

Synthese und Koordinationschemie  
enantiomerenreiner  
Phosphane mit  
*o*-Benzylamin-Substituenten  
für die Anwendung  
in der asymmetrischen Katalyse

Dissertation zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften

von  
Stefan Roßenbach  
aus Remscheid-Lüttringhausen

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Eujen
2. Gutachter: Dr. G. Pawelke

Eingereicht am: 08.01.2003

Mündliche Prüfung am: 28.03.2003

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1998 bis Januar 2003 im Fach Anorganische Chemie des Fachbereichs 9, Chemie, der Bergischen Universität Wuppertal angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt

## Herrn Prof. Dr. Othmar Stelzer †

für das große Interesse, die Unterstützung und den gewährten Freiraum bei der Gestaltung und der Bearbeitung des Themas.

Den Kollegen des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit und das freundschaftliche Arbeitsklima.

Allen Mitarbeitern der *Anorganischen Chemie* danke ich für ihre Unterstützung und Diskussionsbereitschaft. Ein besonderer Dank gilt hierbei Herrn *Dr. G. Pawelke* für die engagierte Diskussion des Manuskripts zu dieser Arbeit.

Für das Interesse, die Gastfreundschaft und die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danke ich der Fa. **SYMYX-Technology**, Santa Clara CA. (USA).

Für die Unterstützung bei der Synthese der perfluorierten Verbindungen danke ich Herrn *Dr. B. Hoge* (Anorganische Chemie, Universität zu Köln).

Für die PHIP-NMR-Untersuchungen danke ich Herrn *P. Mashayekhi* und *Dr. H. Heinrich* (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Bargon: Physikalische/Theoretische Chemie, Universität Bonn).

Für die Aufnahme zahlloser NMR Spektren bedanke ich mich herzlich bei Frau *I. Polanz*, Herrn *Prof. Dr. D. J. Brauer* und Herrn *K. Kottsieper* danke ich für die Durchführung und Lösung der Röntgenstrukturanalysen.

Frau *E. Smets* danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn *J. Dönecke* danke ich für die HPLC-Untersuchungen.

Frau *K. Behrendt* danke ich für die Durchführung der CAS-Online Recherchen.

## Abstract:

This thesis describes the synthesis of novel ligands bearing chiral benzylamine moieties for use in asymmetric catalysis.

The lithiation of 1-dimethylamino-1-phenylethane with *t*BuLi and subsequent reaction with aminochlorophosphites leads to the novel enantiopure aminophosphonites (*R*)-**1** and (*S*)-**1** or the aminophosphinites (*R,R*)-**7** and (*S,S*)-**7**. The chiral aminophosphonite (*R*)-**1** reacts with (*R*)-2,2'-binaphthol to yield the novel cyclic phosphonite (*R,R*)-**4**. Reaction of (*R,R*)-**4** with [CODRhCl]<sub>2</sub> yields the Rh-(I)-COD complex (*R,R*)-**5**. The structure of (*R,R*)-**5** is investigated by 2D-NOE spectroscopy.

The both enantiomers of *o*-(1-dimethylaminoethyl)-phenylphosphine (*R*)-**3** and (*S*)-**3** are prepared in high yields by a two step synthesis starting from (*R*)-**1** and (*S*)-**1**, respectively. The subsequent reaction of (*R*)-**3** or (*S*)-**3** with the cyclic sulfate of (*S,S*)-2,5-hexanediol leads to two novel diastereomeric P,N-ligands (*R,RR*)-**6** and (*S,RR*)-**6** (DuPHAMIN).

The enantiomers of the novel enantiopure secondary phosphines (*R,R*)-**8** and (*S,S*)-**8** with two amino-groups are prepared by reduction of the aminophosphinites (*R,R*)-**7** or (*S,S*)-**7**. The corresponding C<sub>2</sub>-symmetrically phosphanides (*R,R*)-**8a** and (*S,S*)-**8a** are used to prepare a novel type of enantiopure multidentate hemilabile P<sub>n</sub>N<sub>m</sub>-ligands **9**, **10**, **11** by using different electrophiles as  $\alpha,\omega$ -dihaloalkanes or diphenylvinylphosphine. The reaction of (*R,R*)-**8a** with a Merrifield resin leads to the chiral hemilabile polymer-supported ligand (*R,R*)-**12**.

A formerly unknown fluorinated derivative of the chiral P,N-ligand AMPHOS [*o*-(1-dimethylaminoethyl)-phenyl]-diphenylphosphine] was prepared and converted to the Rh-(I)-COD complex (*R*)-**18** and the PdCl<sub>2</sub> complex (*R*)-**19**. The crystal structures of the Rh-(I)-COD complex (*R*)-**18** and the nonfluorinated AMPHOS-Rh-(I)-COD complex (*R*)-**18a** were compared. Dynamic processes of (*R*)-**18** and (*R*)-**19** were investigated by low-temperature NMR spectroscopy.

Hydrophilic chiral pnicogenanes bearing amino acid moieties **29a,b** and **30a,b** were prepared in both enantiomeric forms by the reaction of enantiopure  $\alpha$ -(2-fluorophenyl)-alanine (*S*)-**21** or (*R*)-**21** with KPh<sub>2</sub> and KAsPh<sub>2</sub>. The  $\alpha$ -(2-fluorophenyl)-alanine **21** has been resolved by fractional crystallisation using enantiopure (*S*)- or (*R*)-prolinol. The absolute configuration of **21** was determined by X-ray structural analysis of the (*S*)-prolinolium salt (*S,R*)-**24**.

The two diastereomers of DuPHAMIN **6** were used to prepare Rh-(I) and Pd-(II) complexes. The X-ray structural analysis of the Rh-(I)-COD complexes (*R,RR*)-**31**, (*S,RR*)-**31**, the  $\eta^3$ -allyl-Pd-(II) complex (*R,RR*)-**33**, and the PdCl<sub>2</sub> complex (*S,RR*)-**34** were performed. A detailed comparison of these X-ray-structures and the structural informations obtained by 2D-NOE spectroscopy is also described here. Differences of the DuPHAMIN-Rh-(I) diolefin moiety in the solid-state structures and the solution structures have been found and should be described as an inversion of the distorted Rh-(I) diolefin chelate. The orientations of the allyl ligand in the DuPHAMIN- $\eta^3$ -allyl-Pd-(II) complexes (*R,RR*)-**33** and (*S,RR*)-**33** in solution are determined also by 2D-NOE spectroscopy.

The EXSY spectra of the Rh-(I)-diolefin complexes **31** and **32** and the  $\eta^3$ -allyl-Pd-(II) complexes **33** gave a detailed insight in dynamic processes in these complexes. In the case of the Rh-(I)-COD complexes (*R,RR*)-**31** and (*S,RR*)-**31** the different reactivity of these two diastereomers towards hydrogen is explained by their EXSY and NOESY spectra.

Complex (*R,RR*)-**32** shows good selectivity as catalyst. Asymmetric hydrogenation of **MAC** using (*R,RR*)-**32** yields the (*R*)-N-acetyl-phenylalanine-methylester in 96 % ee. The DuPHAMIN-Rh-(I)-COD complex (*R,RR*)-**31** was used for mechanistic investigations of the hydrogenation. The reaction was monitored by NMR-spectroscopy. The detection of substrate-complexes (*R,RR*)-**35b** in absence of hydrogen shows the expected manifold of discrete intermediates. PHIP-NMR investigations were used for the selective detection of Rh-hydrido intermediates. The solvent dihydrido complexes (*R,RR*)-**35aH<sub>2</sub>** and substrate-dihydrido complexes (*R,RR*)-**35c** were detected by using PHIP-NMR spectroscopy.

# 0 Inhaltsverzeichnis:

<b>0</b>	<b>Inhaltsverzeichnis:</b> .....	<b>0</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung:</b> .....	<b>1</b>
1.1	Katalyse: .....	1
1.2	Heterogene Katalyse: .....	1
1.3	Homogene Katalyse: .....	1
1.4	Asymmetrische Katalyse: .....	2
1.4.1	Chirale Übergangsmetallkatalysatoren:.....	2
1.4.2	C <sub>2</sub> -Symmetrische Phosphane: .....	3
1.4.3	Asymmetrische Phosphane („C <sub>1</sub> -Symmetrische“ Phosphane): .....	3
1.5	Kombinatorische Katalysforschung: .....	4
<b>2</b>	<b>Problemstellung und Ziel der Arbeit:</b> .....	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Synthese von enantiomerenreinen P,N-Liganden mit <i>o</i>-Phenylethylamin-Substituenten:</b> .....	<b>6</b>
3.1	Synthese des chiralen Phosphonigsäurediamids ( <i>R</i> )- <u>1</u> bzw. ( <i>S</i> )- <u>1</u> und des chiralen primären Phosphans ( <i>R</i> )- <u>3</u> bzw. ( <i>S</i> )- <u>3</u> : .....	7
3.2	Synthese eines chiralen 2,2'-Binaphtholphosphonits ( <i>R,R</i> )- <u>4</u> mit <i>o</i> -(1-Dimethylaminoethyl)-phenyl-Substituenten: .....	8
3.3	Synthese des Rhodium-(I)-COD-Komplexes ( <i>R,R</i> )- <u>5</u> :.....	11
3.4	Synthese zweier diastereomerer 2,5-Dimethylphospholane mit chiraalem <i>o</i> -(1-Dimethylaminoethyl)-phenyl-Substituenten (DuPHAMIN) <u>6</u> :.....	14
<b>4</b>	<b>Synthese von chiralen Phosphanen mit mehreren <i>o</i>-(1-Dimethylaminoethyl)-phenyl-Substituenten:</b> .....	<b>18</b>
4.1	Synthese eines chiralen, sekundären P,N <sub>2</sub> -Phosphans ( <i>R,R</i> )- <u>8</u> bzw. ( <i>S,S</i> )- <u>8</u> :.....	18
4.2	Synthese von chiralen tertiären Liganden mit P,N <sub>2</sub> -Gruppierungen (Multidentate Liganden):	20
4.3	Koordinationschemie der multidentaten Liganden ( <i>R,R,R,R</i> )- <u>9</u> , ( <i>S,S</i> )- <u>11</u> und des polymergebundenen Phosphans ( <i>R,R</i> )- <u>12</u> :.....	21
<b>5</b>	<b>Chirale P,N-Liganden mit perfluorierten Substituenten:</b> .....	<b>25</b>
5.1	Synthese der P,N-Liganden mit perfluorierten Substituenten ( <i>R</i> )- <u>16</u> und ( <i>R</i> )- <u>17</u> :.....	25
5.2	Koordination des AMPHOS ( <i>R</i> )- <u>A</u> und des Ar <sup>(F)</sup> <sub>2</sub> P-Derivats ( <i>R</i> )- <u>17</u> an Pd-(II) und Rh-(I): ...	28
5.2.1	Festkörperstrukturen der Rhodium-(I)-Komplexe ( <i>R</i> )- <u>18</u> und ( <i>R</i> )- <u>18a</u> : .....	29
<b>6</b>	<b>Chirale Aminosäurepnictogenane:</b> .....	<b>34</b>
6.1	Synthese der Fluoraminosäure <u>21</u> : .....	35
6.1.1	Röntgenstrukturanalyse des α-(2-Fluorphenyl)-alanins <u>21</u> *H <sub>2</sub> O:.....	35
6.2	Racematspaltung von α-(2-Fluorphenyl)-alanin <u>21</u> :.....	37
6.2.1	NMR-Spektroskopische Bestimmung der Enantiomerenreinheit der diastereomeren Salze von <u>21</u> : .....	38
6.2.2	Bestimmung der Enantiomerenreinheit der Aminosäure <u>21</u> durch HPLC (BGIT-Verfahren):....	39
6.2.3	Röntgenstrukturanalyse des Prolinolum-Salzes ( <i>R,S</i> )- <u>24</u> *H <sub>2</sub> O:.....	40
6.3	Synthese hydrophiler Triphenylpnictogenane: .....	42
6.3.1	Röntgenstrukturanalyse des Aminosäurearsans <u>29b</u> *2H <sub>2</sub> O: .....	44

