.9 Hz, 1 H, Ph<sub>B</sub>CH), 5.55 (dd, <sup>3</sup>J = 10.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 5.2 Hz, 1 H, Ph<sub>C</sub>CH), 7.00 - 7.09 (m, 3 H, C<sub>D</sub>H *para* zu N, C<sub>A</sub>H *para* zu Me, C<sub>D</sub>H *para* zu Me), 7.09 - 7.17 (m, 4 H, C<sub>A</sub>H *para* zu N, C<sub>D</sub>H *ortho* zu N, C<sub>B</sub>H *ortho*), 7.17 - 7.25 (m, 5 H, C<sub>A</sub>H *ortho* zu CH<sub>3</sub>, C<sub>D</sub>H *ortho* zu CH<sub>3</sub>, C<sub>B</sub>H *meta*, *para*), 7.25 - 7.33 (m, 3 H, C<sub>C</sub>H *meta*, *para*), 7.33 - 7.45 (m, 3 H, C<sub>A</sub>H *ortho* zu N, C<sub>C</sub>H *ortho*) ppm.

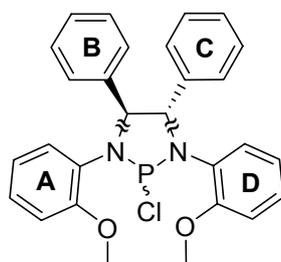
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 273 K): δ = 19.2 (m<sub>c</sub>, 2 x CH<sub>3</sub>), 75.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.7 Hz, Ph<sub>C</sub>CH), 77.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.2 Hz, Ph<sub>B</sub>CH), 125.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.8 Hz, C<sub>D</sub>H *ortho* zu N), 125.9 (C<sub>D</sub>H *para* zu N), 126.8 (C<sub>A</sub>H *para* zu Me), 126.9 (C<sub>D</sub>H *para* zu Me), 127.7 (C<sub>A</sub>H *para* zu N), 128.4 (C<sub>B</sub>H *ortho*), 128.6, 128.7 (C<sub>Ph</sub> *para*), 128.9, 129.0 (C<sub>Ph</sub> *meta*), 129.6 (C<sub>C</sub>H *ortho*), 130.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6.2 Hz, C<sub>A</sub>H *ortho* zu N), 131.5 (C<sub>D</sub>H *ortho* zu CH<sub>3</sub>), 131.7 (C<sub>A</sub>H *ortho* zu CH<sub>3</sub>), 134.6 (CH<sub>3</sub>C<sub>D</sub>), 136.8 (CH<sub>3</sub>C<sub>A</sub>, C<sub>B</sub> *ipso*), 137.4 (C<sub>C</sub> *ipso*), 138.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.9 Hz, C<sub>D</sub> *ipso* zu N), 138.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.3 Hz, C<sub>A</sub> *ipso* zu N) ppm.

<sup>31</sup>P NMR (202.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 273 K): δ = 152.5 ppm.

**(4*S*,5*S*)-2-Chloro-1,3-bis(2-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-[1,3,2]-diazaphospholidin (15)**



Diese Verbindung wurde analog zu Verbindung **14** dargestellt. Eine Lösung aus Diamin **10** (722 mg, 1.70 mmol) und absolutiertem Triethylamin (3.60 ml, 25.8 mmol) in 20 ml absolutiertem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde auf 0°C gekühlt. Anschliessend wurde unter Rühren PCl<sub>3</sub> (179 µl, 1.78 mmol) zu der Lösung getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Bad entfernt und über Nacht gerührt. Das Rohprodukt wurde mit absolutiertem THF extrahiert. Das Produkt wurde als leicht gelblicher, pulveriger Feststoff erhalten (660 mg, 79%).

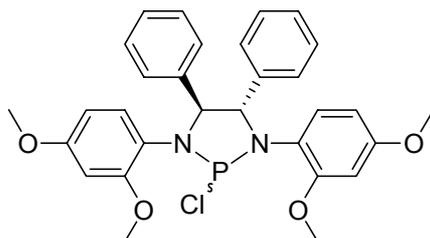


<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 273 K): δ = 3.83 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>OC<sub>D</sub>), 3.85 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>OC<sub>A</sub>), 5.20 (dd, <sup>3</sup>J = 10.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 4.1 Hz, 1 H, Ph<sub>B</sub>CH), 5.33 (dd, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 4.3 Hz, 1 H, Ph<sub>C</sub>CH), 6.72 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1 H, C<sub>A</sub>H *para* zu OCH<sub>3</sub>), 6.76 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1 H, C<sub>D</sub>H *para* zu OCH<sub>3</sub>), 6.81 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1 H, C<sub>D</sub>H *ortho* zu OCH<sub>3</sub>), 6.85 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1 H, C<sub>A</sub>H *ortho* zu OCH<sub>3</sub>), 6.87 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1 H, C<sub>A</sub>H *ortho* zu N), 6.94 (t, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1 H, C<sub>D</sub>H *para* zu N), 6.99 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1 H, C<sub>A</sub>H *para* zu N), 7.08 (m<sub>c</sub>, 2 H, C<sub>Ph</sub>H), 7.14 - 7.25 (m, 7 H, C<sub>Ph</sub>H, C<sub>D</sub>H *ortho* zu N), 7.27 (m<sub>c</sub>, 2 H, C<sub>B</sub>H *ortho*) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 273 K): δ = 55.6 (2 x CH<sub>3</sub>), 73.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.7 Hz, Ph<sub>C</sub>CH), 74.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.6 Hz, Ph<sub>B</sub>CH), 111.4 (C<sub>A</sub>H *ortho* zu OCH<sub>3</sub>), 111.7 (C<sub>D</sub>H *ortho* zu OCH<sub>3</sub>), 120.5 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.4 Hz, C<sub>A</sub>H *para* zu OCH<sub>3</sub>), 120.7 (C<sub>D</sub>H *para* zu OCH<sub>3</sub>), 122.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.6 Hz, C<sub>D</sub>H *ortho* zu N), 124.3 (C<sub>D</sub>H *para* zu N), 124.7 (C<sub>A</sub>H *ortho* zu N), 125.2 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 2.4 Hz, C<sub>A</sub>H *para* zu N) 127.7, 127.8 (C<sub>Ph</sub>H *para*), 128.0 (C<sub>C</sub>H *ortho*), 128.2, 128.3 (C<sub>Ph</sub>H *meta*), 128.6 (C<sub>D</sub>H *ortho*), 128.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.8 Hz, NC<sub>A</sub>), 130.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 15.8 Hz, NC<sub>A</sub>), 137.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 2.4 Hz, C<sub>B</sub> *ipso*), 137.7 (C<sub>C</sub> *ipso*), 152.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 2.9 Hz, CH<sub>3</sub>OC<sub>D</sub>) 153.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 1.9 Hz, CH<sub>3</sub>OC<sub>A</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P NMR (202.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 273 K): δ = 158.4 ppm.

**(4*S*,5*S*)-2-Chloro-1,3-bis(2,4-dimethoxyphenyl)-4,5-diphenyl-[1,3,2]-diazaphospholidin**  
**(16)**



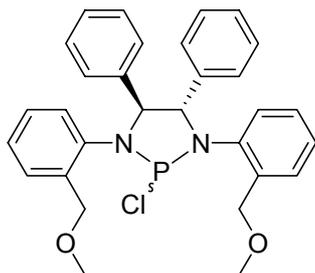
Diese Verbindung wurde analog zu Verbindung **14** dargestellt. Eine Lösung aus Diamin **10** (200 mg, 0.413 mmol) und absolutiertem Triethylamin (0.86 ml, 6.2 mmol) in 10 ml absolutiertem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde auf 0°C gekühlt. Anschliessend wurde unter Rühren PCl<sub>3</sub> (44 µl, 0.44 mmol) zu der Lösung getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Bad entfernt und für weitere 4 h gerührt. Das Rohprodukt wurde mit absolutiertem THF extrahiert. Das Produkt wurde als gelblicher, pulveriger Feststoff erhalten (142 mg, 63%).

<sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P} NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 273 K): δ = 3.68 (s, 6 H, 2 x OCH<sub>3</sub> *para* zu N), 3.79 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub> *ortho* zu N), 3.83 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub> *ortho* zu N), 5.15 (d, <sup>3</sup>J = 9.3 Hz, 1 H, NCH), 5.33 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1 H, NCH), 6.26 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *para* zu OCH<sub>3</sub>), 6.34 (,bs', 1 H, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu beiden OCH<sub>3</sub>), 6.42 (,bs', 1 H, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu beiden OCH<sub>3</sub>), 6.87 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1 H, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu N), 7.09 (m<sub>c</sub>, 2 H, C<sub>Ph</sub>H *ortho*), 7.14 - 7.25 (m, 6 H, C<sub>Ph</sub>H *meta* und *para*), 7.27 - 7.35 (m, 3 H, C<sub>Ph</sub>H *ortho*, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu N) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 273 K): δ = 55.2, 55.3 (OCH<sub>3</sub>, *para* zu N), 55.4, 55.7 (OCH<sub>3</sub> *ortho* zu N), 74.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7.7 Hz, NCH), 99.5 (2 x C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu beiden OCH<sub>3</sub>), 103.5, 103.6 (C<sub>Ar</sub>H *para* OCH<sub>3</sub>), 121.6 (C<sub>Ar</sub> *ipso* zu N), 122.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 17.8 Hz, C<sub>Ar</sub> *ipso* zu N), 125.5, 126.2 (C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu N, *para* zu OCH<sub>3</sub>), 127.6, 127.9, 128.1, 128.2 (8 C, C<sub>Ph</sub>H *ortho*, C<sub>Ph</sub>H *meta*, C<sub>Ph</sub>H *para*), 128.9 (C<sub>Ph</sub>H *ortho*), 137.3, 137.9 (C<sub>Ph</sub>H *ipso*), 154.9, 155.0 (C<sub>Ar</sub> *ipso* zu OCH<sub>3</sub>, *ortho* zu N), 157.4, 157.8 (C<sub>Ar</sub> *ipso* zu OCH<sub>3</sub>, *para* zu N) ppm.

<sup>31</sup>P NMR{<sup>1</sup>H} (202.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 273 K): δ = 161.5 ppm.

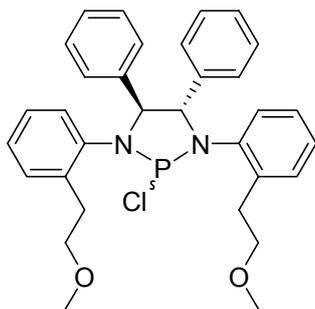
**(4*S*,5*S*)-2-Chloro-1,3-bis(2-methoxymethyl-phenyl)-4,5-diphenyl-[1,3,2]-diazaphospholidin (17)**



$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta$  = 3.44 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.54 (d,  $^2J = 11.7$  Hz, 1 H,  $\text{CHH}$ ), 4.71 (d,  $^2J = 12.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.85 (d,  $^2J = 11.7$  Hz,  $\text{CHH}$ ), 5.08 (b,  $\text{NCH}$ ), 5.55 (b,  $\text{NCH}$ ), 7.10-7.44 (m, 18 H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 153.4 ppm.

**(4*S*,5*S*)-2-Chloro-1,3-bis[2-(2-methoxyethyl)-phenyl]-4,5-diphenyl-[1,3,2]-diazaphospholidin (18)**



Diese Verbindung wurde analog zu Verbindung **14** dargestellt. Eine Lösung aus Diamin **12** (392 mg, 0.816 mmol) und absolutiertem Triethylamin (0.57 ml, 4.1 mmol) in 10 ml absolutiertem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschliessend wurde unter Rühren  $\text{PCl}_3$  (44  $\mu\text{l}$ , 0.44 mmol) zu der Lösung getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Bad entfernt und für 18 h gerührt. Das Rohprodukt wurde mit absolutiertem Toluol extrahiert. Das Produkt wurde als ein trübes, wachsartiges Öl erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 273 K):  $\delta$  = 3.09 (mc, 2 H,  $\text{ArCH}_2$ ), 3.23 (mc, 2 H,  $\text{ArCH}_2$ ), 3.39 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.40 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.60 (dt,  $^2J = 9.1$  Hz,  $^3J = 7.3$  Hz, 1 H,  $\text{OCHH}$ ), 3.69 (mc, 3 H,  $\text{OCHH}$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 4.95 (dd,  $^3J = 9.9$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 4.3$  Hz, 1 H,  $\text{NCH}$ ), 5.54 (dd,  $^3J = 9.9$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 5.8$  Hz, 1 H,  $\text{NCH}$ ), 7.01 - 7.28 (m, 15 H,  $\text{C}_{\text{Ar,Ph}}\text{H}$ ), 7.34 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.38 (mc, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar/Ph}}\text{H}$ ) ppm.

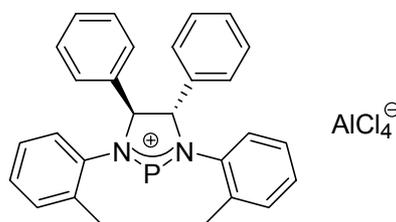
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 273 K):  $\delta$  = 30.9 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 6.7$  Hz,  $\text{ArCH}_2$ ), 31.7 ( $\text{ArCH}_2$ ), 58.7, 58.8 ( $\text{CH}_3$ ), 73.1 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 2.4$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 73.1 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 5.8$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 75.6

(d,  $^2J_{PC} = 7.2$  Hz, NCH), 78.3 (d,  $^2J_{PC} = 7.2$  Hz, NCH), 125.4 (d,  $J_{PC} = 5.4$  Hz), 125.7 (d,  $J_{PC} = 2.6$  Hz), 126.9 (d,  $J_{PC} = 2.3$  Hz,  $C_{Ar/PhH}$ ), 127.1, 127.5 ( $C_{Ar/PhH}$ ), 128.0 (3C,  $C_{Ar/PhH}$ ), 128.2 ( $C_{Ar/PhH}$ ), 128.4 (2C,  $C_{Ar/PhH}$ ), 128.4 (2C,  $C_{Ar/PhH}$ ), 129.3 (2C,  $C_{Ar/PhH}$ ), 130.0 (d,  $^2J_{PC} = 1.7$  Hz,  $C_{Ar/PhH}$ ), 130.4 ( $C_{Ar/PhH}$ ), 130.6 ( $^2J_{PC} = 5.5$  Hz,  $C_{Ar/PhH}$ ), 134.8 ( $^2J_{PC} = 3.5$  Hz,  $C_{Ar/PhH}$  *ipso*), 136.0 ( $^2J_{PC} = 2.8$  Hz,  $C_{Ar/PhH}$  *ipso*), 136.8 ( $C_{Ar/PhH}$  *ipso*), 137.4 ( $^2J_{PC} = 5.4$  Hz,  $C_{Ar/PhH}$  *ipso*), 137.6 ( $^2J_{PC} = 4.5$  Hz,  $C_{Ar/PhH}$  *ipso*), 138.3 ( $^2J_{PC} = 17.1$  Hz,  $C_{Ar/PhH}$  *ipso*) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (202.5 MHz,  $CDCl_3$ , 273 K):  $\delta = 153.8$  ppm.

## Synthese der Phospheniumkationen

### Präparative Darstellung des Phospheniumkations 19

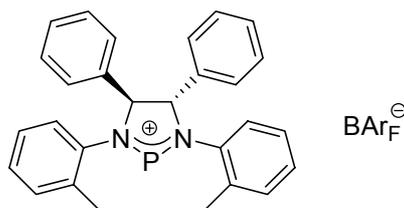


Diazachlorphospholidin **14** (500 mg, 1.09 mmol) und  $AlCl_3$  (141 mg, 1.06 mmol) wurden in der Drybox in ein ausgeheiztes Schlenkgefäß eingewogen. Es wurden 10 ml  $CH_2Cl_2$  (Fluka puriss., absolut) hinzugefügt und in der Drybox gerührt, bis die Feststoffe gelöst waren. Anschliessend wurden die flüchtigen Komponenten am Vakuum entfernt und man erhielt das Produkt als einen leuchtend gelben, pulvrigen Feststoff (498 mg, 77 %).

$^1H$  NMR (400.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 295 K):  $\delta = 2.53$  (s, 6 H,  $CH_3$ ), 5.82 (d,  $^3J_{PH} = 4.0$  Hz, 2 H, NCH), 7.14-7.55 (m, 18 H,  $C_{Ph/ArH}$ ) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (162.0 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 295 K):  $\delta = 244.4$  ppm.

### Präparative Darstellung des Phospheniumkations 24



Die Darstellung erfolgte analog zu der Darstellung von **25**. Die Reaktion wurde in einem ofengetrockneten Schraubdeckelglas in der Drybox durchgeführt. Die sich bei der Reaktion

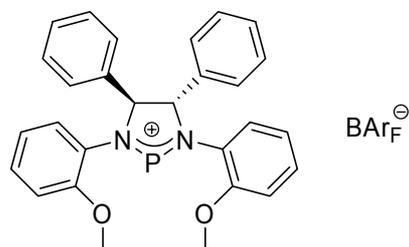
bildende Verfärbung intensiviert sich über einen Zeitraum von einigen Minuten. Aus der Umsetzung von **14** (107 mg, 233  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{NaBAR}_F$  (210 mg, 237  $\mu\text{mol}$ ) wurde **24** als gelber Feststoff erhalten (119 mg, 40 %).

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 2.48 (6H, s,  $\text{CH}_3$ ), 5.82 (bs, 2 H, NCH), 7.08 (,d',  $^3J$  = 7.7 Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu N), 7.20 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu  $\text{CH}_3$ ), 7.33 (m<sub>c</sub>, 4H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu N, ortho zu  $\text{CH}_3$ ), 7.28 (m<sub>c</sub>, 4H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 7.41-7.45 (m, 6H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 7.56 (bs, 4H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu B,  $\text{BAR}_F$ ), 7.74 (bs, 8H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu B,  $\text{BAR}_F$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 19.1 ( $\text{CH}_3$ ), 80.6 (NCH), 118.1 (sep,  $^3J_{\text{CF}}$  = 3.8 Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu B,  $\text{BAR}_F$ ), 125.2 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 272.6 Hz,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{BAR}_F$ ), 128.2 (6 C,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu N), 128.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu  $\text{CH}_3$ ), 129.4 (qq,  $^2J_{\text{CF}}$  = 31.7 Hz,  $^4J_{\text{CF}} \approx 3$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$  ipso zu  $\text{CF}_3$ ,  $\text{BAR}_F$ ), 130.5 (4C,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ) 131.4, 131.5 (4C,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (2C),  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  (2C)), 133.2 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 134.5, 134.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$  ipso,  $\text{C}_{\text{Ph}}$  ipso), 135.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu B,  $\text{BAR}_F$ ), 162.3 (q,  $^1J_{\text{BC}}$  = 49.9 Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$  ipso zu B,  $\text{BAR}_F$ ) ppm. Die anderen ipso-Kohlenstoffatome der Arylringe wurden nicht detektiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 254.6 ppm.

### Präparative Darstellung des Phospheniumkations **25**



Zu Diazachlorphospholidin **15** (350 mg, 717  $\mu\text{mol}$ ) und azeotrop mit Benzol getrocknetem  $\text{NaBAR}_F$  (635 mg, 717  $\mu\text{mol}$ ) wurden 10 ml absolutiertes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben, woraufhin sich unmittelbar eine intensiv orange gefärbte Lösung bildete. Es wurde für eine Stunde weitergerührt und man liess die Lösung ruhen bis sich das gebildete  $\text{NaCl}$  abgesetzt hatte. Die Lösung wurde in der Drybox (!) vorsichtig mit einer Spritze aufgenommen und durch einen trockenen Spritzenfilter filtriert, der mehrfach ausgetauscht werden musste.<sup>1</sup> Nach der Entfernung des Lösungsmittels erhielt man das Produkt als intensiv orangenen Feststoff (702 mg, 74 %).

<sup>1</sup> Das Filtrieren ist auf diese Weise sehr langwierig, normale Glassfritten sind jedoch nicht geeignet, da das in der Reaktion gebildete  $\text{NaCl}$  eine sehr kleine Partikelgrösse aufweist. Möglicherweise können auch Filterkanülen mit Glasfaserfiltern verwendet werden.

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 3.96$  (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.57 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 3.5$  Hz, 2 H, NCH), 6.83 - 6.90 (m, 4 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu N, para zu O), 7.01 (d',  $^3J = 8.1$  Hz, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu O), 7.24 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu N), 7.28 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  ortho), 7.40 - 7.45 (m, 6 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  para und meta), 7.50 (bs, 4 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu B), 7.71 (m<sub>c</sub>, 8 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu B) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 56.2$  ( $\text{CH}_3$ ), 77.4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.7$  Hz, NCH), 112.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu O), 117.5 (sep,  $^3J_{\text{CF}} = 3.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu B), 122.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu N), 124.5 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272.6$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 125.3 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$  ortho), 125.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$  ipso zu N), 128.9 (qq,  $^2J_{\text{CF}} = 31.5$  Hz,  $^4J_{\text{CF}} = 2.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$  meta zu B), 129.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu N), 130.2 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  meta), 130.5 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  para), 134.8 (b,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu B), 136.2 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$  ipso), 151.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$  ipso zu O), 161.7 (q,  $^1J_{\text{BC}} = 49.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$  ipso zu B) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 260.8$  ppm.

### Darstellung des Phospheniumkations 26



Diazachlorphospholidin **16** (16.5 mg, 30.1  $\mu\text{mol}$ ) und azeotrop getrocknetes  $\text{NaBAr}_\text{F}$  (26.6 mg, 30.0  $\mu\text{mol}$ ) wurden in ein Schraubdeckelgläschen eingewogen und nach der Zugabe von 0.8 ml absolutiertem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurde für einige Minuten gerührt. Abschliessend wurde die Lösung mittels eines Spritzenfilters in ein NMR-Röhrchen filtriert. Die Lösung hatte eine tiefrote Farbe.

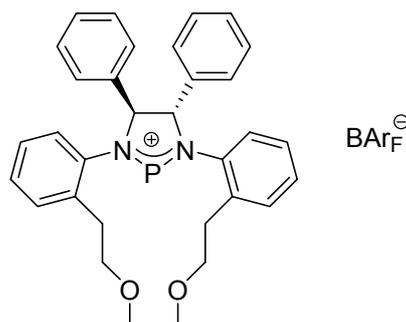
$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 5.54$  (b, 2 H, NCH), 6.38 (dd,  $^3J = 8.9$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu OMe), 6.59 (d,  $^4J = 2.4$  Hz, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu OMe, meta zu N), 6.85 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu N), 7.30 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  ortho), 7.42 (m<sub>c</sub>, 6 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  meta und para), 7.57 (bs, 4 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu B,  $\text{BAr}_\text{F}$ ), 7.74 (m<sub>c</sub>, 8 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu B,  $\text{BAr}_\text{F}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 56.3$ , 56.0 ( $\text{CH}_3$ ), 78.3 (NCH), 100.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  meta zu N, ortho zu OMe), 106.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu OMe), 118.0 (sep,  $^3J_{\text{CF}} = 3.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu B,  $\text{BAr}_\text{F}$ ), 125.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu N), 125.1 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272.6$  Hz,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{BAr}_\text{F}$ ), 126.8 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$

*ortho*), 129.4 (qq,  $^2J_{CF} = 31.2$  Hz,  $^4J_{CF} = 2.9$  Hz,  $F_3CC_{Ar}$ ,  $B_{ArF}$ ), 130.4 ( $C_{PhH}$ , *meta*), 130.6 ( $C_{PhH}$ , *para*), 135.3 ( $C_{Ar}H$  *ortho* zu B,  $B_{ArF}$ ), 137.2 ( $C_{Ph}$  *ipso*), 154.0 ( $C_{Ar}$ , *ipso* zu OMe bei 56.9 ppm), 161.3 ( $C_{Ar}$ , *ipso* zu OMe bei 56.3 ppm), 162.3 (q,  $^1J_{BC} = 49.9$  Hz,  $C_{Ar}$  *ipso* zu B,  $B_{ArF}$ ) ppm. Quaternärer Kohlenstoff *ipso* zu N wurde nicht detektiert.

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (202.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 295 K): 257.6 ppm.

### Darstellung von Phospheniumkation **28**



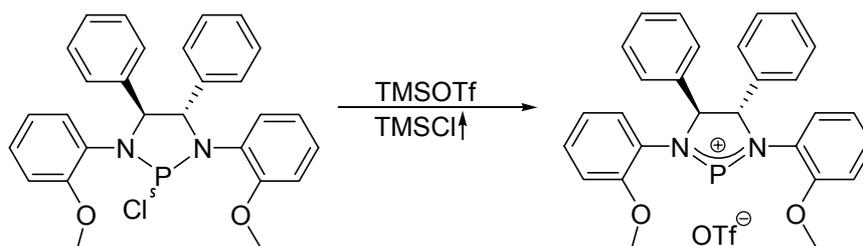
Bereitung einer NMR-Probe: Diazachlorphospholidin **18** (8.6 mg, 16  $\mu$ mol) wurde in einem Schraubdeckelgläschen in der Drybox mit  $NaB_{ArF}$  (14.3 mg, 16.2  $\mu$ mol) für 1 h in 0.9 ml absolutiertem  $CDCl_3$  gerührt. Die farblose Lösung wurde anschliessend mit Hilfe eines trockenen Spritzenfilters in ein Ofen-getrocknetes NMR-Röhrchen filtriert.

$^1H$  NMR (500.1 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta = 2.88$  (ddd,  $^2J = 14.9$  Hz,  $^3J = 3.7, 1.6$  Hz, 2 H,  $OCH_2CHH$ ), 3.23 ( $m_c$ , 2 H,  $OCH_2CHH$ ), 3.62 (ddd,  $^3J = 11.2$  Hz, 1.6 Hz,  $^2J = 9.0$  Hz, 2 H,  $OCHH$ ), 4.15 ( $,dt'$ ,  $^2J = 9.0$  Hz,  $^3J = 3.7$  Hz, 2 H,  $OCHH$ ), 5.22 (d,  $^3J_{PH} = 2.9$  Hz, 2 H,  $NCH$ ), 6.97 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 2 H,  $C_{Ar}H$  *ortho* zu N), 7.12 (td,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 2 H,  $C_{Ar}H$  *para* zu  $CH_2$ ), 7.27 (dd,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz,  $C_{Ar}H$  *ortho* zu  $CH_2$ ), 7.33 (bt,  $^3J = 7.5$  Hz, 2 H,  $C_{Ar}H$  *para* zu N), 7.37 ( $m_c$ , 4 H,  $C_{Ph}H$  *ortho*), 7.43 ( $m_c$ , 6 H,  $C_{Ph}H$  *meta* und *para*), 7.52 (bs, 4 H,  $C_{Ar}H$  *para* zu B), 7.71 ( $m_c$ , 8 H,  $C_{Ar}H$  *meta* zu B) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$  NMR (125.8 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta = 32.8$  ( $OCH_2CH_2$ ), 58.5 ( $CH_3$ ), 75.0 ( $OCH_2$ ), 81.0 (d,  $^3J_{PC} = 8.2$  Hz,  $NCH$ ), 117.5 (sep,  $^3J_{CF} = 3.8$  Hz,  $C_{Ar}H$  *para* zu B), 124.5 (q,  $^1J_{CF} = 272.6$  Hz,  $CF_3$ ), 127.2 ( $C_{Ph}H$  *ortho*), 128.6 ( $C_{Ar}H$  *para* zu  $CH_2$ ), 128.9 (qq,  $^2J_{CF} = 31.5$  Hz,  $^4J_{CF} = 2.8$  Hz,  $C_{Ar}H$ ), 129.9 ( $C_{Ph}H$  *meta*), 130.3 ( $C_{Ph}H$  *para*), 130.5 (d,  $^3J_{PC} = 3.6$  Hz,  $C_{Ar}$  *ortho* zu N), 131.2 ( $C_{Ar}$  *para* zu N), 132.0 ( $C_{Ar}$  *ipso* zu N), 132.1 ( $C_{Ar}$  *para* zu N), 134.8 (b,  $C_{Ar}$  *ortho* zu B), 136.1 ( $C_{Ph}$  *ipso*), 138.9 (d,  $^3J_{PC} = 3.5$  Hz,  $C_{Ar}$  *ipso* zu  $CH_2$ ), 161.7 (q,  $^1J_{BC} = 49.9$  Hz,  $C_{Ar}$  *ipso* zu B) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (202.5 MHz,  $CDCl_3$ , 295 K):  $\delta = 244.6$  ppm.

## Präparative Darstellung des Phospheniumkations 29

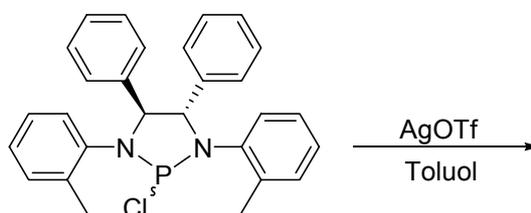


Diazachlorphospholidin **15** (202 mg, 414  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 2 ml absolutiertem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mittels 3 freeze/thaw-Cyclen entgastes TMSOTf (75  $\mu\text{l}$ , 0.41 mmol) wurde zu der Lösung getropft, woraufhin diese sich unmittelbar nach gelb-orange verfärbte. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend wurden die flüchtigen Komponenten am Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde über Nacht am Vakuum getrocknet. Gelb-oranges Pulver (208 mg, 83%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400.1 MHz, 295 K):  $\delta$  = 3.87 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.36 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 4.2$  Hz, 2 H, NCH), 6.76 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  meta oder para zu N), 6.85 (dd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu N oder O), 7.02 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  meta oder para zu N), 7.08 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu N oder O), 7.16-7.25 (m, 10 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ) ppm. Verunreinigungen:  $\delta$  = 0.47 (s, ca. 4 H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K, D1 = 2 s, LB = 100 Hz, dem Integral des Signals des vermeintlichen Phospheniumkations wurde der Integralwert 1.00 zugewiesen):  $\delta$  = 20.6 (s, Integralwert = 0.08), 23.7 (s, Integralwert = 0.08),  $\sim 174$  (Halbwertsbreite  $\approx 3000$  Hz, Integralwert = 1.00) ppm.

## Umsetzung von Diazachlorphospholidin 15 mit AgOTf

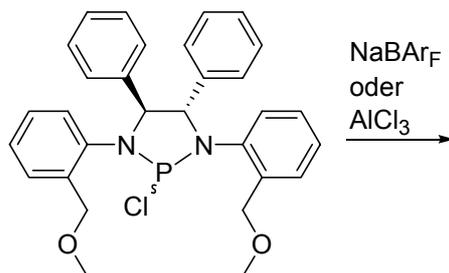


Dieser Versuch wurde analog zu einer publizierten Prozedur durchgeführt [35]. Diazachlorphospholidin **14** (100 mg, 219  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 3 ml absolutiertem Toluol unter einer Argonatmosphäre gelöst. Der Kolben wurde mit Alufolie umwickelt und AgOTf (56 mg, 218  $\mu\text{mol}$ ) wurde hinzugefügt. Der Kolben wurde verschlossen und es wurde über

Nacht gerührt. Die Lösung wurde am nächsten Morgen mit Hilfe einer Schutzgasfritte filtriert und die flüchtigen Komponenten wurden am Vakuum entfernt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K,  $D_1 = 2$  s, dem Integral des Signals des vermeintlichen Phospheniumkations (s bei 188.0 ppm) wurde der Integralwert 1.00 zugewiesen):  $\delta = 11.4$  (b, Integralwert = 0.12), 16.4 (s, Integralwert = 0.88), 188.0 (s, Integralwert = 1.00) ppm.

### Versuchte Darstellung des Phospheniumkations 22 bzw. 27



Diazachlorphospholidin **17** (15.5 mg, 30.0  $\mu\text{mol}$ ) und NaBAR<sub>F</sub> wurden in der Drybox in ein Schraubdeckelgläschen eingewogen. Nach der Zugabe von  $\sim 0.8$  ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurde für einige Minuten gerührt und die Reaktionsmischung wurde abschliessend durch einen Spritzenfilter in ein NMR-Röhrchen filtriert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K, LB = 10 Hz):  $\delta = 77.6, 77.8$  (s?, d?) ppm; keine weiteren Signale detektierbar bei einem guten Verhältnis von Signal/Rauschen.

Diazachlorphospholidin **17** (14.0 mg, 27.1  $\mu\text{mol}$ ) und AlCl<sub>3</sub> (3.5 mg, 26  $\mu\text{mol}$ ) wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und nach der Zugabe von 0.7 - 0.8 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde geschüttelt. Da sich nach dem Schütteln noch keine klare Lösung gebildet hatte, wurde das zusätzlich mit Parafilm verschlossene Röhrchen für einige Minuten ins Ultraschallbad gehalten. Die Lösung war nach der Behandlung im Ultraschallbad immer noch nicht vollständig homogen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K, LB = 10 Hz):  $\delta = 76.4, 79.5$  (s?, d?) ppm; keine weiteren Signale detektierbar bei einem guten Verhältnis von Signal/Rauschen.

## Darstellung von Metallprecursoren und Komplexen

### [Rh(COD)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BAr<sub>F</sub>

Ein Schlenkkolben wurde mit [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> (50.0 mg, 101 μmol), NaBAr<sub>F</sub> (181 mg, 204 μmol) und PPh<sub>3</sub> (106 mg, 403 μmol) befüllt. Unter einer Argonatmosphäre wurden 5 ml absolutiertes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hinzugefügt und 10 Minuten kräftig gerührt. In der Lösung war ein voluminöser Feststoff zu beobachten. Es wurden weitere 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hinzugefügt und erneut kurz gerührt. Die Reaktionsmischung wurde ruhen gelassen bis der Feststoff sich abgesetzt hatte. Anschliessend wurde mit Hilfe einer Schutzgasfritte filtriert und die flüchtigen Komponenten des Filtrats am Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als lockerer Feststoff erhalten (158 mg, 49%). Für die Kristallisation wurden 84 mg des Produktes in einer kleinen Menge CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (~0.3 ml) gelöst und anschliessend mit Pentan überschichtet und 2 Wochen im Kühlschrank aufbewahrt. Die orangenen Blöcke wurden mit Pentan gewaschen, anschliessend in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt (61 mg).

<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 2.20 (m<sub>c</sub>, 4 H, CHH, COD), 2.44 (m<sub>c</sub>, 4 H, CHH, COD), 4.52 (bs, 4 H, CH, COD), 7.23 (m<sub>c</sub>, 12 H, C<sub>Ph</sub>H *meta*, PPh<sub>3</sub>), 7.34 (m<sub>c</sub>, 12 H, C<sub>Ph</sub>H *ortho*, PPh<sub>3</sub>), 7.38 (m<sub>c</sub>, 6 H, C<sub>Ph</sub>H *para*, PPh<sub>3</sub>), 7.52 (bs, 4 H, C<sub>Ar</sub>H *para* zu B, BAr<sub>F</sub>), 7.73 (m<sub>c</sub>, 8 H, ArH *ortho* zu B, BAr<sub>F</sub>) ppm.

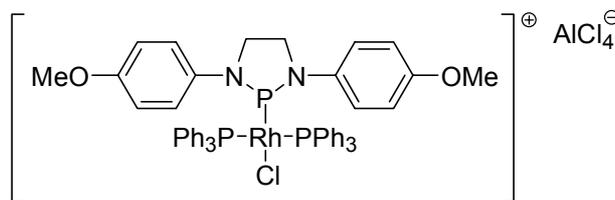
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 30.6 (CH<sub>2</sub>, COD), 98.9 (,dt', J = 8.2, 4.8 Hz, CH, COD), 117.4 (sep, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 3.8 Hz, C<sub>Ar</sub>H *para* zu B, BAr<sub>F</sub>), 124.5 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 272.6 Hz, CF<sub>3</sub>, BAr<sub>F</sub>), 128.6 (t, J = 5.3 Hz, C<sub>Ph</sub>H *meta*, PPh<sub>3</sub>), 128.9 (qq, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 31.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3.4 Hz, F<sub>3</sub>CC<sub>Ar</sub>, BAr<sub>F</sub>), 130.2 (m<sub>c</sub>, J = 36.5, 13.0 Hz, C<sub>Ph</sub> *ipso*, PPh<sub>3</sub>), 131.2 (C<sub>Ph</sub>H *para*, PPh<sub>3</sub>), 133.8 (t, J = 5.8 Hz, C<sub>Ph</sub>H *ortho*, PPh<sub>3</sub>), 134.8 (C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu B, BAr<sub>F</sub>), 161.7 (q, <sup>1</sup>J<sub>BC</sub> = 49.9 Hz, C<sub>Ar</sub> *ipso* zu B, BAr<sub>F</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 27.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 143.9 Hz) ppm.

MS (ESI): m/z (%): 735 ([M-BAr<sub>F</sub>]<sup>+</sup>, 100), 473 ([M-PPh<sub>3</sub>-BAr<sub>F</sub>]<sup>+</sup>, 23) ppm.

C<sub>76</sub>H<sub>54</sub>BF<sub>24</sub>P<sub>2</sub>Rh (1598.87): berechnet: C 57.09, H 3.40; gefunden: C 56.40, H 3.34.

**Darstellung von  $\{trans\text{-RhCl}(\text{PPh}_3)_2[\text{PN}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]\}$  (37)**



Diese Verbindung wurde in Analogie zu einer Literaturvorschrift [35] dargestellt. 2-Chloro-1,3-bis(4-methoxymethyl-phenyl)-4,5-diphenyl-[1,3,2]-diazaphospholidin (335 mg, 995  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{AlCl}_3$  (132 mg, 990  $\mu\text{mol}$ ) wurde in der Drybox in einen ausgeheizten 25 ml Schlenkkolben gefüllt. Bei der Zugabe von 10 ml absolutem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entstand eine tiefrote Lösung. Es wurde für 1.5 h gerührt und die flüchtigen Komponenten wurden anschliessend am Vakuum entfernt. Zurück blieb ein tiefrotes an der Gefässwand haftendes Öl. Ein 75 ml Schlenkkolben wurde mit  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$  (925 mg, 1.00 mmol) und 20 ml abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  befüllt und die Lösung in einem auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlten Acetonbad unter Rühren temperiert. Das zuvor dargestellte Phospheniumkation wurde in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mittels einer Transferkanüle zur Lösung von Wilkinsons Katalysator gegeben. Anschliessend wurde das Kältebad entfernt. Beim Aufwärmen nahm die Lösung einen etwas helleren, rotbraunen Farbton an. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde für weitere 60 min gerührt und schliesslich wurden die flüchtigen Komponenten am Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde mit Toluol gewaschen (2 x 10 ml, 1 x 5 ml). Zum Waschen wurde nach der Zugabe des Toluols der Kolben kurz ins Ultraschallbad gehalten um eine gute Durchmischung zu erreichen und anschliessend wurde mit Hilfe einer Schutzgasfritte filtriert. Das Produkt wurde nach dem Trocknen am Vakuum als leuchtend, hell orange-gelbes Pulver erhalten (671 mg, 60%).

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 3.63$  (d,  $^3J_{\text{PH}} = 4.5$  Hz, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.88 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.84 ( $\text{m}_c$ ,  $J = 9.0$ ,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu OMe), 7.26 ( $\text{m}_c$ ,  $J = 9.0$ ,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu N), 7.38-7.47 (m, 24 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  ortho und meta,  $\text{PPh}_3$ ), 7.55 ( $\text{m}_c$ ,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  para,  $\text{PPh}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 50.4$  ( $\text{CH}_2$ ), 56.4 ( $\text{CH}_3$ ), 114.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu OMe), 122.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu N), 129.3 (t,  $J = 5.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  ortho oder meta,  $\text{PPh}_3$ ), 130.3 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 9.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$  ipso zu N), 132.0 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  para,  $\text{PPh}_3$ ), 132.5 (t,  $J = 24.5$ ,  $\text{C}_{\text{Ph}}$  ipso zu P,  $\text{PPh}_3$ ), 134.5 (t,  $J = 6.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  ortho oder meta,  $\text{PPh}_3$ ), 159.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$  ipso zu MeO) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 27.1$  (dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 100.5$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 50.9$  Hz,  $\text{PPh}_3$  *cis* zu Cl), 241.0 (dt,  $^1J_{\text{PRh}} = 317.6$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} \approx 50$  Hz,  $\text{P}^+$  *trans* zu Cl) ppm.

### Darstellung von $[\text{PdCl}_2(\text{tmeda})]$

Diese Verbindung wurde nach einer Literaturvorschrift dargestellt [100].  $\text{PdCl}_2$  (887 mg, 5.00 mmol) wurde in 25 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Fluka puriss., absolut) unter einer Argon-atmosphäre für 1.5 h unter Rückfluss erhitzt, bis sich eine orange Lösung gebildet hatte. Da weiterhin eine geringe Menge ungelösten Feststoffs in der Lösung zu beobachten war, wurden weitere 5 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  hinzugefügt und es wurde erneut für wenige Minuten erhitzt, woraufhin der verbleibende Feststoff fast vollständig in Lösung ging. Die Reaktionslösung wurde anschliessend mit Hilfe eines Teflonschlauches heiss in eine Schlenkfritte transferiert und es wurde heiss unter Schutzgas filtriert. Das Filtrat wurde erneut unter Rückfluss gekocht und TMEDA (1.1 ml, 7.3 mmol) wurde mittels einer Spritze tropfenweise zu der siedenden Reaktionslösung gegeben, woraufhin sich unmittelbar ein gelber Niederschlag bildete. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Die erhaltene Suspension wurde mit Hilfe eines Teflonschlauches in eine Schutzgasfritte transferiert und nach der Filtration wurde der verbleibende Feststoff mit 20 ml absolutiertem Diethylether gewaschen und schliesslich am Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelber, pulvriger Feststoff erhalten (1.03 g, 70%).

mp: 240 - 248°C (Zersetzung).

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}$  (293.53)

### Darstellung von $[\text{PdMe}_2(\text{tmeda})]$

Diese Verbindung wurde nach einer veröffentlichten Prozedur hergestellt [100].  $[\text{PdCl}_2(\text{tmeda})]$  (1.00 g, 3.41 mmol) wurde unter einer Argonatmosphäre in 12 ml absolutiertem Diethylether suspendiert und die Suspension wurde auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschliessend wurde unter starkem Rühren Methyllithium (4.6 ml einer 1.6 M Lösung in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 7.4 mmol) mittels einer Spritze zu der Suspension getropft. Nach beendeter Zugabe liess man die Reaktionslösung langsam bis auf  $0^\circ\text{C}$  aufwärmen und rührte sie anschliessend für 1 h bei dieser Temperatur. Dann wurden 4 ml demineralisiertes, entgastes und gekühltes Wasser zur Reaktionslösung gegeben. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die organische Phase vorsichtig in einer Spritze aufgenommen und durch einen Spritzenfilter in einen

Schlenk Kolben, welcher mit MgSO<sub>4</sub> und Argon befüllt war, filtriert. Es wurde mit Hilfe einer Schutzgasfritte vom MgSO<sub>4</sub> filtriert, welches anschliessend 1 x mit 5 ml absolutiertem Et<sub>2</sub>O gewaschen wurde. Nach der Entfernung der flüchtigen Komponenten vom Filtrat wurde das Produkt als weisser, pulveriger Feststoff erhalten (384 mg, 45%).

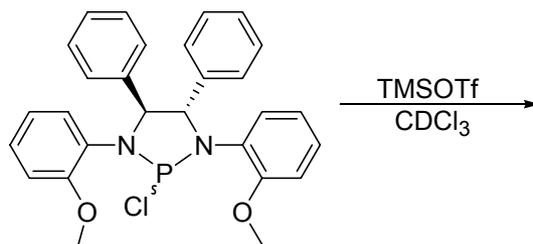
<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 295 K): δ = -0.37 (s, 6H, Pd(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.40 (s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.47 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.8 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 295 K): δ = -9.1 (Pd(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 48.6 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 60.4 (CH<sub>2</sub>) ppm.

C<sub>8</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>Pd (252.69)

## Verschiedene Experimente

### Umsetzung von Diazachlorphosphin mit TMSOTf im NMR-Röhrchen (ohne Entfernung der flüchtigen Komponenten).



Zu einer zuvor <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersuchten Lösung aus Diazachlorphospholidin **15** (10.9 mg, 22.3 μmol) in 0.8 ml absolutiertem CDCl<sub>3</sub> wurde TMSOTf (4.0 μl, 22.1 μmol) gegeben woraufhin sich die Probe gelb verfärbte.

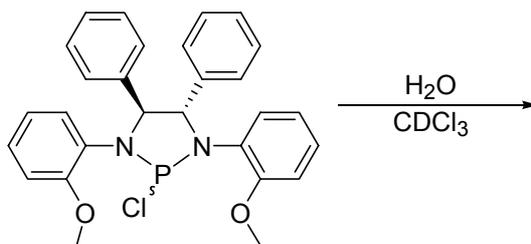
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250.1 MHz, 295 K; dem Integral des Signals der Ringprotonen (d bei 5.33 ppm) wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen): δ = 0.44 (s, Integralwert = 1.14, ClSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.50 (s, Integralwert = 3.83, TfOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.86 (s, Integralwert = 3.03, OCH<sub>3</sub>), 5.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 4.3 Hz, Integralwert = 1.00, NCH), 6.75 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 1.00, C<sub>Ar</sub>H, *meta* oder *para* zu N), 6.84 (dd, *J* = 8.1, 1.3 Hz, Integralwert = 1.04, C<sub>Ar</sub>H, *ortho* zu N oder O), 7.00 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 1.03, C<sub>Ar</sub>H, *meta* oder *para* zu N), 7.07 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 1.04, C<sub>Ar</sub>H, *ortho* zu N oder O), 7.20 (bs, Integralwert = 4.92, C<sub>Ph</sub>H) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (101.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 166.6 ppm.

## Hydrolysestudien

Es wurde eine Stammlösung von demineralisiertem H<sub>2</sub>O in absolutiertem CDCl<sub>3</sub> (kein Signal von HDO bzw. H<sub>2</sub>O <sup>1</sup>H NMR-spektroskopisch detektierbar) hergestellt. Dazu wurde H<sub>2</sub>O (7.0 µl, 0.39 mmol) durch käftiges Schütteln vollständig in 10 ml CDCl<sub>3</sub> gelöst.

### Hydrolyse des Diazachlorphospholidins **15**



Diazachlorphospholidin **15** (9.7 mg, 20 µmol) wurde in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.27 ml absolutiertem CDCl<sub>3</sub> gelöst. Zu dieser Lösung wurden eine Lösung von H<sub>2</sub>O in CDCl<sub>3</sub> (0.53 ml einer 39 mM-Lösung, 21 µmol) gegeben. Der Versuch wurde in einem NMR-Rohrabfüller unter einer Argonatmosphäre durchgeführt.

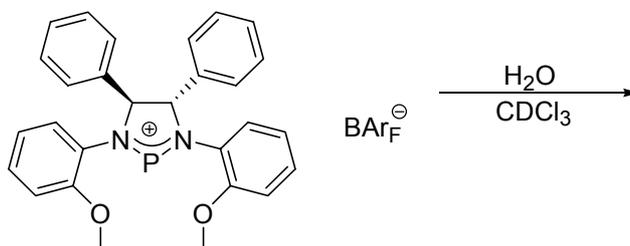
<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K, dem Integral des Singulett bei 5.85 wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen): δ = 3.74 (s, Integralwert = 2.81), 3.83 (bs, Integralwert ≈ 3.4), 3.85 (bs, Integralwert ≈ 3.0), 3.87 (s, Integralwert = 2.91), 3.92 (s, Integralwert = 2.56), 5.01 (t, *J* = 5.9 Hz, Integralwert = 0.92), 5.13-5.25 (m, Integralwert = 2.06), 5.35 (,dd', *J* ≈ 9.7, 4.4 Hz, Integralwert = 1.17), 5.85 (s, Integralwert = 1.00), 6.66-7.33 (m, Integralwert ≈ 41), 7.34 (d?, *J* = 0.8 Hz, Integralwert = 0.61), 7.38 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 1.96), 7.89 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, Integralwert = 1.04), 9.04 (s, Integralwert = 0.50), 12.57-11.43 (bs, Integralwert = 3.23) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K, D1 = 2 s, LB = 20 Hz, dem Integral des Singulett bei 158.2 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen; die Messung wurde kurz nach der Bereitung der Probe durchgeführt): δ = -4.5 (s, Integralwert = 0.33), 8.0 (s, Integralwert = 0.20), 11.8 (s, Integralwert = 11.7), 158.3 (s, Integralwert = 1.00) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K, D1 = 2 s, LB = 20 Hz, dem Integral des Singulett bei 158.2 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen; die Messung wurde 24 h nach der ersten Messung durchgeführt): δ = -4.9 (bs, Integralwert = 0.80), -2.7 (b, Integralwert = 0.50), -2.3 (b, Integralwert ≈ 0.44), 11.5 (s, Integralwert = 1.44), 16.5 (s, Integralwert = 0.15), 16.5

(s, Integralwert = 0.15), 25.8 (s, Integralwert = 0.07), 27.3 (s, Integralwert = 0.11), 158.3 (s, Integralwert = 1.00) ppm.

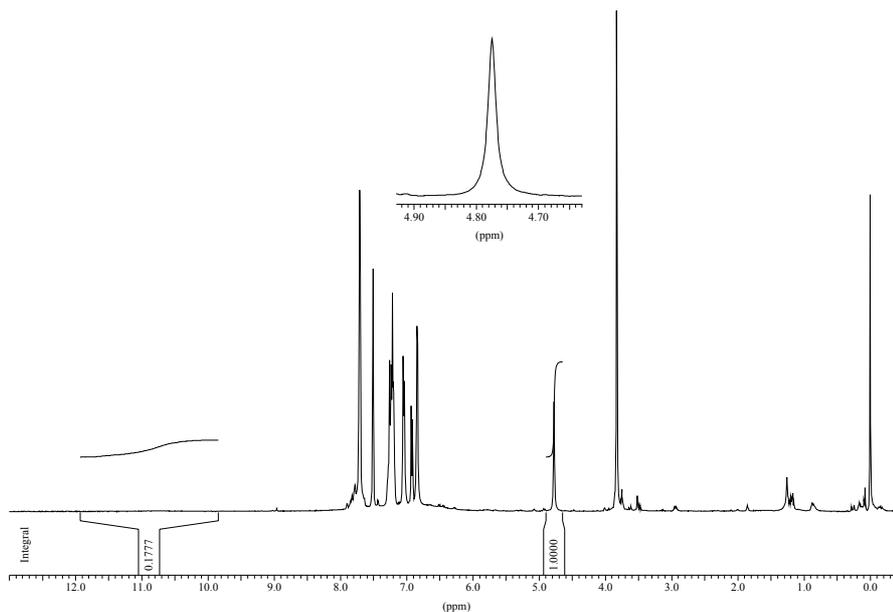
### Hydrolyse des Phospheniumkations **25**



Phospheniumkation **25** (10.3 mg, 7.83  $\mu\text{mol}$ ) wurde in ein NMR-Röhrchen eingewogen und es wurden 0.60 ml einer 39 mM Lösung von  $\text{H}_2\text{O}$  (23  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CDCl}_3$  hinzugefügt. Sobald der Feststoff in Lösung ging verschwand die dem Phospheniumkation eigene, tief-orangene Färbung und es bildete sich eine blassgelbe Lösung.

$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta$  = 3.83 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.78 (s, NCH), 6.84 (,d',  $J$  = 4.5 Hz, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 6.92 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho), 7.04 (,d',  $J$  = 7.0 Hz, 4 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  ortho), 7.16-7.31 (m, 10 H,  $\text{C}_{\text{Ar/Ph}}\text{H}$ ), 7.51 (bs, 4 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu B,  $\text{BAr}_\text{F}$ ), 7.71 (m<sub>c</sub>, 8 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu B,  $\text{BAr}_\text{F}$ ), 10.06-11.45 (b,  $\sim 0.3$  H) ppm. Weitere Signale acider Protonen sind möglicherweise den Signalen der aromatischen Protonen unterlagert. Keine weiteren Signale hoher Intensität (Abb. 114).

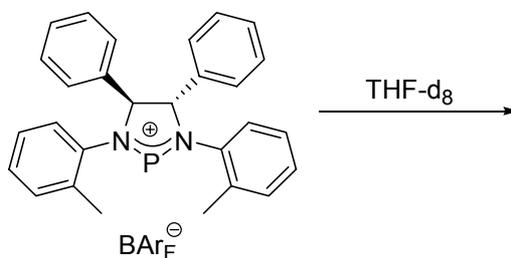
$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K, D1 = 2 s, LB = 50 Hz, dem Integral des scharfen Singulets wurde der Integralwert = 1.0 zugewiesen):  $\delta$  = -8.4 (b, Integralwert  $\approx 2.3$ ), -3.0 (b, Integralwert  $\approx 0.7$ ), 0.6 (b, Integralwert  $\approx 1.0$ ), 7.7 (b, Integralwert  $\approx 3.1$ ), 14.0 (s, Integralwert = 1.0) ppm.



**Abb. 114.**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des Phospheniumkations **25** nach der Zugabe von 3 Äq.  $\text{H}_2\text{O}$  (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K, LB = 2 Hz).

## Stabilität der Phospheniumkationen in THF- $d_8$ bzw. $\text{CD}_3\text{CN}$

### Phospheniumkation **24** und THF- $d_8$



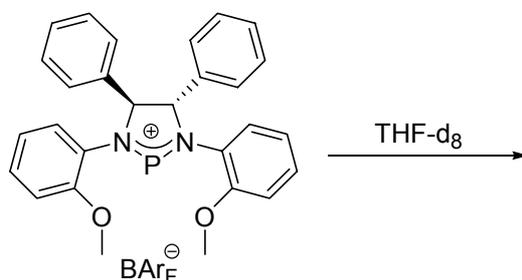
Phospheniumkation **24** (14.8 mg, 11.5  $\mu\text{mol}$ ) wurden in ein ausgeheiztes Young-NMR-Röhrchen eingewogen und es wurden anschliessend 0.7 ml wasserfreies THF- $d_8$  zu dem Feststoff gegeben woraufhin sich eine annähernd farblose, klare Lösung bildete. Als unmittelbar nach der Messung (< 1 h nach Bereitung der Probe) versucht wurde, das Lösungsmittel am Vakuum zu entfernen, wurde beobachtet, dass das THF zu einem grossen Teil polymerisiert war. Die gesamte, ehemals flüssige Phase war zu einem hochviskosen, zähen Öl geworden.

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz, THF- $d_8$ , 295 K, dem Integral des Dupletts bei 4.76 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen):  $\delta$  = 1.53 (s, Integralwert = 2.45), 2.46 (s, Integralwert = 3.97), 2.57 (vermutlich zwei überlagerte Singulets, Integralwert = 7.34), 3.33 (s, Integralwert

= 2.07), 4.76 (d,  $J = 9.3$  Hz, Integralwert = 1.00), 5.41 (d, überlagert,  $J = 9.3$  Hz, Integralwert  $\approx 1.1$ ), 5.48 (b, Integralwert  $\approx 1.7$ ), 6.81 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 0.94), 6.86-7.37 (m, Integralwert = 38.12), 7.58 (bs, Integralwert = 8.37, C<sub>Ar</sub>H *para* zu B, BAr<sub>F</sub>), 7.79 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 17.81, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu B, BAr<sub>F</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202.5 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295 K, D1 = 0.1 s, LB = 50 Hz, dem Integral des Singulets bei 127.8 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen): δ = 16.0 (s, Integralwert = 0.16), 127.8 (s, Integralwert = 1.00) ppm. Es waren keine weiteren Signale bei einem guten Verhältnis von Signal/Rauschen zu beobachten.

### Phospheniumkation **25** und THF

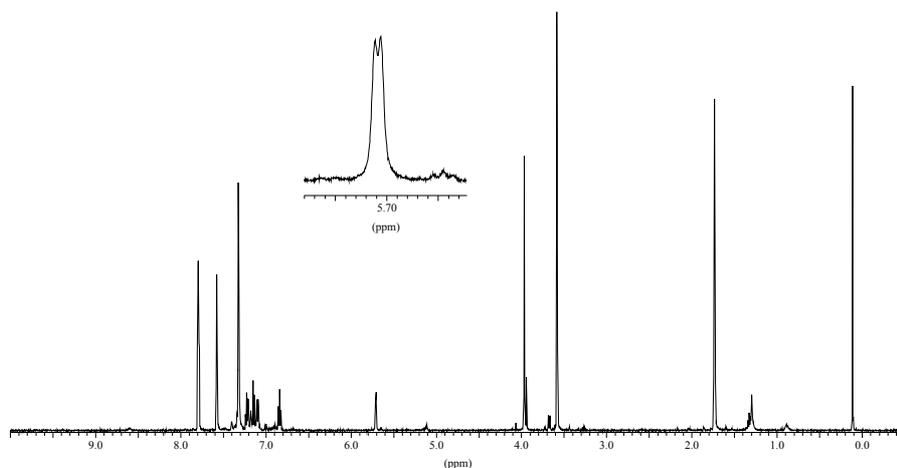


Diazachlorphospholidin **25** (2.3 mg, 4.7 μmol) und NaBAr<sub>F</sub> (5.5 mg, 6.2 μmol) wurden in ein Schraubdeckelgläschen eingewogen und es wurden 0.7 ml wasserfreies CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hinzugefügt. Nach zehnminütigem Rühren wurde mittels eines Spritzenfilters in ein NMR-Röhrchen mit Youngventil filtriert. Die erfolgreiche Bildung des Phospheniumkations in der intensiv orange gefärbten Lösung wurde <sup>1</sup>H und <sup>31</sup>P NMR-spektroskopisch überprüft. Anschliessend wurde das CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> am Vakuum entfernt und in der Drybox wurden 0.6 ml wasserfreies THF-d<sub>8</sub> zum leuchtend orangenen Rückstand gegeben, worauf sich eine gelbe Lösung bildete.

<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295 K; dem Integral des Signals der Ringprotonen bei 5.71 ppm wurde der Integralwert = 2.00 zugeordnet): δ = 3.96 (s, Integralwert = 6.03, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 5.71 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 3.9 Hz, Integralwert = 2.00, 2 H, NCH), 6.84 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, Integralwert = 2.16, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *meta* oder *para* zu N), 7.10 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, Integralwert = 2.16, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu N oder OCH<sub>3</sub>), 7.14 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, Integralwert = 2.10, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu N oder OCH<sub>3</sub>), 7.22 (t, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, Integralwert = 2.76, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *meta* oder *para* zu N), 7.29-7.35 (m, Integralwert = 10.65, 10 H, C<sub>Ph</sub>H), 7.57 (bs, Integralwert = 5.40, 4 H, C<sub>Ar</sub>H *para* zu B, BAr<sub>F</sub>), 7.79 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 11.41, 8 H, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu B, BAr<sub>F</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202.5 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295 K, LB = 50 Hz, NS = 1024; dem Integral des Singulets bei 16.0 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen): δ = 16.0 (s, Integralwert

= 1.00), 32.6 (s, Integralwert = 0.24) ppm. Bei NS = 1024 konnte bei einem relativ schlechten Verhältnis von Signal/Rauschen kein weiteres Signal detektiert werden.



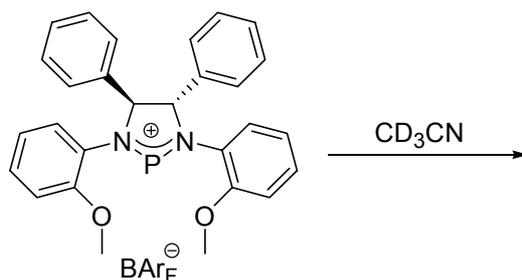
**Abb. 115.**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (500.1 MHz, 295 K) des Phospheniumkations **25** in  $\text{THF-d}_8$

Das  $\text{THF-d}_8$  wurde nach der Messung am Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in  $\sim 0.7$  ml wasserfreiem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst, worauf sich eine gelb-orange Lösung bildete.

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K; dem Integral des Signals der Ringprotonen bei 5.55 ppm wurde der Integralwert = 2.00 zugeordnet):  $\delta$  = 3.62 (bs, Integralwert = 0.44), 3.68 (bs, Integralwert = 0.47), 3.97 (bs, Integralwert = 6.53, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.00 (bs, Integralwert = 0.63), 4.01 (bs, Integralwert = 0.25), 5.55 (d,  $^3J_{\text{PH}} \approx 2.6$  Hz, Integralwert = 2.00, 2 H,  $\text{NCH}$ ), 6.65-6.72 (m, Integralwert = 0.47), 6.80-6.94 (m, Integralwert = 5.36), 7.05 (d,  $J \approx 8.5$  Hz, Integralwert = 2.35), 7.09-7.13 (m, Integralwert = 0.90), 7.15-7.22 (m, Integralwert = 1.37), 7.23-7.32 (m, Integralwert = 8.00), 7.40 ( $\text{m}_c$ , Integralwert = 7.32), 7.55 (bs, Integralwert = 6.07,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  *para* zu B,  $\text{BAr}_\text{F}$ ), 7.72 ( $\text{m}_c$ , Integralwert = 12.81,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  *ortho* zu B,  $\text{BAr}_\text{F}$ ), 8.36-8.52 (b, Integralwert = 0.50) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K, LB = 50 Hz, NS = 5089; dem Integral des Singuletts bei 17.5 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen):  $\delta$  = 17.5 (s, Integralwert = 1.00), 249.0-261.2 (b, Integralwert = 5.10,  $\text{P}^+$ ) ppm. Bei NS = 1024 konnte das Signal des Phospheniumkations noch nicht beobachtet werden.

## Phospheniumkation **25** und CD<sub>3</sub>CN



Diazachlorphospholidin **15** (3.5 mg, 7.2  $\mu\text{mol}$ ) und NaBAr<sub>F</sub> (7.6 mg, 8.6  $\mu\text{mol}$ ) wurden in ein Schraubdeckelgläschen eingewogen und es wurden ca. 0.8 ml absolutiertes CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hinzugefügt. Es wurde für ca. 10 min gerührt und die Reaktionsmischung anschliessend durch einen Spritzenfilter in ein ausgeheiztes NMR-Röhrchen mit Young-Hahn filtriert. Die erfolgreiche Bildung des Phospheniumskations wurde <sup>1</sup>H und <sup>31</sup>P NMR-spektroskopisch kontrolliert. Um das Lösungsmittel zu entfernen wurde das NMR-Röhrchen anschliessend vorsichtig evakuiert. Nach der Entfernung der flüchtigen Komponenten wurden in der Drybox ca. 0.6 bis 0.7 ml wasserfreies CD<sub>3</sub>CN zu dem leuchtend orangenen Rückstand gegeben, woraufhin sich eine farblose Lösung bildete.

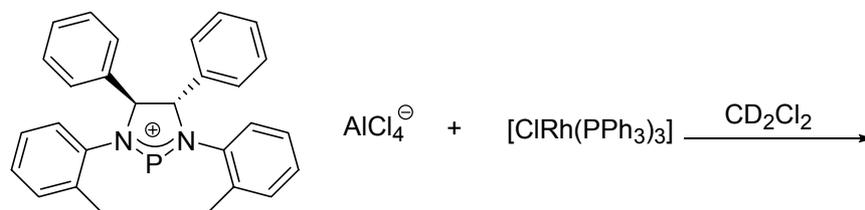
<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 295 K, dem Integral des Dupletts bei 5.26 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen):  $\delta$  = 3.81 (s, Integralwert = 2.32), 3.84 (s, Integralwert = 0.85), 3.88 (s, Integralwert = 2.53), 3.91 (s, Integralwert = 6.79), 4.36-5.03 ? (sehr breit, Integralwert = 7.32), 5.10 (s, Integralwert = 2.55), 5.16 (dd,  $J$  = 7.3, 3.2 Hz, Integralwert = 1.03), 5.26 (d,  $J$  = 7.3 Hz, Integralwert = 1.00), 6.13 (s, Integralwert = 0.44), 6.75 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 0.86), 6.79 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 0.91), 6.88 (td,  $J$  = 7.9, 1.3 Hz, Integralwert = 2.29), 6.93 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 1.84), 6.95-7.04 (m, Integralwert = 6.57), 7.11 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 3.95), 7.14-7.21 (m, Integralwert = 10.57), 7.22-7.27 (m, Integralwert = 9.44), 7.28-7.31 (m, Integralwert = 1.77), 7.41 (s, Integralwert = 0.48), 7.51 (bs, Integralwert = 0.50), 7.67 (bs, Integralwert = 6.47, C<sub>Ar</sub>H *para* zu B, BAr<sub>F</sub>), 7.69 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 13.35, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu B, BAr<sub>F</sub>), 7.76 (bs, Integralwert = 3.30), 7.86 (bs, Integralwert = 1.49), 7.97 (bs, Integralwert = 0.35), 7.98 (bs, Integralwert = 0.28), 8.02 (bs, Integralwert = 0.33), 8.76 (bs, Integralwert = 0.45) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 295 K, D1 = 0.1 s, LB = 100 Hz; dem Integral des Singulettts bei 10.5 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugeordnet):  $\delta$  = 4.4 (s, Integralwert = 0.60), 10.5 (s, Integralwert = 1.00) ppm. Es konnten keine weiteren Signale bei einem annehmbaren Verhältnis von Signal/Rauschen beobachtet werden.

## Komplexierungsstudien

### [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

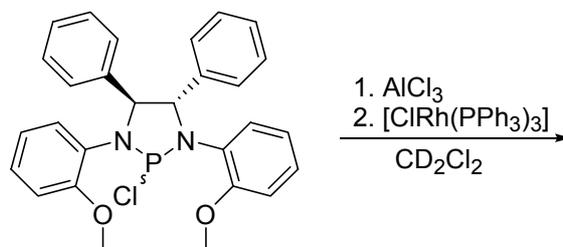
#### Komplexierung des Phospheniumkations **19** mit Wilkinsons Katalysator



Phospheniumkation **19** (10.0 mg, 16.9  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$  (15.7 mg, 17.0  $\mu\text{mol}$ ) wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in  $\sim 0.7$  ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Die Farbe der Lösung änderte sich innerhalb weniger Minuten von tiefrot nach orange-rot.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162.0 MHz, 295 K, D1 = 2.0 s, NS = 256, LB = 30 Hz):  $\delta = -5.0$  ( $\text{PPh}_3$ , Integralwert = 1.00), 10.5 (s, Integralwert = 0.20), 32.1 (dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 142.3$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 29.5$  Hz, Integralwert = 0.79,  $\text{PPh}_3$  *cis* zum Cl), 33.8 (dd, weiteres Signal unterlagert,  $^1J_{\text{PRh}} = 100.8$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 42.3$  Hz, Integralwert = 1.30,  $\text{PPh}_3$  *cis* zum Cl,  $\text{P}^+$  Komplex,  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ), 45.6 (b, Integralwert = 1.02,  $\text{PPh}_3$  *trans* zum Cl), 48.7 (d', schlecht aufgelöst,  $^1J_{\text{PRh}} = 190.5$  Hz, Integralwert = 0.39,  $\text{PPh}_3$  *trans* zum Cl), 152.8 (s, Integralwert = 0.46,  $\text{PCl}$  (**14**)), 248.9 (nicht aufgelöst, schwach, nicht integrierbar,  $\text{P}^+$  koordiniert an Rh) 249.4 (dt,  $^1J_{\text{PRh}} = 320.0$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 42.3$  Hz, Integralwert = 0.36,  $\text{P}^+$  *trans* zum Cl,  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ), 253.5 (nicht aufgelöst, schwach, nicht integrierbar,  $\text{P}^+$  koordiniert an Rh) ppm.

#### Komplexierung des Phospheniumkations **20** mit Wilkinsons Katalysator

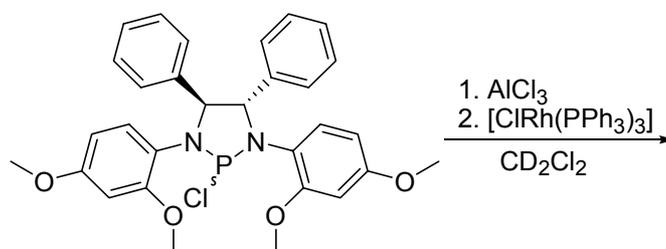


Diazachlorphospholidin **15** (20.0 mg, 41.0  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{AlCl}_3$  (6.3 mg, 47  $\mu\text{mol}$ ) wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in  $\sim 0.7$  ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Zu der leuchtend orangenen

Lösung wurde mit Hilfe eines aus einer Pasteurpipette angefertigten Glastrichters<sup>1</sup> [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (37.1 mg, 40.1 μmol) als Feststoff gegeben. Die Farbe der entstehenden klaren Lösung änderte sich innerhalb weniger Minuten von tiefrotbraun zu einem weniger intensiven Orange als vor der Zugabe des [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 162.0 MHz, 295 K, D1 = 2.0 s, NS = 256, LB = 20 Hz): δ = -5.00 (s, Integralwert = 1.00, PPh<sub>3</sub>), 16.6 (s, Integralwert = 0.05), 32.1 (dd, überlagert, Auswertung unter Vorbehalt, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 104.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 47.5 Hz, Integralwert der überlagerten Signale = 0.50, PPh<sub>3</sub> *cis* zum Cl, [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P<sup>+</sup>)]), 35.6 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 104.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 48.6 Hz, Integralwert = 1.66, PPh<sub>3</sub> *cis* zum Cl, [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P<sup>+</sup>)]), 47.0 (s, Integralwert = 0.05), 157.8 (s, Integralwert = 0.02, PCl (**15**)), 250.5 (dt, überlagertes Signal ?, Auswertung unter Vorbehalt, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 255.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 48.4 Hz, Integralwert = 0.16, P<sup>+</sup> *trans* zum Cl, [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P<sup>+</sup>)]), 252.5 (dt, überlagertes Signal?, Auswertung unter Vorbehalt, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 252.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 48.4 Hz, Integralwert = 0.22, P<sup>+</sup> *trans* zum Cl, [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P<sup>+</sup>)]), 255.8 (dt, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 322.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 48.6 Hz, Integralwert = 0.56, P<sup>+</sup> *trans* zum Cl, [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P<sup>+</sup>)]) ppm.

### Komplexierung des Phospheniumkations **21** mit Wilkinsons Katalysator



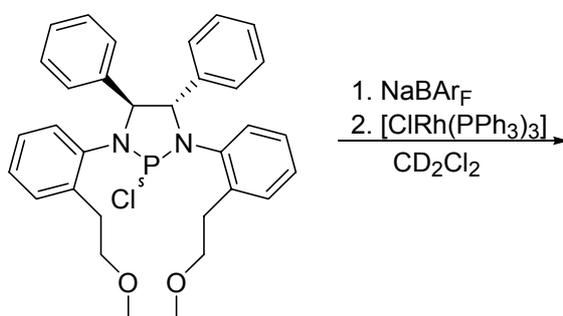
Diazachlorphospholidin **16** (20.3 mg, 37.0 μmol) und AlCl<sub>3</sub> (5.0 mg, 37 μmol) wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in ~0.8 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Zu der leuchtend orangenen Lösung wurde mit Hilfe eines aus einer Pasteurpipette angefertigten Glastrichters [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (33.7 mg, 36.4 μmol) als Feststoff gegeben. Die erhaltene Lösung hatte eine orange Farbe.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 162.0 MHz, 295 K, D1 = 2.0 s, NS = 256, LB = 30 Hz): δ = -5.2 (s, Integralwert = 1.00, PPh<sub>3</sub>), 15.8 (b, Integralwert = 0.31), 31.8 (dd, Signal unterlagert, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 144.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 35.6 Hz, Integralwert = 1.01, PPh<sub>3</sub> *cis* zu Cl, vermutlich

<sup>1</sup> Hier möchte ich Sigmund Gunzenhauser für seinen Rat und die Anfertigung der ersten Exemplare dieser Trichter danken.

[ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)], 34.4 (dd, überlagert von Signal bei 35.8 ppm, Auswertung unter Vorbehalt, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> ≈ 98.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 47.2 Hz, Integralwert ≈ 0.22, PPh<sub>3</sub> *cis* zu Cl, [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P<sup>+</sup>)], 35.8 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 103.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 47.3 Hz, Integralwert = 1.69, PPh<sub>3</sub> *cis* zu Cl, [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P<sup>+</sup>)], 48.1 (dt, schlecht aufgelöst, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 191.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 33.2 Hz, Integralwert = 0.40, PPh<sub>3</sub> *trans* zu Cl, vermutlich [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)], 160.2 (s, Integralwert = 0.02, PCl (**16**)), 252.9 (m<sub>c</sub>, nicht aufgelöst, Integralwert ≈ 0.24, P<sup>+</sup> koordiniert an Rh), 259.3 (dt, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 319.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 46.8 Hz, Integralwert = 0.58, P<sup>+</sup> *trans* zum Cl, [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P<sup>+</sup>)] ppm.

### Umsetzung des Phospheniumkations **28** mit Wilkinsons Katalysator



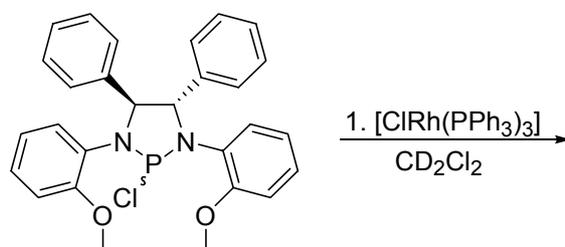
Diazachlorphospholidin **18** (7.2 mg, 13.2 μmol) und NaBAR<sub>F</sub> (12.0 mg, 13.5 μmol) wurden in der Drybox ein Schraubdeckelgläschen eingewogen und CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde hinzugefügt. Das Schraubdeckelgläschen wurde verschlossen und wiederholt geschüttelt. Nach 10 Minuten wurde die Reaktionsmischung durch einen Spritzenfilter in ein NMR-Röhrchen filtriert. Die erfolgreiche Bildung des Phospheniumkations wurde NMR-spektroskopisch überprüft (<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR: δ = 243.9 ppm). Zu der farblosen Lösung wurde mittels eines Trichters [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (10.5 mg, 11.3 μmol) gegeben.