<b>7</b>	<b>Koordinationsverbindungen des DuPHAMINs: .....</b>	<b>46</b>
7.1	Rhodium-(I)- und Palladium-(II)-Komplexen des DuPHAMINs: .....	46
7.2	Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der Rhodium- und Palladium-Komplexe des DuPHAMINs: .....	53
7.3	NMR-Spektroskopische Untersuchung der diastereomeren DuPHAMIN-Komplexe <u>31-34</u> : ..	55
7.3.1	NMR-Spektren der DuPHAMIN-Komplexe:.....	55
7.3.2	Stereochemische Analyse der DuPHAMIN-Komplexe <u>31-34</u> durch 2D-NOE-Spektroskopie:...	58
7.3.3	Dynamische Prozesse und Reaktivität der Rhodium-(I)-DuPHAMIN-Komplexe:.....	63
7.3.4	Isomerisierungsprozesse der $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexe des DuPHAMINs ( <i>S,RR</i> )- <u>33</u> und ( <i>R,RR</i> )- <u>33</u> : .....	65
<b>8</b>	<b>Intermediate der Hydrierung mit Rhodium-DuPHAMIN-Komplexen: .....</b>	<b>69</b>
8.1	NMR-Spektroskopische Untersuchung der Rhodium-DuPHAMIN-Substratkomplexe ( <i>R,RR</i> )- <u>35b</u> : .....	70
8.2	Detektion von Rhodium-Dihydrid-Intermediaten durch PHIP-NMR-Spektroskopie: .....	71
8.2.1	Grundlagen der PHIP-NMR-Spektroskopie:.....	72
8.2.2	Detektion von hydridischen Intermediaten durch PHIP-NMR-Spektroskopie: .....	73
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung: .....</b>	<b>78</b>
<b>10</b>	<b>Tabellen: .....</b>	<b>83</b>
10.1	NMR-Spektroskopische Daten der Verbindungen: .....	83
10.2	Kristallographische Daten der Verbindungen:.....	114
<b>11</b>	<b>Durchführung der Experimente:.....</b>	<b>117</b>
11.1	Arbeitsmethoden:.....	117
11.2	Synthese von <i>o</i> -(1-Dimethylaminoethyl)-phenylphosphonigsäure-bisdiethylamid ( <i>S</i> )- <u>1</u> und ( <i>R</i> )- <u>1</u> :.....	118
11.3	Synthese von <i>o</i> -(1-Dimethylaminoethyl)-phenylphosphonigsäure-diethylester ( <i>S</i> )- <u>2</u> und ( <i>R</i> )- <u>2</u> :.....	118
11.4	Synthese von <i>o</i> -(1-Dimethylaminoethyl)-phenylphosphan ( <i>S</i> )- <u>3</u> und ( <i>R</i> )- <u>3</u> :.....	118
11.5	Synthese des Binaphtolphosphonits ( <i>R,R</i> )- <u>4</u> :.....	119
11.6	Synthese des Rhodium-(I)-Komplexes ( <i>R,R</i> )- <u>5</u> : .....	119
11.7	Synthese der zwei Diastereomere des DuPHAMINs ( <i>R,RR</i> )- <u>6</u> und ( <i>S,RR</i> )- <u>6</u> : .....	120
11.8	Synthese des Bis-( <i>o</i> -(1-Dimethylaminoethyl)-phenyl)-phosphinigsäure-diethylamids ( <i>R,R</i> )- <u>7</u> und ( <i>S,S</i> )- <u>7</u> : .....	120
11.9	Synthese des sekundären P,N <sub>2</sub> -Phosphans ( <i>R,R</i> )- <u>8</u> und ( <i>S,S</i> )- <u>8</u> : .....	121
11.10	Synthese des (P,N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Phosphans ( <i>R,R,R,R</i> )- <u>9</u> und ( <i>S,S,S,S</i> )- <u>9</u> : .....	121
11.11	Synthese des (P,N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Phosphans ( <i>S,S,S,S</i> )- <u>10</u> : .....	122
11.12	Synthese des P,P',N <sub>2</sub> -Phosphans ( <i>S,S</i> )- <u>11</u> : .....	122
11.13	Synthese des polymergebundenen P,N <sub>2</sub> -Phosphans ( <i>R,R</i> )- <u>12</u> : .....	122
11.14	Synthese des polymergebundenen Rhodium-(I)-Komplexes ( <i>R,R</i> )- <u>15</u> :.....	123
11.15	Synthese des Bispentafluorphenylphosphan-Liganden ( <i>R</i> )- <u>17</u> :.....	123
11.16	Synthese des Rhodium-(I)-Komplexes ( <i>R</i> )- <u>18</u> :.....	123
11.17	Synthese des Rhodium-(I)-Komplexes von ( <i>R</i> )-AMPHOS ( <i>R</i> )- <u>18a</u> :.....	124
11.18	Synthese des Palladiumdichloro-Komplexes ( <i>R</i> )- <u>19</u> : .....	124

11.19	Synthese von 5-(2-Fluorphenyl)-5-methylhydantoin <u>20</u> : .....	124
11.20	Synthese von $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)-alanin <u>21</u> :.....	125
11.21	Synthese von $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)-alaninmethylester-Hydrochlorid <u>22</u> : .....	125
11.22	Synthese von N-Acetyl- $\alpha$ -(2-fluorphenyl)-alanin <u>23</u> : .....	125
11.23	Racematspaltung von ( <i>R,S</i> )- <u>24</u> , ( <i>S,R</i> )- <u>24</u> und Freisetzung der enantiomerenreinen Aminosäure ( <i>R</i> )- <u>21</u> bzw. ( <i>S</i> )- <u>21</u> :.....	126
11.23.1	Fraktionierte Kristallisation von ( <i>R,S</i> )- <u>24</u> , ( <i>S,R</i> )- <u>24</u> :.....	126
11.23.2	Spaltung der Prolinoliumsalze ( <i>R,S</i> )- <u>24</u> , ( <i>S,R</i> )- <u>24</u> :.....	126
11.23.3	Hydrolyse der N-Acetyl-Aminosäure ( <i>S</i> )- <u>23</u> bzw. ( <i>R</i> )- <u>23</u> : .....	126
11.24	Synthese der (2-Diphenylarsanyl)-phenyllessigsäure <u>27b</u> :.....	127
11.25	Synthese von (2-Diphenylarsanyl)-benzylamin <u>28b</u> :.....	127
11.26	Synthese von $\alpha$ -(2-Diphenylarsanyl)-phenylglycin <u>29b</u> :.....	127
11.27	Synthese von $\alpha$ -(2-Diphenylphosphanyl)-phenylalanin ( <i>S</i> )- <u>30a</u> und ( <i>R</i> )- <u>30a</u> : .....	128
11.28	Synthese von $\alpha$ -(2-Diphenylarsanyl)-phenylalanin ( <i>S</i> )- <u>30b</u> und ( <i>R</i> )- <u>30b</u> : .....	128
11.29	Synthese der Diolefin-Rhodium-(I)-Komplexe des DuPHAMINs ( <i>S,RR</i> )- <u>31</u> , <u>32</u> und ( <i>R,RR</i> )- <u>31</u> , <u>32</u> : .....	129
11.30	Synthese der $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-DuPHAMIN-Komplexe ( <i>S,RR</i> )- <u>33</u> und ( <i>R,RR</i> )- <u>33</u> :.....	129
11.31	Synthese der Palladiumdichloro-Komplexe des DuPHAMINs ( <i>S,RR</i> )- <u>34</u> und ( <i>R,RR</i> )- <u>34</u> :.....	130
11.32	Durchführung der Hydrierungsreaktionen:.....	130
11.33	Durchführung der Palladium-katalysierten allylischen Substitution von 1,3-Diphenylallylacetat: .....	131
11.34	NMR-Spektroskopische Untersuchung der DuPHAMIN-Rhodium-(I)-Substratkomplexe ( <i>R,RR</i> )- <u>35b</u> : .....	131
11.35	<i>Para</i> -Wasserstoff-Anreicherung:.....	132
11.36	Hydrierung unter PASADENA-Bedingungen:.....	132
<b>12</b>	<b>Liste der Verbindungen: .....</b>	<b>133</b>
<b>13</b>	<b>Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen: .....</b>	<b>137</b>
<b>14</b>	<b>Literaturverzeichnis: .....</b>	<b>138</b>

# 1 Einleitung:

## 1.1 Katalyse:

Im Verlauf des letzten Jahrhunderts hat die Bedeutung der Katalyse zugenommen. Ausgehend vom Einsatz katalysierter Reaktionen bei der Synthese elementarer Rohstoffe wie Ammoniak, Salpetersäure und Schwefelsäure<sup>1,2</sup> wird der Einsatz von Katalysatoren in immer komplizierteren Reaktionen und auch als Teilschritt von Synthesesequenzen<sup>3</sup> beschrieben. Die Verwendung von Katalysatoren ist heute sehr vielfältig. Man setzt Katalysatoren zur Steuerung von regio- und stereoselektiv durchgeführten Reaktionen wie Polymerisationen, Reduktionen und Oxidationen von prochiralen Doppelbindungen, Cycloadditionen, Isomerisierungen und Substitutionsreaktionen ein. Die Vielfalt dieser Reaktionstypen macht schon deutlich, dass eine Vielzahl unterschiedlicher Katalysatorsysteme benötigt wird. Man unterscheidet grundlegend zwischen zwei Typen von Katalysatoren, heterogene und homogene Katalysatoren.