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500.1 MHz, 295 K): δ (**18** zugeordnete Signale): 3.12 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.21 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.37 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.38 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.64 (m<sub>c</sub>, 1 H, CHH), 3.68 (m<sub>c</sub>, 3 H, CH<sub>2</sub>, CHH), 5.01 (dd, *J* = 10.1, 4.4 Hz, 1 H, NCH), 5.56 (dd, *J* = 10.1, 5.9 Hz, 1 H, NCH), Signale im Aromatenbereich waren überlagert. Weitere Signale (Integralwerte entsprechend der Eichung des NCH-Signals bei 5.01 ppm auf einen Integralwert = 1.00): δ = 2.34 (bs, Integralwert = 1.26), 4.76 (bs, Integralwert = 0.46), 7.04-7.44 (C<sub>Ar</sub>H, Integralwert = 116.9), 7.56 (bs, Integralwert = 8.5, C<sub>Ar</sub>H *para* zu B, BAR<sub>F</sub>), 7.74 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 15.2, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu B, BAR<sub>F</sub>); weitere Signale im Bereich der CH<sub>2</sub>-Gruppen.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 202.5 MHz, 295 K, D1 = 0.1 s, NS = 1280, LB = 10 Hz): δ = -5.07 (s, Integralwert = 1.00, PPh<sub>3</sub>), 13.1 (s, Integralwert = 0.24), 21.0 - 51.0 (m, Integralwert =

8.23), 153.7 (s, Integralwert = 1.71,  $PCl$  (**18**)), ~250 ppm (schwach, nicht aufgelöst, nicht integrierbar,  $P^+$  koordiniert an Rhodium) ppm.

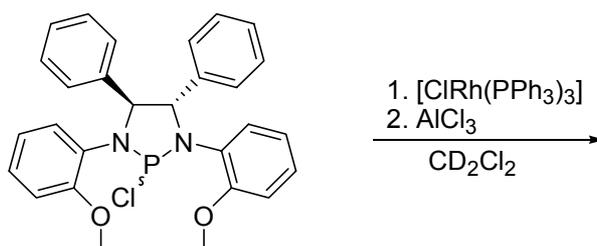
### Umsetzung des Diazachlorphospholidins **15** mit Wilkinsons Katalysator



Diazachlorphospholidin **15** (10.2 mg, 20.9  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_3]$  (19.5 mg, 21.1  $\mu\text{mol}$ ) wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und anschliessend wurden 0.8 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zugegeben.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K, NS = 4096, D1 = 1 s, LB = 3 Hz):  $\delta$  = -5.14 (s, Integralwert = 1.00,  $\text{PPh}_3$ ), 10.8 (s, Integralwert = 0.05), 27.7 (s, Integralwert = 0.04,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ ), 32.0 (dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 143.5$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 38.2$  Hz, Integralwert = 3.86,  $\text{PPh}_3$  *cis* zu Cl,  $[\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{PPh}_3)]$ ), 34.9 (bm<sub>c</sub>, überlagert von Signal bei 35.6, Integralwert  $\approx$  0.42,  $\text{PPh}_3$  *cis* zu Cl,  $[\text{CIRh}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)(\text{PCl})]$ ), 35.6 (dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 104.6$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 48.6$  Hz, Integralwert  $\approx$  0.40,  $\text{PPh}_3$  *cis* zu Cl,  $[\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ), 37.7 (bm<sub>c</sub>, Integralwert = 0.36,  $\text{PPh}_3$  *cis* zu Cl,  $[\text{CIRh}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)(\text{PCl})]$ ), 48.5 (dt,  $^1J_{\text{PRh}} = 191.2$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 38.4$  Hz, Integralwert = 1.88,  $\text{PPh}_3$  *trans* zu Cl,  $[\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{PPh}_3)]$ ), 131.9 (,bd',  $J \approx 330$  Hz, Integralwert = 0.37,  $PCl$  *trans* zu Rhodium,  $[\text{CIRh}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)(\text{PCl})]$ ), 157.5 (s, Integralwert = 1.41, unkomplexiertes  $PCl$  (**15**)), 255.9 (dt, schlecht aufgelöst,  $^1J_{\text{PRh}} = 318.6$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} \approx 48$  Hz, Integralwert  $\approx$  0.06,  $\text{P}^+$  *cis* zu Cl,  $[\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ) ppm.

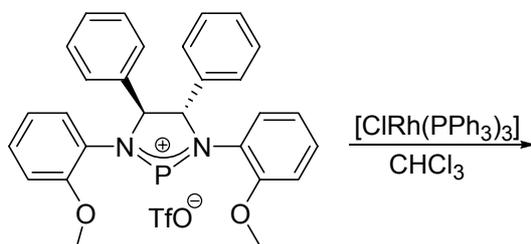
### Zugabe von $\text{AlCl}_3$ zu einer Lösung von **15** und $[\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_3]$



Diazachlorphospholidin **15** (10.0 mg, 20.5  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$  (19.1 mg, 20.6  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 0.8 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die Lösung anschliessend NMR-spektroskopisch untersucht. Der Signalsatz entsprach dem oben beschriebenen (siehe vorheriges Experiment). Die Signale des komplexierten Phospheniumkations waren bei den verwendeten Aufnahmeparametern (162.0 MHz, NS = 256, D1 = 2 s) nicht zu detektieren. Zu dieser Lösung wurde anschliessend  $\text{AlCl}_3$  (2.9 mg, 22  $\mu\text{mol}$ ) mit Hilfe eines Glastrichters gegeben. Die zuvor dunkel gefärbte Lösung hellte sich deutlich auf.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K, D1 = 2.0 s, NS = 256, LB = 20 Hz): -4.9 (s, Integralwert = 1.00,  $\text{PPh}_3$ ), 16.7 (s, Integralwert = 0.20), 32.2 (dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 104.5$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 42.7$  Hz, Integralwert = 0.56,  $\text{PPh}_3$  *cis* zum Cl,  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ), 34.2 (dd?, überlagert von Signal bei 35.7 ppm, Auswertung unter Vorbehalt,  $^2J_{\text{PP}} = 47.1$  Hz,  $^1J_{\text{PRh}} \approx 91$  Hz?, Integralwert  $\approx 0.22$ ,  $\text{PPh}_3$  *cis* zum Cl), 35.7 (dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 104.4$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 48.0$  Hz, Integralwert = 1.42,  $\text{PPh}_3$  *cis* zum Cl,  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ), 46.6 (bm<sub>c</sub>, Integralwert = 0.35,  $\text{PPh}_3$  *trans* zum Cl?), 157.8 (s, Integralwert = 0.05,  $\text{PCl}$  (**15**)), 250.6 (dt, überlagert von Signal bei 252.4 ppm, schlecht aufgelöst, Auswertung unter Vorbehalt,  $^1J_{\text{PRh}} \approx 262$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} \approx 48$  Hz, Integralwert = 0.06,  $\text{P}^+$  *trans* zum Cl,  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ), 252.4 (dt, überlagert von Signal bei 250.6 ppm, schlecht aufgelöst, Auswertung unter Vorbehalt,  $^1J_{\text{PRh}} \approx 264$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} \approx 46$  Hz, Integralwert  $\approx 0.18$ ,  $\text{P}^+$  *trans* zum Cl,  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ), 255.9 (dt,  $^1J_{\text{PRh}} = 323.1$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 47.4$  Hz, Integralwert = 0.42,  $\text{P}^+$  *trans* zum Cl,  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ) ppm.

### Versuch der präparativen Darstellung eines definierten Komplexes unter Einsatz von Phospheniumkation **29** und $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$



Phospheniumkation **29** (100 mg, 166  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$  (153.5 mg, 166  $\mu\text{mol}$ ) wurde in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 1 ml frisch absolutiertem  $\text{CHCl}_3$  gelöst. Nachdem die Lösung einen gelb-orangen Farbton angenommen hatte, wurde sie mit Hexan überschichtet. Die so gewonnenen Kristalle wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und durch Zugabe von

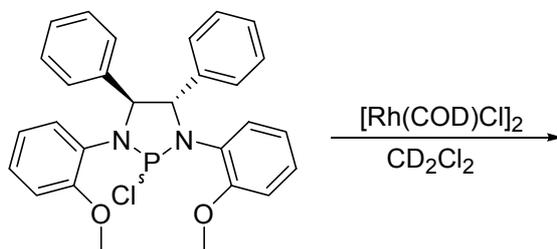
Hexan wurde das Produkt erneut ausgefällt. Das Produkt wurde als gelb-oranges, mikrokristallines Pulver erhalten (24.4 mg, 12%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400.1 MHz, 295 K, dem Integral des scharfen Signals der Methylgruppen bei 3.20 ppm wurde der Integralwert = 6.00 zugeordnet):  $\delta$  = 3.05 (bs, Integralwert = 1.24), 3.13 (bs, Integralwert = 1.40), 3.20 (s, scharf, Integralwert = 6.00), 3.28 (bs, Integralwert = 1.44), 4.96 (dd,  $J$  = 7.9 Hz, 1.3 Hz, Integralwert = 2.22), 5.05 (bs, Integralwert = 2.08), 5.48 (b, Integralwert = 0.78), 6.40 (td,  $J$  = 7.7 Hz, 1.0 Hz, Integralwert = 2.10), 6.54 ( $m_c$ , Integralwert = 1.04), 6.60 ( $m_c$ , Integralwert = 4.00), 6.70 ( $m_c$ , Integralwert = 1.04), 6.94 ( $m_c$ , Integralwert  $\approx$  1.62), 6.98 (dd,  $J$  = 8.4, 1.1 Hz, Integralwert  $\approx$  2.0), 7.03 ( $m_c$ , Integralwert  $\approx$  0.96), 7.09 ( $m_c$ , Integralwert  $\approx$  4.0), 7.15 ( $m_c$ , Integralwert = 2.00), 7.20-7.36 (m, Integralwert = 23.94), 7.40-7.62 (m, Integralwert = 23.58), 7.74 ( $m_c$ , Integralwert = 6.32), 7.96 ( $m_c$ , Integralwert = 4.00), 8.07 ( $m_c$ , Integralwert = 0.56) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162.0 MHz, 295 K, D1 = 2 s, LB = 20 Hz; dem Integral des scharfen dt bei 255.9 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugeordnet):  $\delta$  = -5.2 (s, Integralwert = 0.09,  $\text{PPh}_3$ ), 32.0 (dd,  $^1J_{\text{RHP}}$  = 102.4 Hz,  $^2J_{\text{PP}}$  = 48.2 Hz, Integralwert = 0.84), 34.1 (vermutlich dd, überlagert?, Auswertung unter Vorbehalt,  $J$  = 46.7 Hz, Integralwert = 0.46), 34.5 ( $m_c$ , überlagert, nicht integrierbar), 35.6 (dd,  $^1J_{\text{RHP}}$  = 104.7 Hz,  $^2J_{\text{PP}}$  = 48.6 Hz, Integralwert = 2.86,  $\text{PPh}_3$  *cis* zu Cl,  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ),  $\sim$ 250.4 (vermutlich dt, aufgrund des ungünstigen Verhältnisses von Signal/Rauschen schlecht auswertbar, Integralwert  $\approx$  0.38),  $\sim$ 252.4 (vermutlich dt, aufgrund des ungünstigen Verhältnisses von Signal/Rauschen schlecht auswertbar, Integralwert  $\approx$  0.50), 255.9 (dt,  $^1J_{\text{RHP}}$  = 322.5 Hz,  $^2J_{\text{PP}}$  = 49.4 Hz, Integralwert = 1.00,  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ) ppm.

## [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> und abgeleitete Verbindungen

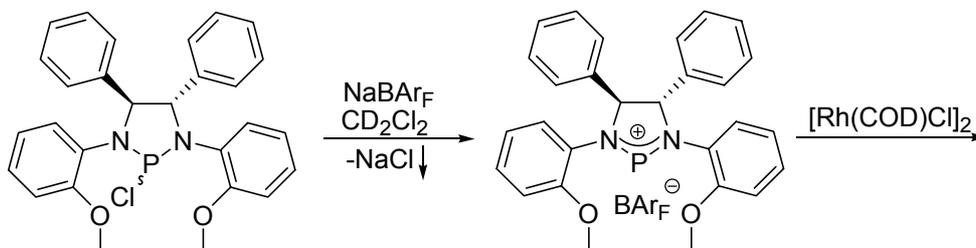
### Umsetzung des Diazachlorphospholidins **15** mit [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub>



Diazachlorphospholidin **15** (19.9 mg, 40.7  $\mu\text{mol}$ ) und [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> (5.1 mg, 10.3  $\mu\text{mol}$ ) wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.8 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Es bildete sich eine dunkle, gelbe Lösung.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K, D1 = 2.0 s, NS = 256, LB = 1 Hz, dem Integral des Signals des unkomplexierten **15** wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen):  $\delta$  = 10.6 (s, Integralwert = 0.03), 133.1 (bd, Integralwert = 1.19, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub>  $\approx$  254 Hz, PCl (**15**) koordiniert an Rh, [Rh(COD)Cl(PCl)]), 157.5 (s, Integralwert = 1.00, unkomplexiertes PCl (**15**)) ppm.

### Umsetzung des Phospheniumkations **15** mit [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub>



Diazachlorphospholidin **15** (5.0 mg, 10  $\mu\text{mol}$ ) und NaBAR<sub>F</sub> (9.5 mg, 11  $\mu\text{mol}$ ) wurde in einem Schraubdeckelgläschen in 0.5 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in der Drybox ca. 15 min gerührt. Die leuchtend orange Lösung wurde anschliessend mit Hilfe eines Spritzenfilters in ein ausgeheiztes Young-NMR-Röhrchen filtriert, welches mit [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> (2.3 mg, 4.7  $\mu\text{mol}$ ) befüllt war. Der Filter, die Spritze und das Reaktionsgefäss wurden anschliessend 2 x mit CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gespült (1 x 0.4 ml, 1 x 0.3 ml) und diese Waschlösungen wurden ebenfalls in das NMR-Röhrchen gegeben. Man erhielt eine orange Lösung.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K, D1 = 0.1 s, NS = 48250, LB = 100 Hz, diese Messung war ca. 21 h nach dem Ansetzen der Probe abgeschlossen; dem Integral des Signals im Bereich der chemischen Verschiebung des Phospheniumkations wurde der Integralwert =

1.00 zugewiesen):  $\delta = 17.5$  (s, Halbwertsbreite  $\approx 140$  Hz, Integralwert = 0.25), 74.0 (d,  $^1J_{\text{PRh}} = 204.7$  Hz, Integralwert = 0.07), 256.8 (bs, Halbwertsbreite  $\approx 1300$  Hz, Integralwert = 1.00,  $P^+$ ) ppm.

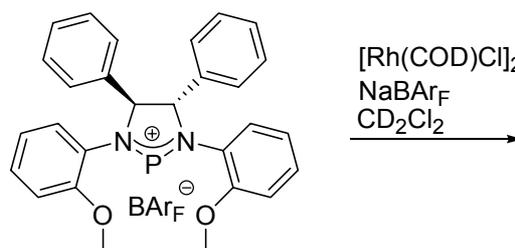
MS (ESI): m/z (%): 1133 ( $[\text{Rh}+2P^++\text{COD}+16]^+$ , 100), 763 (41), 695 (38), 635 (24), 553 (57).

MS-MS (ESI) des Signals bei m/z = 1133: gewählter Ausschnitt m/z =  $1133 \pm 3$ , Kollisionsenergie = 24 %; m/z (%): 1133 ( $[\text{Rh}+2P^++\text{COD}+16]^+$ , 22), 1025 ( $[\text{Rh}+2P^++16]^+$ , 100).

Die Probe wurde 2 Tage später in der Drybox in ein handelsübliches NMR-Röhrchen mit Plastikkappe umgefüllt und es wurde ein nicht Proton-entkoppeltes  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum auf dem Avance 400 MHz-Spektrometer aufgenommen.

$^{31}\text{P}$  NMR (162.0 MHz, 295 K, D1 = 2 s, LB = 100 Hz):  $\delta = 17.5$  (d,  $^1J_{\text{PH}} = 788$  Hz, Integralwert = 0.18, schlecht integrierbar), 74.0 (d,  $^1J_{\text{PRh}} = 211.5$  Hz, Integralwert = 0.70), 255.6 ((bs, Integralwert = 1.00,  $P^+$ ) ppm.

#### Umsetzung des Phospheniumkations **25** mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{L}_2]^+ \text{BAr}_\text{F}^-$



$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (2.0 mg, 4.1  $\mu\text{mol}$ ), Phospheniumkation **25** (9.8 mg, 7.4  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{NaBAr}_\text{F}$  (7.5 mg, 8.5  $\mu\text{mol}$ ) wurden in der Drybox in ein Schraubdeckelgläschen eingewogen und nach der Zugabe von  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurde für 1 h gerührt. Anschliessend wurde die Probe mittels eines Spritzenfilters in ein NMR-Röhrchen mit Plastikkappe filtriert und man erhielt eine orange Lösung. Von der fertigen Probe wurde ein kleiner Anteil für eine ESI-MS-spektroskopische Untersuchung entnommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162.0 MHz, 295 K, D1 = 2 s, NS = 256, LB = 100 Hz, Messung kurz nach der Bereitung der Probe):  $\delta = 18.6$  (s, Halbwertsbreite  $\approx 200$  Hz) ppm. Kein weiteres Signal detektierbar.

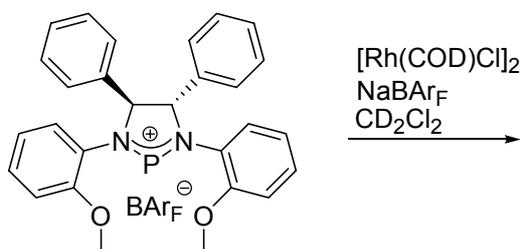
$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162.0 MHz, 295 K, D1 = 2 s, NS = 256, LB = 100 Hz, die Messung wurde 19 h nach der ersten Messung durchgeführt):  $\delta = 18.6$  (d,  $^1J_{\text{PH}} = 786$  Hz), 74.0 ( $^1J_{\text{PRh}} = 213$  Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162.0 MHz, 295 K,  $D1 = 2$  s,  $NS = 256$ ,  $LB = 100$  Hz, diese Messung wurde 71 h nach der ersten Messung durchgeführt):  $\delta = 18.6$  (s, Integralwert = 0.66), 74.0 (s,  $^1J_{\text{PRh}} = 213$  Hz, Integralwert = 1.00) ppm.

MS (ESI):  $m/z$  (%): 1133 ( $[\text{Rh}+2\text{P}^++\text{COD}+16]^+$ , 100), 1025 ( $[\text{Rh}+2\text{P}^++16]^+$ , 28), 635 (42).

MSMS (ESI) des Signals bei  $m/z = 1133$ , gewählter Ausschnitt:  $m/z = 1134 \pm 3$ , Kollisionsenergie 25%:  $m/z$  (%): 1133 ( $[\text{Rh}+2\text{P}^++\text{COD}+16]^+$ , 9), 1025 ( $[\text{Rh}+2\text{P}^++16]^+$ , 100), 995 (7).

### Umsetzung des Phospheniumkations **25** mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{L}_2]\text{BAr}_\text{F}$



$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (1.8 mg, 3.7  $\mu\text{mol}$ ), Phospheniumkation **25** (19.7 mg, 15.0  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{NaBAr}_\text{F}$  (7.9 mg, 8.9  $\mu\text{mol}$ ) wurden in ein Schraubdeckelgläschen eingewogen und nach der Zugabe von  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurde für 1 h gerührt. Anschliessend wurde die Probe mittels eines Spritzenfilters in ein NMR-Röhrchen mit Plastikcappe filtriert und man erhielt eine orange Lösung. Von der fertigen Probe wurde ein kleiner Anteil für eine ESI-MS-spektroskopische Untersuchung entnommen.

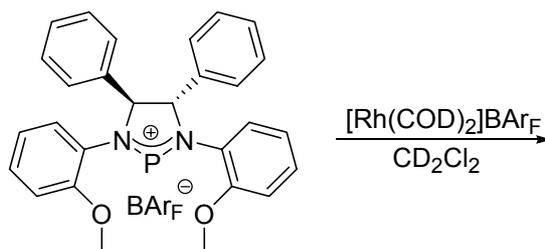
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K,  $D1 = 2$  s,  $NS = 256$ ,  $LB = 100$  Hz, Messung kurz nach der Bereitung der Probe):  $\delta = 18.5$  (s, Halbwertsbreite  $\approx 250$  Hz, Integralwert = 1.00), 74.0 (d,  $^1J_{\text{PRh}} = 213$  Hz, Integralwert = 0.41),  $\sim 255$  (b, Halbwertsbreite  $> 1000$  Hz, Integralwert  $\approx 2.3$ ) ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K,  $D1 = 2$  s,  $NS = 256$ ,  $LB = 100$  Hz, die Messung wurde 19.5 h nach der ersten Messung durchgeführt):  $\delta = 18.5$  (d,  $^1J_{\text{PH}} \approx 734$  Hz), 74.0 (d,  $^1J_{\text{PRh}} = 205$  Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K,  $D1 = 2$  s,  $NS = 256$ ,  $LB = 100$  Hz, diese Messung wurde 71 h nach der ersten Messung durchgeführt):  $\delta = 18.8$  (s, Halbwertsbreite  $\approx 200$  Hz, Integralwert = 1.00), 74.0 (s,  $^1J_{\text{PRh}} = 214$  Hz, Integralwert = 2.82),  $\sim 255$  (bs, Halbwertsbreite  $\approx 250$  Hz, Integralwert = 1.17) ppm.

MS (ESI):  $m/z$  (%): 1134 ( $[\text{Rh}+2\text{P}^++\text{COD}+16+1]^+$ , 14), 1025 ( $[\text{Rh}+2\text{P}^++16]^+$ , 100), 995 (10).

### Umsetzung des Phospheniumkations **25** mit $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BAr}_\text{F}$



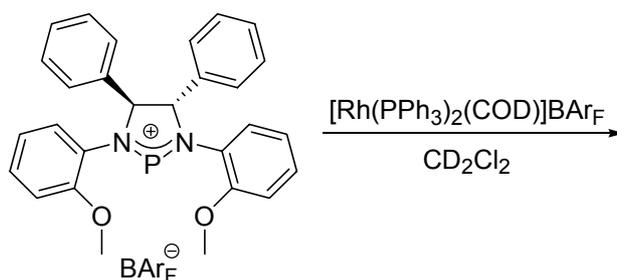
Phospheniumkation **25** (15.7 mg, 11.9  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BAr}_\text{F}$  (13.9 mg, 11.8  $\mu\text{mol}$ ) wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und anschliessend in 0.8 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst, woraufhin sich eine klare orange Lösung bildete.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K,  $D_1 = 2$  s,  $\text{NS} = 256$ ,  $\text{LB} = 20$  Hz):  $\delta = 17.5$  (s, Integralwert = 1.00), 262.4 (s, Halbwertsbreite  $\approx 50$  Hz, Integralwert = 5.77) ppm.

$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 2.50$  (bs, 8 H,  $\text{CH}_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BAr}_\text{F}$ ), 4.05 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{P}^+$ ), 5.21 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\text{CH}$ , COD), 5.66 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 3.8$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}$ ,  $\text{P}^+$ ), 6.91 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ,  $\text{P}^+$ ), 6.96 (dd',  $^3J = 8.0$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ,  $\text{P}^+$ ), 7.12 (dd,  $^3J = 8.4$  Hz,  $J = 1.1$  Hz, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ,  $\text{P}^+$ ), 7.28-7.37 (m, 6 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ,  $\text{P}^+$ ), 7.45-7.51 (m, 6 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ,  $\text{P}^+$ ), 7.58 (bs, 8 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  *para* zu B,  $\text{BAr}_\text{F}$ ), 7.74 (m<sub>c</sub>, 16 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  *ortho* zu B,  $\text{BAr}_\text{F}$ ) ppm.

Durch anschliessendes vorsichtiges Erhitzen der Probe für einige Minuten konnte keine wesentliche Veränderung im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum beobachtet werden.

### Umsetzung des Phospheniumkations **25** mit $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_2]\text{BAr}_\text{F}$



Phospheniumkation **25** (5.8 mg, 4.4  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_2]\text{BAr}_\text{F}$  (6.8 mg, 4.3  $\mu\text{mol}$ ) wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst.

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K; dem Integral des den Ringprotonen des Phospheniumkations zugeordneten Signals wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen; zugeordnete Signale):  $\delta = 2.24$  (m<sub>c</sub>, Integralwert = 7.67,  $\text{CHH}$ , COD), 2.48 (m<sub>c</sub>, Integralwert

= 7.88, *CHH*, COD), 3.94 (bs, Integralwert  $\approx$  2.5, *CH*<sub>3</sub>), 4.55 (s, Integralwert = 7.42, *CH*, COD), 5.53 (bs, Integralwert = 1.00, *NCH*, P<sup>+</sup>), 6.81-6.91 (m, Integralwert = 3.48, *C<sub>Ar</sub>H*, P<sup>+</sup>), 6.99-7.08 (m, Integralwert = 3.71, *C<sub>Ar</sub>H*, P<sup>+</sup> + ?), 7.24-7.30 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 26.8, *C<sub>Ar/Ph</sub>H*, P<sup>+</sup>, PPh<sub>3</sub>), 7.35-7.45 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 35.6, *C<sub>Ph</sub>H*, P<sup>+</sup>, PPh<sub>3</sub>), 7.56 (bs, Integralwert = 11.7, *C<sub>Ar</sub>H para* zu B, BAr<sub>F</sub>), 7.73 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 24.0, *C<sub>Ar</sub>H ortho* zu B, BAr<sub>F</sub>) ppm. Weitere, nicht zugeordnete Signale: 3.64 (s, Integralwert = 0.79), 3.72 (bm, Integralwert = 0.68, kein freies THF), 3.92 (s, Integralwert = 0.44), 3.94 (s, überlagert, schwach, geschätzter Integralwert = 0.3), 3.99 (s, Integralwert = 0.49), 4.04 (s, Integralwert = 0.40), 4.85 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 0.46), 5.06 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 0.26), 6.44 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 0.44), 6.75 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 0.58), 7.67 (s, Integralwert = 1.03) ppm.

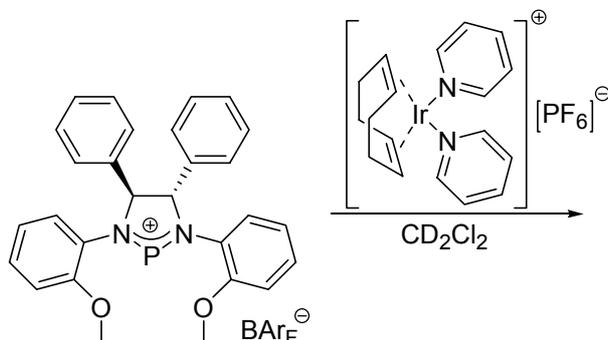
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202.5 MHz, 295 K, D1 = 0.1 s, LB = 1 Hz):  $\delta$  = 26.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 145.1) ppm. Auch bei einem linebroadening von LB = 100 Hz, konnten keine weiteren Signale detektiert werden.

#### *Wiederholungsexperiment:*

Phospheniumkation **25** (11.4 mg, 8.7  $\mu$ mol) und [Rh(COD)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BAr<sub>F</sub> (13.8 mg, 8.6  $\mu$ mol) wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst.

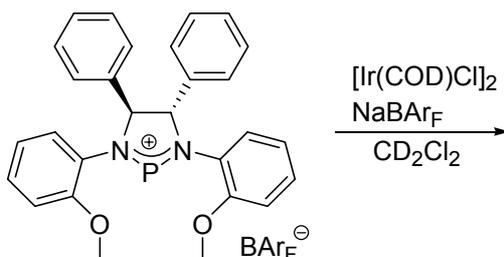
<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500.1 MHz, 295 K; dem Integral des den Ringprotonen des Phospheniumkations zugeordneten Signals wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen; zugeordnete Signale):  $\delta$  = 2.25 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 4.34, *CHH*, COD), 2.49 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 4.33, *CHH*, COD), 4.00 (bs, Integralwert  $\approx$  2.9, *CH*<sub>3</sub>), 4.58 (s, Integralwert = 3.50, *CH*, COD), 5.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 3.6 Hz, Integralwert = 1.00, *NCH*, P<sup>+</sup>), 6.83-6.95 (m, Integralwert = 3.48, *C<sub>Ar</sub>H*, P<sup>+</sup>), 6.99-7.10 (m, Integralwert = 3.07, *C<sub>Ar</sub>H*, P<sup>+</sup> + ?), 7.25-7.32 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 16.6, *C<sub>Ar/Ph</sub>H*, P<sup>+</sup>, PPh<sub>3</sub>), 7.37-7.46 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 22.0, *C<sub>Ph</sub>H*, P<sup>+</sup>, PPh<sub>3</sub>), 7.57 (bs, Integralwert = 7.18, *C<sub>Ar</sub>H para* zu B, BAr<sub>F</sub>), 7.74 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 15.5, *C<sub>Ar</sub>H ortho* zu B, BAr<sub>F</sub>) ppm. Weitere, nicht zugeordnete Signale: 3.67 (s, Integralwert = 0.69), 3.76 (bm, Integralwert = 0.40), 3.93 (s, Integralwert = 0.24), 3.95 (s, Integralwert = 0.22), 4.00 (s, überlagert, geschätzter Integralwert = 0.1), 4.04 (s, Integralwert = 0.24), 4.87 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 0.39), 5.07 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 0.20), 6.46 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 0.45), 6.77 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 0.61), 7.51 (s, Integralwert = 1.54), 7.67 (s, Integralwert = 0.91) ppm.

## Iridium (I)



Iridiumdipyridinkomplex **38** (5.3 mg, 8.8  $\mu\text{mol}$ ) und Phospheniumkation **25** (11.3 mg, 8.59  $\mu\text{mol}$ ) wurden in der Drybox in ein ausgeheiztes NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.8 ml absolutiertem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst; es wurde eine klare, orangefarbene Lösung erhalten.

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , D1 = 2 s, LB = 100 Hz, dem Integral des Signals bei 107.4 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen):  $\delta$  = -18.8 (b, Integralwert  $\approx$  0.32), 13.0 (s, Integralwert = 0.42) ppm, 95.4 (s, Integralwert = 0.54), 100.0 (s, Integralwert = 0.96), 102.5 (s, Integralwert = 0.40), 107.4 (s, Integralwert = 1.00) ppm.



*Metall/Ligand-Verhältnis = 1/1*

$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (2.6 mg, 3.9  $\mu\text{mol}$ ) wurde mit  $\text{NaBArF}$  (6.9 mg, 7.8  $\mu\text{mol}$ ) und dem Phospheniumkation **25** (9.7 mg, 7.4  $\mu\text{mol}$ ) in einem ausgeheizten Schraubdeckelgläschen für 1 h in 1 ml absolutiertem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gerührt und die schmutzig orange-braune Lösung wurde anschliessend mittels eines Spritzenfilters in ein NMR-Röhrchen filtriert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , D1 = 2 s, LB = 100 Hz, dem Integral des Signals bei 99.5 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugeordnet; das Spektrum war aufgrund des ungünstigen Verhältnisses von Signal/Rauschen nur schlecht integrierbar):  $\delta$  = 18.6 (s, Integralwert = 1.34), 99.5 (s, Integralwert = 1.00), 180.9 (b, Integralwert  $\approx$  0.88) ppm.

MS (ESI): m/z (%): 1487 (8), 1259 (28), 1223 ( $[\text{2P}^+\text{Ir}+\text{COD}+16]^+$ , 47), 1151 (100), 1089 (14), 920 (15), 892 (17), 753 (17).

*Metall/Ligand-Verhältnis = 1/2*

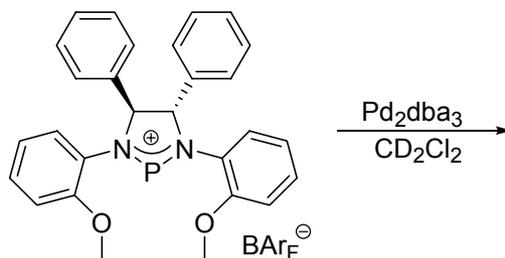
In derselben Weise wie im vorhergehenden Experiment wurde  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (2.5 mg, 3.7  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{NaBAR}_F$  (7.8 mg, 8.8  $\mu\text{mol}$ ) und dem Phospheniumkation **25** (20.2 mg, 15.3  $\mu\text{mol}$ ) in 1 ml absolutiertem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt. Die filtrierte Lösung wies eine ähnlich schmutzig orange-braune Farbe wie die oben beschriebene Lösung auf.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , D1 = 2 s, LB = 100 Hz, dem Integral des Signals bei 99.6 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugeordnet, das Spektrum war aufgrund des ungünstigen Verhältnisses von Signal/Rauschen nur schlecht integrierbar):  $\delta$  =  $\sim$  22 (b, sehr schlecht integrierbar, Integralwert = 9?), 53.9 (s, Integralwert = 1.82), 99.6 (s, Integralwert = 1.00), 262.4 (s, Integralwert = 9.72,  $P^+$ ) ppm.

MS (ESI): m/z (%): 1523 (8), 1487 (16), 1259 (32), 1223 ( $[\text{2P}^+\text{Ir}+\text{COD}+16]^+$ , 60), 1151 (100).

## Palladium (0)-Komplexvorläufer

### Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>



*Metall/Ligand-Verhältnis = 1/1*

Phospheniumkation **25** (10.1 mg, 7.67  $\mu\text{mol}$ ) und Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (3.6 mg, 3.9  $\mu\text{mol}$ ) wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.8 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Man erhielt eine dunkle, rot-braune Lösung.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K, D1 = 2 s, LB = 30 Hz, dem Integral des Signals bei 64.0 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen; Aufnahme des Spektrums kurz nach der Bereitung der Probe):  $\delta$  = 18.7 (s, Integralwert = 0.39), 62.4 (s, Integralwert = 0.20), 64.0 (Integralwert = 1.0), 230.8 (s, Integralwert = 0.23), 232.8 (s, Integralwert = 0.28) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K, D1 = 2 s, LB = 30 Hz, dem Integral des Signals bei 64.0 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen, Aufnahme des Spektrums + 84 h nach der ersten Messung):  $\delta$  = 13.2 (s Integralwert = 0.12), 62.4 (Integralwert = 0.20), 64.0 (Integralwert = 1.00) ppm.

*Metall/Ligand-Verhältnis = 1/2*

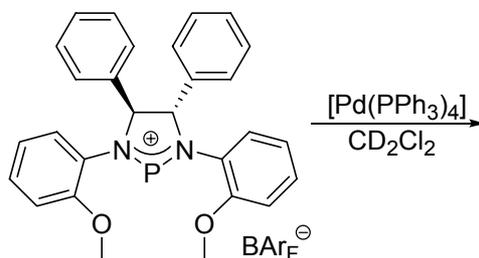
Analog der vorhergehenden Vorschrift wurden Phospheniumkation **25** (20.0 mg, 15.2  $\mu\text{mol}$ ) und Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (3.8 mg, 4.1  $\mu\text{mol}$ ) in 0.8 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Man erhielt eine dunkle, rot-braune Lösung.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K, D1 = 2 s, LB = 30 Hz; dem Integral des Signals bei 63.9 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen; Aufnahme des Spektrums kurz nach Bereitung der Probe):  $\delta$  = 18.5 (s, Integralwert = 0.26), 62.4 (s, Integralwert = 0.23), 63.9 (s, Integralwert = 1.00), 230.8 (s, Integralwert = 0.17), 232.8 (s, Integralwert = 0.88) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K, D1 = 2 s, LB = 30 Hz; dem Integral des Signals bei 63.9 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen; Aufnahme des Spektrums: + 84 h

nach der Afnahme des ersten Spektrums):  $\delta = 13.7$  (s, Integralwert = 0.14), 62.4 (s, Integralwert = 0.24), 63.9 (s, Integralwert = 1.00) ppm.

### [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]



*Metall/Ligand-Verhältnis = 1/1*

Phospheniumkation **25** (9.9 mg, 7.5  $\mu\text{mol}$ ) und [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (8.9 mg, 7.7  $\mu\text{mol}$ ) wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.8 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Man erhielt eine klare, gelbe Lösung.

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400.1 MHz, 295 K, dem Integral des Signals der Ringprotonen des Phospheniumkations wurde der Integralwert = 1.00 zugeordnet):  $\delta = 3.55$  (s, Integralwert = 6.08, OCH<sub>3</sub>), 3.64 (s, Integralwert = 0.47), 3.78 (s, Integralwert = 1.23), 3.79 (s, Integralwert = 0.36), 3.92 (s, Integralwert = 1.36), 5.10-5.20 (m, Integralwert = 1.09), 5.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 3.4 Hz, Integralwert = 2.00, NCH), 6.61-6.72 (m, Integralwert = 4.01), 6.73-6.88 (m, Integralwert = 4.95), 6.90-7.52 (m, Integralwert = 118.3), 7.56 (bs, Integralwert = 6.10, C<sub>Ar</sub>H *para* zu B, BAr<sub>F</sub>), 7.73 (m<sub>c</sub>, Integralwert = 12.20, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu B, BAr<sub>F</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K, D1 = 2 s, LB = 20 Hz, dem Integral des breiten Signals bei -1.16 wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen):  $\delta = -1.16$  (b, Integralwert = 1.00, vermutlich PPh<sub>3</sub> im Gleichgewicht mit der komplexierten Spezies), 10.8 (s, Integralwert = 0.32), 21.6 (s, Integralwert = 0.24), 27.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 161.3 Hz, Integralwert = 0.99, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P<sup>+</sup>)]), 255.4 (,t', vermutlich aufgrund von dynamischen Prozessen nicht aufgelöst, Integralwert = 0.44, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P<sup>+</sup>)] ppm.

Die Probe wurde für eine ESI-MS-Untersuchung erneut hergestellt: Dazu wurde Phospheniumkation **25** (9.7 mg, 7.4  $\mu\text{mol}$ ) und [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (8.8 mg, 7.6  $\mu\text{mol}$ ) in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.8 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Ein kleiner Teil wurde für die ESI-MS-Untersuchung entnommen. Die verbleibende Probe wurde NMR-spektroskopisch untersucht

und man erhielt nahezu identische Spektren ( $^1\text{H}$  und  $^{31}\text{P}$  NMR) wie im vorhergehenden Versuch.

MS (ESI):  $m/z$  (%): 1083 ( $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]^+$ , 22), 821 ( $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{P}^+)]$ , 100), 631 (7).

MS-MS (ESI) des Signals bei  $m/z = 1083$ , gewählter Ausschnitt:  $m/z = 1083 \pm 7$ , Kollisionsenergie: 23%;  $m/z$  (%): 1083 ( $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]^+$ , 55), 821 ( $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{P}^+)]$ , 100).

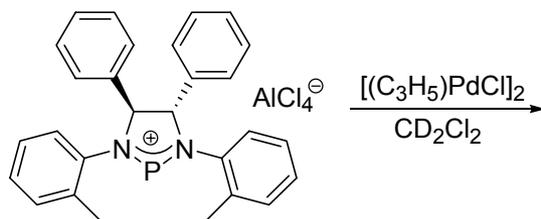
*Metall/Ligand-Verhältnis = 1/2*

Phospheniumkation **25** (9.9 mg, 7.5  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (4.4 mg, 3.8  $\mu\text{mol}$ ) wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.8 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Man erhielt eine klare, gelbe Lösung.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400.1 MHz, 295 K, dem Integral des Signals der Ringprotonen des Phospheniumkations (d bei 5.42 ppm) wurde der Integralwert = 2.00 zugeordnet):  $\delta = 3.55$  (s, Integralwert = 5.78,  $\text{OCH}_3$ ), 3.64 (s, Integralwert = 0.71), 3.68 (bs, Integralwert = 1.28), 3.76 (s, Integralwert = 1.67), 3.79 (s, Integralwert = 0.69), 3.84 (bs, Integralwert = 1.69), 4.85 ( $m_c$ , Integralwert = 0.27), 5.11 (t,  $J = 5.8$  Hz, Integralwert = 0.67), 5.21 ( $m_c$ , Integralwert = 0.96), 5.29 (d,  $J = 8.1$  Hz, Integralwert = 0.30), 5.42 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 3.4$  Hz, Integralwert = 2.00), 6.61-6.71 (m, Integralwert = 4.84), 6.71-6.93 (m, Integralwert = 7.46), 6.95-7.53 (m, Integralwert = 80.03), 7.56 (bs, Integralwert = 7.56,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu B,  $\text{BAr}_\text{F}$ ), 7.73 ( $m_c$ , Integralwert = 14.6,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu B,  $\text{BAr}_\text{F}$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K,  $D_1 = 2$  s,  $\text{LB} = 20$  Hz, dem Integral des Signals bei -5.2 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugeordnet):  $\delta = -5.2$  (bs, Integralwert = 1.00,  $\text{PPh}_3$ ), 12.3 (s, Integralwert = 0.59), 27.4 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 148.9$  Hz, Integralwert = 1.36,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ), 255.5 (t,  $^2J_{\text{PP}} = 146.5$  Hz, Integralwert = 0.73,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ) ppm.

## Palladium (II)-Komplexvorläufer



*Metall/Ligand-Verhältnis = 1/1*

Phospheniumkation **19** (20 mg, 34  $\mu$ mol) und  $[(C_3H_5)PdCl]_2$  (6.2 mg, 17  $\mu$ mol) wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.7 ml  $CD_2Cl_2$  gelöst.

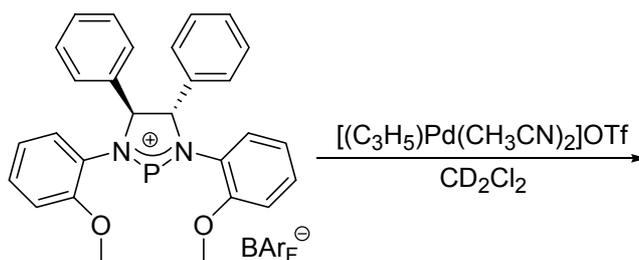
$^{31}P\{^1H\}$  NMR (162.0 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 295 K, D1 = 2 s, LB = 10 Hz, dem Integral des breiten Signals bei 131.1 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugeordnet):  $\delta$  = 10.3 (s, Integralwert = 0.06), 118.0 (d, AB-System,  $J_{AB}$  = 78.2 Hz, Integralwert = 0.10), 119.4 (d, AB-System,  $J_{AB}$  = 78.8 Hz, Integralwert = 0.10), 131.1 (b, Integralwert = 1.00) ppm.

*Metall/Ligand-Verhältnis = 1/2*

Phospheniumkation **19** (20 mg, 34  $\mu$ mol) und  $(C_3H_5PdCl)_2$  (3.1 mg, 8.5  $\mu$ mol) wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.7 ml  $CD_2Cl_2$  gelöst.

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (162.0 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 295 K, D1 = 2 s, LB = 10 Hz, dem Integral des breiten Singulets bei 130.7 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugeordnet):  $\delta$  = 10.3 (s, Integralwert = 0.15), 118.0 (d, AB-System,  $J_{AB}$  = 78.7 Hz, Integralwert = 0.64), 119.2 (d, AB-System,  $J_{AB}$  = 78.6 Hz, Integralwert = 0.64), 130.7 (bs, Integralwert = 1.00), 259.4 (s, Integralwert = 1.09) ppm.

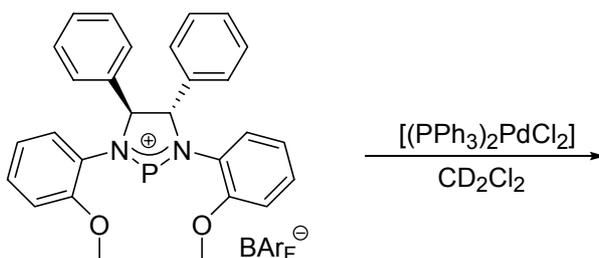
### $[(C_3H_5)Pd(CH_3CN)_2]OTf$



$[(C_3H_5)Pd(CH_3CN)_2]OTf$  (4.9 mg, 13  $\mu$ mol) und Phospheniumkation **25** (17.1 mg, 13.0  $\mu$ mol) wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.7 - 0.8 ml  $CD_2Cl_2$  gelöst.

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (162.0 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 295 K, D1 = 2 s, LB = 20 Hz, dem Integral des breiten Singulets bei 92.7 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugeordnet):  $\delta$  = 92.7 (bs, Integralwert = 1.00), 138.6 (bs, Integralwert = 0.39) ppm.

### $[Cl_2Pd(PPh_3)_2]$

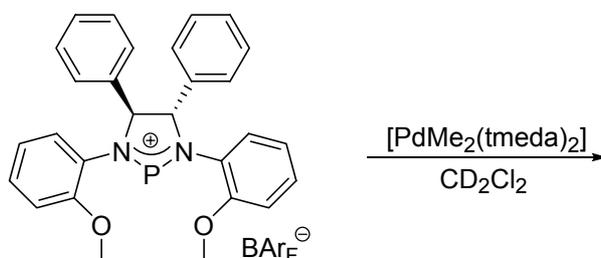


$[Cl_2Pd(PPh_3)_2]$  (5.2 - 5.3 mg, 7.4 - 7.6  $\mu$ mol) und Phospheniumkation **25** (9.8 mg, 7.4  $\mu$ mol) wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.7 ml  $CD_2Cl_2$  gelöst.

$^1H$  NMR (400.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 295 K, dem Signal der Ringprotonen der  $PCl$  Spezies **15** (d bei 5.32 ppm) wurde der Integralwert = 2.00 zugeordnet):  $\delta$  = 3.64 (bs, Integralwert = 0.78), 3.79 (bs, Integralwert = 0.97), 3.85 (s, Integralwert = 5.77,  $OCH_3$ ), 4.85 (dd,  $J$  = 8.0, 1.8 Hz, Integralwert = 0.33), 5.28 (b, Integralwert = 0.19), 5.30 (d,  $^3J_{PH}$  = 4.4 Hz, Integralwert = 2.0,  $NCH$ ), 6.44 ( $m_c$ , Integralwert = 0.66), 6.76 ( $m_c$ , Signalüberlagerung, Integralwert = 2.52), 6.84 ( $,d'$ ,  $J$  = 8.6 Hz, Integralwert = 0.40), 6.88 ( $,d'$ , Signalüberlagerung,  $J$  = 8.0 Hz, Integralwert = 2.59), 6.97-7.11 (m, Integralwert = 6.71), 7.13-7.36 (m, Integralwert = 39.3), 7.39-7.52 (m, Integralwert = 10.9), 7.57 (bs, Integralwert = 5.21,  $C_{Ar}H$  para zu B,  $BAr_F$ ), 7.76 ( $m_c$ , Integralwert = 11.40,  $C_{Ar}H$  ortho zu B,  $BAr_F$ ) ppm

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K, D1 = 2 s, LB = 20 Hz, dem Integral des Singulets bei 39.8 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugeordnet):  $\delta = 39.8$  (s, Integralwert = 1.00,  $[\text{ClPd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BAr}_\text{F}$ ), 159.2 (s, Integralwert = 0.46,  $\text{PCl}$  (**15**)) ppm.

### Umsetzung des Phospheniumkations **25** mit $[\text{PdMe}_2(\text{tmeda})]$

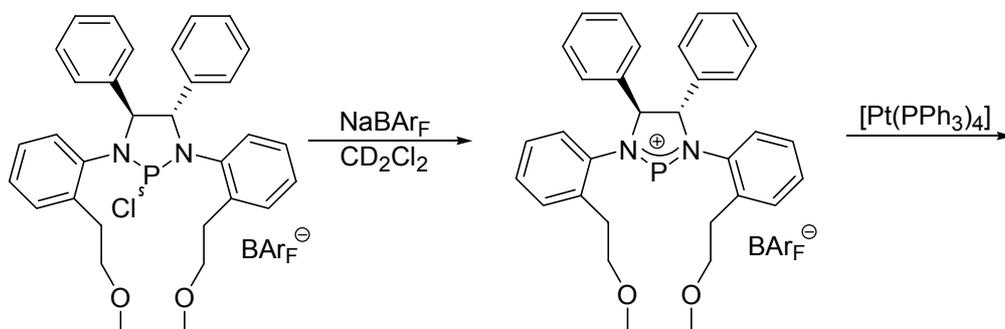


Phospheniumkation **25** (17.6 mg, 13.4  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{PdMe}_2(\text{tmeda})]$  (3.5 mg, 14  $\mu\text{mol}$ ) wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in  $\sim 0.7$  ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Schon beim Lösen der Feststoffe war eine fast vollständige Entfärbung zu beobachten. Klare, fast farblose Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K, D1 = 1 s, LB = 50 Hz, NS = 2252; dem Integral des Singulets bei 118.7 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugeordnet):  $\delta = 13.4$  (s, Integralwert = 0.51), 18.4 (b, Integralwert = 0.13), 22.0 (s, Integralwert = 0.20), 112.6 (Integralwert = 0.28), 118.7 (Integralwert = 1.00), 203.6 (Integralwert = 0.07) ppm.

### $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ als $\text{Pt}(0)$ -Komplexvorläufer

#### Phospheniumkation **28**



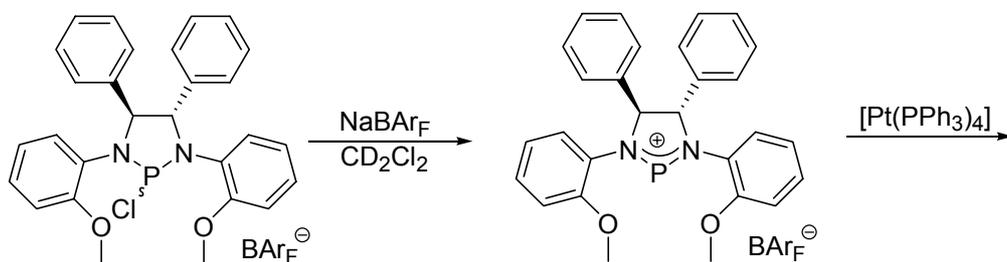
Diazachlorphospholidin **18** (7.1 mg, 13  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{NaBAr}_\text{F}$  (12.2 mg, 13.8  $\mu\text{mol}$ ) wurden in der Drybox in ein Schraubdeckelgläschen eingewogen und 0.9 ml  $\text{CDCl}_3$  wurden hinzugefügt. Es wurde für 30 min gerührt und anschliessend wurde  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  (16.2 mg,

13.0  $\mu\text{mol}$ ) zu der Reaktionsmischung gegeben. Anschliessend wurde durch einen Spritzenfilter in ein NMR-Röhrchen filtriert.

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K; dem Integral des Signals der Ringprotonen (bs bei 5.40 ppm) wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen):  $\delta$  = 2.37 ( $m_c$ , Integralwert = 2.28,  $\text{OCH}_2\text{CHH}$ ), 2.74-2.82 ( $m$ , Integralwert = 0.58), 2.89 ( $m_c$ , Integralwert = 2.56,  $\text{OCH}_2\text{CHH}$ ), 3.02 ( $s$ , Integralwert = 6.09,  $\text{OCH}_3$ ), 3.20-3.31 ( $m$ , Integralwert  $\approx$  4.4,  $\text{OCH}_2$ ), 3.24 ( $s?$ , Integralwert  $\approx$  1.6), 4.70 ( $m_c$  ( $d?$ ), Integralwert = 0.26), 4.96-5.00 ( $m$ , Integralwert = 0.11), 5.03-5.05 ( $m$ , Integralwert = 0.10), 5.22 ( $m_c$ , Integralwert = 0.23), 5.40 ( $bs$ , Integralwert = 2.00,  $\text{NCH}$ ), 6.35 ( $d'$ ,  $J$  = 8.2 Hz, Integralwert = 0.26), 6.60 ( $d'$ ,  $J$  = 7.8 Hz, Integralwert = 2.20), 6.87 ( $td$ ,  $J$  = 7.9, 1.6 Hz, Integralwert = 2.48), 6.91-6.96 ( $m$ , Integralwert = 12.55), 6.97-7.06 ( $m$ , Integralwert = 4.41), 7.11-7.40 ( $m$ , Integralwert = 86.15), 7.43 ( $td$ ,  $J$  = 7.6, 3.0 Hz, Integralwert = 3.10), 7.51 ( $bs$ , Integralwert = 6.96,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  *para* zu B,  $\text{BAr}_\text{F}$ ), 7.54 ( $m_c$ , Integralwert = 1.27), 7.60 ( $m_c$ , Integralwert = 2.47), 7.73 ( $m_c$ , Integralwert = 13.30,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  *ortho* zu B,  $\text{BAr}_\text{F}$ ) ppm

$^31\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K,  $D1$  = 1 s,  $LB$  = 5 Hz,  $NS$  = 6922; dem Integral des Signals des freien  $\text{PPh}_3$  bei -4.9 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugeordnet):  $\delta$  = -4.9 ( $s$ , Integralwert = 1.00,  $\text{PPh}_3$ ), 23.6 ( $s$ , Integralwert = 0.22), 30.7 ( $s$ , Integralwert = 0.19), 45.4 ( $d$ ,  $^2J_{\text{PP}}$  = 229.8 Hz, Integralwert = 0.71,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ), 45.4 ( $dd$ ,  $^1J_{\text{PtP}}$  = 4290.6 Hz,  $^2J_{\text{PP}}$  = 229.8 Hz, Integralwert = 0.33,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ), 288.2 ( $t$ ,  $^2J_{\text{PP}}$  = 229.8 Hz, Integralwert = 0.40,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ), 288.2 ( $dt$ ,  $^1J_{\text{PtP}}$  = 6304.4 Hz,  $^2J_{\text{PP}}$  = 229.8 Hz, Integralwert = 0.21,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ) ppm.

### Phospheniumkation 25



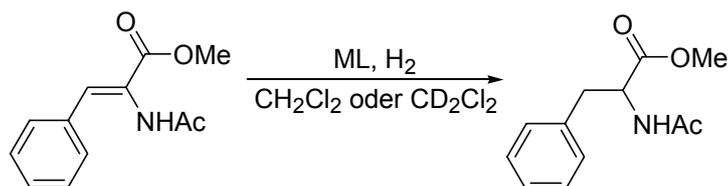
Diazachlorphospholidin **15** (6.4 mg, 13  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{NaBAr}_\text{F}$  (12.0 mg, 13.5  $\mu\text{mol}$ ) wurden in ein Schraubdeckelgläschen eingewogen. Nach der Zugabe von 0.8 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurde für 10 Minuten gerührt. Anschliessend wurde  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  (16.4 mg, 13.2  $\mu\text{mol}$ ) zur Reaktionsmischung gegeben, woraufhin die Farbe der Lösung unmittelbar von intensiv

orange zu gelb wechselte. Abschliessend wurde die Probe mittels eines Spritzenfilters in ein ausgeheiztes Young-NMR Röhrchen filtriert.

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K, dem Integral des Signals der Ringprotonen des Phospheniumkations (d bei 5.39 ppm) wurde der Integralwert = 2.00 zugeordnet):  $\delta$  = 3.52 (s, Integralwert = 6.00,  $\text{OCH}_3$ ), 3.78 (s, Integralwert = 1.32), 3.84 (s, Integralwert = 0.51), 3.89 (s, Integralwert = 1.32), 5.12-5.15 (m, Integralwert = 0.37), 5.17-5.20 (m, Integralwert = 0.34), 5.39 (d,  $^3J_{\text{PH}} \approx 3.5$  Hz, Integralwert = 2.00,  $\text{NCH}$ ), 6.62-6.69 (m, Integralwert = 4.41), 6.76 (,d',  $J = 8.4$  Hz, Integralwert = 2.87), 6.82-6.85 (m, Integralwert = 1.32), 6.89-6.92 (m, Integralwert = 1.03), 6.95-7.14 (m, Integralwert = 24.11), 7.17-7.47 (m, Integralwert = 112.97), 7.51-7.63 (m, Integralwert = 34.08, *para* Protonen von  $\text{BAr}_\text{F}$  bei 7.57 ppm), 7.74 ( $\text{m}_\text{c}$ , Integralwert = 19.40,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  *ortho* zu B,  $\text{BAr}_\text{F}$ ) ppm.

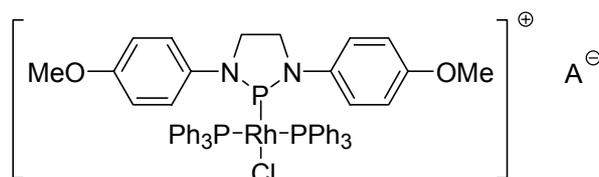
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K,  $\text{D1} = 0.1$  s,  $\text{NS} = 3874$ ,  $\text{LB} = 5$  Hz, dem Integral des Signals des freien  $\text{PPh}_3$  wurde der Integralwert = 1.00 zugeordnet):  $\delta$  = -5.1 (s, Integralwert = 1.00,  $\text{PPh}_3$ ), 11.2 (s, Integralwert = 0.26), 23.5 (bs, Integralwert = 0.34), 29.0 (s, Integralwert = 1.02,  $\text{O}=\text{PPh}_3?$ ), 47.9 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 227.5$  Hz, Integralwert = 0.60,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ), 47.9 (dd,  $^1J_{\text{PtP}} = 4227.7$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 227.5$  Hz, Integralwert = 0.27,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ), 291.7 (t,  $^2J_{\text{PP}} = 227.5$  Hz, Integralwert = 0.29,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ), 291.7 (dt,  $^1J_{\text{PtP}} = 6325.2$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 227.5$  Hz, Integralwert = 0.14,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{P}^+)]$ ) ppm.

## Hydrierung von (Z)- $\alpha$ -Acetaminozimtsäuremethylester:



## Unter Verwendung von [CIRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] oder abgeleiteten Rhodiumverbindungen

### Achirale Katalysatoren



### Allgemeine Arbeitsvorschrift 1:

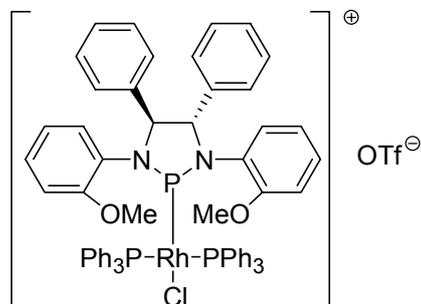
(Z)- $\alpha$ -Acetaminozimtsäuremethylester (25 mg, 0.11 mmol) und Komplex **36** (12.7 mg, 11.4  $\mu$ mol, 10 mol%) wurden in der Drybox in ein Ofen-getrocknetes Schraubdeckelgläschen eingewogen, welches mit einem Magnetrührer versehen war und anschliessend in 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Fluka Crowncap) gelöst. Das Schraubdeckelgläschen wurde aufrecht im Autoklaven plaziert und dieser wurde innerhalb der Drybox verschlossen. Für die Hydrierung wurde die H<sub>2</sub>-Leitung vor dem Öffnen des Autoklavenventils mehrfach mit H<sub>2</sub> gespült. Der Autoklav wurde bis zu einem Druck von 60 bar befüllt und es wurde anschliessend für 3 h gerührt (Rührergeschwindigkeit ca. 700 U/min.). Nach 3 h wurde der Autoklav geöffnet. Nachdem das Lösungsmittel abgedampft war, wurde der Rückstand in EtOAc aufgenommen und über eine Pipettensäule filtriert. Es wurde zusammen mit dem Produkt vermutlich etwas PPh<sub>3</sub> und O=PPh<sub>3</sub> eluiert, was zu einer Ausbeute > 100% führte (29 mg, 115%). Bei späteren Hydrierungen wurde das Produkt mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel (EtOAc) gereinigt.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400.1 MHz, 295 K):  $\delta$  = 1.97 (s, 3 H, O=CCH<sub>3</sub>), 3.07 (,dd', <sup>2</sup>J = 13.9 Hz, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 1 H, CHH), 3.14 (,dd', <sup>2</sup>J = 13.9 Hz, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, 1 H, CHH), 3.72 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.88 (dt, <sup>3</sup>J = 7.8, 5.8 Hz, CH), 5.98 (bd, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, NH), 7.07-7.10 (m, 2 H, C<sub>Ph</sub>H), 7.22-7.32 (m, 3 H, C<sub>Ph</sub>H) ppm.

GC (Restek Rtx-1701, 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 15 min): t<sub>R</sub> = 23.3 (Produkt), 26.8 (Edukt).

## Einsatz von chiralen Phospheniumkationen

### Einsatz des kristallisierten Komplexes:

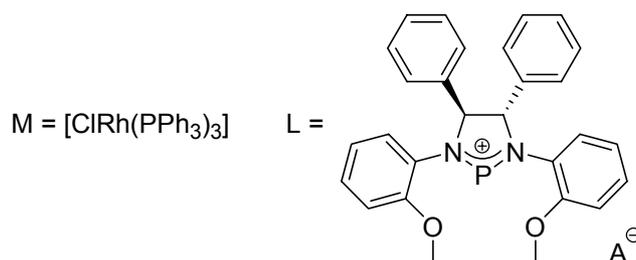


Hauptverbindung

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift zu Hydrierung (*allgemeine Arbeitsvorschrift 1*) wurde (Z)- $\alpha$ -Acetaminozimtsäuremethylester (20 mg, 91  $\mu$ mol) in Gegenwart des kristallisierten Komplexgemisches (11.7 mg, 9.2  $\mu$ mol, 10 mol%) in 0.8 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hydriert. Anschliessend erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung des Produktes an Kieselgel (EtOAc).

HPLC (Daicel OD-H (4.6 x 250 mm), n-Heptan/*i*-PrOH = 90:10, 0.5 ml/min, 20°C, 210 und 220 nm: 21.1 min (*R*), 28.1 min (*S*).

### Hydrierung von (Z)- $\alpha$ -Acetaminozimtsäuremethylester unter *in situ*-Einsatz der Phospheniumkationen und $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$



Phospheniumkation **29** (6.9 mg, 11  $\mu$ mol),  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$  (10.6 mg, 11.5  $\mu$ mol) und (Z)- $\alpha$ -Acetaminozimtsäuremethylester (25.1 mg, 114  $\mu$ mol) wurden in 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Anschliessend wurde nach der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 1* verfahren. Säulenchromatographische Reinigung des Produktes an Kieselgel (EtOAc).

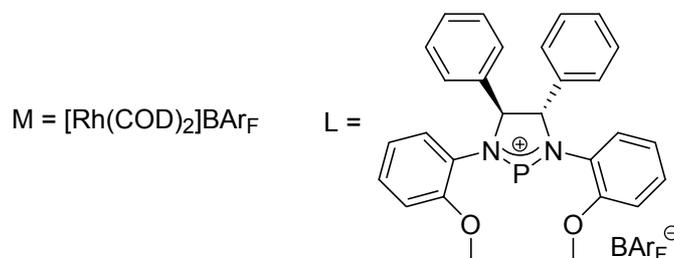
Phospheniumkation **25** (15.0 mg, 11.4  $\mu$ mol),  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$  (10.6 mg, 11.5  $\mu$ mol) und (Z)- $\alpha$ -Acetaminozimtsäuremethylester (25.2 mg, 115  $\mu$ mol) wurden in 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst.

Anschliessend wurde nach der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 1* verfahren. Schliesslich erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung des Produktes an Kieselgel (EtOAc).

### Kontrollexperiment mit [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

(Z)- $\alpha$ -Acetaminozimtsäuremethylester (25.3 mg, 115  $\mu$ mol) wurde mit [ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (10.6 mg, 11.5  $\mu$ mol) in ein Schraubdeckelgläschen eingewogen und in 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Anschliessend wurde entsprechend der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 1* verfahren. Anschliessend erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung des Produktes an Kieselgel (EtOAc).

### Hydrierung unter Verwendung [Rh(COD)<sub>2</sub>]BAR<sub>F</sub>



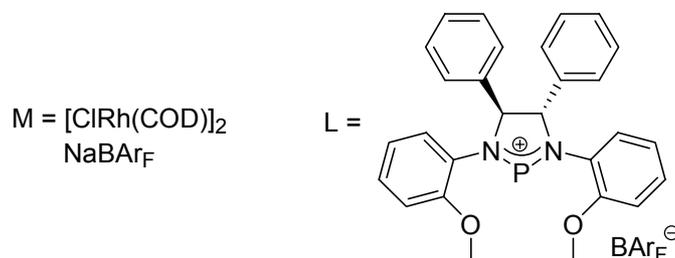
[Rh(COD)<sub>2</sub>]BAR<sub>F</sub> (1.3 mg, 1.1  $\mu$ mol), Phospheniumkation **25** (3.0 mg, 2.3  $\mu$ mol) und (Z)- $\alpha$ -Acetaminozimtsäuremethylester (25 mg, 0.11 mmol) wurden entsprechend der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 1* in 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> umgesetzt. Die Reaktionslösung war nach der Hydrierung klar und hatte eine gelbe Farbe. Anschliessend erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (EtOAc), (16 mg, 63%).

[Rh(COD)<sub>2</sub>]BAR<sub>F</sub> (1.3 mg, 1.1  $\mu$ mol), Phospheniumkation **25** (1.5 mg, 1.1  $\mu$ mol) und (Z)- $\alpha$ -Acetaminozimtsäuremethylester (25 mg, 0.11 mmol) wurden entsprechend der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 1* in 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> umgesetzt. Die Reaktionslösung war nach der Hydrierung klar und hatte eine gelbe Farbe. Anschliessend erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (EtOAc), (21 mg, 83%).

[Rh(COD)<sub>2</sub>]BAR<sub>F</sub> (6.7 mg, 5.7  $\mu$ mol), Phospheniumkation **25** (7.5 mg, 5.7  $\mu$ mol) und (Z)- $\alpha$ -Acetaminozimtsäuremethylester (25 mg, 0.11 mmol) wurden entsprechend der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 1* in 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> umgesetzt. Die Reaktionslösung war nach der

Hydrierung klar und hatte eine schmutzig-orange Farbe. Anschliessend erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (EtOAc), (21 mg, 83%).

### Hydrierung unter Einsatz von gealterten NMR-Lösungen



*Metall/Ligand-Verhältnis* = 1/1

[Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> (1.9 mg, 3.9 μmol) und Phospheniumkation **25** (10.0 mg, 7.60 μmol) wurden in der Glovebox in ein Schraubdeckelgläschen eingewogen und in 0.7-0.8 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die Lösung wurde kurz geschüttelt und anschliessend wurde NaBAR<sub>F</sub> (6.8 mg, 7.7 μmol) zur Lösung gegeben, erneut geschüttelt und schliesslich wurde die Reaktionslösung durch ein Spritzenfilter in ein NMR-Röhrchen filtriert. Die Farbe der Lösung änderte sich innerhalb von 2 Tagen von klar orange zu klar gelb.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, D1 = 2 s, LB = 50 Hz, Aufnahme des Spektrums kurz nach der Bereitung der Probe): δ = 18.6 (b), 24.4 ? (s), 74.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> ≈ 213 Hz) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, D1 = 2 s, LB = 50 Hz, Aufnahme des Spektrums: + 18.5 h nach der Aufnahme des ersten Spektrums; dem Integral des Signals bei 74.0 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen): δ = 18.6 (Integralwert = 0.38), 74.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 212.7 Hz, Integralwert = 1.00) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, D1 = 2 s, LB = 50 Hz, Aufnahme des Spektrums: + 46 h nach der Aufnahme des ersten Spektrums; dem Integral des Signals bei 74.0 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen): δ = 17.8 (s, Integralwert ≈ 0.11), 74.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 215.4 Hz, Integralwert = 1.00) ppm.

Diese Probe wurde 2 Tage nach der Bereitung in der Drybox mit (Z)-α-Acetaminosäuremethylester (20.9 mg, 95.3 μmol) und - entsprechend der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 1* - für 2 h und 30 min bei 60 bar mit Wasserstoff versetzt. Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel war metallisches Rhodium im Reaktionsgefäss erkennbar.

Anschliessend erfolgte säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (EtOAc).

*Metall/Ligand-Verhältnis = 1/2*

Analog zur obigen Vorschrift wurde aus  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (1.8 mg, 3.7  $\mu\text{mol}$ ), Phospheniumkation **25** (20.0 mg, 15.2  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{NaBAR}_F$  (6.7 mg, 7.6  $\mu\text{mol}$ ) in 0.7-0.8 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  eine NMR-Lösung bereitet. Die ursprünglich orange Lösung änderte ihre Farbe innerhalb von 2 Tagen zu einem gelb-orangen Farbton.

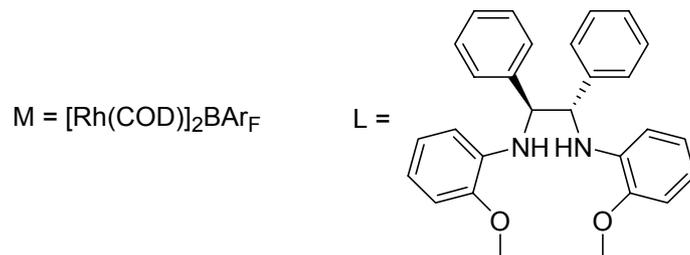
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , D1 = 2 s, LB = 50 Hz, Aufnahme des Spektrums kurz nach der Bereitung der Probe; dem Integral des Signals bei 18.7 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen):  $\delta = 18.7$  (s, Integralwert  $\approx 1.00$ ), 23.6 (s, Integralwert  $\approx 0.37$ ),  $\sim 74$  (sehr schwach, Integralwert  $\approx 0.11$ ), 252.2 (b, Integralwert  $\approx 2.50$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , D1 = 2 s, LB = 100 Hz, Aufnahme des Spektrums 18.7 h nach der Aufnahme des ersten Spektrums, dem Integral des Signals bei 18.6 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen):  $\delta = 18.6$  (s, Integralwert = 1.00), 74.0 (d,  $^1J_{\text{PRh}} = 211.7$  Hz, Integralwert = 2.19), 262.2 (s, sehr schwach, Integralwert  $\approx 0.11$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , D1 = 2 s, LB = 50 Hz, Aufnahme des Spektrums: + 46 h nach der Aufnahme des ersten Spektrums; dem Integral des Signals bei 18.6 ppm wurde der Integralwert = 1.00 zugewiesen):  $\delta = 18.6$  (s, Integralwert = 1.00), 74.0 (d,  $^1J_{\text{PRh}} = 215.6$  Hz, Integralwert = 1.24) ppm.

Diese Probe wurde 2 Tage nach der Bereitung in der Drybox mit (Z)- $\alpha$ -Acetaminosäuremethylester (22.0 mg, 100  $\mu\text{mol}$ ) und - entsprechend der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 1* - für 2 h und 30 min bei 60 bar mit Wasserstoff versetzt. In dieser Probe war nach der Hydrierung nicht mit Sicherheit Rhodiummetall zu erkennen. Anschliessend erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (EtOAc).

**Hydrierung von (Z)- $\alpha$ -Acetaminozimtsäuremethylester unter Einsatz von  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BAr}_\text{F}$  und Diamin **10****



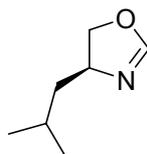
Diamin **10** (4.8 mg, 11  $\mu\text{mol}$ ),  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BAr}_\text{F}$  (13.5 mg, 11.4  $\mu\text{mol}$ ) und (Z)- $\alpha$ -Acetaminozimtsäuremethylester (25 mg, 0.11 mmol) wurden in der Drybox in ein Schraubdeckelgläschen eingewogen und in 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Anschliessend wurde entsprechend der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 1* bei 60 bar für 3 h hydriert. Nach der Hydrierung war in der Reaktionslösung deutlich metallisches Rhodium zu beobachten. Anschliessend erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (EtOAc).

## Borabisoxazoline

### Synthese der 2*H*-Oxazoline

Diese Verbindungen wurden nach einer publizierten Vorschrift von Meyers *et al.* [112] dargestellt.

#### (*S*)-4-(2-Methylpropyl)-4,5-dihydro-oxazol (39c)



#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

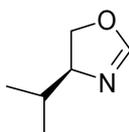
(*S*)-Leucinol (5.0 ml, 4.6 g, 39 mmol), and *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal (6.2 ml, 5.6 g, 47 mmol) wurden in einem verschlossenen 50 ml Kolben für 6 h gerührt. Die flüchtigen Verbindungen wurden anschliessend vorsichtig am Rotationsverdampfer entfernt und es wurden 10 ml wasserfreies Hexan (Fluka puriss., absolut) hinzugefügt und die flüchtigen Komponenten wurden erneut am Rotationsverdampfer entfernt. Weitere 15 ml wasserfreies Hexan und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (20 mg, 0.11 mmol) wurden zum Rückstand gegeben und der Kolben wurde mit einem Tropftrichter verbunden auf den oben ein Rückflusskühler aufgesetzt war. Der Arm des Tropftrichtes wurde für eine bessere Wärmeisolation mit Aluminiumfolie umwickelt. Der Tropftrichter enthielt ca 20-30 ml aktiviertes Molekularsieb (4 Å). Der Rückflusskühler wurde mit einer Argonüberleitung versehen und die Reaktionslösung wurde für 2.5 d unter Rückfluss gerührt. Die Temperatur des Ölbad es wurde dabei so reguliert, dass das Kondensat durch das in dem Tropftrichter befindliche Molsieb ran, bevor es wieder in die Reaktionslösung tropfte. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die orange gefärbte Reaktionslösung mit 15 ml gesättigter, wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und anschliessend mit 15 ml gesättigter wässriger Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Hexan wurde unter Normaldruck destillativ entfernt. Das Produkt wurde durch fraktionierte Destillation unter reduziertem Druck als farblose Flüssigkeit erhalten (2.67 g, 54 %).

<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.92 (d, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 3 H, CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 0.94 (d, <sup>3</sup>J = 6.6, 3 H, CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 1.27 (,dt', <sup>2</sup>J = 13.6 Hz, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 1 H, CHHCHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.58 (dt, <sup>2</sup>J = 13.6 Hz, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 1 H, CHHCHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.78 (sep, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),

3.74 (t,  $^2J = ^3J = 8.2$  Hz, 1 H, OCHH), 4.10 (m,  $^4J = 1.9$  Hz, 1 H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.27 (dd,  $^3J = 9.5$  Hz,  $^2J = 8.2$  Hz, 1 H, OCHH), 6.78 (d,  $^4J = 1.9$  Hz, 1 H, N=CH-O) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.5, 22.7 (CH<sub>3</sub>), 25.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 45.5 (CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 63.7 (OCH<sub>2</sub>CH), 71.7 (OCH<sub>2</sub>), 154.0 (N=CH-O) ppm.