## 1.2 Heterogene Katalyse:

Die frühen Beispiele der Katalyse beschränken sich weitestgehend auf den Einsatz von heterogenen, als Feststoff eingesetzten Katalysatoren. Beispiele hierfür sind Palladium auf Kohle bei Hydrierung von Olefinen, elementares Eisen bei der Ammoniaksynthese nach Haber und Bosch oder Vanadium-(V)-Oxid bei der Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  zur Synthese von Schwefelsäure. Diese Reaktionen finden auf der Oberfläche, der als Katalysator eingesetzten, Feststoffe statt. Man beobachtet gegebenenfalls auch stereochemische Kontrolle der Reaktionen, so werden  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen mit einem modifizierten Pd-Katalysator (Lindlar-Katalysator) von Wasserstoff selektiv *cis* zur jeweiligen Doppelbindung hydriert.<sup>4</sup> Eine weitere, stereochemisch kontrollierte, heterogen katalysierte Reaktion ist die Polymerisation von Propylen nach Ziegler und Natta. Beim Einsatz von  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$  als Katalysator erhält man sehr reines isotaktisches Polypropylen, was auf sterische Wechselwirkungen des Olefins und der wachsenden Polymerkette mit chiralen Titan-Zentren auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt wird.<sup>5</sup>

## 1.3 Homogene Katalyse:

Die in der heterogenen Katalyse eingesetzten Katalysatoren reagieren nur an der Oberfläche. Es kann somit auch bei sehr feinverteilt eingesetzten Katalysatoren eine beachtliche Menge des eingesetzten Katalysators nicht in den Prozess eingreifen. Aus diesem Grund wurde versucht die Reaktionen in homogenen Systemen mit gelösten Katalysatoren durchzuführen. Da die katalytisch aktiven Zentren meist Metallatome bzw. Ionen sind, lag es nahe, Metalle in Form von löslichen Komplexen einzusetzen. Bei dem Beispiel der Polymerisation nach Ziegler und Natta wurde das heterogene Katalysatorsystem ( $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ ) durch die in organischen Lösungsmitteln gelösten Dicyclopentadienylzirconiumdichloro-Komplexe mit Erfolg für die Polymerisation von Olefinen eingesetzt. Durch stereochemische Modifikation der Cyclo-



pentadienyl-Liganden ist heute sogar eine gezielte Steuerung der Taktizität der erzeugten Polymere möglich.<sup>6</sup> Die Übertragung der Hydrierungsreaktionen in eine homogene Reaktionsführung gelang Wilkinson durch einen Wechsel vom meist in der heterogenen Variante eingesetzten Palladium zum Rhodium in Form des Tris(triphenylphosphan)rhodium-(I)-chlorids (Wilkinson-Katalysator).<sup>7</sup>

## 1.4 Asymmetrische Katalyse:

Nach der Entdeckung des Wilkinson-Katalysators war es die herausragende Leistung von Knowles anstelle des Triphenylphosphans enantiomerenreine, chirale Phosphane einzusetzen. Hierdurch wurde die Umgebung des Metalls chiral modifiziert, so dass die Hydrierungsprodukte enantiomerenrein erhalten wurden. Diese Arbeiten führten zu dem ersten industriell eingesetzten asymmetrisch katalysierten Prozess, der Synthese von *l*-DOPA unter Verwendung eines chiralen Rhodium-(I)-Komplexes des (*R,R*)-DiPAMPs (Abbildung 1).<sup>8,9</sup> Bis zum heutigen Tage wurde die Entwicklung der asymmetrischen Hydrierung auch durch Nutzung von alternativen Reduktionsmitteln, wie Si-H-funktionalen Silanen oder *i*Propanol, weiter vorangetrieben.<sup>10-13</sup> Ebenso sind andere Reaktionen, wie die asymmetrische Hydroformylierung oder auch verschiedene asymmetrische C-C-Kupplungsreaktionen durch den Einsatz von chiralen Übergangsmetall-Phosphan-Komplexen entwickelt worden.<sup>14-16</sup>

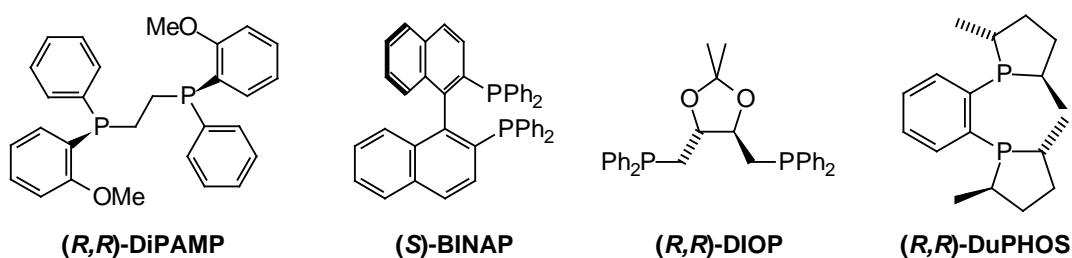


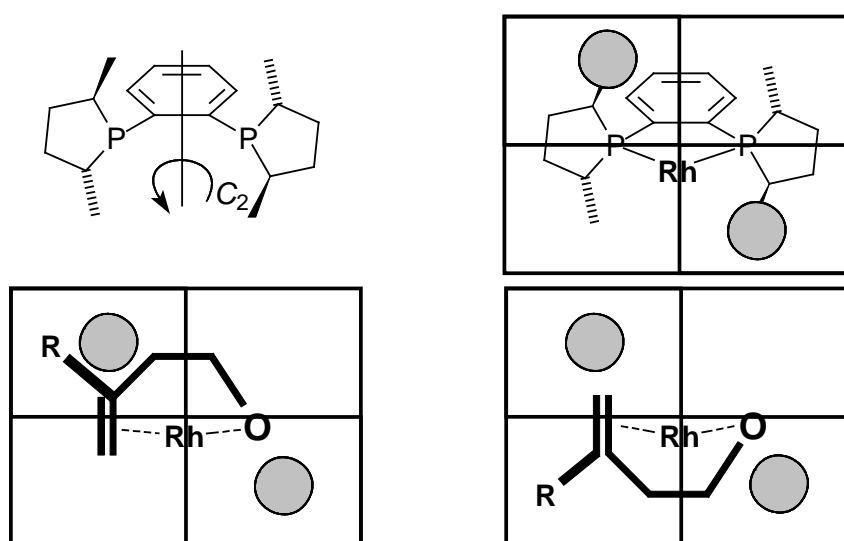
Abbildung 1: Ausgewählte chirale Bisphosphane.

### 1.4.1 Chirale Übergangsmetallkatalysatoren:

Es ist eine Vielzahl von chiralen Liganden für den Einsatz in der asymmetrischen homogenen Katalyse bekannt (Abbildung 1). Gute Ergebnisse werden mit Liganden erzielt, welche die räumliche Umgebung des zentralen Metalls stark modifizieren. Ein starker sterischer Einfluss des Liganden auf die Bindungsstelle des Substrates ist für eine gute asymmetrische Induktion nützlich. Die Mehrzahl der erfolgreich eingesetzten Liganden enthalten zwei Donoratome. Hierbei ist die Steuerung der katalytischen Reaktionen oft durch die Bildung eines definierten, chiralen Chelattrings bedingt.<sup>17</sup> Am Beispiel des DIOPs oder des BiNAPs<sup>18</sup> (Abbildung 1) kann gezeigt werden, dass die Bildung eines Komplexes mit einer bevorzugten Konformation des Chelattrings positiven Einfluss auf die Ergebnisse in der Katalyse zeigt. Andere Systeme, wie der in den letzten Jahren etablierte Ligand DuPHOS<sup>19</sup> (Abbildung 1) und seine Derivate, zeichnen sich durch eine sterisch anspruchsvolle asymmetrische Gestalt der Substituenten am Phosphoratom aus.

### 1.4.2 $C_2$ -Symmetrische Phosphane:

Für die Hydrierung von polar funktionalisierten Olefinen, wie  $\alpha$ -Acetamido-Acrylsäure- oder Itaconsäurederivaten, haben sich Liganden mit  $C_2$ -Symmetrie als äußerst selektiv erwiesen. Die Wirkung dieser Liganden wird durch die Betrachtung nach dem sogenannten Quadrantenmodell anschaulich (Abbildung 2). Man führt die Selektivität der Katalysatoren auf die diastereoselektive Bindung von Substraten an das Übergangsmetall zurück. Die unterschiedliche Reaktivität der diastereomeren Intermediate (Major und Minor) resultiert aus der unterschiedlichen Raumerfüllung der Quadranten des Koordinationsraumes durch den Liganden. Die Raumerfüllung eines an ein Übergangsmetall koordinierten  $C_2$ -symmetrischen Liganden und dessen Wechselwirkungen mit einem Substrat sind in Abbildung 2 skizziert.

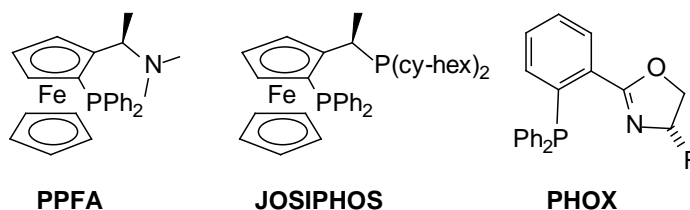


**Abbildung 2:** Skizze zum Raumbedarf eines koordinierten Bisphosphans am Beispiel des  $(RR,RR)$ -DuPHOS.

oben: schematische Darstellung der Raumerfüllung des DuPHOS in einem Rhodium-Komplex, unten: schematische Darstellung der diastereomeren Substratkomplexe, links: Minor (nicht bevorzugt), rechts: Major (bevorzugt).

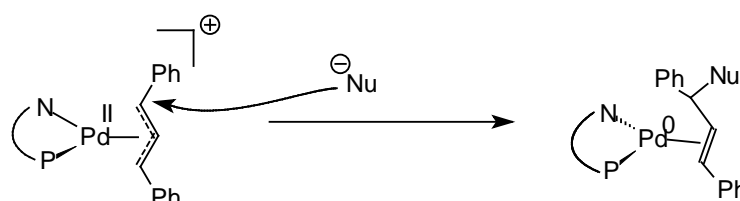
### 1.4.3 Asymmetrische Phosphane („ $C_1$ -Symmetrische“ Phosphane):

Die Verwendung chiraler „ $C_1$ -symmetrischer“ Liganden ermöglicht eine größere Variationsbreite in der Entwicklung von neuen Katalysatorsystemen. So kann in „ $C_1$ -symmetrischen“ Katalysatorkomplexen die Raumerfüllung des Liganden in jedem der vier Quadranten des Koordinationsraumes gezielt verändert werden.



**Abbildung 3:** Ausgewählte „ $C_1$ -symmetrische“ Liganden.<sup>20-23</sup>

Eine weitere Variationsmöglichkeit ist die Verwendung von unterschiedlichen Donoratomen, wodurch eine zusätzliche elektronische Differenzierung des freien Koordinationsraums möglich wird. Unterschiedlich starke kinetische *trans*-Effekte (KTE) verschiedenartiger Donoratome verändern selektiv die Reaktivität der Koordinationsstellen eines Übergangsmetallkomplexes. Der Einsatz von P,N-Hybridliganden hat sich vor allem in der asymmetrischen Palladiumkatalysierten allylischen Substitution von Allylacetaten bewährt.<sup>24-27</sup> Die Addition des Nucleophils an einen  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-Komplex eines P,N-Liganden erfolgt bevorzugt an dem Allyl-C-Atom *trans* zum Phosphor (Gleichung 1).<sup>28-30</sup>



Gleichung 1: Addition eines Nucleophils an einen  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-Komplex eines P,N-Liganden.