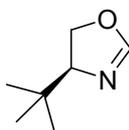
#### (S)-4-(2-Propyl)-4,5-dihydro-oxazol (39a)



Entsprechend der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 2* wurde (*S*)-Valinol (9.30 g, 90.2 mmol) mit *N,N*-DMF-DMA (14.4 ml, 12.9 g, 108 mmol) umgesetzt und für 4 h gerührt. nach dem Entfernen der flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer wurden 2 x 10 ml Hexan hinzugefügt und die flüchtigen Komponenten vorsichtig am Rotationsverdampfer entfernt (bis zu einem Druck von ~90 mbar, bei einer Badtemperatur von ~40°C). Nach der erneuten Zugabe von Hexan wurde *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (36 mg, 0.19 mmol) hinzugefügt und nach der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 2* für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurde das Produkt durch fraktionierte Destillation mit einer ca. 5 cm langen Vigreuxkolonne (p = 55 mbar, Sdp. = 58°C, Badtemperatur = 110°C) als farblose Flüssigkeit erhalten (4.41g, 48 %).

<sup>1</sup>H NMR (250.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 0.88 (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.96 (d,  $^3J = 6.7$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.73 (dsep,  $^3J = 7.6, 6.6$  Hz, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.82-3.95 (m, 2 H), 4.13-4.24 (m, 1H), 6.80 (d,  $^4J = 1.7$  Hz, 1 H, N=CH-O).

#### (S)-4-(2-Methyl-2-propyl)-4,5-dihydro-oxazol (39b)



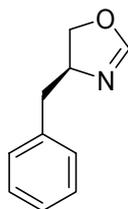
Entsprechend der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 2* wurde (*S*)-*tert*-Leucinol (6.26 g, 53.4 mmol) mit *N,N*-DMF-DMA (8.54 ml, 7.63 g, 64.1 mmol) umgesetzt und für 4 h gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer wurden 2 x 10 ml Hexan hinzugefügt und die flüchtigen Komponenten vorsichtig am Rotationsverdampfer entfernt (bis zu einem Druck von ~90 mbar, bei einer Badtemperatur von ~40°C). Nach der erneuten Zugabe von Hexan wurde *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (15 mg, 79 μmol)

hinzugefügt und nach der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 2* für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurde das Produkt durch fraktionierte Destillation mit einer 10 cm langen Vigreuxkolonne ( $p = 195$  mbar, Sdp. =  $90 - 95^{\circ}\text{C}$ , Badtemperatur =  $136^{\circ}\text{C}$ ) nach 2 Destillationen als farblose Flüssigkeit erhalten (3.80 g, 53 % korrigiert). Das Produkt enthielt ca. 5 % (Massenprozent) Hexan.

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 0.89$  (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.85 (ddd,  $^3J = 10.4$ , 8.5 Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 1 H,  $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.99 (t,  $^2J = ^3J = 8.5$  Hz, 1 H,  $\text{OCHH}$ ), 4.12 (dd,  $^3J = 10.4$  Hz,  $^2J = 8.5$  Hz, 1 H,  $\text{OCHH}$ ), 6.80 (d,  $^4J = 1.9$  Hz, 1 H,  $\text{N}=\text{CH}-\text{O}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 25.7$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 67.3 ( $\text{OCH}_2$ ), 74.9 ( $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 154.1 ( $\text{N}=\text{CH}-\text{O}$ ) ppm.

#### (S)-4-Benzyl-4,5-dihydroxazol (39d)



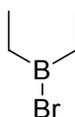
(S)-Phenylalaninol (4.99 g, 33.0 mmol) und *N,N*-DMF-DMA (4.62 ml, 4.13 g, 34.7 mmol) und *p*-TsOH Monohydrat (37 mg, 0.19 mmol) wurden für 26 h in einem 100 ml Einhalskolben in 50 ml wasserfreiem Benzol (Fluka puriss., absolut) so unter Rückfluss gekocht, dass das Kondensat vor der Rückkehr in die Lösung durch eine Schicht mit aktiviertem Molekularsieb (4 Å) floss (siehe *allgemeine Arbeitsvorschrift 2*). Das Molekularsieb wurde im Anschluss an die Reaktion mit Hexan und etwas  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 ml gesättigter, wässriger  $\text{NaHCO}_3$  Lösung und 50 ml gesättigter wässriger Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und die flüchtigen Komponenten wurden am Rotationsverdampfer entfernt (bis zu einem Druck von 110 mbar, Badtemperatur =  $40^{\circ}\text{C}$ ). Das Produkt wurde nach einer Kugelrohr-Destillation ( $p = 0.1$  mbar,  $T = 100 - 150^{\circ}\text{C}$ ) als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (2.97 g, 56 %).

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 2.68$  (dd,  $^2J = 13.8$  Hz,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H,  $\text{PhCHH}$ ), 3.09 (dd,  $^2J = 13.8$  Hz,  $^3J = 5.7$  Hz, 1 H,  $\text{PhCHH}$ ), 3.92 (dd,  $^2J = 8.5$  Hz,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{OCHH}$ ), 4.16 (t,  $^2J \approx ^3J \approx 8.5$  Hz, 1 H,  $\text{OCHH}$ ), 4.39 (m,  $^4J = 1.9$  Hz, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 6.82 (d,  $^4J = 1.9$  Hz, 1 H,  $\text{N}=\text{CH}-\text{O}$ ), 7.23 (m, 3 H, Ar-H), 7.31 (m, 2 H, Ar-H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 41.6$  ( $\text{PhCH}_2$ ), 66.5 ( $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 70.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 126.5, 128.5, 129.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 137.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$  *ipso*), 154.7 ( $\text{N}=\text{CH}-\text{O}$ ).

## Darstellung der Borhalogenide

### Bromdiethylboran (42)



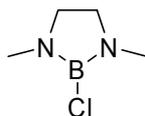
Diese Verbindung wurde nach einer abgewandelten Literaturvorschrift dargestellt [115]. Eine sorgfältig getrocknete, evakuierte und zusammengesetzte Glassappatur bestehend aus einem 50 ml 3-Hals-Kolben (ausgestattet mit einem Septum, Quickfit mit Thermometer und Magnetrührer), einem Tropftrichter mit Druckausgleich und einer Argonüberleitung (, die auf den Tropftrichter aufgesetzt wurde,) wurde in die Drybox eingeschleust. Der Kolben wurde in der Drybox mit 9 BBN-Dimer (622 mg, 2.55 mmol) und  $\text{BEt}_3$  (14.8 ml, 10.0 g, 102 mmol) befüllt. Der Tropftrichter wurde mit  $\text{BBr}_3$  (4.90 ml, 12.7 g, 50.9 mmol) beladen. Die Apparatur wurde sorgfältig verschlossen und in einer aufrechten Position aus der Drybox ausgeschleust (dies lässt sich einfach bewerkstelligen indem man zwei Stativklammern als Stützen am Tropftrichter anbringt). Beim Ausschleusen der benutzten Spritzen ist Vorsicht geboten, da  $\text{BEt}_3$  stark pyrophor ist! Unter starkem Rühren wurde schliesslich das  $\text{BBr}_3$  zur Reaktionslösung getropft, was einen schnellen Temperaturanstieg auf 78 °C verursachte. Im weiteren Verlauf wurde die Reaktionstemperatur durch die Zugabegeschwindigkeit des  $\text{BBr}_3$  kontrolliert und über den grössten Zeitraum um 50 °C gehalten. Nach beendeter Zugabe wurde auf Raumtemperatur Abkühlen gelassen und 1-Decen (0.96 ml, 5.1 mmol) wurde hinzugefügt um Wasserstoff-haltige Borane abzufangen. Das Produkt wurde mittels bulb-to-bulb-Destillation gereinigt und als farblose Flüssigkeit erhalten (19.3 g, 86%). Zur Aufbewahrung empfiehlt sich ein Gefäss mit Youngventil.

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.06$  (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.43 (q,  $^3J = 7.6$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9.6$  ( $\text{CH}_3$ ), 24.0 ( $\text{CH}_2$ ).

$^{11}\text{B}$  NMR (160.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 82.4$  ppm.

## 2-Chloro-1,3-dimethyl-[1,3,2]-diazaborolidin (45)



Diese Verbindung wurde entsprechend einer Literaturvorschrift dargestellt [122]. Eine Lösung von absolutiertem  $\text{NEt}_3$  (3.80 ml, 27.3 mmol) in 5 ml wasserfreiem Hexan (Fluka puriss., absolut) wurde unter einer Argonatmosphäre auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt.  $\text{BCl}_3$  (13.6 ml einer 1M Lösung in Hexan, 13.6 mmol) wurde langsam unter Rühren zur Lösung getropft. Nach beendeter Zugabe wurde auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen und eine frisch bereitete Lösung von absolutiertem *N,N*-Dimethylethylendiamin (1.45 ml, 13.6 mmol) in 6 ml wasserfreiem Hexan wurde langsam zur Reaktionslösung getropft. nach beendeter Zugabe wurde der Reaktionskolben mit einem Ofen-getrockneten Rückflusskühler ausgestattet und die Reaktionsmischung wurde unter einer Argonatmosphäre für 3 h unter Rückfluss erhitzt.

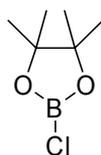
Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit einer Filterkanüle in einen ausgeheizten Schlenkkolben filtriert und der verbleibende Rückstand wurde mit wasserfreiem Hexan (2 x 10 ml) extrahiert. Die flüchtigen Komponenten wurden vorsichtig am Vakuum bei Raumtemperatur von den vereinigten Filtraten entfernt. Das Produkt wurde nach einer bulb-to-bulb-Destillation unter Verwendung einer heatgun als leicht trübe, farblose Flüssigkeit erhalten (542 mg, 30 %).

$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.62$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.20 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 33.0$  ( $\text{CH}_3$ ), 50.1 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$  NMR (160.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.3$  ppm.

## 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan (46)



Diese Verbindung wurde nach einer abgewandelten Literaturprozedur dargestellt [125]. Eine Lösung von Pinakol (2.35 g, 19.9 mmol) in 20 ml wasserfreiem Hexan (Fluka puriss., absolut) wurde unter einer Argonatmosphäre auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt woraufhin die Lösung trübe wurde.  $\text{BCl}_3$  (20 ml einer 1M Lösung in Hexan, 20 mmol) wurde anschliessend mittels eines Tropftrichters über 30 Minuten zur Lösung getropft. Das Kältebad wurde entfernt und die braune und heterogene Reaktionsmischung wurde mittels einer Filterkanüle filtriert. Der

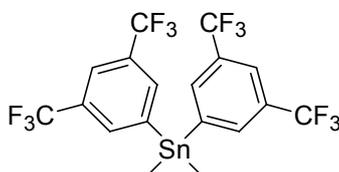
verbleibende Rückstand wurde mit Hexan extrahiert (2 x 20 ml) und die flüchtigen Komponenten wurden von den vereinten Filtraten vorsichtig am Vakuum entfernt. Das Produkt wurde nach einer bulb-to bulb-Destillation als farblose Flüssigkeit erhalten (1.05 g, 32%).

$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.33$  (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.5$  ( $\text{CH}_3$ ), 86.2 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.5$  ppm.

#### **Bis(3,5-(trifluoromethyl)-phenyl)-dimethylzinn (44)**



Diese Verbindung wurde in Analogie zu einer veröffentlichten Prozedur dargestellt [114] (beachte weiterhin Referenz [207]). Ein mit Magnesium (1.33 g, 54.7 mmol) befüllter und mit einem Tropftrichter mit Druckausgleich und einem Magnetrührer bestückter 50 ml Zweihalskolben wurde unter Vakuum ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wurden 5 ml absolutierter Diethylether auf die Magnesiumspäne gegeben, gefolgt von ~0.5 ml unverdünntem Bis-3,5-(trifluormethyl)-2-brombenzol (insgesamt wurden 10.67 g, 6.28 ml, 36.4 mmol verwendet). Zum Anspringen der Reaktion wurde sehr kurz mit der heatgun geheizt. Das restliche Arylbromid wurde mit 20 ml absolutiertem  $\text{Et}_2\text{O}$  verdünnt und so zugetropft, dass der Ether in der Reaktionslösung gelinde siedete. Nach beendeter Zugabe wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde anschliessend auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und es wurde mit Hilfe einer Filterkanüle von den festen Bestandteilen abfiltriert. Das dunkelbraune Filtrat wurde im Aceton/Trockeneisbad auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und es wurde Dichlorodimethylzinn (4.00 g, 18.2 mmol, Einwaage im Abzug; flüchtige, sehr giftige Verbindung) als Feststoff hinzugefügt. Es wurde weitere 2 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt und anschliessend wurde das Trockeneis aus dem Bad entfernt und der Kolben im Bad belassen und über Nacht gerührt. Anschliessend wurde mit Hilfe einer Filterkanüle von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und der verbleibende Feststoff mit Hexan gewaschen (2 x 20 ml). In den vereinigten Filtraten bildete sich nach einiger Zeit ein Festkörper, so dass erneut filtriert und mit Hexan (2 x 20 ml, 1 x 10 ml) extrahiert wurde. Die flüchtigen

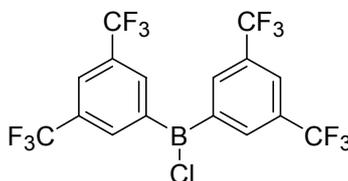
Komponenten wurden vom neuen Filtrat unter Vakuum entfernt und das Produkt wurde durch bulb-to-bulb-Destillation als farbloser Feststoff erhalten (9.35 g, 89%).

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K):  $\delta = 0.21$  (s, Kopplung der Satelliten:  $^2J_{\text{HSn}117, 119} = 58.5$ , 55.9 Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.67, 7.71, 7.74, 7.75 ( $m_c$ , 6 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K):  $\delta = -10.3$  (s, Kopplung der Satelliten:  $^2J_{\text{CSn}117, 119} = 390.5$ , 373.2 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 123.3 (sep,  $^3J_{\text{CF}} = 3.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  *para* zu Sn), 124.0 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 273.1$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 131.6 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 32.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$  *ipso* zu  $\text{CF}_3$ ), 135.7 ( $m_c$ ,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  *ortho* zu Sn), 142.9 (s, Kopplung der Satelliten  $^1J_{\text{CSn}117, 119} = 444.9$ , 425.4 Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$  *ipso* zu Sn) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (376.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K):  $\delta = -63.7$  ppm.

### Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)-chlorboran (45)



Diese Verbindung wurde in Analogie zu einer Literaturprozedur dargestellt [114]. Bis(3,5-(trifluoromethyl)-phenyl)-dimethylzinn (9.35 g, 16.3 mmol) wurde in einem ausgeheizten 100 ml Schlenkkolben in 30 ml wasserfreiem Heptan (Fluka puriss., absolut) unter einer Argonatmosphäre gelöst und  $\text{BCl}_3$  (16.3 ml einer 1M Lösung in Heptan) wurde mittels einer Spritze zu der Lösung getropft. Der Kolben wurde gut verschlossen (Teflonband, Gabelklemme) und die Reaktionsmischung wurde für 4 d bei 100 °C im Ölbad gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Hilfe einer Filterkanüle filtriert (Vorsicht:  $\text{Cl}_2\text{SnMe}_2!$ ). Nach dem vorsichtigen Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wurde  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  (zusätzliche Kühlfalle benutzen) nach der bulb-to-bulb-Technik durch Sublimation bei reduziertem Druck entfernt und der verbleibende Feststoff wurde in einer Sublimationsapparatur fraktioniert sublimiert ( $\sim 2 \times 10^{-4}$  mbar,  $\sim 50^\circ\text{C}$ ). Das Produkt wurde als weisser pulveriger Feststoff erhalten (1.5 g, 20 %).

$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K):  $\delta = 7.84$  (bs, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  *para* zu B), 7.98 (bs, 4 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  *ortho* zu B) ppm.

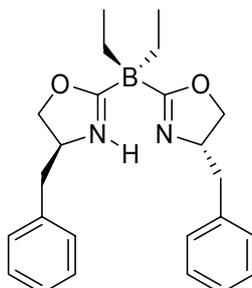
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K):  $\delta = 123.6$  (q,  $^1J_{\text{CF}} = 273$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 127.0 (sep,  $^3J_{\text{CF}} = 3.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  *para* zu B), 131.8 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 33.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$  *ipso* zu  $\text{CF}_3$ ), 136.4 (m,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  *ortho* zu B), 138.3 (b,  $\text{C}_{\text{Ar}}$  *ipso* zu B, Zuordnung unter Vorbehalt) ppm.

$^{19}\text{F}$  NMR (376.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K):  $\delta = -64.0$  ppm.

MS (EI): m/z (%): 864 (14), 676 (15), 483 (15), 472 ( $[M]^+$ , 78), 453 ( $[M-F]^+$ , 46), 437 ( $[M-Cl]^+$ , 92), 407 (12), 388 (56), 319 (19), 259 ( $[M-(CF_3)_2C_6H_3]^+$ , 91), 241 (48), 194 (100).

## Synthese der Borabisoxazoline

### $[Et_2B(Oxa-Bn)_2][H]$ (41j)



#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 3:

4-Benzyl-4,5-dihydro-oxazol (935 mg, 5.8 mmol) wurde unter einer Argonatmosphäre in einen ausgeheizten Schlenkkolben, ausgestattet mit einem grossen Magnetprüher und einem Septum gegeben. 100 ml frisch destilliertes THF (über Na/Benzophenon absolutiert) wurden hinzugefügt und die Lösung wurde unter Rühren für mindestens 20 Minuten in einem Aceton/Trockeneisbad temperiert. *tert*-Butyllithium (3.58 ml einer 1.7 M Lösung in Pentan, 6.09 mmol) wurde anschliessend unter starkem Rühren langsam aus 1 ml-Spritzen zur Lösung getropft. Kurz vor der vollständigen Zugabe färbte sich die Reaktionslösung intensiv gelb. Anschliessend wurde für weitere 30 Minuten bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. In der Zwischenzeit wurde in der Drybox ein ausgeheizter 10 ml Schlenkfinger mittels einer Pipette auf der Waage mit  $Et_2BBr$  (429 mg, 2.88 mmol) befüllt und mit einem Septum verschlossen. Nach dem Ausschleusen aus der Drybox wurde 2 ml Toluol (absolutiert über Na) hinzugefügt und die Lösung mittels einer Transferkanüle zu der Reaktionslösung aus *2H*-Oxazolin und *tert*-Butyllithium gegeben. Weitere 3 ml Toluol wurden verwendet um die im Kolben und an der Kanüle haftenden Reste von  $Et_2BBr$  ebenfalls in den Reaktionskolben zu spülen. Direkt nach der beendeten Zugabe wurde das Kältebad entfernt und es wurde über Nacht gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden anschliessend unter Vakuum bei Raumtemperatur abkondensiert und der verbleibende Rückstand wurde in einer Mischung aus Hexan/EtOAc/ $NEt_3$  (20/2/1) aufgeschlämmt und eine möglichst kleine Menge  $CH_2Cl_2$  wurde hinzugefügt. Die Suspension wurde auf eine nass befüllte Säule mit Kieselgel aufgetragen ( $h = 8$  cm,  $\varnothing = 3$  cm, Hexan/EtOAc/ $NEt_3 = 20/2/1$ ). Nach der chromatographischen Reinigung (Hexan/EtOAc/ $NEt_3 = 20/2/1$ ) wurde das Produkt als weisser Feststoff erhalten (500 mg, 44 %). Im Produkt verbleibendes  $NEt_3$  wurde durch wiederholte Zugabe und anschliessendes

Verdampfen am Rotationsverdampfer von *erstens*: Hexan/Minimum an  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und *zweitens*: Pentan/Minimum an  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entfernt.

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.44$  ( $\text{m}_\text{c}$ , 4 H,  $\text{BCH}_2$ ), 0.65 (bt,  $^3J = 7.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.70 (dd,  $^2J = 13.6$  Hz,  $^3J = 7.3$  Hz, 2 H,  $\text{PhCHH}$ ), 2.88 (dd,  $^2J = 13.6$  Hz,  $^3J = 6.6$  Hz, 2 H,  $\text{PhCHH}$ ), 4.11 (dd,  $^2J = 8.8$  Hz,  $^3J = 6.6$  Hz, 2 H,  $\text{OCHH}$ ), 4.71 ('dq',  $^3J = 9.1$ ,  $\sim 7.0$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 4.34 ('t',  $^2J \approx ^3J \approx 9.0$  Hz, 2 H,  $\text{OCHH}$ ), 7.17 ( $\text{m}_\text{c}$ , 4 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho), 7.25 ( $\text{m}_\text{c}$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para), 7.31 ( $\text{m}_\text{c}$ , 4 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  meta), 10.31 (bs, 1 H,  $\text{NH}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.9$  ( $\text{CH}_3$ ), 14.5 (b,  $\text{BCH}_2$ ), 42.2 ( $\text{PhCH}_2$ ), 62.3 ( $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 72.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 126.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$  para zu B), 128.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$  meta zu B), 129.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$  ortho zu B), 137.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$  ipso), 198.6 ( $\text{N}=\text{CH}-\text{O}$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$  NMR (160.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -15.6$  ppm.

IR (ATR): 3140w, 3032w, 2932s, 2893s, 2854s, 2824m, 1566s, 1488m, 1450m, 1396m, 1350w, 1327w, 1288m, 1242w, 1203m, 1157m, 1026s, 1003s, 964m, 895s, 833m, 748s, 733s, 702vs.

$\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{BN}_2\text{O}_2$  (390.33): berechnet: C 73.85, H 8.01, N 7.18; gefunden: C 73.74, H 7.85, N 7.03.

### [ $\text{Et}_2\text{B}(\text{Oxa-}t\text{-Bu})_2$ ][Li] und [ $\text{Et}_2\text{B}(\text{Oxa-}t\text{-Bu})_2$ ][H] (40h, 41h)



Entsprechend der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 3* wurde **39b** (611 mg, 4.80 mmol) in 50 ml THF mit *tert*-Butyllithium (2.84 ml einer 1.78 M Lösung in Pentan welche vor der Benutzung gegen 1,10-Phenanthrolin/*i*-PrOH titriert wurde [208], 5.05 mmol) und  $\text{Et}_2\text{BBr}$  (358 mg, 2.41 mmol) umgesetzt.

Nach dem Rühren über Nacht wurden die flüchtigen Komponenten unter strikt inerten Bedingungen abkondensiert. Um am Rohprodukt haftendes THF zu entfernen wurden 5 ml wasserfreies Hexan (Fluka puriss., absolut) zugegeben und die flüchtigen Komponenten erneut entfernt. Um verbleibende Lösungsmittelreste auszutreiben, wurde der Kolben anschliessend vorsichtig unter Vakuum mit einer heatgun kurz so erwärmt, dass man ihn mit der Hand noch gut berühren konnte. Nach dem Abkühlen wurden 30 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

zum Rohprodukt gegeben und es wurde kurz gerührt. Man liess den Kolben über Nacht ruhen, um eine bessere Phasentrennung zu erreichen. Mit Hilfe einer mit einem Glasfaserfilter bestückten Filterkanüle wurde am nächsten Morgen vom Lithiumchlorid abfiltriert. Die flüchtigen Komponenten des Filtrats wurden unter weiterhin strikt inerten Bedingungen am Vakuum entfernt. Der gelbliche Feststoff wurde mit Hilfe einer Filterkanüle mit Pentan (2 x 5 ml, absolutiert über Na) gewaschen und das Lithiumsalz des Borabisoxazolins wurde als cremeweisser, pudriger Feststoff erhalten (345 mg, 44 %). 137 mg des Lithiumsalzes wurden über Kieselgel filtriert (h = 12 cm, Ø = 1 cm, Hexan/EtOAc/NEt<sub>3</sub> = 20/10/3). Zwei 100 ml-Fractionen wurden gesammelt von denen die erste das Produkt enthielt. Das Produkt wurde als gelbliches Öl erhalten, welches nach mehreren Wochen zum Feststoff erstarrte (87 mg, 65%). Im Produkt haftendes Triethylamin wurde durch wiederholte Aufnahme und anschliessendes Eindampfen am Rotationsverdampfer mit *erstens* Hexan und *zweitens* Pentan entfernt.

Analytische Daten für [Et<sub>2</sub>B(Oxa-*t*-Bu)<sub>2</sub>][Li]:

<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, THF-d<sub>8</sub>): 0.29 (m<sub>c</sub>, 2 H, BCHH), 0.43 (m<sub>c</sub>, 2 H, BCHH), 0.64 (bt, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 6 H, B(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.84 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.57 (dd, teilweise vom Lösungsmittelsignal überlagert, <sup>3</sup>J = 10.1, 7.6 Hz, OCH<sub>2</sub>CH), 3.73 ('t', <sup>2</sup>J ≈ <sup>3</sup>J ≈ 8.0 Hz, OCHH), 3.81 (dd, <sup>3</sup>J = 10.1 Hz, <sup>2</sup>J = 8.5 Hz) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ = 13.4 (B(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.7 (b, B(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 66.3 (OCH<sub>2</sub>), 77.0 (OCH<sub>2</sub>CH) ppm. Die quaternären Kohlenstoffatome der Oxazolinringe, welche mit dem Boratom verknüpft sind, wurden nicht detektiert.

<sup>11</sup>B NMR (160.5 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ = -17.0 ppm.

IR (ATR): 2947s, 2870s, 2816w, 1582s, 1474m, 1412m, 1366m, 1288w, 1211w, 1165w, 1041s, 1018s, 964m, 933m, 849m.

Analytische Daten für [Et<sub>2</sub>B(Oxa-*t*-Bu)<sub>2</sub>][H]:

<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.42 (m<sub>c</sub>, 2 H, BCHH), 0.64 (bt, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 6 H, B(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.91 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.84 (dd, <sup>3</sup>J = 10.1, 7.6 Hz, NCH), 3.81 (dd, <sup>3</sup>J = 10.1 Hz, <sup>2</sup>J = 9.1 Hz, 1 H, OCHH), 4.13 (dd, <sup>2</sup>J = 9.1 Hz, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, OCHH) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.0 (B(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.4 (bd, <sup>1</sup>J<sub>BC</sub> = 53.4 Hz, B(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 69.5 (OCH<sub>2</sub>), 70.7 (OCH<sub>2</sub>CH), 198.3 (N=C-O) ppm.

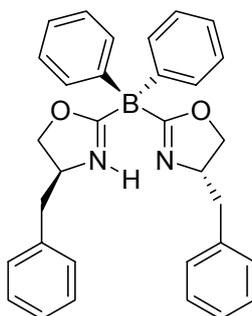
$^{11}\text{B}$  NMR (160.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -15.7$  ppm.

IR (ATR): 2947s, 2870s, 2816w, 2361w, 1589s, 1474m, 1412m, 1366w, 1319w, 1288w, 1211w, 1165w, 1041m, 1018m, 964w, 933w, 848w.

MS (FAB):  $m/z$  (%): 323 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100), 196 ( $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}]^+$ , 9), 168 (14), 140 (14), 128 (12), 57 (12), 41 (10).

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{BN}_2\text{O}_2$  (322.29): berechnet: C 67.08, H 10.95, N 8.69; gefunden: C 67.29, H 11.00, N 8.67.

### **$[\text{Et}_2\text{B}(\text{Oxa-}t\text{-Bu})_2][\text{H}]$ (41d)**



Entsprechend der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 3* wurde eine Lösung von **39d** (717 mg, 4.45 mmol) in 100 ml THF mit *tert*-Butyllithium (2.75 ml einer 1.7 M Lösung in Pentan, 4.68 mmol) und Diphenylborchlorid (446 mg, 2.22 mmol) umgesetzt.

Nach dem Entfernen der flüchtigen Komponenten von der Reaktionslösung wurden 5 ml wasserfreies Benzol (Fluka puriss., absolut) zum Rohprodukt gegeben und die flüchtigen Bestandteile erneut am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschliessend mit Hilfe einer Filterkanüle mit Benzol extrahiert (3 x 10 ml). Nach der Entfernung des Benzols am Vakuum wurde das Rohprodukt mit absolutiertem Pentan (4 x 10 ml) gewaschen. Das Lithium-Salz des Borabisoxazolines wurde in nicht zufriedenstellender Reinheit als cremeweisses Pulver erhalten (848 mg). 446 mg des Lithiumsalzes wurden über Kieselgel gereinigt. Die Eluation des Produktes war mit der üblichen Lösungsmittelmischung (Hexan/EtOAc/ $\text{NEt}_3 = 20/2/1$ ) sehr langsam. Unter Verwendung einer polareren Mischung (Hexan/EtOAc/ $\text{NEt}_3 = 20/10/3$ ) und Kieselgel, welches mehrere Tage offen an der Luft aufbewahrt wurde, wurde das Produkt als weisser Feststoff erhalten (176 mg, 31%).

Analytische Daten für  $[\text{Ph}_2\text{B}(\text{Oxa-CH}_2\text{Ph})_2][\text{H}]$ :

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.79$  (dd,  $^2J = 13.6$  Hz,  $^3J = 6.6$  Hz, 2 H, PhCHH), 2.88 (dd,  $^2J = 13.6$  Hz,  $^3J = 6.2$  Hz, 2 H, PhCHH), 4.11 ( $m_c$ , 2 H, OCHH), 4.24-4.36 (m,

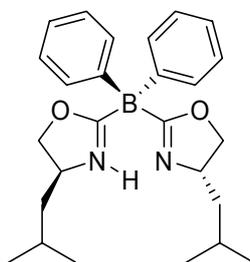
überlagerte Signale, 4 H, OCHH, OCH<sub>2</sub>CH), 7.10-7.35 (m, 20 H, C<sub>Ar</sub>H), 10.54 (bs, 1 H, NH) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 41.5 (PhCH<sub>2</sub>), 62.2 (OCH<sub>2</sub>CH), 73.2 (OCH<sub>2</sub>), 125.3, 126.9, 127.1, 128.7, 129.2, 133.8 (C<sub>Ar</sub>H), 137.0 (C<sub>Ar</sub>CH<sub>2</sub>), 148.6 (b, C<sub>Ar</sub> ipso zu B), 194.7 (b, N=C-O) ppm.

<sup>11</sup>B NMR (160.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -13.52 ppm.

C<sub>32</sub>H<sub>31</sub>B<sub>1</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (486.41): berechnet: C 79.02, H 6.42, N 5.76; gefunden: C 78.81, H 6.44, N 5.59.

### [Et<sub>2</sub>B(Oxa-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][H] (41c)



Entsprechend der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 3* wurde **39c** (501 mg, 3.94 mmol) mit *tert*-Butyllithium (2.55 ml einer 1.7 M Lösung in Pentan, 4.33 mmol) in 70 ml THF umgesetzt. Diphenylchlorboran (376 mg, 1.88 mmol) wurde in insgesamt 5 ml Toluol zugegeben. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde für eine weitere Stunde gerührt und die flüchtigen Komponenten wurden anschliessend am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt (Hexan/EtOAc/NEt<sub>3</sub> = 20/2/1) und das Produkt wurde als klebriges, gelbliches Öl erhalten (151 mg, 19 %).

Analytische Daten für [Ph<sub>2</sub>B(Oxa-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][H]:

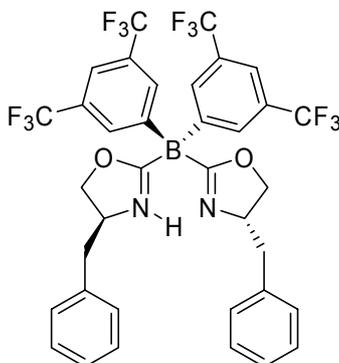
<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.01 (d, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 1.01 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 1.43 (ddd, <sup>2</sup>J = 13.6 Hz, <sup>3</sup>J = 7.9, 6.0 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CHCHH), 1.62 (ddd, <sup>2</sup>J = 13.6 Hz, <sup>3</sup>J = 8.2, 6.3 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CHCHH), 1.82 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.97 (dd, nicht vollständig aufgelöst, <sup>2</sup>J = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2 H, OCHH), 4.14 (m<sub>c</sub>, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.46 (dd, <sup>3</sup>J = 9.5 Hz, <sup>2</sup>J = 8.8 Hz, 2 H, OCHH), 7.15 (m<sub>c</sub>, 2 H, C<sub>Ar</sub>H *para* zu B), 7.22 (m<sub>c</sub>, 4 H, C<sub>Ar</sub>H *meta* zu B), 7.32 (m<sub>c</sub>, 4 H, C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu B), 10.41 (bs, 1 H, NH) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.1, 22.9 (CH<sub>3</sub>), 25.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 45.1 (CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 59.4 (OCH<sub>2</sub>CH), 74.3 (OCH<sub>2</sub>), 125.3 (C<sub>Ar</sub>H *para* zu B), 127.2 (C<sub>Ar</sub>H *meta* zu B), 133.8 (C<sub>Ar</sub>H *ortho* zu B), 149.8 (b, C<sub>Ar</sub> ipso zu B), 194.1 (b, N=C-O) ppm.

$^{11}\text{B}$  NMR (160.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -13.59$  ppm.

$\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{BN}_2\text{O}_2$  (418.38): berechnet: C 74.64, H 8.43, N 6.70; gefunden: C 74.53, H 8.44, N 6.67.

**[(3,5-( $\text{CF}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) $_2\text{B}(\text{Oxa-Bn})_2][\text{H}]$  (**41n**)**



Entsprechend der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 3* wurde **39d** (183 mg, 1.14 mmol) mit *tert*-Butyllithium (0.65 ml einer 1.78 M Lösung in Pentan, 1.16 mmol) in 20 ml THF umgesetzt. Nach der Zugabe von Bis(3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl)chlorboran (260 mg, 550  $\mu\text{mol}$ ) in insgesamt 3 ml Benzol und der Entfernung des Kältebades wurde über Nacht gerührt. Die flüchtigen Verbindungen wurden anschliessend am Vakuum entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt ( $h = 5$  cm,  $\varnothing = 2$  cm, Hexan/EtOAc/ $\text{NEt}_3 = 20/2/1$ ). Die chromatographische Reinigung wurde mit dem gleichen Laufmittelgemisch wiederholt ( $h = 7$  cm,  $\varnothing = 2$  cm) und das Produkt wurde als leicht gelbes, klebriges Öl erhalten (180 mg, 43%).

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.86$  ( $m_c$ , 4 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.20 ( $m_c$ , 2 H, OCHH), 4.44 ( $m_c$ , überlagerte Signale, 4 H, OCHH,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 7.14 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu  $\text{CH}_2\text{R}$ ), 7.24 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu  $\text{CH}_2\text{R}$ ), 7.29 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  meta zu  $\text{CH}_2\text{R}$ ), 7.60 (bs, 4 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho zu B), 7.68 (bs, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para zu B), 8.82 (bs, 1 H, NH) ppm.

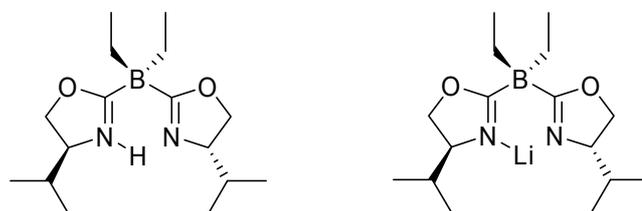
$^{13}\text{C}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 41.2$  ( $\text{PhCH}_2$ ), 62.3 ( $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 73.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 119.9 (sep,  $^3J_{\text{CF}} = 3.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$  para zu B), 124.0 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272.5$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 127.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$  para zu  $\text{CH}_2\text{R}$ ), 128.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$  meta zu  $\text{CH}_2\text{R}$ ), 129.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$  ortho zu  $\text{CH}_2\text{R}$ ), 130.0 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 32.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$  ipso zu  $\text{CF}_3$ ), 133.3 (b,  $\text{C}_{\text{Ar}}$  ortho zu B), 136.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$  ipso zu  $\text{CH}_2\text{R}$ ), 149.7 (b,  $\text{C}_{\text{Ar}}$  ipso zu B), 191.8 (b,  $\text{N}=\text{C}-\text{O}$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$  NMR (160.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -14.1$  ppm.

IR (ATR): 3070vw, 3032vw, 2962w, 2924w, 1597m, 1497w, 1473w, 1450w, 1420w, 1358m, 1273s, 1119vs, 964m, 887m, 841m, 748m, 702s, 679s.

C<sub>36</sub>H<sub>27</sub>BF<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (758.40): berechnet: C 57.01, H 3.59, N 3.69; gefunden: C 57.04, H 3.73, N 3.65.

**[Et<sub>2</sub>B(Oxa-*i*-Pr)<sub>2</sub>][Li] und [Et<sub>2</sub>B(Oxa-*i*-Pr)<sub>2</sub>][H] (40g, 41g)**



Entsprechend der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 3* wurde (*S*)-4-(2-Propyl)-4,5-dihydrooxazol (548 mg, 4.84 mmol) in 70 ml THF mit *tert*-Butyllithium (2.72 ml einer 1.78 M Lösung in Pentan, 4.84 mmol) und Bromdiethylboran (361 mg, 2.43 mmol) umgesetzt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde über Nacht gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden entfernt und das Rohprodukt wurde mit wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Schutzgas extrahiert. Nach dem Entfernen der flüchtigen Komponenten vom Filtrat wurde der verbleibende Feststoff vorsichtig mit einer kleinen Menge wasserfreiem Pentan gewaschen (das Produkt ist signifikant löslich in Pentan!) und das Produkt wurde als cremeweisser, pulveriger Feststoff erhalten (458 mg, 63%). 250 mg des Lithiumsalzes wurden säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/EtOAc/NEt<sub>3</sub> = 20/2/1) und das protonierte Borabisoxazolin wurde als gelbliches Öl erhalten (159 mg, 65%).

Analytische Daten für [Et<sub>2</sub>B(Oxa-*i*-Pr)<sub>2</sub>][Li]

<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, THF-d<sub>8</sub>, THF-d<sub>8</sub>): δ = 0.35 (m<sub>c</sub>, 4 H, B(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.61 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 6 H, B(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.71 (d, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 0.79 (d, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), ~1.71 (Signal überlagert vom Lösungsmittelsignal, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.65 (m<sub>c</sub>, 2 H, OCHH), 3.72-3.81 (m, 4 H, OCHH und NCH) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295 K): δ = 13.4 (B(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.1 (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), ~17.5 (b, B(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.0 (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 66.0 (OCH<sub>2</sub>), 72.6 (NCH), 195.1 (b, N=C-O) ppm.

<sup>11</sup>B NMR (160.5 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295 K): δ = -16.99 ppm.

Analytische Daten für [Et<sub>2</sub>B(Oxa-*i*-Pr)<sub>2</sub>][H]

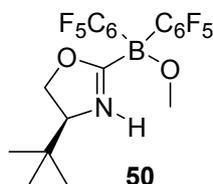
<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.43 (bq, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 4 H, BCH<sub>2</sub>), 0.65 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 6 H, B(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.93 (d, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 0.99 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6 H,

CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 1.69 (oct, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.84 (bdt, <sup>3</sup>J = 9.7, 7.2 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.06 (dd, <sup>2</sup>J = 8.9 Hz, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2 H, OCHH), 4.37 (dd, <sup>3</sup>J = 9.7 Hz, <sup>2</sup>J = 8.9 Hz, 2 H, OCHH), 13.51 (NH) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.8 (BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (BCH<sub>2</sub>), 18.5 (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 18.7 (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 32.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 67.1 (OCH<sub>2</sub>CH), 71.4 (OCH<sub>2</sub>), 198.9 (b, N=C-O) ppm.

<sup>11</sup>B NMR (160.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -15.7 ppm.

### Versuchte Darstellung eines Borabisoxazolins unter Einsatz von ClB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in MTBE



Entsprechend der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 3* wurde **39b** (126 mg, enthält 5 Massenprozent Hexan, 941 μmol) in 15 ml wasserfreiem MTBE (Fluka puriss., absolut) mit *tert*-Butyllithium (0.58 ml einer 1.7M Lösung, 0.99 mmol) umgesetzt. Bis(pentafluorophenyl)chlorboran (179 mg, 471 μmol) wurde in einem separaten Kolben unter einer Argonatmosphäre in 1 ml wasserfreiem MTBE unter kurzem Erhitzen mit der heatgun gelöst. Diese Lösung wurde ca 45 min nach der beendeten Zugabe des *tert*-Butyllithium zu der Reaktionslösung transferiert und das Kältebad wurde entfernt. Es wurde über Nacht gerührt und anschliessend wurden die flüchtigen Komponenten am Vakuum entfernt. Durch Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH = 250:1) wurden 39 mg (16%) eines weissen Feststoffs isoliert.

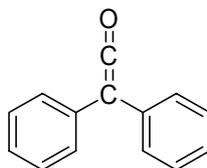
<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = 0.93 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.18 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.95 (dd, J = 10.4 Hz, 7.5 Hz, 1 H, OCHH oder NCH), 4.61 (dd, J = 10.0, 7.5 Hz, 1 H, OCHH oder NCH), 4.77 (t, <sup>2</sup>J = <sup>3</sup>J = 10.2 Hz, 1 H, OCHH), 9.18 (bs, 1H, NH).

<sup>19</sup>F NMR (376.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K): δ = -164.9 (m<sub>c</sub>, 4 F), -159.0 (t, <sup>3</sup>J = 20.3 Hz, 1 F, C<sub>Ar</sub>F *para*), 158.9 (t, <sup>3</sup>J = 20.3 Hz, 1 F, C<sub>Ar</sub>F *para*), -134.8 (m<sub>c</sub>, 4 F).

MS (FAB): m/z (%): 504 ([M+H]<sup>+</sup>, 15), 472 ([M-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 336 ([M-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 67), 57 (25), 41 (19).

## Bisoxazolinliganden

### Diphenylketen



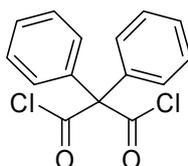
Diese Verbindung wurde nach einer publizierten Prozedur dargestellt [209]. Eine Lösung aus Diphenylacetylchlorid (23.0 g, 99.7 mmol) in 200 ml absolutiertem Diethylether wurde in einem 2-Halskolben unter einer Argonatmosphäre mittels eines Eisbades auf 0°C gekühlt. NEt<sub>3</sub> (13.9 ml, 10.1 g, 99.7 mmol) wurde über einen Zeitraum von 90 Minuten mittels eines Tropftrichters (der mit einer Argonüberleitung versehen war,) zu der Reaktionslösung getropft. Nach beendeter Zugabe wurde der Kolben mit einem Septum verschlossen und über Nacht bei 4°C im Kühlschrank aufbewahrt. Die Reaktionsmischung wurde am nächsten Morgen mit Hilfe einer Schutzgasfritte unter einer Argonatmosphäre filtriert und der verbleibende Feststoff wurde mit 100 ml absolutiertem Diethylether extrahiert. Die flüchtigen Komponenten wurden von den vereinigten Filtraten entfernt und der verbleibende Rückstand wurde unter reduziertem Druck (~0.1 mbar) mit einer Destille mit einer integrierten 5 cm Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert. Das Produkt wurde als gelb-orange viskose Flüssigkeit erhalten (17.3 g, 89 %).

<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.13 (m<sub>c</sub>, 6 H, C<sub>Ar</sub>H), 7.28 (m<sub>c</sub>, 4 H, C<sub>Ar</sub>H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 47.4 (Ph<sub>2</sub>C=C=O), 126.8, 128.2, 129.8 (C<sub>Ar</sub>H), 131.3 (C<sub>Ar</sub> ipso), 201.9 (C=C=O) ppm.

IR (ATR): 3059w, 3024w, 2087s, 1801w, 1774w, 1751w, 1663w, 1593m, 1493m, 1450m, 1288m, 1273m, 1169w, 1111w, 1072m, 1030m, 899w, 837w, 752s, 690s.

### Diphenylmalonylchlorid



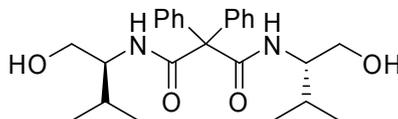
Diese Verbindung wurde analog zu einer publizierten Prozedur dargestellt [210]. Ein ausgeheizter unter einer Argonatmosphäre stehender 50 ml Schlenkkolben wurde mit Diphenylketen (16.9 g, 87.0 mmol) befüllt und Oxalylchlorid (9.14 ml, 13.7 g, 108 mmol)

wurde unter Rühren mittels einer Spritze zu der Reaktionslösung getropft, woraufhin sich diese tiefrot verfärbte. Der Kolben wurde nach der beendeten Zugabe mit einer Argonüberleitung versehen und es wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler versehen und die Reaktionsmischung wurde für 1 h auf 100 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Durch das Erhitzen änderte sich die Farbe der Lösung nach orange. Nach dem Abkühlen wurden die flüchtigen Komponenten am Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde fraktioniert destilliert ( $p = 0.1$  mbar,  $T = 110$  bis  $165$  °C). Vier Fraktionen wurden gesammelt (F1 = 5.93 g, F2 = 4.67 g, F3 = 4.41 g, F4 = 2.94 g) und mittels  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektroskopie untersucht. F2, F3 und F4 enthielten grosse Anteile an Produkt und wurden vereint und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Hexan/EtOAc = 40/1). Das Produkt wurde als viskoses, gelbliches Öl erhalten (7.38 g, 29 %).

$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 7.40 - 7.47$  (m, 6 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ),  $7.50 - 7.56$  (m, 4 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 84.4$  ( $\text{Ph}_2\text{C}$ ), 128.8, 129.5, 130.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 134.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$  ipso), 168.3 ( $\text{RC}=\text{OCl}$ ) ppm.

#### ***N,N'*-Bis(1-hydroxymethyl-2-methyl-propyl)-2,2-diphenyl-malonamid (65)**



Diese Verbindung wurde in Analogie zu einer veröffentlichten Prozedur dargestellt [211]. Zu einer Lösung von Diphenylmalonylchlorid (737 mg, 2.51 mmol) in 50 ml absolutiertem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde  $\text{NEt}_3$  (1.05 ml, 762 mg, 7.53 mmol) gegeben, gefolgt von (*S*)-Valinol (514 mg, 4.98 mmol) und DMAP (39 mg, 0.32 mmol). Der Einhalskolben wurde mit einem Septum verschlossen und die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde die Reaktion mit 20 ml wässriger 1M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  Lösung aufgearbeitet und nach der Phasentrennung wurde die organische Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach der Entfernung der flüchtigen Komponenten wurde das Produkt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit steigender Polarität des Laufmittels ( $\varnothing = 4$  cm,  $h \approx 12$  cm; 1. Hexane/EtOAc = 9/1; 2.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 3.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 9/1$ ) gereinigt und als leicht gelbliches Öl erhalten (935 mg, 87%).

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.74$  (d,  $^3J = 6.9$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ),  $0.86$  (d,  $^3J = 6.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ),  $1.79$  ('oct',  $^3J = 6.8$  Hz, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.77$  (bs, 2 H, OH),

3.52 (dd,  $^2J = 11.0$  Hz,  $^3J = 6.9$  Hz, 2 H, HOCHH), 3.67 (dd,  $^2J = 11.0$  Hz,  $^3J = 3.2$  Hz, 2 H, HOCHH), 3.82 (dtd,  $^3J = 8.2, 6.8, 3.6$  Hz, 2 H, HOCH<sub>2</sub>CH), 7.26 - 7.29 (m, 4 H, C<sub>Ar</sub>H *ortho*), 7.30 - 7.39 (m, 8 H, C<sub>Ar</sub>H, NH) ppm.

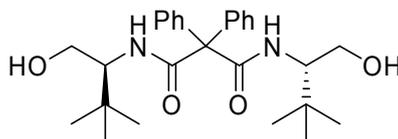
<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.0, 19.6 (CH<sub>3</sub>), 28.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 58.0 (OCH<sub>2</sub>CH), 64.2 (OCH<sub>2</sub>), 69.7 (Ph<sub>2</sub>C), 128.1 (C<sub>Ar</sub> *para*), 128.6 (C<sub>Ar</sub> *meta*), 129.5 (C<sub>Ar</sub> *ortho*), 139.8 (C<sub>Ar</sub> *ipso*), 172.9 (HNCR=O) ppm.

IR (ATR): 3410s, 3302s, 3062w, 3032w, 2955s, 2878m, 1666vs, 1636s, 1504vs, 1389m, 1312w, 1242m, 1072s, 1034s, 756m, 702s.

MS (FAB): m/z (%): 427 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 297 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>, 17), 194 (18), 167 (27).

C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (426.55): berechnet: C 70.39, H 8.03, N 6.57; gefunden: C 70.17, H 8.20, N 6.50.

### ***N,N'*-Bis(1-hydroxymethyl-2,2-dimethyl-propyl)-2,2-diphenyl-malonamid (66)**



Diese Verbindung wurde analog zu Verbindung **65** hergestellt. Diphenylmalonylchlorid (720 mg, 2.46 mmol) wurde in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan mit NEt<sub>3</sub> (1.03 ml, 748 mg, 7.39 mmol) und (*S*)-*tert*-Leucinol (568 mg, 4.85 mmol) umgesetzt. Es wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend mit 25 ml gesättigter, wässriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung aufgearbeitet. Die wässrige Phase wurde mit 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach der Entfernung der flüchtigen Komponenten wurde das Rohprodukt in der für Verbindung **65** beschriebenen Weise mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt. Das Produkt wurde als weisser Feststoff erhalten (935 mg, 87%).

<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.82 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.53 (bt,  $^3J \approx 4.0$  Hz, 2 H, OH), 3.41 (ddd,  $^2J = 11.8$  Hz,  $^3J = 8.7, 4.0$  Hz, 2 H, OCHH), 3.84 (m<sub>c</sub>, 2 H, OCHH), 3.88 (dt,  $^3J = 8.7, 3.3$  Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH) 7.30 – 7.40 (m, 12 H, C<sub>Ar</sub>H, NH) ppm.

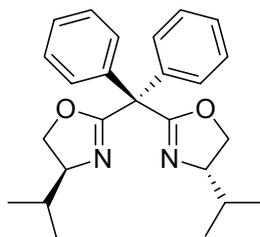
<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 60.9 (OCH<sub>2</sub>CH), 63.3 (OCH<sub>2</sub>), 70.0 (Ph<sub>2</sub>C), 128.1, 128.6, 129.6 (C<sub>Ar</sub>H), 139.9 (C<sub>Ar</sub> *ipso*), 173.1 (HNCR=O) ppm.

IR (ATR): 3410s, 3356s, 3279s, 3063w, 2955s, 2878m, 2361m, 1666vs, 1643s, 1512vs, 1466s, 1366m, 1242m, 1057s, 756s, 702s.

MS (FAB): m/z (%): 455 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 311 ([M-C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>, 16), 194 (22), 167 (35).

C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (454.60): berechnet: C 71.33, H 8.43, N 6.16; gefunden: C 70.86, H 8.45, N 6.28.

### Bis(2-(4-(S)-(2-propyl)-1,3-oxazoliny))diphenylmethan (54e)



Zu einer Lösung von **65** (708 mg, 1.66 mmol) in 20 ml wasserfreiem THF wurde Methyl-*N*-triethylammoniosulfonylcarbammat (Burgess Reagenz, 909 mg, 3.81 mmol) gegeben und die Reaktionslösung wurde unter einer Argonatmosphäre über Nacht am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die flüchtigen Komponenten am Vakuum entfernt. Zu dem Rückstand wurden 25 ml demineralisiertes Wasser und 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben und die Phasen wurden durch Rühren stark durchmischt. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wurde diese mit 25 ml gesättigter wässriger Kochsalzlösung gewaschen und anschliessend mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Hexan/ EtOAc = 3/1) und als weisser Feststoff erhalten (619 mg, 95 %).

<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.90 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 0.97 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 1.84 (sepd, <sup>3</sup>J = 6.8, 5.6 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.04 (m<sub>c</sub>, überlagerte Signale, 4 H, OCHHCH), 4.25 (m<sub>c</sub>, 2 H, OCHH), 7.24 - 7.32 (m, 6 H, C<sub>Ar</sub>H *para*, *meta*), 7.39 - 7.43 (m, 4 H, C<sub>Ar</sub>H *ortho*) ppm.

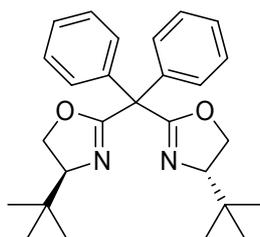
<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.0, 18.9 (CH<sub>3</sub>), 32.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 57.8 (Ph<sub>2</sub>C), 70.1 (OCH<sub>2</sub>), 72.0 (OCH<sub>2</sub>CH), 127.3 (C<sub>Ar</sub>H *para*), 127.7 (C<sub>Ar</sub>H *meta*), 129.4 (C<sub>Ar</sub>H *ortho*), 139.7 (C<sub>Ar</sub> *ipso*), 166.2 (N=C-O) ppm.

IR (ATR): 3063w, 2962m, 2908m, 2870m, 2360w, 1651vs, 1597w, 1466m, 1443m, 1380w, 1350m, 1211s, 1003vs, 941vs, 903m, 872m, 748vs, 694vs.

MS (FAB): m/z (%): 391 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 347 (9), 305 (13), 279 (15), 165 (16), 69 (16), 41 (23).

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (390.52): berechnet: C 76.89, H 7.74, N 7.17, gefunden: C 75.76, H 7.73, N 7.07.

**Bis(2-(4-(S)-(2-methyl-1-propyl)-1,3-oxazoliny))diphenylmethan (54f)**



Diese Verbindung wurde analog zu Verbindung **54e** dargestellt. **66** (587 mg, 1.29 mmol) wurde mit Burgess Reagenz (737 mg, 3.09 mmol) in 50 ml absolutiertem THF über Nacht unter Rückfluss gekocht. Nach der Entfernung der flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer wurden 20 ml Wasser und 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zum Rückstand gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige mit 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 25 ml gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Produkt wurde nach der Reinigung an Kieselgel als weisser Feststoff erhalten (517 mg, 74%).

<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.93 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.98 (dd, <sup>3</sup>J = 10.1, 7.9 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.10 (dd, <sup>2</sup>J = 8.7 Hz, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2 H, OCHH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J = 10.1 Hz, <sup>2</sup>J = 8.7 Hz, 1 H, OCHH), 7.23 – 7.32 (m, 6 H, C<sub>Ar</sub>H), 7.39 – 7.44 (m, 4 H, C<sub>Ar</sub>H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.0 (CH<sub>3</sub>), 34.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 57.8 (Ph<sub>2</sub>C), 68.8 (OCH<sub>2</sub>), 75.6 (OCH<sub>2</sub>CH), 127.2, 127.6, 129.5 (C<sub>Ar</sub>H), 139.7 (C<sub>Ar</sub> ipso), 166.1 (N=C-O) ppm.

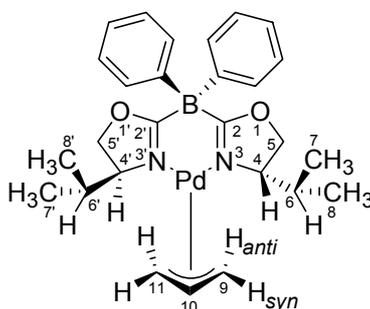
IR (ATR): 3063w, 2955m, 2901m, 1659vs, 1605w, 1481m, 1450m, 1350m, 1288w, 1227m, 1203s, 1157m, 1041m, 1003vs, 949s, 872m, 748s, 702s.

MS (FAB): m/z (%): 419 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 361 ([M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 13), 319 (12), 293 ([M-C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>NO+H]<sup>+</sup>, 14), 165 (12), 103 (11), 83 (14), 57 (45), 55 (29), 43 (19), 41 (36).

C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (418.57): berechnet: C 77.48, H 8.19, N 6.69; gefunden: C 77.14, H 8.25, N 6.61.

## Darstellung der Palladiumkomplexe

### Borabisoxazolinkomplex (58)



Das Lithiumsalz des Bora-BOXLiganden **40a** (104 mg, 262  $\mu\text{mol}$ ) und  $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$  (50.8 mg, 139  $\mu\text{mol}$ ) wurden in der Drybox in einen ausgeheizten Schlenk Kolben eingewogen. Nach dem Ausschleusen aus der Drybox wurde der Kolben mit Aluminiumfolie umwickelt und es wurden 2 ml absolutisiertes THF hinzugefügt und 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand wurde unter Benutzung einer Filterkanüle mehrfach mit Benzol extrahiert. Nach der Entfernung der flüchtigen Komponenten vom Filtrat wurde das Produkt als gräulich weisser Feststoff erhalten.

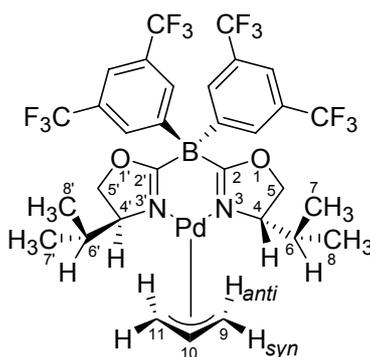
$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta$  = 0.44 (d,  $^3J$  = 6.9 Hz, 3 H, 8'- $\text{CH}_3$ ), 0.49 (d,  $^3J$  = 6.9 Hz, 3 H, 8- $\text{CH}_3$ ), 0.85 (d,  $^3J$  = 7.1 Hz, 3 H, 7'- $\text{CH}_3$ ), 0.86 (d,  $^3J$  = 7.1 Hz, 3 H, 7- $\text{CH}_3$ ), 1.89 (sepd,  $^3J$  = 7.0, 3.1 Hz, 1 H, 6'- $H$ ), 2.01 (sepd,  $^3J$  = 7.0, 3.1 Hz, 1 H, 6- $H$ ), 2.85 (d',  $^3J$  = 12.1 Hz, 1 H, 9- $\text{HH}_{anti}$ ), 2.93 (d',  $^3J$  = 12.4 Hz, 1 H, 11- $\text{HH}_{anti}$ ), 3.57 (dd',  $^3J$  = 7.0, 2.2 Hz, 1 H, 9- $H_{syn}$ ), 3.74 (dd,  $^3J$  = 6.9, 2.2 Hz, 1 H, 11- $H_{syn}$ ), 3.83 (ddd,  $^3J$  = 9.6, 4.4, 3.0 Hz, 1 H, 4- $H$ ), 3.94 (td,  $^3J$  = 6.9, 3.1 Hz, 1 H, 4'- $H$ ), 3.99 (dd,  $^3J$  = 9.6,  $^2J$  = 9.0 Hz, 1 H, 5- $\text{HH}_{cis}$  zu 4- $H$ ), 4.05 (m<sub>c</sub>, 2 H, 5'- $\text{HH}$ ), 4.07 (dd,  $^2J$  = 9.0 Hz,  $^3J$  = 4.3 Hz, 1 H, 5- $\text{HH}_{trans}$  zu 4- $H$ ), 5.54 (tt',  $^3J$  = 12.2, 6.9 Hz, 1 H, 10- $H$ ), 7.01-7.16 (m, 8 H, Ar- $H$ ), 7.25 (d,  $^3J$  = 6.9 Hz, 2 H, Ar- $H$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta$  = 14.2 (8- $\text{CH}_3$ ), 14.3 (8'- $\text{CH}_3$ ), 19.5, 19.6 (7- $\text{CH}_3$ , 7'- $\text{CH}_3$ ), 31.3 (2 C, C-6, C-6'), 56.7 (C-9), 59.9 (C-11), 67.0, 67.1 (C-5, C-5'), 74.5 (2 C, C-4, C-4'), 115.1 (C-10), 125.0, 125.1, 127.2, 134.6 (8 C,  $\text{C}_{Ar}$ ), 152.2 (b, 2 C,  $\text{C}_{Ar}$  ipso), 193.2 (b, 2 C, C-2, C-2') ppm.

$^{11}\text{B}$  NMR (160.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta$  = -12.8 ppm.

MS (FAB):  $m/z$  (%): 536 ( $\text{M}^+$ , 22), 495 ( $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$ , 13), 459 ( $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$ , 58), 391 ( $[\text{M}-\text{PdC}_3\text{H}_5+2\text{H}]^+$ , 30), 278 ( $[\text{M}-\text{PdC}_3\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}+\text{H}]^+$ , 27), 190, (40), 174 (30), 165 (43), 149 (46), 147 (50), 130 (55), 114 (55), 105 (31), 91 (31), 69 (97), 57 (33), 55 (27), 41 (100).

## Borabisoxazolinkomplex (59)



Das Lithiumsalz des Borabisoxazolins **40k** (30.3 mg, 45.3  $\mu\text{mol}$ ) und  $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$  (8.0-8.1 mg, 22  $\mu\text{mol}$ ) wurden in der Drybox in einen ausgeheizten 10 ml Schlenkfingerkolben eingewogen. Es wurden 2 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hinzugefügt und für 20 Minuten gerührt. nach dem Entfernen der flüchtigen Komponenten wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt ( $\varnothing = 1 \text{ cm}$ ,  $h = 8 \text{ cm}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NEt}_3 = 20/1$ ).

Das Produkt wurde als weisser Feststoff erhalten (26 mg, 73%).

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 0.39$  (d,  $^3J = 6.8 \text{ Hz}$ , 3 H,  $8'H_3$ ), 0.45 (d,  $^3J = 6.8 \text{ Hz}$ , 3 H,  $8H_3$ ), 0.86 (d,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 3 H,  $7'H_3$ ), 0.87 (d,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 3 H,  $7H_3$ ), 1.91 (sepd,  $^3J = 7.0$ , 3.0 Hz, 1 H,  $6'H$ ), 2.03 (sepd,  $^3J = 7.0$ , 3.1 Hz, 1 H,  $6H$ ), 2.91 (,d',  $^3J = 12.1 \text{ Hz}$ , 1 H,  $9HH_{anti}$ ), 2.98 (,d',  $^3J = 12.5 \text{ Hz}$ , 1 H,  $10HH_{anti}$ ), 3.65 (,dd',  $^3J = 6.9$ , 2.2 Hz, 1 H,  $8H_{syn}H$ ), 3.81 (,dd',  $^3J = 7.0$ , 2.2 Hz, 1 H,  $10H_{syn}H$ ), 3.90 (ddd,  $^3J = 9.6$ , 4.5, 3.1 Hz, 1 H,  $4H$ ), 4.00 (ddd,  $^3J = 7.3$ , 6.7, 3.0 Hz, 1 H,  $4'H$ ), 4.03 (t,  $J = 9.2 - 9.5 \text{ Hz}$ , 1 H, 5-HH *cis* zu  $4H$ ), 4.08 (mc, 2 H,  $5'HH$ ), 4.11 (dd,  $^2J = 9.1 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 4.5 \text{ Hz}$ , 1 H,  $5HH_{trans}$  zu  $4H$ ), 5.57 (tt,  $^3J = 12.2$ , 6.9 Hz, 1 H,  $10H$ ), 7.63 (bs, 3 H, ArH), 7.66 (bs, 1 H, ArH *para* zu B), 7.74 (bs, 2 H, ArH *ortho* zu B) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = 14.0$  (2 C, C8, C8'), 19.3, 19.4 (C7, C7'), 31.2 (C6'), 31.2 (C6), 57.6 (C9), 60.5 (C11), 67.4 (2 C, C5, C5'), 74.5, 74.6 (C4, C4'), 115.7 (C10), 119.6 (2 x sep, überlagerte Signale, 2 C,  $^3J_{\text{CF}} = 3.8 \text{ Hz}$ ,  $C_{\text{Ar}}$  *para*), 124.9 (2 x q,  $^1J_{\text{CF}} = 270 \text{ Hz}$ , 4 C,  $\text{CF}_3$ ), 129.8, 129.9 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 32.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_3C_{\text{Ar}}$  *ipso*), 134.3 (4 C,  $C_{\text{Ar}}$  *ortho* zu B), 154.0 (b, 2 C,  $\text{BC}_{\text{Ar}}$  *ipso*), 189.8 (C2, C2') ppm.

$^{11}\text{B}$  NMR (160.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta = -13.1$  ppm.

MS (FAB):  $m/z$  (%): 663 ( $[\text{M-Pd-C}_3\text{H}_5+2\text{H}]^+$ , 56), 550 ( $[\text{M-Pd-C}_3\text{H}_5\text{-Oxa+H}]^+$ , 16), 371 (11), 113 (100).





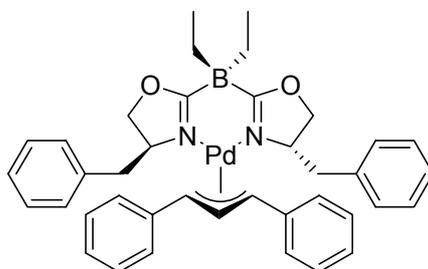
$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta$  = 0.23 (d,  $^3J$  = 6.9 Hz, 8'- $\text{CH}_3$ ), 0.30 (d,  $^3J$  = 6.8 Hz, 3 H, 8- $\text{CH}_3$ ), 0.86 (d,  $^3J$  = 7.1 Hz, 3 H, 7'- $\text{CH}_3$ ), 0.88 (d,  $^3J$  = 7.1 Hz, 3 H, 7- $\text{CH}_3$ ), 1.99 (sepd,  $^3J$  = 6.9, 3.0 Hz, 1 H, 6'- $H$ ), 2.10 (sepd,  $^3J$  = 7.0, 3.0 Hz, 1 H, 6- $H$ ), 3.17 (d,  $^3J$  = 12.2 Hz, 1 H, 9- $\text{HH}_{anti}$ ), 3.28 (d,  $^3J$  = 12.6 Hz, 1 H, 11- $\text{HH}_{anti}$ ), 3.98 (dd,  $^3J$  = 6.9 Hz,  $^4J$  = 2.1 Hz, 1 H, 9- $H_{syn}$ ), 4.07 (dd,  $^3J$  = 7.0 Hz,  $^4J$  = 2.1 Hz, 1 H, 11- $H_{syn}$ ), 4.26 ( $m_c$ , überlagertes Signal, 1 H, 4- $H$ ), 4.29 ( $m_c$ , 2 H, 5- $\text{HH}_{trans}$  zu 4H, 5'- $\text{HH}_{trans}$  zu 4H'), 4.36 ( $m_c$ , 1 H, 4'- $H$ ), 4.41 (t,  $^3J$  = 9.2 Hz, 2 H, 5<sup>( $c$ )</sup> $\text{HH}$  cis zu 4H oder zu 4'H), 4.47 (t,  $^3J$  = 9.3 Hz, 2 H, 5<sup>( $c$ )</sup> $\text{HH}$  cis zu 4H oder zu 4'H), 5.78 ('tt',  $^3J$  = 12.3, 7.0 Hz, 1 H, 10- $H$ ), 7.25 ( $m_c$ , 2 H, Ar- $H$ ), 7.34 ( $m_c$ , 2 H, Ar- $H$ ), 7.37-7.46 (m, 6 H, Ar- $H$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\delta$  = 13.5, 13.6 (8 $\text{H}_3$ , 8' $\text{H}_3$ ), 18.9, 19.0 (7 $\text{H}_3$ , 7' $\text{H}_3$ ), 31.1 (2 C, C-4, C-4'), 59.9 ( $\text{C}_B$ ), 61.0 (C-9), 63.2 (C-11), 69.4, 69.5 (C-5, C-5'), 74.8 (2 C, C-4, C-4'), 118.3 (C-10), 129.3, 129.4, 129.4, 129.5 (4 C,  $\text{C}_{Ar}$  *ortho* and *meta*), 129.8, 129.9 ( $\text{C}_{Ar}$  *para*), 136.5, 136.5 ( $\text{C}_{Ar}$  *ipso*), 170.9, 171.3 (C-1, C-2) ppm.

MS (ESI):  $m/z$  (%): 537 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{PPd}$  (682.97): berechnet: C 49.24, H 5.17, N 4.10; gefunden: 49.86, H 5.36, N 4.00.

### Palladium Komplex (63)



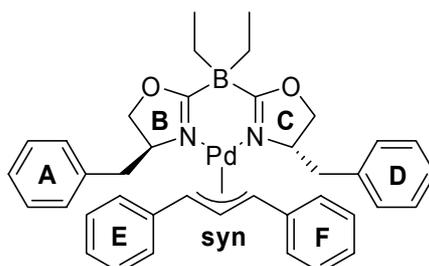
Der Borabisoxazolinligand **41j** (230 mg, 589  $\mu\text{mol}$ ) und (1,3-Diphenylallyl)-palladiumchlorid Dimer (196 mg, 292  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (81.6 mg, 590  $\mu\text{mol}$ ) wurden in einen ausgeheizten Schlenkolben eingewogen und unter einer Argonatmosphäre wurden 12 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 10 ml wasserfreies THF und 10 ml wasserfreies Methanol zu den Feststoffen gegeben [136]. Der Kolben wurde gut verschlossen und es wurde für 80 Minuten auf 50-54°C (Ölbadtemperatur) erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit Hilfe einer Filterkanüle und eines Glasfaserfilters filtriert. Die flüchtigen Komponenten wurden am Vakuum vom Filtrat entfernt und der Rückstand wurde in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und im Scheidetrichter mit demineralisiertem Wasser gewaschen (2 x 20 ml). Die organische Phase wurde anschliessend mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen der flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer wurde etwas Ethanol zum Rückstand gegeben und bis zur Siedehitze

erwärmt. Es wurde soviel Ethanol zugegeben, dass sich der Rückstand in der Siedehitze gerade löste. Anschliessend wurde vorsichtig demineralisiertes Wasser zur heissen Lösung getropft bis sich eine deutliche Eintrübung an der Eintropfstelle bildete. Da sich beim Abkühlen ein schwarzer Niederschlag bildete wurde erneut filtriert und die Kristallisation unter einer Schutzgasatmosphäre wiederholt. Unter langsamen Abkühlen über Nacht im Ölbad bildeten sich in der Lösung gelbe Plättchen. Die Mutterlauge wurde vorsichtig abpipettiert und die verbleibenden Kristalle wurden mit einer kleinen Menge Methanol gewaschen und am HV getrocknet (179 mg). Durch Einengen der Mutterlauge und einer erneuten Kristallisation konnten weitere 49 mg des Produktes erhalten werden. Die erhaltenen Kristalle waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. (228 mg, 56%).

Smp. 156-158°C.

C<sub>39</sub>H<sub>43</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd (689.00): berechnet: C 67.98, H 6.29, N 4.07; gefunden: C 68.14, H 6.39, N 4.09.

NMR Daten für das *syn*-Isomer:

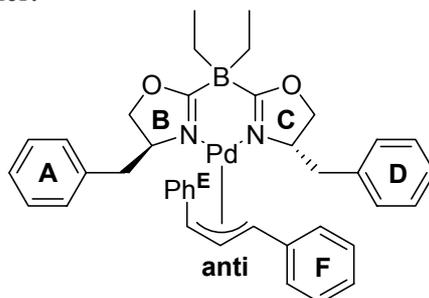


<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 275 K): δ = 0.33 (m<sub>c</sub>, 2 H, B(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)), 0.77 (m<sub>c</sub>, 2 H, B(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)), 0.78 (m<sub>c</sub>, 6 H, (B(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 1.35 (dd, <sup>2</sup>J = 13.8 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz, 1 H, Ph<sub>A</sub>CHH), 2.45 (dd, <sup>2</sup>J = 13.1 Hz, <sup>3</sup>J = 9.3 Hz, 1 H, Ph<sub>D</sub>CHH), 2.53 (dd, <sup>2</sup>J = 13.1 Hz, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 1 H, Ph<sub>D</sub>CHH), 2.68 (dd, <sup>2</sup>J = 13.8 Hz, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz, 1 H, Ph<sub>A</sub>CHH), 2.81 (tdd, <sup>3</sup>J = 9.3, 5.5, 4.1 Hz, 1H, C<sub>C</sub>H), 3.01 (d, <sup>3</sup>J = 11.4 Hz, 1 H, Ph<sub>E</sub>CH), 3.46 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, C<sub>B</sub>HH), 3.50 (t, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1 H, C<sub>C</sub>HH), 3.75 (dd, <sup>3</sup>J = 8.5, 4.1 Hz, 1 H, C<sub>C</sub>HH), 3.86 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, C<sub>B</sub>HH), 3.90 (m<sub>c</sub>, überlagertes Signal, 1 H, C<sub>B</sub>H), 4.01 (d, <sup>3</sup>J = 10.7 Hz, 1 H, Ph<sub>F</sub>CH), 5.86 (t, 11.2 Hz, 1 H, Ph<sub>F</sub>CHCH), 6.87 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ph<sub>A</sub>H *ortho*), 7.16 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ph<sub>D</sub>H *ortho*), 7.20-7.36 (m, 10 H, PhH), 7.41-7.46 (m, 4 H, Ph<sub>F</sub>H *ortho* und Ph<sub>D</sub>H *meta*), 7.48-7.53 (m, 2 H, Ph<sub>E</sub>H *ortho*) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 275 K): δ = 11.7, 12.1 (BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.3, 18.8 (b, B(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 41.2 (Ph<sub>A</sub>CH<sub>2</sub>), 43.4 (Ph<sub>D</sub>CH<sub>2</sub>), 63.8 (C<sub>C</sub>H), 66.9 (C<sub>B</sub>H), 71.1 (Ph<sub>F</sub>CH), 71.3 (C<sub>B</sub>H<sub>2</sub>), 72.1 (C<sub>C</sub>H<sub>2</sub>), 74.1 (Ph<sub>E</sub>CH), 109.2 (Ph<sub>F</sub>CHCH), 126.6 (Phenylring A, C<sub>Ph</sub>H *para*),

126.8 (Phenylring D,  $C_{Ph}H$  *para*), 127.7 (2 C, Phenylring E und F,  $C_{Ph}H$  *para*), 128.3 (4C, Phenylring E und F,  $C_{Ph}H$  *ortho*), 128.6 (2C,  $C_{Ph}H$ ), 128.7 (2C,  $C_{Ph}H$ ), 129.2 (2C,  $C_{Ph}H$ ), 129.3 (2C,  $C_{Ph}H$ ), 129.4 (2C,  $C_{Ph}H$ ), 130.1 (2C, Phenylring D,  $C_{Ph}H$  *ortho*), 138.5 (Phenylring A,  $C_{Ph}$  *ipso*), 139.1 (Phenylring D,  $C_{Ph}$  *ipso*), 140.2 (Phenylring F,  $C_{Ph}$  *ipso*), 140.9 (Phenylring E,  $C_{Ph}$  *ipso*), 196.9 (b, N=C-O) ppm.