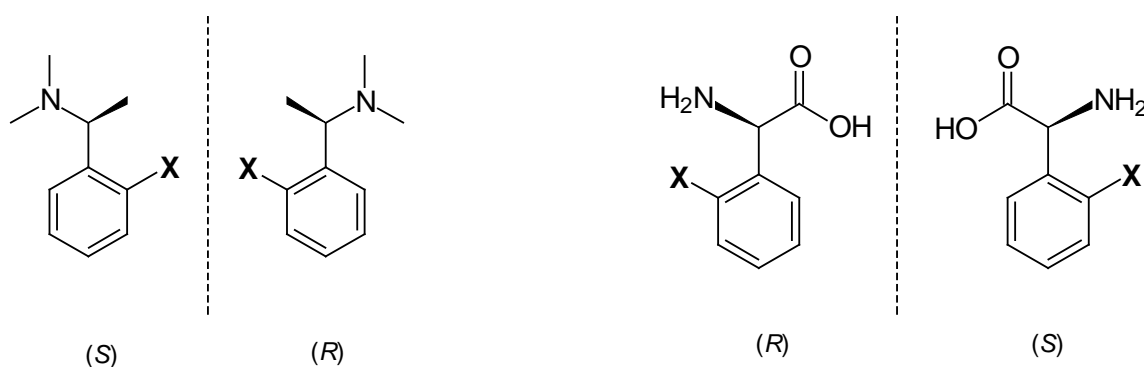
## 1.5 Kombinatorische Katalyseforschung:

Auch wenn viele Zusammenhänge in der asymmetrischen Katalyse verstanden sind, gelingt es nicht die Eigenschaften eines Katalysators ohne empirische Untersuchungen abzuschätzen. Ebenso ist es nicht möglich für eine bestimmte Reaktion den geeigneten Katalysator oder die günstigsten Reaktionsbedingungen vorherzusagen. In den letzten Jahren wurde zur Ermittlung optimaler Bedingungen für eine katalytische Reaktion vermehrt auf die Methoden der kombinatorischen Chemie zurückgegriffen. Durch die Verwendung von „high-throughput“-Analytik wurde es möglich effizient eine große Vielzahl von parallelen Experimenten durchzuführen und auszuwerten.<sup>31,32</sup>

## 2 Problemstellung und Ziel der Arbeit:

Im Rahmen dieser Arbeit sollten verschiedene neue chirale P,N-Hybridliganden enantiomerenrein synthetisiert und untersucht werden. Diese neuen Liganden sollen in eine Ligandenbibliothek der **Fa. SYMYX Technology, Santa Clara CA. (USA)** eingebracht werden und dort in der kombinatorischen Katalysatorforschung genutzt werden.<sup>31</sup>

Das zentrale Grundgerüst der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen ist das *ortho*-substituierte Benzylamin, wobei insbesondere zwei Verbindungsklassen berücksichtigt wurden. Dies sind zum einen Verbindungen, die auf dem preiswerten enantiomerenreinen 1-Phenylethylamin (ca. 0.5 €/ Gramm) basieren und zum anderen enantiomerenreine *ortho*-substituierte Derivate des Phenylglycins (Abbildung 4).



**Abbildung 4:** Zentrale Bausteine der Verbindungen in dieser Arbeit.

Das 1-Dimethylamino-1-phenylethan kann durch Deprotonierung in *ortho*-Position in eine Aryl-Lithium-Verbindung überführt werden, die als Nukleophil durch Reaktion mit Chlorphosphanen zu den *ortho*-funktionalisierten Derivaten umgesetzt werden können. Von besonderem Interesse war die Synthese chiraler P-Synthone zur Darstellung von Phosphorverbindungen mit *ortho*-Phenylethylamin-Substituenten und deren gezielte Derivatisierung.

Zur Synthese der Derivate des Phenylglycins sollten enantiomerenreine Fluorphenyl-Aminosäuren synthetisiert werden und diese durch nukleophile aromatische Substitution in Phosphane oder Arsane überführt werden.

Von ausgewählten Liganden war außerdem die Koordinationschemie an Rhodium oder Palladium von Interesse. Diese Komplexe sollten strukturell durch Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie im Hinblick auf die Reaktivität und Selektivität der Systeme in der asymmetrischen Katalyse untersucht werden.

### 3 Synthese von enantiomerenreinen P,N-Liganden mit *o*-Phenylethylamin-Substituenten:

Die Reaktion von enantiomerenreinem *ortho*-lithiiertem 1-Dimethylamino-1-phenylethan mit Chlorphosphanen stellt einen eleganten Zugang zu chiralen P,N-Hybridliganden dar.<sup>33,34</sup> Dieser Weg wurde von Payne<sup>35</sup>, Yamagishi<sup>36-38</sup> und Dem'yanovich<sup>39</sup> zur Synthese verschiedener enantiomerenreiner Phosphane mit 2-(1-Dimethylaminoethyl)-phenyl-Substituenten beschrieben (Abbildung 5). Der Einsatz von Phosphan **A** führte in der asymmetrischen Hydro-silylierung zu Produkten mit ~30 % ee und bei asymmetrischen Grignard-Kreuzkupplungsreaktion wurden Selektivitäten von ~40 % ee beobachtet.<sup>40-42</sup> Untersuchungen zur asymmetrischen Hydrierung von prochiralen Acrylsäurederivaten mit Rhodium-(I)-Komplexen von Phosphanen des Typs **B** mit zwei chiralen Benzylamin-Substituenten führten zu den gewünschten Produkten in 48-92 % ee. Yamagishi führt die erhöhte Selektivität auf diastereoselektive Koordination des Phosphoratoms und einer der beiden Dimethylamino-Gruppen an das Übergangsmetall zurück (Abbildung 5, unten). Durch die Koordination von **B** an ein Rhodium-(I)-NBD Fragment wird ein chirales Phosphoratom gebildet. Das Verhältnis der durch Koordination von **B** gebildeten Diastereomere ist 93/7 für R = Phenyl und 75/25 für R = *i*-Propyl. Die Bildung des chiralen Phosphoratoms wirkt sich positiv auf die Selektivität des Systems aus. Weiterhin kann die nicht koordinierte Amino-Gruppe als Anker für das Substratmolekül dienen. Die Selektivität wird durch diese sekundären Wechselwirkungen weiter verstärkt.<sup>43-45</sup>

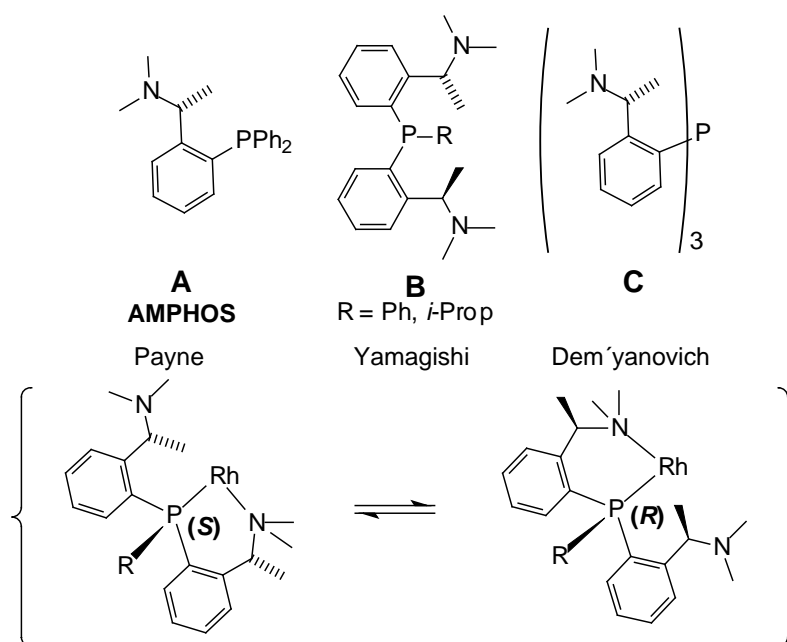


Abbildung 5: Phosphane mit *o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenyl-Substituenten.unten: Gleichgewicht der diastereomeren Rhodium-Komplexe von **B**.

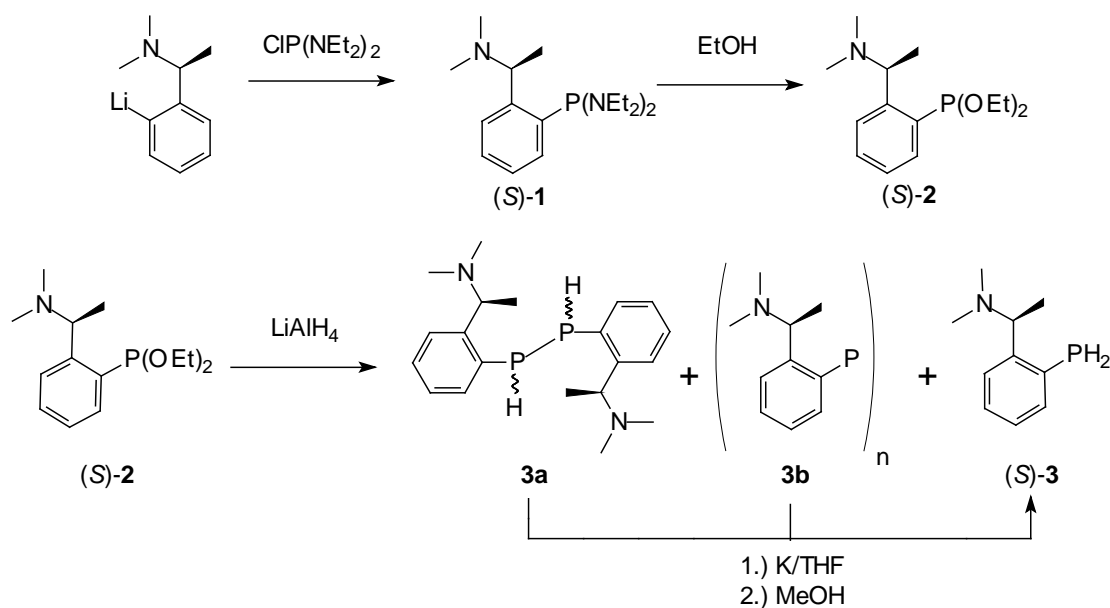
Die Bildung einer definierten chiralen Umgebung am Phosphoratom ist eine vielversprechende Variation des in Abbildung 5 aufgeführten Verbindungstyps. Es sind nur wenige Me-

thoden zur enantioselektiven Synthese von Phosphanen mit chiralem Phosphoratom beschrieben.<sup>46-49</sup> Enantiomerenreine Phosphane lassen sich einfacher durch Einführung chiraler Substituenten am Phosphoratom erhalten. Auf diesem Weg kann man Stereoisomere gezielt synthetisieren und deren Koordinationschemie sowie die Eigenschaften in der asymmetrischen Katalyse untersuchen. Die Synthese solcher Systeme erfordert ein geeignetes Synthon mit einem *o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenyl-Substituenten.