NMR-Daten für das *anti*-Isomer:



$^1H$  NMR (500.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 275 K):  $\delta$  = 2.24 (dd,  $^2J$  = 14.2 Hz,  $^3J$  = 9.8 Hz, 1 H,  $Ph_DCHH$ ), 2.68 (überlagertes Signal, 1 H,  $Ph_ECHH$ ),  $\sim$  2.7 (überlagertes Signal, 1 H,  $Ph_DCHH$ ), 3.07 (dd,  $^2J$  = 13.6 Hz,  $^3J$  = 5.5 Hz, 1 H,  $Ph_ECHH$ ), 3.13 (dddd,  $^3J$  = 9.9, 8.8, 4.2, 3.3 Hz, 1 H,  $C_C H$ ), 3.52 (überlagertes Signal,  $^3J$   $\sim$  8.5 Hz, 1 H,  $C_C H H$ ), 3.70 (dd,  $^3J$  = 8.5, 3.3 Hz, 1 H,  $C_C H H$ ), 4.08 (t,  $^3J$  = 8.8 Hz, 1 H,  $C_B H H$ ), 4.16 (dd,  $^3J$  = 8.8, 3.3 Hz, 1 H,  $C_B H H$ ), 4.44 (tdd,  $^3J$  = 8.8, 5.5, 3.3 Hz, 1 H,  $C_B H$ ), 4.56 (d,  $^3J$  = 11.5 Hz, 1 H,  $Ph_F CH$ ), 5.48 (dd,  $^3J$  = 11.5, 7.7 Hz, 1 H,  $Ph_F CHCH$ ), 5.62 (d,  $^3J$  = 7.7 Hz, 1H,  $Ph_E CH$ ), 6.61 (m, 2 H,  $Ph_D H$  *ortho*), 7.09-7.12 (m, 3 H,  $Ph H$ ), 7.36-7.40 (m, 6 H,  $Ph H$ ),  $\sim$ 7.51 (m, überlagert, 2H,  $Ph_F H$ ), die restlichen aromatischen Protonen sind von den Signalen der Hauptkomponente (*syn*-Isomer) überlagert. Eine Bestimmung der ungefähren Lage der anderen *ortho*-Protonen der Aromaten mittels COSY und NOESY, HMQC und HMBC ergab  $\sim$ 7.31 ppm für  $Ph_A H$  *ortho* und  $\sim$ 7.38 ppm für  $Ph_E H$  *ortho*.

$^{13}C$  NMR (125.77 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 275 K):  $\delta$  = 12.4, 12.6 ( $BCH_2CH_3$ ),  $\sim$ 16.7,  $\sim$ 17.0 ( $BCH_2CH_3$ ), (41.3 ( $Ph_DCH_2$ ), 43.1 ( $Ph_ACH_2$ ), 64.2 ( $C_C H$ ), 69.3 ( $C_C H_2$ ), 70.2 ( $C_B H$ ), 70.6 ( $C_B H_2$ ), 71.4 ( $Ph_F CH$ ), 78.7 ( $Ph_E CH$ ), 106.7 ( $Ph_F CHCH$ ), 126.5, 127.1, 127.8, 128.2, 128.4, 128.8, 129.1, 129.3, 129.6, 129.6, 130.0 ( $C_{Ph}H$ ), 137.5, 137.6, 138.2 ( $C_{Ph}$  *ipso*) ppm. Weitere Signale wurden nicht detektiert. Eine versuchte Zuordnung der Signale im aromatischen Bereich mittels 2D-NMR-Spektroskopie führte zu folgendem Ergebnis: 126.5 ppm für Phenylring D  $C_{Ph}H$  *para*; 128.2 ppm für Phenylring F  $C_{Ph}H$  *ortho*; 128.4 ppm für Phenylring D  $C_{Ph}H$  *meta*; 128.8 ppm für Phenylring E  $C_{Ph}H$  *ortho*; 129.6 ppm oder 129.7 ppm für

Phenylring D  $C_{Ph}H$  *ortho*; 130.0 ppm für Phenylring A  $C_{Ph}H$  *ortho*; 137.5 ppm für Phenylring D  $C_{Ph}$  *ipso*; 138.2 ppm für Phenylring A  $C_{Ph}$  *ipso*.

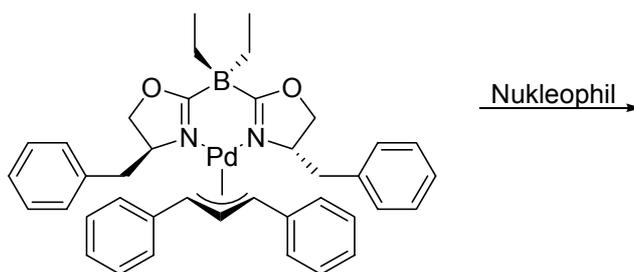
### NMR-Untersuchung zur *syn-anti*-Isomersierung des Komplexes **63**

Kristalle des Komplexes **63** wurden in einem Achatmörser fein vermahlen.  $CDCl_3$  wurde in einem Eisbad auf  $0^\circ C$  gekühlt. Die Zugabe von 0.7 ml  $CDCl_3$  zu den zermahlenden Kristallen des Komplexes **63** (10.9, 15.8  $\mu mol$ ) im ebenfalls gekühlten NMR-Röhrchen erfolgte in einem auf  $4^\circ C$  gekühlten Raum. Nach der Zugabe wurde sofort stark geschüttelt und es vergingen ca. 10 s bis die Kristalle vollständig gelöst waren. Anschliessend wurde die Probe im Eisbad in den Messraum getragen und im auf 275 K gekühlten Spektrometer plaziert. Der Zeitraum zwischen der vollständigen Lösung der Kristalle und dem Beginn der Messung betrug 5 min 50 s. Die Messungen wurden mit einer anfangs exponentiell steigenden Anzahl ( $2^x$ ) dummiscans (maximal  $ds = 512$ ) über einen Zeitraum von ca. 21 h durchgeführt. Die vergangene Zeit wurde durch die auf den Ausdrucken angegebene Uhrzeit ermittelt. Von dieser Zeit wurden die Zeitspanne der Dauer von 8 scans ( $8 \times 4.18$  s) abgezogen (und 5 min und 50 s hinzugezählt), so dass die Mitte der Messzeit als Zeitpunkt festgehalten wurde. Die einzelnen Messungen wurden mit  $NS = 16$  durchgeführt und zur Ermittlung des Isomerenverhältnisses wurde die Integrale folgender Signale des Allylfragments des *anti*-Isomers: (500.1 MHz,  $CDCl_3$ , 275 K):  $\delta = 4.48$  (d,  $^3J = 11.5$  Hz, 1 H,  $Ph_FCH$ ), 5.47 (dd,  $^3J = 11.5, 7.7$  Hz, 1 H,  $Ph_FCHCH$ ), 5.57 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 1H,  $Ph_ECH$ ), 6.62 ( $m_c$ , 2 H,  $Ph_DH$  *ortho*), sowie des *syn*-Isomers: 5.82 (t,  $^3J = 11.1$  Hz, 1 H,  $Ph_FCHCH$ ), 6.85 ( $d'$ ,  $^3J = 6.9$  Hz, 2 H,  $Ph_AH$  *ortho*) entsprechend der Anzahl der Protonen verrechnet.

### Versuchte katalytische Alkylierung unter Einsatz des Komplexes **59**

Zu einer Lösung des Komplexes **59** (8.1 mg, 10  $\mu mol$ ) in 1.65 ml  $CH_2Cl_2$  wurde 1-Acetyl-1,3-diphenyl-3-propen (126 mg, 499  $\mu mol$ ) gegeben, gefolgt von Dimethylmalonat (0.17 ml, 0.19 g, 1.5 mmol) und BSA (0.37 ml, 0.30 g, 1.5 mmol) und einer Spatelspitze KOAc. Als Reaktionsgefäss wurde eine Youngampulle verwendet. Die Reaktion wurde unter einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die Ampulle wurde verschlossen und der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch kontrolliert. Nach 3 Monaten konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Es wurde erneut KOAc zugegeben und für eine weitere Woche gerührt. Wiederum liess sich keine Produktbildung beobachten.

## Versuchte stöchiometrische Reaktionen mit Komplex **63**



### Umsetzung mit Benzylamin

Palladiumkomplex **63** (7.1 mg, 10  $\mu\text{mol}$ ) wurden in ein ausgeheiztes NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.7 ml wasserfreiem Toluol- $d_8$  gelöst. Die Probe wurde bei ca. 345 K (Spektrometerangabe = 340 K) in einem Zeitraum von 11 h wiederholt  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopisch vermessen.

### Umsetzung mit dem Na-Kronenethersalz des Ethylmalonsäure-diethylesters

Der Palladiumkomplex **63** (10.9 mg, 15.8  $\mu\text{mol}$ ) wurde in der Drybox in ein getrocknetes NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.7 ml wasserfreiem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Es wurde ein Kontrollspektrum aufgenommen und anschliessend wurde in der Drybox das Na-Kronenethersalz (15-Crown-5) des Ethylmalonsäure-diethylesters (13.9 mg, 32.3  $\mu\text{mol}$ ) als Feststoff zur Lösung gegeben. Die Probe wurde über einen Zeitraum von 2.5 h wiederholt  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopisch vermessen.

### Umsetzung mit BSA, Dimethylmalonat und Kaliumacetat

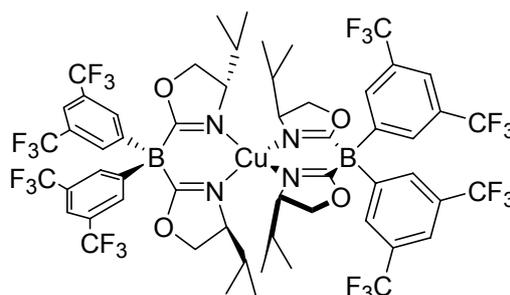
Der Palladiumkomplex **63** (10.3 mg, 14.9  $\mu\text{mol}$ ) wurde in ein ausgeheiztes NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.7 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Es wurde zur Kontrolle ein  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum aufgenommen und anschliessend wurde in der Drybox BSA (6.3  $\mu\text{l}$ , 44  $\mu\text{mol}$ ) und Dimethylmalonat (2.5  $\mu\text{l}$ , 22  $\mu\text{mol}$ ) zu der Lösung gegeben und ein erneutes Kontrollspektrum aufgenommen. Schliesslich wurde in der Drybox KOAc (1.1 mg, 11  $\mu\text{mol}$ ) zu der Lösung gegeben und die Probe wurde über einen Zeitraum von 9h 40 min wiederholt  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopisch vermessen. Die Messung wurde in einem NMR-Röhrchen mit Youngventil durchgeführt.

## Umsetzung mit BSA, Dimethylmalonat und Tetrabutylammoniumacetat

Zu einer Lösung des Palladiumkomplexes **63** (11.6 mg, 16.8  $\mu\text{mol}$ ) in 0.8 ml wasserfreiem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurde in der Drybox BSA (7.3  $\mu\text{l}$ , 51  $\mu\text{mol}$ ) und Dimethylmalonat (3.8  $\mu\text{l}$ , 33  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und von dieser Lösung wurde ein  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum aufgenommen. Anschliessend wurde in der Drybox  $\text{Bu}_4\text{NOAc}$  (Fluka puriss., 15.2 mg, 50.4  $\mu\text{mol}$ ) gegeben. Dazu wurde die Probe in einer 1 ml-Spritze aufgenommen und das  $\text{Bu}_4\text{NOAc}$  wurde mit der Messlösung in das NMR-Röhrchen gespült. Die Probe wurde anschliessend über einen Zeitraum von 9h 40 min wiederholt  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopisch vermessen. Die Messung wurde in einem NMR-Röhrchen mit Youngventil durchgeführt.

## Darstellung der Kupferkomplexe

### Komplex 57

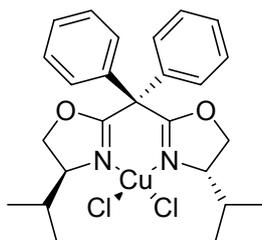


Das Lithiumsalz des Liganden **40k** wurde säulenchromatographisch gereinigt und der erhaltene protonierte Ligand **41k** (49 mg, 74  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 3 ml wasserfreiem Methanol (Fluka puriss., absolut) gelöst und  $\text{CuOAc}_2$  (7.1 mg, 39  $\mu\text{mol}$ )<sup>1</sup> wurde zu der Lösung gegeben und es wurde für 2 h im verschlossenen Kolben bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden anschliessend am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Die organische Phase wurde mit gesättigter wässriger Kochsalzlösung gewaschen und anschliessend mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen der flüchtigen Komponenten wurde der Feststoff in wenigen Tropfen Diethylether aufgenommen und die Lösung wurde in einem NMR-Röhrchen mit Pentan überschichtet. Das Produkt wurde in der Form türkiser Nadeln erhalten (19 mg, 37%).

$\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{CuF}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$  (1386.17): berechnet: C 48.52, H 3.78, N 4.04; gefunden: C 50.72, H 4.28, N 3.76.

<sup>1</sup> Da es sich um eine ältere, häufiger an der Luft verwendete Charge  $\text{CuOAc}_2$  handelte, hatte sich vermutlich schon teilweise das Monohydrat gebildet und die eingesetzte Menge Cu war somit etwas niedriger als angegeben.

## Komplex 55

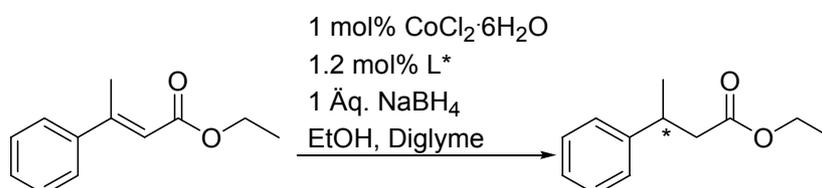


Bisoxazolinkomplex **54e** (44.2 mg, 113  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 2 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und  $\text{CuCl}_2$  (15.2 mg, 113  $\mu\text{mol}$ ) wurde als Feststoff zur Lösung gegeben. Es wurde für ca. 30 min gerührt und anschliessend wurden die flüchtigen Komponenten am Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in einigen Tropfen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und durch Überschichten der Lösung mit Pentan in einem NMR-Röhrchen wurde das Produkt in der Form türkiser Quader erhalten (57 mg, 96 %).

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{CuN}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (524.97): berechnet: C 57.20, H 5.76, N 5.34; gefunden: C 56.47, H 5.65, N 5.17.

MS (FAB):  $m/z$  (%): 843 ( $[\text{2M-Cu-4Cl}]^+$ , 18), 488 ( $[\text{M-Cl}]^+$ , 40), 453 ( $[\text{M-2Cl}]^+$ , 92), 391 ( $[\text{M-Cu-2Cl+H}]^+$ , 100), 341 (24), 298 (16), 149 (20).

## Cobalt vermittelte Reduktion von *trans*- $\beta$ -Methylzimtsäureethylester



Diese Reaktionen wurden analog zu beschriebenen Prozeduren durchgeführt [212, 213].  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2.4 mg, 10  $\mu\text{mol}$ ) und Borabisoxazolin **41d** (4.8 mg, 12  $\mu\text{mol}$ ) wurden in der Drybox in separate HPLC-Gläschen mit Teflondichtung eingewogen.  $\text{NaBH}_4$  (37.8 mg, 999  $\mu\text{mol}$ ) wurde ebenfalls in der Drybox in ein ausgeheiztes schlankes Younggefäss eingewogen. Die befüllten Gefässe wurden ausgeschleust. Ein weiteres ausgeheiztes Younggefäss wurde unter einer Argonatmosphäre mit *trans*- $\beta$ -Methylzimtsäureethylester (183  $\mu\text{l}$ , 1.00 mmol) befüllt. Das  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurde in 100  $\mu\text{l}$  wasserfreiem EtOH (Fluka puriss., absolut) gelöst. Dies liess sich einfach bewerkstelligen indem das Schraubdeckelgläschen an der Spitze der Nadel der  $\mu\text{l}$ -Spritze, welche während des Lösevorgangs durch das Septum gestochen blieb, leicht hin und her geschwenkt wurde. Die Lösung wurde in der gleichen  $\mu\text{l}$ -Spritze wieder aufgezogen und so zum Substrat gegeben. In der gleichen Weise wurde der Ligand in 200  $\mu\text{l}$

wasserfreiem EtOH gelöst und ebenfalls zu der Lösung aus Substrat und  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  transferiert. Bei der Zugabe des Liganden intensivierte sich die Blaufärbung der Lösung deutlich. Schliesslich wurden 280  $\mu\text{l}$  wasserfreies Diglyme (Fluka puriss., absolut) zur Lösung aus Substrat/ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /Ligand gegeben und die Lösung wurde durch drei freeze/thaw-Cyclen entgast. Anschliessend wurde die entgaste Lösung mittels einer 1-ml-Spritze in das Younggefäss, welches das  $\text{NaBH}_4$  enthielt, transferiert. Es wurden unmittelbar nach der Zugabe weitere 3 freeze/thaw-Cyclen durchgeführt. Nach dem Auftauen war die Lösung rosafarben. Anschliessend wurde für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Umsatzbestimmung wurden einige Tropfen der Reaktionslösung durch eine mit einem Glaswollpropfen und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  befeuchtetem Kieselgel befüllten Pipette filtriert, wobei ebenfalls  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zur Eluation benutzt wurde. Die Reaktion wurde anschliessend durch die Zugabe von 2 ml demineralisiertem Wasser, gefolgt von 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , abgebrochen. Die Phasen wurden im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert (2 x 10 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach der vorsichtigen Entfernung des grössten Teils der flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand über Kieselgel filtriert ( $\varnothing = 2 \text{ cm}$ ,  $h \approx 12 \text{ cm}$ , Hexan/ $\text{Et}_2\text{O} = 15/1$ ). Es wurden 124 mg eines Gemisches aus Produkt und Edukt erhalten. Wurden bei analogen Reaktionen Proben zur Umsatzbestimmung vor dem endgültigen Abbruch der Reaktion entnommen wurde die Reaktionsmischung anschliessend an die Entnahme durch 3 freeze/thaw-Cyclen entgast.

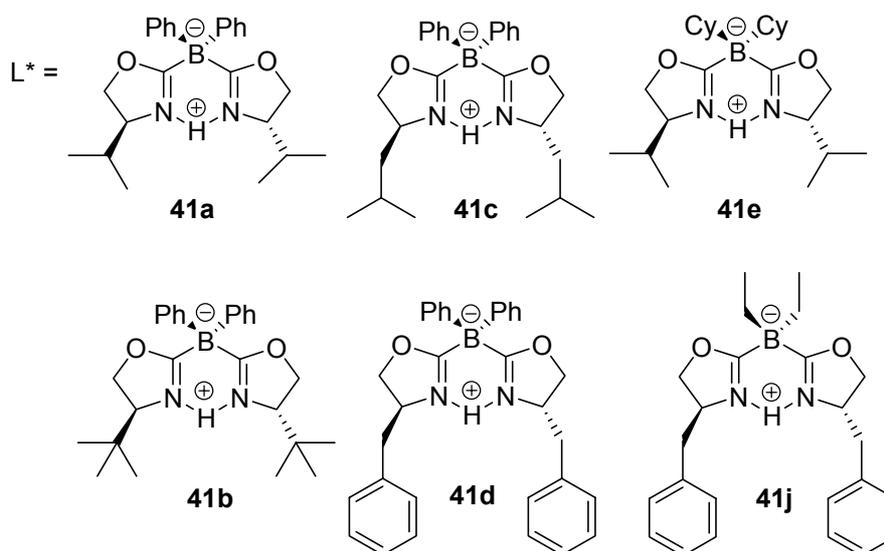
$^1\text{H}$  NMR-Spektrum einer typischen über Kieselgel filtrierten Reaktionsmischung (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 1.18$  (t,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 3 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , Produkt),  $\sim 1.33$  (d, überlagert,  $^3J \approx 8.0 \text{ Hz}$ , 3 H,  $\text{CHCH}_3$ , Produkt), 1.35 (t,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 3 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , Edukt), 2.61 (d,  $^4J = 1.3 \text{ Hz}$ , 3 H,  $\text{HC}=\text{CCH}_3$ ), 3.31 (,sex',  $^3J = 7.0\text{-}8.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ , Produkt), 4.11 (q,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , Produkt), 4.25 (q,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , Edukt), 6.17 (q,  $^4J = 1.3 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{HC}=\text{C}$ ), 7.16-7.53 (m, 5 H, Produkt und Edukt,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ) ppm.

Umsatzbestimmung: GC (Restek Rtx-1701 (30 m, 60 kPa He), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 10 min):  $t_{\text{R}} = 14.5$  (Produkt), 17.2 (Edukt) min.

Bestimmung des Enantiomerenüberschusses: GC ( $\gamma\text{-CD}_{\text{TFA}}$ , 30 m, 60 kPa  $\text{H}_2$ , 85 °C isotherm):  $t_{\text{R}} = 32.7$  (R), 33.7 (S) min.

Ligand	Umsatz [%]	Ausbeute [mg]	Zeit [h]	ee [%]
<b>41a</b> <sup>a)</sup>	20 <sup>b)</sup>	125	48	47 ( <i>R</i> )
<b>41c</b>	20 F1 <sup>b, c)</sup>	107	48-49	41 ( <i>S</i> )
	36 F2 <sup>b, c)</sup>	32	-	-
<b>41e</b> <sup>a, d)</sup>	14	-	48	-
	14	-	187	-
	-	-	215	5 ( <i>R</i> )
<b>41b</b> <sup>a)</sup>	8	-	40	-
	10	-	144	1-2
<b>41d</b>	69	-	49	51 ( <i>S</i> )
<b>41j</b>	18	-	48	15 ( <i>S</i> )

a) Die protonierten Bora-BOXliganden **41a**, **41e** und **41b** wurden von Clément Mazet erhalten, bei dem ich mich hiermit bedanken möchte b) Die Umsatzbestimmung wurde erst nach der Filtration über Kieselgel (Hexan/Et<sub>2</sub>O = 15/1) durchgeführt c) Es wurden zwei Fraktionen nach der Filtration separat eingedampft (F1, F2) d) Der Ligand wurde versehentlich in nur 100 µl statt 200 µl EtOH gelöst, so dass sich insgesamt nur 200 µl EtOH in der Reaktionslösung befanden.



## Allylische Oxidation von Cyclohexen und Cyclopenten

*Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (unter Einsatz der Lithiumsalze der Borabisoxazoline):*

Bora-BOXligand **40a** (14.9 mg, 37.6 µmol) und Cu(I)PF<sub>6</sub>·4CH<sub>3</sub>CN (9.3 mg, 25 µmol) wurden in der Drybox in ein ausgeheiztes schlankes Younggefäß eingewogen und 2 ml CH<sub>3</sub>CN (Fluka, puriss., absolut) wurde zu den Feststoffen gegeben. Der Kolben wurde verschlossen und ausgeschleust und es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde unter einem Argongegenstrom Cyclohexen (0.20 ml, 2.0 mmol) gefolgt von *tert*-Butylperbenzoat (95 µl, 0.50 mmol) zur Lösung gegeben. Es wurde gerührt und der Reaktionsverlauf wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. (Dünnschichtplatten mit Fluoreszenzindikator,

UV-Licht 254 nm, Laufmittel z.B. Hexan/Et<sub>2</sub>O 15:1). Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung in einen Spitzkolben pipettiert und der Reaktionskolben mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgespült. Die flüchtigen Komponenten wurden vorsichtig am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wurde in einer geringen Menge des Laufmittels (Hexan/Et<sub>2</sub>O = 15/1) aufgeschlämmt und auf die Silicaschicht aufgetragen (Ø = 2 cm, h = 12-15 cm). Das Produkt wurde als farblose viskose Flüssigkeit erhalten (60 mg, 59 %). Zusätzlich wurden 8 mg Edukt isoliert (8%). Die Produkte einen negativen Drehwert auf, d.h. es wurde bevorzugt das (*S*)-Enantiomer gebildet.

#### *Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (unter Einsatz der protonierten Borabisoxazoline)*

Es wurde nahezu identisch zur *allgemeinen Arbeitsvorschrift 4* vorgegangen:

Der protonierte Borabisoxazolinligand **41j** (14.5 mg, 37.1 µmol), Cu(I)PF<sub>6</sub>·4CH<sub>3</sub>CN (9.1 mg, 24 µmol) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10.6 mg, 76.7 µmol) wurden in der Glovebox in ein ausgeheiztes, schlankes Younggefäß eingewogen. Es wurden 2 ml CH<sub>3</sub>CN (Fluka, puriss., absolut) zugegeben und unter Rühren für 1 h vorkomplexiert. Anschliessend wurde Cyclopenten (176 µl, 1.99 mmol) gefolgt von *tert*-Butylperbenzoat (95 µl, 0.50 mmol) zur Reaktionslösung gegeben. Im weiteren wurde identisch zur *allgemeinen Arbeitsvorschrift 4* vorgegangen. Die Aufarbeitung erfolgte nach 50 h Reaktionszeit. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten (67 mg, 71 %).

[α]<sub>D</sub> (20°C, c = 1.08): -189.8°.

#### **Einsatz des Bisoxazolinliganden 54e**

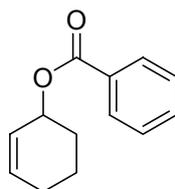
Es wurde identisch zur *allgemeinen Arbeitsvorschrift 5* für die protonierten Borabisoxazoline vorgegangen, jedoch kein K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> verwendet.

#### **Bestrahlung der Reaktionen**

Entsprechend der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 5* wurde Borabisoxazolin **41j** (14.6 mg, 37.5 µmol), Cu(I)PF<sub>6</sub>·4CH<sub>3</sub>CN (9.3 mg, 25 µmol) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10.7 mg, 77.4 µmol) in einer Youngampulle in 2 ml CH<sub>3</sub>CN gerührt. Anschliessend wurde Cyclohexen (0.20 ml, 2.0 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde in einem Aceton/Trockeneis-Bad eingefroren und im Argongegenstrom wurde *tert*-Butylperbenzoat (95 µl, 0.50 mmol) zu der gefrorenen Lösung gegeben. Der Kolben wurde anschliessend im Kältebad (-12 bis -15°C, Methanol)

aufgetaut und gerührt. Die Reaktion wurde mit einer Osram Ultravitalux Stativlampe (300 W) bestrahlt. Der Kolben wurde an der lichtintensivsten Stelle im Kältebad plaziert. Zusätzlich wurde Alufolie benutzt um möglichst viel des Lichtes in das verspiegelte Dewargefäß zu lenken. Die Reaktion wurde nach der *allgemeinen Arbeitsvorschrift 4* nach 2.7 d zügig aufgearbeitet (82 mg, 81 %).

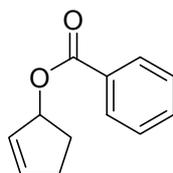
### Benzoessäurecyclohex-2-enylester



$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 1.64\text{-}1.77$  (m, 1 H, CHH), 1.78-2.22 (m, 5 H, 2 x  $\text{CH}_2$ , CHH), 5.51 ( $m_c$ , 1 H, CH), 5.84 ( $m_c$ , 1 H, CH), 6.01 ( $m_c$ , 1 H, CH), 7.43 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  meta), 7.55 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para), 8.06 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho) ppm.

HPLC (Daicel OD-H, n-Heptan/*i*-PrOH = 99.8 : 0.2, 0.5 ml/min, 20°C, 210 und 230 nm): 16.1 (*S*), 17.4 min (*R*). Die Integration der Signale erfolgte unter Anwendung der split-peak-Methode.

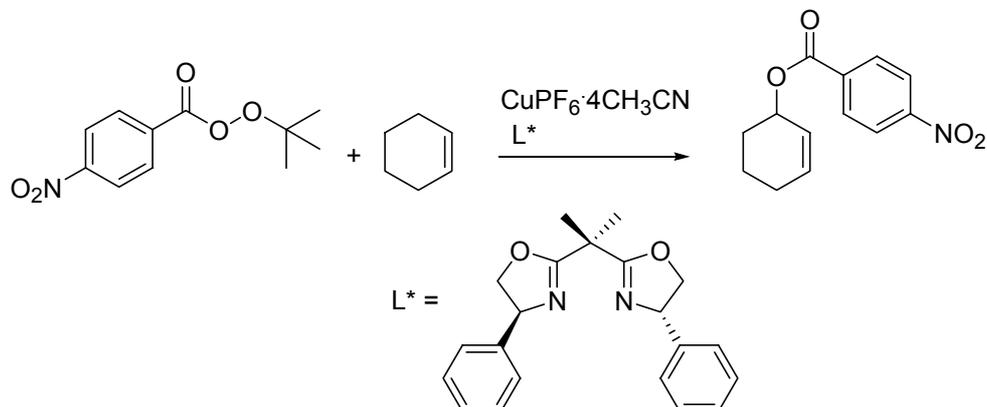
### Benzoessäurecyclopent-2-enylester



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 1.93 - 2.01$  (m, 1 H, CHH), 2.33-2.47 (m, 2 H, CHH und CHH), 2.52-2.66 (m, 1 H, CHH), 5.95 ( $m_c$ , 2 H, OCH und C=CH), 6.16 ( $m_c$ , 1 H, HC=C), 7.42 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  meta), 7.54 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  para), 8.03 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$  ortho) ppm.

HPLC (Daicel OD-H, n-Heptan/*i*-PrOH = 99.8 : 0.2, 0.5 ml/min, 20°C, 210 und 230 nm): 16.5 (*S*), 19.4 (*R*) min.

## Allyische Oxidation von Cyclohexen unter Verwendung von *tert*-Butyl-*para*-nitroperbenzoat



Bei diesen Experimenten handelt es sich um eine versuchte Reproduktion von Literaturergebnissen [194]. Der Bisoxazolinligand wurde kurz vor der Verwendung säulenchromatographisch gereinigt (Alox basisch,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 100/1$ ). Acetonitril (Fluka puriss., absolut) wurde vor der Verwendung von  $\text{CaH}_2$  unter Argon destilliert. (*S,S*)-2,2'-Isopropyliden-bis-(4-phenyl-2-oxazolin) (44.1 mg, 132  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Cu(I)PF}_6 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$  (46.5 mg, 125  $\mu\text{mol}$ ) wurden in eine Youngampulle in der Drybox eingewogen. Nach der Zugabe von 3 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde für 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde die Lösung in einem Kältebad auf  $-18$  bis  $-32^\circ\text{C}$  abgekühlt und Cyclohexen (0.44 ml, 4.3 mmol) gefolgt von *tert*-Butyl-*para*-nitroperbenzoat (203 mg, 84.9  $\mu\text{mol}$ , Zugabe als Feststoff). Anschliessend wurden 3 pump/freeze/thaw-Cyclen durchgeführt und die Lösung wurde schliesslich im Kältebad für 32 Tage gerührt. Die Temperatur des Kältebades schwankte in dieser Zeit zwischen  $-18^\circ\text{C}$  und  $-23^\circ\text{C}$ . Kurzzeitig wurden  $-25^\circ\text{C}$  erreicht. Zur Aufarbeitung wurden die flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer entfernt, dessen Bad mit Eiswasser gefüllt wurde. (Bei den später folgenden Versuchen wurden die flüchtigen Komponenten bei  $< -18^\circ\text{C}$  am Vakuum entfernt.) Durch eine schnell folgende chromatographische Reinigung der Reaktionsmischung an Kieselgel ( $\varnothing = 2\text{cm}$ ,  $h = 11\text{cm}$ , Hexan/ $\text{Et}_2\text{O} = 15/1$ ) wurden 86 mg Produkt (41%) und 60 mg *tert*-Butyl-*para*-nitroperbenzoat (30%) isoliert. 67.6 % *ee* (*S*).

$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 1.68\text{-}1.77$  (m, 1 H, CHH), 1.79-1.95 (m, 2 H, CHH und CHH), 1.95-2.11 ( $m_c$ , 2 H, CHH und CHH), 2.12-2.21 ( $m_c$ , 2 H, CHH), 5.54 ( $m_c$ , 1 H, CH), 5.83 ( $m_c$ , 1 H, CH), 6.05 ( $m_c$ , 1 H, CH) ppm.

$[\alpha]_D$  ( $20^\circ\text{C}$ ,  $c = 0.405$ )  $\approx -150^\circ$

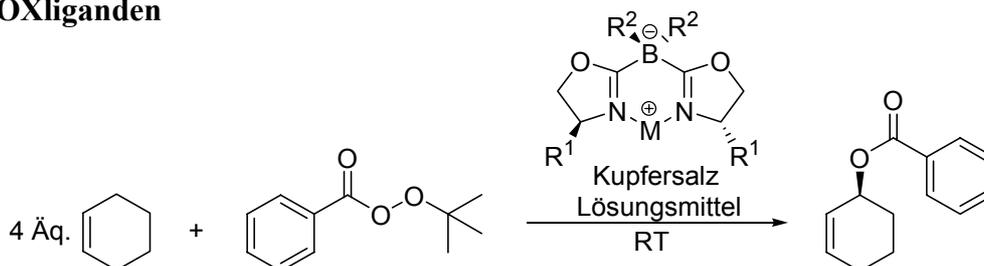
HPLC (Daicel AD-H, n-Heptan/i-PrOH = 99.5 : 0.5, 0.5 ml/min, 20°C, 210 und 230 nm: 32.2 (R), 37.8 (S) min. Die Zuordnung der Enantiomere zu den Retentionszeiten erfolgte aufgrund des negativen Drehwertes und den Angaben in Referenz [194].

*Es wurden zwei weitere Experimente in der oben beschriebenen Weise durchgeführt:*

Aus der Umsetzung von (*S,S*)-2,2'-Isopropyliden-bis-(4-phenyl-2-oxazolin) (31.7 mg, 94.7 µmol), Cu(I)PF<sub>6</sub>·4CH<sub>3</sub>CN (32.4 mg, 86.9 µmol, Vorkomplexieren für 2.5 h), Cyclohexen (261 µl, 2.58 mmol) und *tert*-Butyl-*para*-Nitroperbenzoat (123.5 mg 516.2 µmol) wurden nach 10 Tagen Reaktionszeit (bei einer Temperatur zwischen -19°C und -23°C) 45 mg Produkt (36%) und 52 mg *tert*-Butyl-*para*-Nitroperbenzoat (43%) isoliert. Die flüchtigen Komponenten wurden zum Abbruch der Reaktion bei -18 °C bis -30°C entfernt. 68.2 % *ee* (*S*).

Aus der Umsetzung von (*S,S*)-2,2'-Isopropyliden-bis-(4-phenyl-2-oxazolin) (32.0 mg, 95.6 µmol), Cu(I)PF<sub>6</sub>·4CH<sub>3</sub>CN (32.7 mg, 87.7 µmol, Vorkomplexieren für 2.5 h), Cyclohexen (264 µl, 2.61 mmol) und *tert*-Butyl-*para*-Nitroperbenzoat (124.7 mg 521.3 µmol) wurden nach 20 Tagen Reaktionszeit (bei einer Temperatur zwischen -18°C und -24°C) 62 mg Produkt (48%) und 46 mg *tert*-Butyl-*para*-Nitroperbenzoat (37%) isoliert. Die flüchtigen Komponenten wurden zum Abbruch der Reaktion bei -18 °C bis -30°C entfernt. 66.1 % *ee* (*S*). (Dieser Enantiomerenüberschuss wurde erst ca. 3 Monate nach der Durchführung der Reaktion bestimmt).

## Screening der Reaktionsbedingungen für die allyliche Oxidation unter Einsatz der Bora-BOXliganden

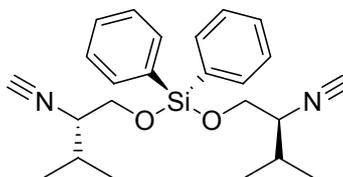


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	M	Ligand [mol%]	Kupfersalz ([mol%])	Lösungs- mittel	Additiv ([mol%])	Zeit [d]	yield <sup>a)</sup> [%]	ee [%]
Bn	Et	H	11	CuPF <sub>6</sub> ·4CH <sub>3</sub> CN (5)	CH <sub>3</sub> CN	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (22)	8 <sup>b)</sup>	0	-
Bn	Et	H	2.6	CuPF <sub>6</sub> ·4CH <sub>3</sub> CN (2.5)	CH <sub>3</sub> CN	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (5.2)	≤5	80	57
Bn	Et	H	7.5	CuPF <sub>6</sub> ·4CH <sub>3</sub> CN (5)	CH <sub>3</sub> CN	-	27	66	41
Bn	Et	H	7.5	CuPF <sub>6</sub> ·4CH <sub>3</sub> CN (5)	CH <sub>3</sub> CN	Molsieb 4Å	4	73	73
<i>i</i> -Pr	Ph	Li	6	(CuOTf) <sub>2</sub> PhH (2.4)	Aceton <sup>c)</sup>	PhNHNH <sub>2</sub> (2.5)	2-3	71	36
<i>i</i> -Pr	Ph	Li	6	Cu(OTf) <sub>2</sub> (5)	Aceton <sup>c)</sup>	PhNHNH <sub>2</sub> (6)	2.7	52 <sup>d)</sup>	27
<i>i</i> -Pr	Ph	Li	6	(CuOTf) <sub>2</sub> PhH (2.5)	CH <sub>3</sub> CN	PhNHNH <sub>2</sub> (6)	21	43 <sup>e)</sup>	51
<i>i</i> -Pr	Ph	Li	6	(CuOTf) <sub>2</sub> PhH (2.5)	Aceton <sup>c)</sup>	-	2	42 <sup>f)</sup>	36
<i>i</i> -Pr	Ph	Li	6	Cu(OTf) <sub>2</sub> (5)	Aceton <sup>c)</sup>	-	12	56 <sup>g)</sup>	42
<i>i</i> -Pr	Ph	Li	6	CuCl (5)	Aceton <sup>c)</sup>	NaBAR <sub>F</sub> (6)	2	68	39
<i>i</i> -Pr	Ph	Li	6	CuCl <sub>2</sub> (5)	Aceton	NaBAR <sub>F</sub> (12)	2	64	27

a) isolierte Ausbeute b) es konnte keine Produktbildung dünnschichtchromatographisch beobachtet werden c) Acros, extra dry d) Es wurden zusätzlich 43% Perester isoliert e) Es wurden zusätzlich 12% Perester isoliert f) Es wurden zusätzlich 16% Perester isoliert g) Es wurden zusätzlich 6% Perester isoliert; die Reaktionen wurden in einem 0.5 mmol-Massstab in 2 ml CH<sub>3</sub>CN durchgeführt; die Additive wurden jeweils zu Beginn des Vorkomplexierens zugegeben oder direkt mit dem Metallprecursor und dem Liganden in den Reaktionskolben eingewogen.