### 3.1 Synthese des chiralen Phosphonigsäurediamids (*R*)-**1** bzw. (*S*)-**1** und des chiralen primären Phosphans (*R*)-**3** bzw. (*S*)-**3**:

Durch *ortho*-Lithiierung des enantiomerenreinen 1-Dimethylamino-1-phenylethans mit *t*BuLi und anschließender Reaktion der Aryllithiumverbindung mit (Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PCl konnten jeweils die beiden Enantiomeren des chiral modifizierten Phosphonigsäurediamids (*R*)-**1** ( $[\alpha]_{20}^D = 33.3^\circ$  ( $c = 1.3$  CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)) und (*S*)-**1** ( $[\alpha]_{20}^D = -32.6^\circ$  ( $c = 1.1$ , CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)) erhalten werden (Gleichung 2). Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum beider Enantiomere von **1** erscheint jeweils eine Resonanz als Singulett bei 92.4 ppm.

Die von Payne<sup>35</sup> und Yamagishi<sup>36</sup> beschriebenen *ortho*-Lithierungen von 1-Dimethylamino-1-phenylethan mit *n*BuLi können nicht zu den angegebenen guten Ausbeuten führen, da die Metallierung von 1-Dimethylamino-1-phenylethan beim Einsatz von *n*BuLi ohne Zusatz von TMEDA nur zu 50 % abläuft. Dies ist auf die Bildung einer stabilen gemischten *n*Butyl-Aryl-Lithiumverbindung  $[\text{Li}_4n\text{Bu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2)_2]$  zurückzuführen.<sup>50</sup> Diese Verbindung bindet die Hälfte des eingesetzten *n*BuLi und führt bei der Reaktion mit P-Cl-Verbindungen neben den gewünschten Produkten auch zu *n*Butyl-P-Verbindungen. Wie van Koten<sup>50</sup> und Horner<sup>33</sup> zeigen konnten, lässt sich die Metallierung von 1-Dimethylamino-1-phenylethan nur mit der Kombination *n*BuLi/TMEDA oder mit *t*BuLi quantitativ durchführen.



Gleichung 2: Synthese des chiralen Phosphonigsäurediamids (*S*)-**1** und des chiralen primären Phosphans (*S*)-**3**.

Durch Ethanololyse von (*S*)-**1** bzw. (*R*)-**1** wird der Phosphonigsäurediethylester (*S*)-**2** ( $[\alpha]_{20}^D = -44.1^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )) bzw. (*R*)-**2** ( $[\alpha]_{20}^D = 44.0^\circ$  ( $c = 1.1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )) in einer quantitativen Reaktion erhalten ( $\delta_P = 150.6$  ppm). Die Reduktion von (*S*)-**2** bzw. (*R*)-**2** mit  $\text{LiAlH}_4$  führt zu dem entsprechenden primären Phosphan (*S*)-**3** ( $[\alpha]_{20}^D = 73.3^\circ$  ( $c = 1.1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )) oder (*R*)-**3** ( $[\alpha]_{20}^D = -74.4^\circ$  ( $c = 1.1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )) (Gleichung 2). Die bei dieser Reaktion in größerem Umfang gebildeten Polyphosphane **3a,b** (30-60 %) können leicht durch reduktive Spaltung der P-P-Bindungen mit Kalium und anschließender Hydrolyse in das primäre Phosphan (*R*)-**3** oder (*S*)-**3** überführt werden, so dass eine Ausbeute von 75 % erreicht wird. Das *o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenylphosphan (*S*)-**3** bzw. (*R*)-**3** wird im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum als Triplett bei  $\delta_P = -122.0$  ppm detektiert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der diastereotopen  $\text{PH}_2$ -Protonen als AB-Teil eines ABX-Spinsystems ( $\text{H} = \text{A}, \text{B}$ ;  $\text{P} = \text{X}$ ;  $\delta = 3.88(\text{A}), 3.98(\text{B})$  ppm;  $J_{\text{AB}} = 10.8$  Hz,  $J_{\text{AX}} = 201.3$  Hz,  $J_{\text{BX}} = 198.8$  Hz).

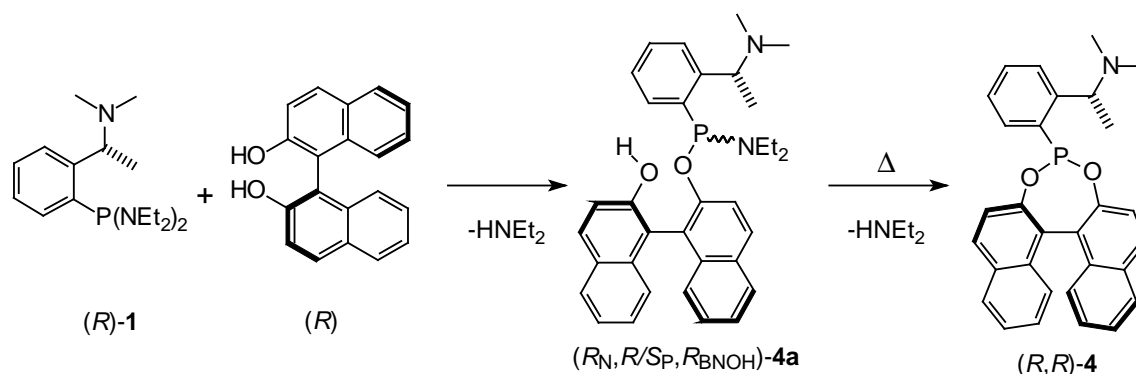
Sowohl das Phosphonigsäurediamid (*S*)-**1** bzw. (*R*)-**1** als auch das primäre Phosphan (*S*)-**3** bzw. (*R*)-**3** stellen geeignete Ausgangsverbindungen zur Synthese weiterer chiraler Liganden dar. Phosphor-(III)-Amide lassen sich durch Alkohololyse in die entsprechenden Phosphor-(III)-Ester überführen. P-H-funktionelle Phosphane können vor allem in Form der korrespondierenden Alkalimetallphosphanide in nukleophilen Substitutionsreaktionen genutzt werden.

### 3.2 Synthese eines chiralen 2,2'-Binaphtolphosphonits (*R,R*)-**4** mit *o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenyl-Substituenten:

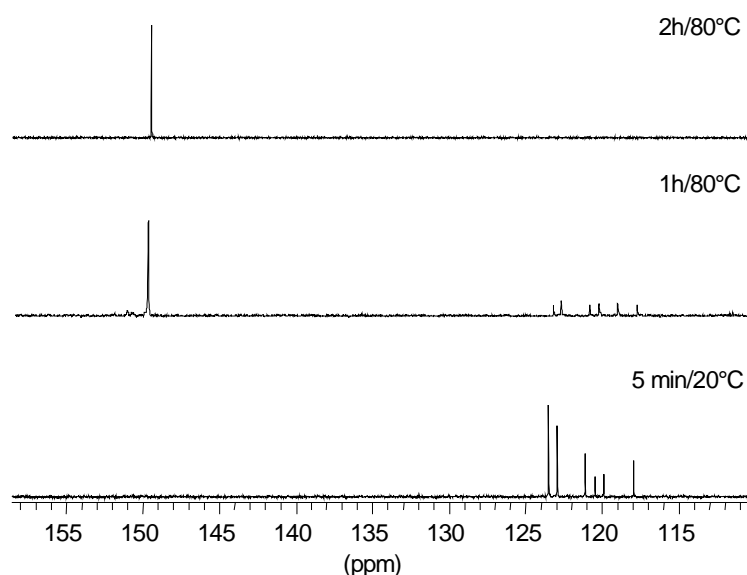
Phosphor-(III)-Ester des 2,2'-Binaphtols haben sich in der enantioselektiven Katalyse in vielen Beispielen bewährt. Trotz einer im Vergleich zu Phosphanen geringeren  $\sigma$ -Donorstärke sind Phosphorig- und Phosphonigsäureester gute Liganden in Komplexen der späten Übergangsmetalle, da relativ tiefliegende  $\sigma^*$ -Molekülorbitale dieser P-Liganden in Übergangsmetallkomplexen stärkere  $\pi(\text{d}-\sigma^*)$ -Rückbindungen zulassen.<sup>51-57</sup>

Ausgehend von dem hier vorgestellten chiralen Phosphonigsäurediamid **1** sollte es möglich sein interessante diastereomere 2,2'-Binaphtolphosphonite zu synthetisieren. Die Umsetzung von (*R*)-**1** mit (*R*)-2,2'-Binaphtol in Toluol bei 80 °C führte zu dem gewünschten Produkt (*R,R*)-**4** (Gleichung 3). Bei Versuchen zur Darstellung des anderen Diastereomeren (*S,R*)-**4** durch Reaktion von (*R*)-**1** mit (*S*)-2,2'-Binaphtol wurde ein unlöslicher farbloser Feststoff erhalten. Es ist anzunehmen, dass sich ein polymerer Ester der aminsubstituierten Phenylphosphonigsäure gebildet hat. Wiederholung der Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln oder bei stärkerer Verdünnung führten zum gleichen Ergebnis. Auch mehrtägiges Erhitzen der Suspension in Toluol bei 120 °C ergab nicht den entropisch begünstigten monomeren Ester. Hinweise auf die intermediäre Bildung von Oligomeren konnten auch bei der Synthese von (*R,R*)-**4** erhalten werden. Nach Zugabe von (*R*)-**1** zu (*R*)-2,2'-Binaphtol wurden im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 6) sechs Signale im Bereich von 117-124 ppm beobachtet, was nicht nur durch die Bildung der zwei Diastereomeren des Phosphonigsäuremonoamids ( $R_N, R/S_P, R_{\text{BNOH}}$ )-**4a** mit einfach P-substituierten 2,2'-Binaphtoleinheiten zu erklären ist (Gleichung 3). Die Beobachtung der weiteren vier  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen lässt sich durch

intermediäre Bildung von zweifach P-substituierten 2,2'-Binaphtol erklären. Man erhält jedoch nach zweistündigem Erhitzen der Reaktionslösung auf 80 °C den (*R,R*)-Binaphtolphosphonigsäureester (*R,R*)-**4** nahezu quantitativ. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 6) beobachtet man für (*R,R*)-**4** nun eine Resonanz bei  $\delta_{\text{P}} = 150.2 \text{ ppm}$  ( $[\alpha]_{20}^{\text{D}} = -19.8^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )).



**Gleichung 3: Synthese des 2,2'-Binaphtolphosphonits (*R,R*)-**4**.**



**Abbildung 6: 161.98 MHz  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopische Verfolgung der Bildung von (*R,R*)-**4**.**

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (*R,R*)-**4** zeigt 29 Resonanzen, die zum Teil durch  $^n\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplungen ( $n = 1-4$ ) zu Dubletts aufgespalten sind. Anhand der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-135-, HH-COSY-, HC-HMQC- und HC-HMBC-Spektren konnten die vier  $^1\text{H}$ - und sechs  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der Phenylen-Einheit (C(A)-C(F)) eindeutig identifiziert und zugeordnet werden (Tabelle 1). Durch Vergleich der Kopplungskonstanten  $^2\text{J}_{\text{PC}}$  der C-Atome C(E) und C(A) kann die Orientierung der 2,2'-Binaphtolphosphonyl-Einheit ermittelt werden. Die Kopplungskonstante  $^2\text{J}_{\text{PC(E)}}$  ist mit 19.3 Hz deutlich größer als die Kopplungskonstante  $^2\text{J}_{\text{PC(A)}}$  mit 3.3 Hz. Die Größe von Kopplungskonstanten  $^n\text{J}_{\text{PX}}$  hängt stark von der Stellung der Substituenten zum freien Elektronenpaar des Phosphoratoms ab. Stehen Gruppierungen in die Richtung des freien Elektronenpaares am Phosphor, so beobachtet man größere Aufspaltung der zugehörigen  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Signale durch Kopplungen mit dem Phosphoratom als bei einer vom freien Elektronenpaar des Phosphoratoms abgewandten Stellung. Dies kann

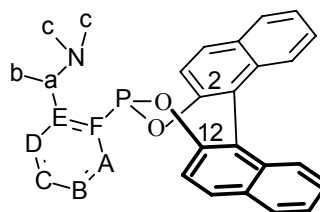


auf schwache, bindende Wechselwirkungen des freien Elektronenpaares mit den *cis*-ständigen Gruppen zurückgeführt werden.<sup>58,59</sup> Im (*R,R*)-**4** ist das Phosphoratom mit seinem freien Elektronenpaar in Richtung der 1-Dimethylaminoethyl-Gruppe orientiert.

Für die 2,2'-Binaphtholeinheit gelang die Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen nur teilweise, da die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der diastereotopen Naphtylgruppen stark überlappen und somit wenige eindeutige Bezugspunkte für eine Analyse der HC-Korrelationsspektren (HMQC und HMBC) zur Verfügung stehen.

**Tabelle 1:** Ausgewählte <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten von (*R,R*)-**4**.

	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	$^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]	n
C(12)	152.74	1.8	2
C(2)	150.54	13.5	2
C(E)	147.74	19.3	2
C(F)	139.24	48.3	1
C(A)	131.26	3.3	2
C(B)	126.80	-	
C(C)	126.30	-	
C(D)	124.36	2.0	3
C(a)	58.21	7.9	5
C(c)	38.41	5.1	3
C(b)	7.87	3.1	4



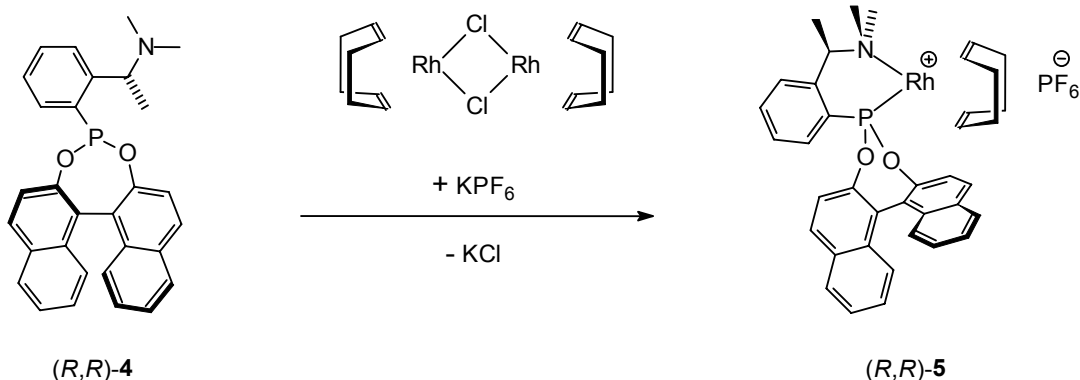
Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von (*R,R*)-**4** erscheinen die Resonanzen der phenolischen C-Atome bei  $\delta_{\text{C}} = 150.54$  und  $152.74$  ppm. Durch Vergleich der Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PC}}$  für die phenolischen C-Atome C(2) und C(12) gelingt es die beiden Naphtyleinheiten zu unterscheiden. Die Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PC}}$  sind mit 1.8 Hz für C(12) und 13.5 Hz für C(2) deutlich verschieden. Die Naphtylgruppe (C1-C10) ist demzufolge *cis* und die Naphtylgruppe (C11-C20) *trans* zum freien Elektronenpaar am Phosphoratom orientiert.

Bemerkenswert ist die mit 5.1 Hz sehr große Kopplungsaufspaltung ( $^5J_{\text{PC}}$ ) des <sup>13</sup>C-NMR-Signals der N-Methyl-Gruppen C(c). Durch Messung der Spektren bei verschiedenen Magnetfeldstärken konnte diese Aufspaltung eindeutig als Kopplung identifiziert werden. In den anderen hier vorgestellten *o*-P-Derivaten des 1-Dimethylamino-1-phenylethan wurden keine derartigen Kopplungen zwischen dem Phosphoratom und den C-Atomen der NMe<sub>2</sub>-Gruppe beobachtet. Ob die überraschend große Kopplungsaufspaltung dieser <sup>13</sup>C-NMR-Signale auf bindenden Wechselwirkungen des Stickstoffatoms zum Phosphoratom zurückzuführen ist, kann anhand der NMR-Spektren von (*R,R*)-**4** nicht eindeutig geklärt werden. In ähnlichen Systemen wurden solche N-P-Wechselwirkungen aufgrund von <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen und durch Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen, die entsprechenden <sup>13</sup>C-NMR-Daten wurden nicht publiziert.<sup>60,61</sup>

### 3.3 Synthese des Rhodium-(I)-COD-Komplexes (*R,R*)-**5**:

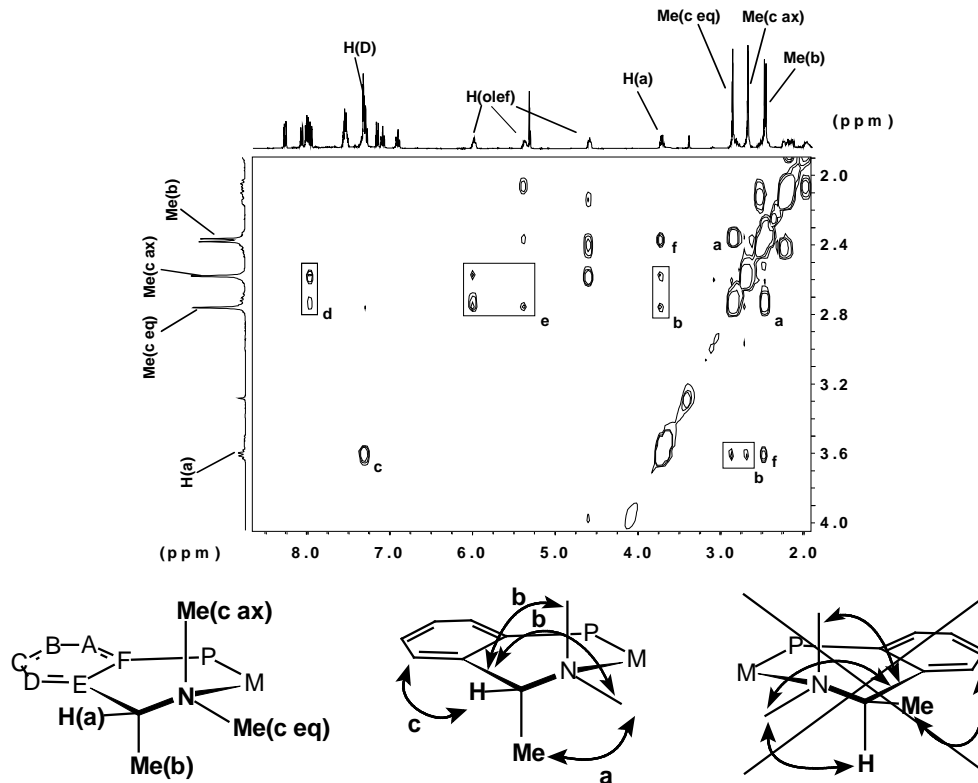
Die Reaktion des Phosphonigsäureesters (*R,R*)-**4** mit [CODRhCl]<sub>2</sub> in Aceton führt nach Zugabe von KPF<sub>6</sub> zu dem P,N-Chelatkomplex (*R,R*)-**5** (Gleichung 4). Die Koordination des Ligan-

den lässt sich durch Veränderung der spektralen Parameter im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum belegen. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $(R,R)$ -**5** beobachtet man ein im Vergleich zum Signal des freien Liganden  $(R,R)$ -**4** geringfügig zu tieferem Feld verschobenes Dublett bei  $\delta_{\text{P}} = 156.36$  ppm ( $\Delta\delta_{\text{P}} = 6.18$  ppm;  $^1J_{\text{RhP}} = 239.8$  Hz). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden die diastereotopen an das Stickstoffatom gebundenen Methyl-Gruppen als zwei Singuletts detektiert, da die Inversion des Stickstoffatoms durch die Koordination an das Übergangsmetall verhindert wird.



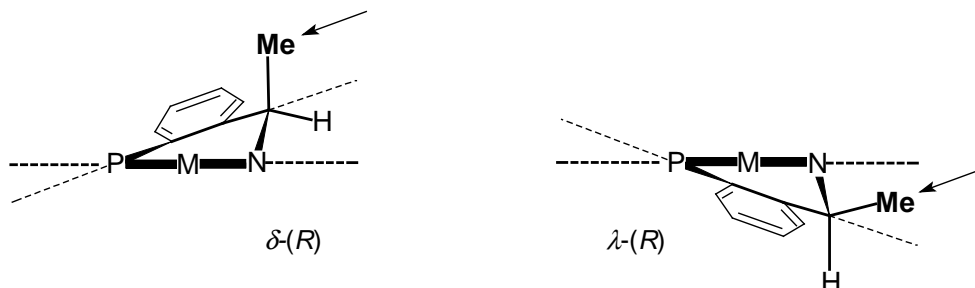
**Gleichung 4:    Synthese des Rhodium-(I)-Komplexes  $(R,R)$ -**5**.**