## Synthese eines Bisisonitrils

### Bis(2-(*S*)-isocyano-3-methyl-butoxy)-diphenylsilan (64)



Diese Verbindung wurde in Analogie zu der Synthese der Borabisoxazoline dargestellt (*Allgemeine Arbeitsvorschrift 3*). (*S*)-4-(2-Propyl)-4,5-dihydro-oxazol (**39a**) (527 mg, 4.66 mmol) wurde in 50 ml absolutiertem THF unter einer Argonatmosphäre gelöst. Nach der Zugabe von *tert*-Butyllithium (2.87 ml einer 1.7 M Lösung, 4.88 mmol) wurde bei -78°C für 30 Minuten gerührt. Eine Lösung von Dichlorodiphenylsilan (479  $\mu$ l, 589 mg, 2.33 mmol) in absolutiertem Toluol wurde anschliessend mittels einer Transferkanüle zu Reaktionslösung gegeben. Insgesamt wurden für den Transfer 3 ml Toluol verwendet. Unmittelbar nach der Zugabe wurde das Kältebad entfernt und es wurde über Nacht gerührt. Anschliessend wurden die flüchtigen Komponenten am Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in einer kleinen Menge des Laufmittelgemisches für die chromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc = 9/1) aufgeschlämmt und so auf die Chromatographiesäule aufgetragen ( $\varnothing = 2$  cm,  $h = 12$  cm, Hexan/EtOAc = 9/1). Das Produkt wurde als fast farbloses Öl erhalten (527 mg, 54 %).

$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.98$  (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ), 1.00 (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ), 1.99 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.55 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 3.82 – 3.87 (m, 2 H,  $\text{OCHH}$ ), 3.88 – 3.94 (m, 2 H,  $\text{OCHH}$ ), 7.42 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H meta}$ ), 7.48 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H para}$ ), 7.68 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H ortho}$ ) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.1$ , 19.5 ( $\text{CH}_3$ ), 28.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 62.6 (t,  $^1J_{\text{CN}} = 6.0$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 63.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 128.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H meta}$  zu Si), 130.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}} ipso$  zu Si) 131.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H para}$  zu Si), 134.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H ortho}$  zu Si), 156.9 (t,  $^1J_{\text{CN}} = 5.3$  Hz, NC) ppm.

IR (ATR): 3047w, 2962m, 2878m, 2137s, 1589w, 1466m, 1427w, 1396w, 1366w, 1119vs, 1065s, 995m, 833s, 740s, 717s, 702s.

MS (FAB):  $m/z$  (%): 407 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 94), 321 (33), 294 ( $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}]^+$ , 21), 267 (36), 238 (13), 225 (18), 208 (43), 199 (82), 189 (23), 183 (21), 165 (15), 148 (18), 139 (19), 91 (100), 77 (23), 69 (84), 55 (14), 45 (13), 41 (60), 39 (13).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$  (406.59): berechnet: C 70.90, H 7.44, N 6.89; gefunden: C 70.91, H 7.53, N 6.78.

## Kristallstrukturanalyse

Verbindung	57	55
Summenformel	$C_{56}H_{52}B_2Cu_1F_{24}N_4O_4$	$C_{26}H_{32}Cl_4Cu_1N_2O_2$
Molare Masse [g/mol]	1386.17	609.91
Temperatur [K]	173	173
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Elementarzellkonstanten [Å,°]	a = 14.5342(2) α = 90 b = 21.2617(3) β = 90 c = 40.8773(5) γ = 90	a = 10.3143(6) α = 90 b = 15.0541(15) β = 90 c = 17.8386(11) γ = 90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	12632.0(3)	2769.8(4)
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.458	1.375
Z	8	4
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.463	1.201
F (000)	5624.021	1260
Kristalldimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0.16 x 0.21 x 0.30	0.18 x 0.21 x 0.23
θ-Bereich für die Datensammlung	2.917° / 25.032°	3.019° / 31.505°
Reflexe	51166	102125
davon unabhängig	21465	9224
Daten/Parameter	18050/2073	5664/446
goodness-of-fit	1.1451	1.0959
R	0.0567	0.0241
R <sub>w</sub>	0.0632	0.0451
min/max Transmission	0.91/0.93	0.78/0.81
Strahlung	Mo K <sub>α</sub> (λ = 0.71073 Å)	Mo K <sub>α</sub> (λ = 0.71073 Å)

Verbindung	<b>63</b>
Summenformel	$C_{39}H_{43}B_1N_2O_2Pd_1$
Molare Masse [g/mol]	688.99
Temperatur [K]	123
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P 2_1 2_1 2_1$
Elementarzellkonstanten [ $\text{\AA}$ , $^\circ$ ]	$a = 10.7680(16)$ $\alpha = 90$ $b = 16.117(2)$ $\beta = 90$ $c = 19.1771(8)$ $\gamma = 90$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	3328.1(7)
Dichte (ber.) [ $\text{g/cm}^3$ ]	1.375
Z	4
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.594
F (000)	1432
Kristalldimensionen [ $\text{mm}^3$ ]	0.14 x 0.16 x 0.26
$\theta$ -Bereich für die Datensammlung	$3.113^\circ / 30.025^\circ$
Reflexe	93075
davon unabhängig	9709
Daten/Parameter	7422/419
goodness-of-fit	1.0575
R	0.0237
$R_w$	0.0339
min/max Transmission	0.91 / 0.92
Strahlung	Mo $K_\alpha$ ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )

## Literaturverzeichnis

- [1] Natta, G.; Farina, M.; Peraldo, M.; Bressan, G., *Makromol. Chem.* **1961**, *43*, 68-75.
- [2] Nozaki, H.; Moriuti, S.; Takaya, H.; Noyori, R., *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, (43), 5239-44.
- [3] Kagan, H. B. in *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, (Hrsg.: Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H.), Springer, Berlin, **1999**; Bd. 1, 9-30.
- [4] Yoon, T. P.; Jacobsen, E. N., *Science* **2003**, *299*, (5613), 1691-3.
- [5] Ojima, I.; (Hrsg.), *Catalytic Asymmetric Synthesis, 2nd Edition*, Wiley-VCH, **2000**.
- [6] Pamies, O.; Dieguez, M.; Claver, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, (11), 3646-7.
- [7] Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H.; (Hrsg.), *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer, Berlin, **1999**; Bd. 1-3.
- [8] Breuer, M.; Ditrich, K.; Habicher, T.; Hauer, B.; Kessler, M.; Stuermer, R.; Zelinski, T., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, (7), 788-824.
- [9] Fritschi, H.; Leutenegger, U.; Pfaltz, A., *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, (6), 1553-65.
- [10] Fritschi, H.; Leutenegger, U.; Siegmann, K.; Pfaltz, A.; Keller, W.; Krathy, C., *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, (6), 1541-52.
- [11] Irie, R.; Noda, K.; Ito, Y.; Matsumoto, N.; Katsuki, T., *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, (50), 7345-8.
- [12] Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, (7), 2801-3.
- [13] Breit, B., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *143*, (1-3), 143-54.
- [14] Yamamoto, A., *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, (1-2), 337-48.
- [15] Knipe, A. C.; McGuinness, S. J.; Watts, W. E., *Chem. Commun.* **1979**, (19), 842-3.
- [16] Faller, J. W.; Rosan, A. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, (11), 3388-9.
- [17] Kocienski, P.; Bell, R.; Bourque, E.; Christopher, J. A.; Cooksey, J.; Gunn, A.; Kuhl, A.; Li, Y.; Uppal, S.; Yuen, J., *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, (3), 477-94.
- [18] Maryanoff, B. E.; Hutchins, R. O., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, (22), 3475-80.
- [19] Fleming, S.; Lupton, M. K.; Jekot, K., *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, (10), 2534-40.
- [20] Cowley, A. H.; Kemp, R. A., *Chem. Rev.* **1985**, *85*, (5), 367-82.
- [21] Gudat, D., *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, (8), 1087-94.
- [22] Schoeller, W. W.; Tubbesing, U., *THEOCHEM* **1995**, *343*, 49-55.
- [23] Suresh, C. H.; Koga, N., *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, (16), 3718-21.

- [24] Hardman Ned, J.; Abrams Michael, B.; Pribisko Melanie, A.; Gilbert Thomas, M.; Martin Richard, L.; Kubas Gregory, J.; Baker, R. T., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, (15), 1955-8.
- [25] Herrmann, W. A., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, (8), 1290-309.
- [26] Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbaie, F. P.; Bertrand, G., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, (1), 39-91.
- [27] Nakazawa, H., *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *611*, (1-2), 349-63.
- [28] Denk, M. K.; Gupta, S.; Lough, A. J., *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, (1), 41-9.
- [29] Gudat, D.; Haghverdi, A.; Hupfer, H.; Nieger, M., *Chem.--Eur. J.* **2000**, *6*, (18), 3414-25.
- [30] Sanchez, M.; Mazieres, M. R.; Lamande, L.; Wolf, R. in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, (Hrsg.: Scherer, M.; Regitz, M. J.), Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**; Bd. D1, 129-48.
- [31] Ellis, B. D.; Ragona, P. J.; Macdonald, C. L. B., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, (24), 7857-67.
- [32] Burford, N.; Losier, P.; Bakshi, P. K.; Cameron, T. S., *Chem. Comm.* **1996**, (3), 307-8.
- [33] Burford, N.; Ragona, P. J., *Dalton Trans.* **2002**, (23), 4307-15.
- [34] Reed, R.; Reau, R.; Dahan, F.; Bertrand, G., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, (3), 399-401.
- [35] Abrams, M. B.; Scott, B. L.; Baker, R. T., *Organometallics* **2000**, *19*, (24), 4944-56.
- [36] Cowley, A. H.; Kemp, R. A.; Lasch, J. G.; Norman, N. C.; Stewart, C. A.; Whittlesey, B. R.; Wright, T. C., *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, (6), 740-9.
- [37] Marre, M. R.; Sanchez, M.; Wolf, R., *Chem. Commun.* **1984**, (9), 566-7.
- [38] Marre, M. R.; Sanchez, M.; Wolf, R., *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1982**, *13*, (3), 327-30.
- [39] Cowley, A. H.; Kemp, R. A.; Stewart, C. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, (11), 3239-40.
- [40] Burford, N.; Losier, P.; Bakshi, P. K.; Cameron, T. S., *Dalton Trans.* **1993**, (1), 201-2.
- [41] Bertrand, G.; Stelzig, L.; Guerret, O.; Buron, C.; Gornitzka, H.; Burattin, P., (Rhodia Fiber and Resin Intermediates, Fr.), Patent: WO9960004, US6492525, **1999**.
- [42] Adams, R. D.; Chodosh, D. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, (3), 812-17.
- [43] Hayton, T. W.; Legzdins, P.; Sharp, W. B., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, (4), 935-91.
- [44] Malisch, W.; Grun, K.; Fey, O.; Abd El Baky, C., *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, (2), 285-91.

- [45] Malisch, W.; Hindahl, K.; Schemm, R., *Chem. Ber.* **1992**, *125*, (9), 2027-9.
- [46] Gudat, D., *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 71-106.
- [47] Hutchins, L. D.; Paine, R. T.; Campana, C. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, (13), 4521-3.
- [48] Baker, R. T.; Whitney, J. F.; Wreford, S. S., *Organometallics* **1983**, *2*, (8), 1049-51.
- [49] Light, R. W.; Paine, R. T., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, (7), 2230-1.
- [50] Montemayor, R. G.; Sauer, D. T.; Fleming, S.; Bennett, D. W.; Thomas, M. G.; Parry, R. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, (7), 2231-3.
- [51] Abrams, M. B.; Scott, B. L.; Baker, R. T., *Book of Abstracts, 218th ACS National Meeting, New Orleans, Aug. 22-26 1999*, INOR-163.
- [52] Kawamura, K.; Nakazawa, H.; Miyoshi, K., *Organometallics* **1999**, *18*, (23), 4785-94.
- [53] Snow, S. S.; Jiang, D. X.; Parry, R. W., *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, (10), 1629-31.
- [54] Gudat, D.; Haghverdi, A.; Nieger, M., *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 383-94.
- [55] Jones, V. A.; Sriprang, S.; Thornton-Pett, M.; Kee, T. P., *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, (1-2), 199-218.
- [56] Brunel, J.-M.; Villard, R.; Buono, G., *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, (25), 4669-72.
- [57] Renard, S. L.; Kee, T. P., *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 516-21.
- [58] Müller, D. W., Dissertation, Universität Basel, **1993**.
- [59] Weisman, G. R.; Reed, D. P., *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, (15), 5186-7.
- [60] Medlock, J., persönliche Mitteilung, Basel, **2002**.
- [61] Cowley, A. H.; Kemp, R. A.; Wilburn, J. C., *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, (12), 4289-93.
- [62] Veith, M.; Kruhs, W.; Huch, V., *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *105*, (1-4), 217-20.
- [63] Mazieres, M. R.; Roques, C.; Sanchez, M.; Majoral, J. P.; Wolf, R., *Tetrahedron* **1987**, *43*, (9), 2109-18.
- [64] Verkade, J. G.; White, D. W.; Bertrand, R. D.; McEwen, G. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, (24), 7125-35.
- [65] Haegele, G.; Kueckelhaus, W.; Tossing, G.; Seega, J.; Harris, R. K.; Creswell, C. J.; Jageland, P. T., *Dalton Trans.* **1987**, (4), 795-805.
- [66] Renard, S. L.; Fisher, J.; Kilner, C. A.; Thornton-Pett, M.; Kee, T. P., *Dalton Trans.* **2002**, (14), 2921-32.
- [67] Schultz, C. W.; Parry, R. W., *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, (12), 3046-50.
- [68] Cowley, A. H.; Lattman, M.; Wilburn, J. C., *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, (9), 2916-19.

- [69] Dakternieks, D.; Di Giacomo, R., *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1985**, *24*, (3), 217-24.
- [70] Lubber, J.; Schmidpeter, A., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1976**, *15*, (2), 111-2.
- [71] Friedrich, P.; Huttner, G.; Lubber, J.; Schmidpeter, A., *Chem. Ber.* **1978**, *111*, (4), 1558-63.
- [72] Denk, M. K.; Gupta, S.; Ramachandran, R., *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, (50), 9025-8.
- [73] Berger, S.; Braun, S.; Kalinowski, H.-O., *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**; Bd. 3.
- [74] Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L., *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, (4), 1144-57.
- [75] Cabanal-Duvillard, I.; Mangeney, P., *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, (20), 3877-80.
- [76] Seiders, T. J.; Ward, D. W.; Grubbs, R. H., *Org. Lett.* **2001**, *3*, (20), 3225-8.
- [77] Payrastra, C.; Madaule, Y.; Wolf, J. G.; Kim, T. C.; Mazieres, M. R.; Wolf, R.; Sanchez, M., *Heteroat. Chem.* **1992**, *3*, (2), 157-62.
- [78] Guzel, B.; Omary, M. A.; Fackler, J. P.; Akgerman, A., *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *325*, (1,2), 45-50.
- [79] Denise, B.; Pannetier, G., *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, (3), 455-64.
- [80] De La Cruz, A.; Koeller, K. J.; Rath, N. P.; Spilling, C. D.; Vasconcelos, I. C. F., *Tetrahedron* **1998**, *54*, (35), 10513-24.
- [81] Pudovik, M. A.; Pudovik, A. N., *Zh. Obshch. Khim.* **1973**, *43*, (10), 2147-9.
- [82] Lutsenko, I. F.; Foss, V. L., *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, (4), 917-44.
- [83] Foss, V. L.; Lukashev, N. V.; Lutsenko, I. F., *Zh. Obshch. Khim.* **1980**, *50*, (6), 1236-46.
- [84] Irvine, D. J.; Cole-Hamilton, D. J.; Barnes, J.; Hodgson, P. K. G., *Polyhedron* **1989**, *8*, (12), 1575-7.
- [85] Wang, K.; Emge, T. J.; Goldman, A. S., *Organometallics* **1994**, *13*, (5), 2135-7.
- [86] Gardner, S.; Motevalli, M.; Shastri, K.; Sullivan, A. C.; Wyatt, P. B., *New J. Chem.* **2002**, *26*, (4), 433-9.
- [87] Blazis, V. J.; Koeller, K. J.; Spilling, C. D., *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, (4), 931-40.
- [88] Koeller, K. J.; Spilling, C. D., *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, (44), 6297-300.
- [89] Jiang, X.-b.; Minnaard, A. J.; Hessen, B.; Feringa, B. L.; Duchateau, A. L. L.; Andrien, J. G. O.; Boogers, J. A. F.; de Vries, J. G., *Org. Lett.* **2003**, *5*, (9), 1503-6.
- [90] Reetz, M. T.; Sell, T.; Goddard, R., *Chimia* **2003**, *57*, (5), 290-2.
- [91] Nemoto, T.; Matsumoto, T.; Masuda, T.; Hitomi, T.; Hatano, K.; Hamada, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, (12), 3690-1.

- [92] Horner, L.; Siegel, H.; Bueche, H., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, 7, (12), 942.
- [93] Knowles, W. S.; Sabacky, M. J., *Chemical Communications (London)* **1968**, (22), 1445-6.
- [94] Brown, J. M. in *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, (Hrsg.: Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H.), Springer, Berlin, **1999**; Bd. 1, 121-82.
- [95] Arai, H.; Halpern, J., *Chem. Comm.* **1971**, (23), 1571-2.
- [96] Rouzaud, J.; Jones, M. D.; Raja, R.; Johnson, B. F. G.; Thomas, J. M.; Duer, M. J., *Helv. Chim. Acta* **2003**, 86, (5), 1753-9.
- [97] Raja, R.; Thomas, J. M.; Jones, M. D.; Johnson, B. F. G.; Vaughan, D. E. W., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, (49), 14982-3.
- [98] Burford, N.; Losier, P.; Phillips Andrew, D.; Ragogna Paul, J.; Cameron, T. S., *Inorg. Chem.* **2003**, 42, (4), 1087-91.
- [99] Burford, N.; Ragogna, P. J.; McDonald, R.; Ferguson, M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, (47), 14404-10.
- [100] De Graaf, W.; Boersma, J.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; Van Koten, G., *Organometallics* **1989**, 8, (12), 2907-17.
- [101] Brevard, C.; Granger, P., *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, John Wiley & Sons, **1981**.
- [102] Mather, G. G.; Pidcock, A.; Rapsey, G. J. N., *Dalton Trans.* **1973**, (20), 2095-9.
- [103] Hitchcock, P. B.; Jacobson, B.; Pidcock, A., *Dalton Trans.* **1977**, (20), 2038-42.
- [104] Nakazawa, H.; Yamaguchi, Y.; Mizuta, T.; Ichimura, S.; Miyoshi, K., *Organometallics* **1995**, 14, (10), 4635-43.
- [105] Fürstner, A.; Seidel, G.; Kremzow, D.; Lehmann, C. W., *Organometallics* **2003**, 22, (5), 907-9.
- [106] Thomas, J. C.; Peters, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, (21), 5100-1.
- [107] Betley, T. A.; Peters, J. C., *Inorg. Chem.* **2002**, 41, (25), 6541-3.
- [108] Meyers, A. I.; Collington, E. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, (22), 6676-8.
- [109] Silks, L. A., III; Peng, J.; Odom, J. D.; Dunlap, R. B., *J. Org. Chem.* **1991**, 56, (24), 6733-6.
- [110] Meyers, A. I.; Novachek, K. A., *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, (11), 1747-8.
- [111] Mazet, C.; Köhler, V.; Pfaltz, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, (31), 4888-91.
- [112] Leonard, W. R.; Romine, J. L.; Meyers, A. I., *J. Org. Chem.* **1991**, 56, (5), 1961-3.
- [113] Peng, J.; Barr, M. E.; Ashburn, D. A.; Odom, J. D.; Dunlap, R. B.; Silks, L. A., III, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, (17), 4977-87.

- [114] Thomas, J. C.; Peters, J. C., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, (17), 5055-73.
- [115] Koester, R.; Grassberger, M. A., *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *719*, 169-86.
- [116] Chambers, R. D.; Chivers, T., *J. Chem. Soc.* **1965**, 3933-9.
- [117] Abel, E. W.; Dandegaonker, S. H.; Gerrard, W.; Lappert, M. F., *J. Chem. Soc.* **1956**, 4697-9.
- [118] Paetzold, P. I.; Habereeder, P. P.; Muellbauer, R., *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, (1), 45-50.
- [119] Brown, H. C.; Ravindran, N., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, (7), 1785-98.
- [120] Hong, H.; Chung, T. C., *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, (1), 58-64.
- [121] Hoebel, U.; Noeth, H.; Prigge, H., *Chem. Ber.* **1986**, *119*, (1), 325-37.
- [122] Meller, A.; Maringele, W.; Hennemuth, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *449*, 77-82.
- [123] Guindon, Y.; Yoakim, C.; Morton, H. E., *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, (21), 3912-20.
- [124] Parks, D. J.; Piers, W. E.; Yap, G. P. A., *Organometallics* **1998**, *17*, (25), 5492-503.
- [125] Herberich, G. E.; Fischer, A., *Organometallics* **1996**, *15*, (1), 58-67.
- [126] Streitwieser, A.; Juaristi, E.; Kim, Y.-J.; Pugh, J. K., *Org. Lett.* **2000**, *2*, (23), 3739-41.
- [127] Fritschi, H.; Leutenegger, U.; Pfaltz, A., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, (11), 1005-6.
- [128] Lowenthal, R. E.; Abiko, A.; Masamune, S., *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, (42), 6005-8.
- [129] Lowenthal, R. E.; Masamune, S., *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, (50), 7373-6.
- [130] Mueller, D.; Umbricht, G.; Weber, B.; Pfaltz, A., *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, (1), 232-40.
- [131] Evans, D. A.; Woerpel, K. A.; Hinman, M. M.; Faul, M. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, (2), 726-8.
- [132] Fu, B.; Du, D.-M.; Wang, J., *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, (1), 119-26.
- [133] Staudinger, H.; Gohring, O.; Scholler, M., *Chem. Ber.* **1914**, *47*, 40-8.
- [134] Wipf, P.; Miller, C. P., *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, (7), 907-10.
- [135] Aakermark, B.; Krakenberger, B.; Hansson, S.; Vitagliano, A., *Organometallics* **1987**, *6*, (3), 620-8.
- [136] von Matt, P.; Lloyd-Jones, G. C.; Minidis, A. B. E.; Pfaltz, A.; Macko, L.; Neuburger, M.; Zehnder, M.; Rueegger, H.; Pregosin, P. S., *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, (2), 265-84.
- [137] Malet, R.; Moreno-Manas, M.; Parella, T.; Pleixats, R., *Organometallics* **1995**, *14*, (5), 2463-9.

- [138] Moreno-Manas, M.; Pajuelo, F.; Parella, T.; Pleixats, R., *Organometallics* **1997**, *16*, (2), 205-9.
- [139] Armstrong, P. B.; Bennett, L. M.; Constantine, R. N.; Fields, J. L.; Jasinski, J. P.; Staples, R. J.; Bunt, R. C., *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, (9), 1441-5.
- [140] De Graaf, W.; Boersma, J.; Van Koten, G., *Organometallics* **1990**, *9*, (5), 1479-84.
- [141] Pfaltz, A.; Lautens, M. in *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, (Hrsg.: Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H.), Springer, Berlin, **1999**; Bd. 2, 833-84.
- [142] Trost, B. M.; Shen, H. C.; Dong, L.; Surivet, J.-P.; Sylvain, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, (38), 11966-83.
- [143] Trost, B. M.; Crawley, M. L., *Chem. Rev.* **2003**, *103*, (8), 2921-43.
- [144] Trost, B. M., *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, (18), 5813-37.
- [145] Helmchen, G.; Ernst, M.; Paradies, G., *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, (3), 495-506.
- [146] Leitner, A.; Shu, C.; Hartwig John, F., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, (16), 5830-3.
- [147] Lloyd-Jones, G. C.; Pfaltz, A., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, (4), 462-4.
- [148] Trost, B. M.; Lautens, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, (20), 5543-5.
- [149] Trost, B. M.; Hung, M. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, (26), 7757-9.
- [150] Takeuchi, R.; Kashio, M., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, (3), 263-5.
- [151] Takeuchi, R.; Kashio, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, (34), 8647-55.
- [152] Evans, P. A.; Nelson, J. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, (22), 5581-2.
- [153] Evans, P. A.; Nelson, J. D., *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, (13), 1725-8.
- [154] Kondo, T.; Ono, H.; Satake, N.; Mitsudo, T.-a.; Watanabe, Y., *Organometallics* **1995**, *14*, (4), 1945-53.
- [155] Zhang, S.-W.; Mitsudo, T.-a.; Kondo, T.; Watanabe, Y., *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, (1-2), 197-207.
- [156] Trost, B. M.; Van Vranken, D. L., *Chem. Rev.* **1996**, *96*, (1), 395-422.
- [157] Trost, B. M., *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, (8), 355-64.
- [158] von Matt, P.; Pfaltz, A., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, (4), 566-8.
- [159] Sprinz, J.; Helmchen, G., *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, (11), 1769-72.
- [160] Dawson, G. J.; Frost, C. G.; Williams, J. M. J.; Coote, S. J., *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, (19), 3149-50.
- [161] Helmchen, G.; Pfaltz, A., *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, (6), 336-45.
- [162] Pretot, R.; Pfaltz, A., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, (3), 323-5.
- [163] Pfaltz, A., *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, (6), 339-45.

- [164] Andersson, P. G.; Harden, A.; Tanner, D.; Norrby, P.-O., *Chem.--Eur. J.* **1995**, *1*, (1), 12-6.
- [165] Togni, A., *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, (7), 683-90.
- [166] Bovens, M.; Togni, A.; Venanzi, L. M., *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, (1-2), C28-C31.
- [167] Gamez, P.; Dunjic, B.; Fache, F.; Lemaire, M., *Chem. Commun.* **1994**, (12), 1417-18.
- [168] Kubota, H.; Nakajima, M.; Koga, K., *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, (50), 8135-8.
- [169] von Matt, P., Dissertation, Universität Basel, **1993**.
- [170] Weber, B., Diplomarbeit, ETH Zürich, **1990**.
- [171] Trost, B. M.; Murphy, D. J., *Organometallics* **1985**, *4*, (6), 1143-5.
- [172] Leutenegger, U.; Umbricht, G.; Fahrni, C.; Von Matt, P.; Pfaltz, A., *Tetrahedron* **1992**, *48*, (11), 2143-56.
- [173] Trost, B. M.; Weber, L.; Strege, P. E.; Fullerton, T. J.; Dietsche, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, (11), 3416-26.
- [174] Ohkita, K.; Kurosawa, H.; Hasegawa, T.; Hirao, T.; Ikeda, I., *Organometallics* **1993**, *12*, (8), 3211-15.
- [175] Hansson, S.; Norrby, P. O.; Soegren, M. P. T.; Aakermark, B.; Cucciolito, M. E.; Giordano, F.; Vitagliano, A., *Organometallics* **1993**, *12*, (12), 4940-8.
- [176] Aakermark, B.; Hansson, S.; Vitagliano, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, (11), 4587-8.
- [177] Sjoegren, M.; Hansson, S.; Norrby, P. O.; Aakermark, B.; Cucciolito, M. E.; Vitagliano, A., *Organometallics* **1992**, *11*, (12), 3954-64.
- [178] Sjoegren, M. P. T.; Hansson, S.; Aakermark, B.; Vitagliano, A., *Organometallics* **1994**, *13*, (5), 1963-71.
- [179] Zehnder, M.; Neuburger, M.; von Matt, P.; Pfaltz, A., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, *C51*, (6), 1109-12.
- [180] Bowen, H. J. M.; Donohue, J.; Kennard, O.; Whiffen, D. H., *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, The Chemical Society, London, **1958**.
- [181] Pfaltz, A., *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, (3), 189-94.
- [182] Kharasch, M. S.; Sosnovsky, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 756.
- [183] Rawlinson, D. J.; Sosnovsky, G., *Synthesis* **1972**, (1), 1-28.
- [184] Kochi, J. K.; Mains, H. E., *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, (6), 1862-72.
- [185] Beckwith, A. L. J.; Zavitsas, A. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, (26), 8230-4.

- [186] Andrus, M. B.; Argade, A. B.; Chen, X.; Pamment, M. G., *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, (17), 2945-8.
- [187] Denney, D. B.; Napier, R.; Cammarata, A., *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, (9), 3151-3.
- [188] Araki, M.; Nagase, T., (Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan). Patent: DE2625030, US4069385, **1976**.
- [189] Muzart, J., *J. Mol. Catal.* **1991**, *64*, (3), 381-4.
- [190] Gokhale, A. S.; Minidis, A. B. E.; Pfaltz, A., *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, (11), 1831-4.
- [191] Sekar, G.; DattaGupta, A.; Singh, V. K., *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, (9), 2961-7.
- [192] Kohmura, Y.; Katsuki, T., *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, (20), 3941-5.
- [193] Malkov, A. V.; Pernazza, D.; Bell, M.; Bella, M.; Massa, A.; Teply, F.; Meghani, P.; Kocovsky, P., *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, (12), 4727-42.
- [194] Andrus, M. B.; Zhou, Z., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, (30), 8806-7.
- [195] Kawasaki, K.-I.; Katsuki, T., *Tetrahedron* **1997**, *53*, (18), 6337-50.
- [196] Minidis, A. B. E., Dissertation, Universität Basel, **1998**.
- [197] Sosnovsky, G., *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, (10), 2934-5.
- [198] Ohshita, J.; Tokunaga, Y.; Sakurai, H.; Kunai, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, (25), 6080-1.
- [199] Lide, D. R.; (Hrsg.), *Handbook of Chemistry and Physics, 82nd Edition*, CRC press LLC, **2001**.
- [200] Kalinowski, H.-O.; Berger, S.; Braun, S., *13C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, New York, **1984**.
- [201] Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C.; Badertscher, M., *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, 4th Ed.*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2001**.
- [202] Schoellkopf, U.; Gerhart, F.; Hoppe, I.; Harms, R.; Hantke, K.; Scheunemann, K. D.; Eilers, E.; Blume, E., *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, (1), 183-202.
- [203] Gerhart, F.; Schoellkopf, U., *Tetrahedron Lett.* **1968**, (59), 6231-4.
- [204] Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A., *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, (14), 2923-5.
- [205] Pikul, S.; Corey, E. J., *Org. Synth.* **1993**, *71*, 22-9.
- [206] Neumann, E.; Pfaltz, A., *Organometallics* **2005**, *24*, (8), 2008-11.
- [207] Leazer, J. L., Jr.; Cvetovich, R.; Tsay, F.-R.; Dolling, U.; Vickery, T.; Bachert, D., *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, (9), 3695-8.
- [208] Watson, S. C.; Eastham, J. F., *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, (1), 165-8.
- [209] Taylor, E. C.; McKillop, A.; Hawks, G. H., *Org. Synth.* **1972**, *52*, 36-8.

- [210] Bartlett, P. D.; Gortler, L. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1864-9.
- [211] Evans, D. A.; Peterson, G. S.; Johnson, J. S.; Barnes, D. M.; Campos, K. R.; Woerpel, K. A., *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, (13), 4541-4.
- [212] Von Matt, P.; Pfaltz, A., *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, (7), 691-700.
- [213] Leutenegger, U.; Madin, A.; Pfaltz, A., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, *28*, (1), 60-1.

## Abkürzungsverzeichnis

A <sup>-</sup>	Anion
Abb.	Abbildung
Ar	Aryl
b	breit
BA <sub>rF</sub>	Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
ber.	berechnet
BHT	2,6-Di-tert-Butyl-4-methylphenol
BINAP	2,2'-Bis-(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin
Bn	Benzyl
Box	Bisoxazolin
bs	breites Singulett
BSA	<i>N,O</i> -Bis-(trimethylsilyl)-acetamid
Bu	Butyl
COD	Cyclooctadien
COSY	Correlated Spectroscopy
15-Crown-5	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan
CuOAc <sub>2</sub>	Kupfer(II)acetat
Cy	Cyclohexyl
d	Duplett
D1	Delay
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
Δδ	Unterschied der chemischen Verschiebung im 1D-NMR-Spektrum
DIP	Diisopinocampheylboran
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
ESI	Electrospray Ionization
Et	Ethyl
EtOAc	Essigsäureethylester
FAB	Fast Atom Bombardement
GC	Gaschromatographie

HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HV	Hochvakuum (< 0.1 mbar)
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
IR	Infrarotspektroskopie
KOAc	Kaliumacetat
L	Ligand
LB	linebroadening
Lsg.	Lösung
m	mittel
m	Multipllett
M	Molarität
M	Übergangsmetall(komplex)
m <sub>c</sub>	Multipllett zentriert
Me	Methyl
MeO	Methoxy
Mes	Mesityl
MS-MS	Tandemmassenspektrum
MTBE	<i>tert</i> -Butyl-methylether
<i>N,N</i> -DMF-DMA	<i>N,N</i> -Dimethylformamid-dimethylacetal
n.a.	nicht angegeben
n.b.	nicht bestimmt
NaOtBu	Natrium- <i>tert.</i> -butoxid
NMR	Kernresonanz(spektroskopie)
NOE	Kern-Overhauser-Effekt
NS	number of scans
OTf	Trifluormethansulfonat
Oxa	Oxazolin
P <sup>+</sup>	Phospheniumkation
PCl	Diazachlorphospholidin
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Py	Pyridin

q	Quartett
quin	Quintett
rac.	racemisch
RT	Raumtemperatur
s	stark <i>oder</i> Lösungsmittelmolekül (solvent)
sep	Septett
sex	Sextett
$\sigma$	Hammond Parameter
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
T1	Spin-Gitter-Relaxationszeit
Tab.	Tabelle
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMSOTf	Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester
ÜM	Übergangsmetall
vgl.	vergleiche
vs	sehr stark (very strong)
vs.	versus
vw	sehr schwach (very weak)
w	schwach (weak)

## Lebenslauf

Geboren am 07.04.1970 in Erlangen (Deutschland)

Nationalität: Deutsch

1976 – 1990 Schulausbildung in Wolfenbüttel (Niedersachsen, Deutschland) und Altenkirchen (1984, Rheinland Pfalz, Deutschland); Abschluss: Abitur.

Jun. 1990 – Jan. 1993 Abgeschlossene Facharbeiterlehre als Energieelektroniker bei der Preussag Stahl AG in Salzgitter (Niedersachsen).

Dez. 1993 – Feb. 1995 Zivildienst bei der Lebenshilfe e.V. (Wolfenbüttel).

Apr. 1995 – Jul. 2000 Studium der Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen (Niedersachsen); Abschluss: Diplom.

Diplomarbeit unter der Anleitung von Dr. Peter Langer:  
>Entwicklung neuer SET- und Lewis-Säure vermittelter, regioselektiver Dominoreaktionen von 1,3-Bis-(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienen<.

Nov. 1998 – Jan. 1999 Erasmus-Studienaufenthalt in Newcastle upon Tyne (University of Newcastle, UK). Betreuung durch Dr. Julian G. Knight:  
>Synthese eines neuen, vom Tartrat abgeleiteten Bisoxazolinliganden<.

Dez. 2000 – Mai 2005 Promotion unter der Anleitung von Prof. Dr. Andreas Pfaltz (Universität Basel):  
>Neue ionische Liganden für Übergangsmetallkomplexe und deren Anwendung in der asymmetrischen Katalyse<.

Okt. 2002 – Apr. 2004 Assistent im Hauptfachpraktikum für organische Chemie.

Während meiner Ausbildung an der Georg-August-Universität Göttingen und der Universität Basel habe ich Vorlesungen und Seminare der folgenden Dozenten besucht:

G. M. Sheldrick, H. G. Wagner, L. F. Tietze, U. Beifuss, P. Langer, H. Lackner, L. Fitjer, U. Groth, J. Belzner, U. Klingebiel, H. Laatsch, A. de Meijere, A. Meller, H. W. Roesky, A. Zeeck, P. Schreiner, J. Schroeder, J. Troe, A. Gansäuer, A. Pfaltz, R. Brückner, E. Puschmann, G. Beer, R. Naef, G. F. Kahl.