Ein weiterer Beleg für die Koordination des Stickstoffatoms ist die Kopplungsaufspaltung  $^3J_{\text{PC}} = 2.8$  Hz der bezüglich des Chelatrings axial-ständigen N-Methyl-Gruppe Me(c ax). Eine derartige Kopplung zu der axialen N-Methyl-Gruppe wird in vergleichbaren Palladium-(II)-Phosphankomplexen ebenfalls beobachtet, wodurch eine Kopplung zum Rhodiumatom ausgeschlossen werden kann (Kapitel: 7.3.1).<sup>62</sup> Die Zuordnung dieser Resonanz zu der axialen N-Methyl-Gruppe gelingt durch Analyse der HH-NOESY-Spektren dieses Komplexes. Das korrespondierende  $^1\text{H}$ -NMR-Signal wurde anhand des HC-HMQC-Spektrums ermittelt. Für das 1-Dimethylaminoethyl-Fragment beobachtet man ein für *o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phosphanylbenzol-Komplexe typisches Muster der NOESY-Kreuzsignale (Abbildung 7).<sup>63</sup> Die benzyllische Methyl-Gruppe steht in Komplex  $(R,R)$ -**5** axial. Aufgrund der axialen Orientierung der benzyllischen Methyl-Gruppe Me(b) beobachtet man einen starken NOE (**a**) zwischen Me(b) und der equatorialen N-Methyl-Gruppe Me(c eq). Die Methyl-Gruppe Me(b) zeigt in Übereinstimmung mit der 1,2-diaxialen Anordnung keinen NOE zu der anderen N-Methyl-Gruppe Me(c ax). Weiterhin sind zwei NOE's (**b**) zwischen dem benzyllischen Proton H(a) und beiden N-Methyl-Gruppen sowie ein starker NOE (**c**) zwischen H(a) und dem *ortho*-ständigen aromatischen Proton H(D) zu erkennen.<sup>63</sup>



**Abbildung 7:** oben: Ausschnitt aus dem 400.13 MHz HH-NOESY-Spektrum von  $(R,R)$ -**5** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K,  $t_{\text{mix}} = 1 \text{ sec.}$ ), Kennzeichnung der relevanten Kreuzsignale: a)  $\text{Me(b)} \leftrightarrow \text{Me(c eq)}$ , b)  $\text{H(a)} \leftrightarrow \text{Me(c eq)} + \text{Me(c ax)}$ , c)  $\text{H(D)} \leftrightarrow \text{H(a)}$ , d)  $\text{H(Binaphtol)} \leftrightarrow \text{CH}_2(\text{COD})$ , e)  $\text{Me(c)} \leftrightarrow \text{H(olef.)}$ , f)  $\text{H(a)} \leftrightarrow \text{Me(b)}$   
 unten: Skizzen zur Interpretation der NOE's

Die axiale Stellung der benzylichen Methyl-Gruppe  $\text{Me(b)}$  verringert die sterischen Wechselwirkungen zum Phenylenrückgrat und verhindert eine ungünstigere 1,2-diequatoriale Anordnung zu einer der stickstoffgebundenen Methyl-Gruppen. Die axiale Orientierung der benzylichen Methyl-Gruppe  $\text{Me(b)}$  steuert die Anordnung der coplanaren Atome P, C(F), C(E) und C(a) relativ zur Ebene N-Rh-P. Daraus resultiert bei  $R$ -Konfiguration am benzylichen C-Atom  $\delta$ -Konformation des P,N-Chelattrings. Diese Konformation wird auch in den Festkörperstrukturen vergleichbarer Komplexe mit  $R$ -Konfiguration am benzylichen C-Atom beobachtet. Die benzyliche Methyl-Gruppe steht dort ebenfalls axial bezüglich der P,N-Chelatringes.<sup>63-68</sup> In Abbildung 8 ist der Einfluss der Stellung der benzylichen Methyl-Gruppe auf die Chelatringkonformation dargestellt.



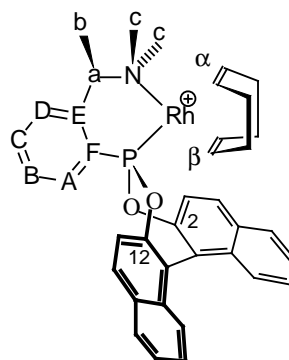
**Abbildung 8:** Schema zur Ermittlung der P,N-Chelatringkonformation von Komplexen mit  $(R)$ -*o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenylphosphan-Liganden. links: axiale Stellung der benzylichen Methyl-Gruppe  $\delta$ - $(R)$ , rechts: equatoriale Stellung der benzylichen Methyl-Gruppe  $\lambda$ - $(R)$ .

Die NOESY-Signale (d) und (e) sind auf Wechselwirkungen zwischen den beiden Liganden (*R,R*)-**4** und COD zurückzuführen. Diese Signale können wegen Signalüberlappungen nicht zweifelsfrei bestimmten Struktureigenschaften des Komplexes zugeschrieben werden.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (*R,R*)-**5** detektiert man wie erwartet 38 Resonanzen, die teilweise durch Kopplungen mit dem Phosphoratom zu Dubletts aufgespalten sind. Bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen von C-Atomen in der Nähe des Rhodiums, wie den olefinischen C-Atomen und dem an das Phosphoratom gebundenen C-Atom C(F) beobachtet man noch weitere Aufspaltungen durch Kopplungen mit dem Rhodiumatom (Tabelle 2).

**Tabelle 2:** Ausgewählte  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von (*R,R*)-**5**:

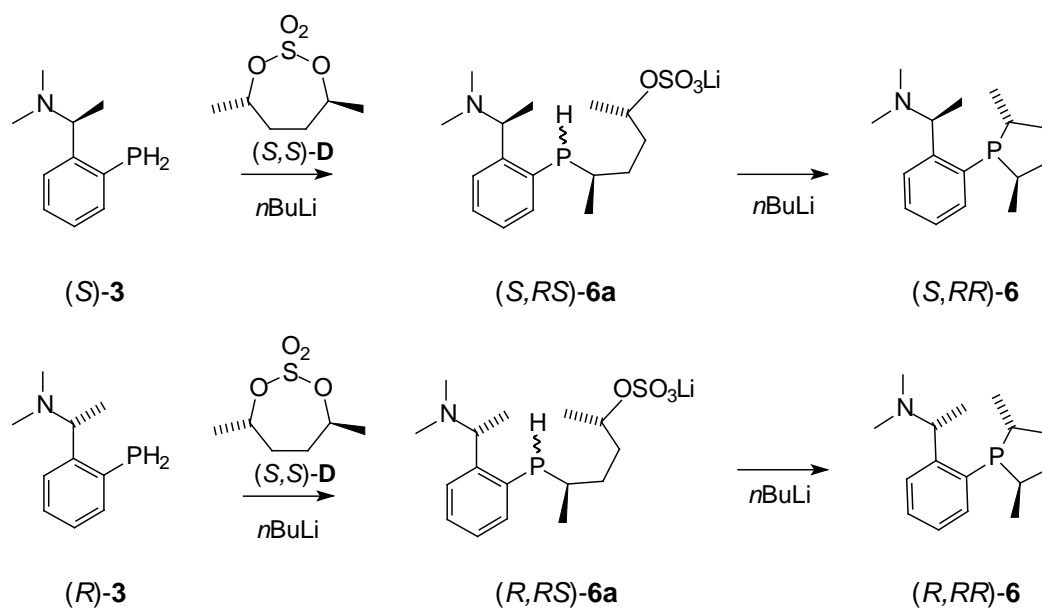
	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	$^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{RhC}}$ [Hz]
C(2)	148.93	13.6	1.1
C(12)	148.72	7.1	-
C(E)	145.64	26.2	-
C(C)	131.79	-	-
C(D)	128.95	-	-
C(F)	126.76	38.8	3.4
C( $\alpha$ )	116.13	5.8	9.6
C( $\alpha$ )	112.25	5.2	12.3
C( $\beta$ )	83.56	0.9	11.9
C(a)	73.63	7.1	-
C( $\beta$ )	72.89	1.4	11.3
C(c eq)	52.75	-	-
C(c ax)	51.46	2.8	-
C(b)	25.57	5.1	-



Die Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PC}}$  zeigen, wie erwartet, deutlich verschiedene Werte für die zum Phosphoratom *cis* (0.9, 1.4 Hz) und *trans* (5.2, 5.8 Hz) koordinierten olefinischen C-Atome. Wie in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des freien Liganden unterscheiden sich die Kopplungsaufspaltungen der phenolischen C-Atome C(2) und C(12) deutlich. So beobachtet man für das Kohlenstoffatom C(2) einen deutlich größeren Wert für die Kopplungskonstante  $^2J_{\text{PC}}$  als für C(12). Analog zu den  $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplungen im freien Liganden (*R,R*)-**4** hängt die  $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung hier von der Stellung der Naphtyleinheiten zur Rh-P-Bindung ab.<sup>58,59</sup>

### 3.4 Synthese zweier diastereomerer 2,5-Dimethylphospholane mit chiraalem *o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenyl-Substituenten (DuPHAMIN) **6**:

Zur gezielten chiralen Modifizierung des enantiomerenreinen primären Phosphans (*S*)-**3** bzw. (*R*)-**3** bietet sich die Umsetzung mit dem cyclischen Schwefelsäureester des (*S,S*)-2,5-Hexandiols (*S,S*)-**D** in der von Burk beschriebenen Weise an.<sup>19,69-72</sup> Enantiomerenreines (*S,S*)-2,5-Hexandiol ist eine kommerziell erhältliche Verbindung. Die Reaktion mit Thionylchlorid und anschließende katalytische Oxidation mit RuCl<sub>3</sub>/NaIO<sub>4</sub> ergibt den cyclischen Schwefelsäureester (*S,S*)-**D**.<sup>73</sup> Die Deprotonierung des primären Phosphans (*R*)-**3** bzw. (*S*)-**3** mit *n*BuLi und anschließende Reaktion mit (*S,S*)-**D** führt unter Inversion der absoluten Konfiguration am Kohlenstoffatom zu den sekundären Phosphanen (*S,RS*)-**6a** bzw. (*R,RS*)-**6a**. Die Zugabe eines weiteren Equivalents *n*BuLi ergibt nach Ringschlussreaktion die 2,5-Dimethylphospholanderivate mit zusätzlicher Amingruppierung (*R,RR*)-**6** bzw. (*S,RR*)-**6** (Gleichung 5). Beide Diastereomere werden jeweils enantiomerenrein in Ausbeuten von 82 % für (*R,RR*)-**6** ( $[\alpha]_{20}^D = 57.5^\circ$  (*c* = 1.1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)) bzw. 68 % für (*S,RR*)-**6** ( $[\alpha]_{20}^D = -158.7^\circ$  (*c* = 1.5, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)) als farblose Flüssigkeiten (Sdp.: 100 °C, 0.001 mbar) erhalten.



**Gleichung 5:** Synthese der zwei Diastereomeren des DuPHAMINs, (*S,RR*)-**6** und (*R,RR*)-**6**.

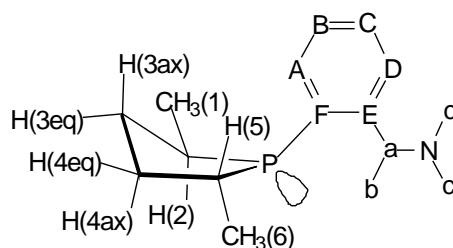
Die zwei Diastereomeren des DuPHAMINs **6** zeigen in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren je ein Singulett bei  $\delta_P = -7.1$  ppm (*R,RR*)-**6** bzw.  $\delta_P = -4.5$  ppm (*S,RR*)-**6**. In den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren konnten jeweils die erwarteten 15 Signale detektiert werden, welche zum Teil durch <sup>n</sup>J<sub>PC</sub>-Kopplungen (*n* = 1-4) zu Dubletts aufgespalten sind. Durch Einsatz von <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-DEPT-135-, HH-COSY-, HC-HMQC- und HC-HMBC-Spektren wurden sämtliche Protonen und C-Atome den NMR-Resonanzen zugeordnet. Durch genauere Betrachtung der Kopplungskonstanten <sup>n</sup>J<sub>PH</sub> und <sup>n</sup>J<sub>PC</sub> konnten die Orientierungen der Phospholan-Gruppierungen zum Phenylen-

rückgrat und jeweils die Stellung der an das Phospholan gebundenen Methyl-Gruppen Me(1) und Me(6) ermittelt werden (Kapitel: 3.2).<sup>58,59</sup>

Das 2,5-Dimethylphospholan-Fragment ist jeweils mit dem freien Elektronenpaar des Phosphoratoms in die Richtung der (1-Dimethylaminoethyl)-Gruppe orientiert. Dies wird durch den Vergleich der Kopplungskonstanten  ${}^2J_{PC}$  für die zum Phosphoratom *ortho*-ständigen C-Atome C(A) und C(E) deutlich (Tabelle 3). In den  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der beiden Diastereomeren sind die Signale von C(E) mit 21.9 bzw. 22.4 Hz deutlich stärker aufgespalten als die Signale der C-Atome C(A) mit jeweils 5.1 Hz.

**Tabelle 3:**  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ausgewählter C-Atome von (*S,RR*)-**6** und (*R,RR*)-**6**.

	<i>(S,RR)</i> - <b>6</b>			<i>(R,RR)</i> - <b>6</b>		
	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	${}^nJ_{PC}$ [Hz]	n	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	${}^nJ_{PC}$ [Hz]	n
C(E)	152.48	21.9	2	152.93	22.4	2
C(F)	136.31	31.0	1	135.92	31.0	1
C(D)	133.63	3.6	3	133.27	3.1	3
C(B)	128.74	1.0	3	129.03	-	3
C(A)	126.60	5.1	2	127.53	5.1	2
C(C)	126.13	-	-	126.07	-	-
C(a)	61.86	24.4	3	61.11	26.5	3
C(c)	42.38	-	-	43.48	-	-
C(b)	17.03	-	-	16.44	1.5	4



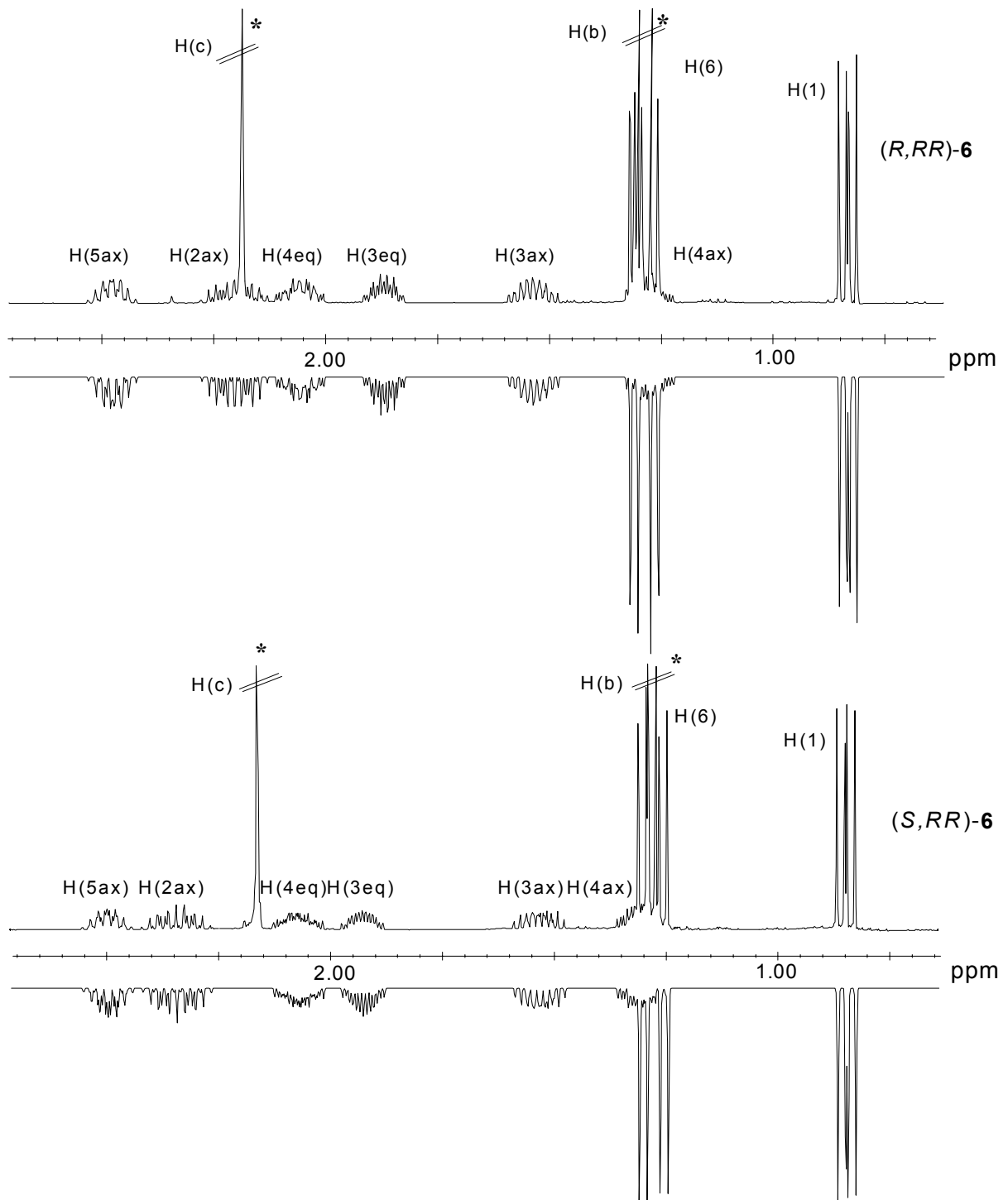
Durch Vergleich der Kopplungskonstanten  ${}^3J_{PH}$  und  ${}^2J_{PC}$  kann die stereochemische Anordnung der Methyl-Substituenten Me(1) und Me(6) am Phospholanring eindeutig festgelegt werden. Die Signale der zum freien Elektronenpaar des Phosphoratoms *cis*-ständigen Methyl-Gruppen Me(6) zeigen in den  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren und in den  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren deutlich stärkere Aufspaltungen durch Kopplungen zum Phosphoratom (Tabelle 4).

**Tabelle 4:**  ${}^1\text{H}$ -NMR- und  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Methyl-Substituenten der 2,5-Dimethylphospholan-Gruppe von (*S,RR*)-**6** und (*R,RR*)-**6**.

	Me(1)				Me(6)			
	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	${}^3J_{PH}$ [Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	${}^2J_{PC}$ [Hz]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	${}^3J_{PH}$ [Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	${}^2J_{PC}$ [Hz]
<i>(S,RR)</i> - <b>6</b>	0.84	9.1	17.05	1.5	1.27	18.6	21.00	37.1
<i>(R,RR)</i> - <b>6</b>	0.80	9.3	16.44	1.5	1.28	18.7	21.00	36.1

Um weitere Informationen aus den  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beiden Diastereomeren des DuPHAMINS **6** zu erhalten, wurden die  ${}^1\text{H}$ -NMR-Subspektren der 2,5-Dimethylphospholan-Gruppen detailliert ausgewertet. Die Signalzuordnung der  ${}^1\text{H}$ -NMR-Signale der Phospholan-Einheiten wurden anhand der HH-COSY-Spektren unter Nutzung der stereochemisch eindeutig identifizierten Resonanzen der Methyl-Gruppen Me(1) und Me(6) als Bezugspunkte getroffen. Unter Verwendung der zu erwartenden Kopplungskonstanten von -11 bis -13 Hz für die geminalen Kopplungen ( ${}^2J_{HH}$ ) und 3 bis 11 Hz für vicinale Kopplungen ( ${}^3J_{HH}$ ) wurde das Spektrum des 2,5-Dimethylphospholan-Substituenten von (*R,RR*)-**6** simuliert. Nach Zuordnung der spektral aufgelösten Linien des experimentellen NMR-Spektrums wurden die Para-

meter  $\delta$ ,  ${}^2,3J_{\text{HH}}$  und  ${}^nJ_{\text{PH}}$  iteriert und das Spektrum mit den erhaltenen Daten erneut simuliert.<sup>74</sup> Die Analyse des Spinsystems der 2,5-Dimethylphospholan-Gruppe von (*S,RR*)-**6** wurde ausgehend von den für (*R,RR*)-**6** erhaltenen Daten nach der gleichen Vorgehensweise durchgeführt. Die Ergebnisse der Iterationen sind in, Tabelle 5, Tabelle 6 und Abbildung 9 dargestellt.



**Abbildung 9:** Experimentelles (positive Signale) und simuliertes (negative Signale) 400.13 MHz  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) der 2,5-Dimethylphospholan-Gruppe von (*R,RR*)-**6** (oben) und (*S,RR*)-**6** (unten).  
\* Signale der  $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)\text{N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ -Gruppe.

Die ermittelten  ${}^1\text{H}$ -NMR-Daten erlauben eine Konformationsanalyse des Phospholans und die Zuordnung der Protonenresonanzen zu den axialen und equatorialen Wasserstoffatomen des

fünfgliedrigen Ringes. Die Methyl-Gruppen Me(1) und Me(6) sind in beiden Diastereomeren des DuPHAMINs **6** in equatorialer Position gebunden. In dieser Konformation des 2,5-disubstituierten Phospholanrings stehen nur zwei Protonen H(3eq) und H(4eq) in 1,2-diequatorialer Stellung. Daher ist jeweils nur eine vicinale Kopplung ( $^3J_{HH}$ ) mit der charakteristischen Größe (3.39 bzw. 2.63 Hz) zu beobachten. Alle weitere Kopplungskonstanten ( $^3J_{HH}$ ) zeigen deutlich größere Werte von 5.5-7.5 Hz für equatorial-axiale- und 9-12 Hz für axial-axiale-Kopplungen. Die Kopplungskonstanten  $^2J_{PH}$  zeigen erwartungsgemäß für das *cis* zum freien Elektronenpaar des Phosphoratoms orientierte Proton H(2) einen deutlich größeren Wert von  $^2J_{PH(2)}$  im Vergleich zu  $^2J_{PH(5)}$ .

Weitere Untersuchungen zur Koordinationschemie und dem Verhalten beider Diastereomeren des DuPHAMINs in deren Übergangsmetallkomplexen werden in Kapitel 7 behandelt.

**Tabelle 5:**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten des 2,5-Dimethylphospholanrings von (*R,RR*)-**6**.

i	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$J(\text{H}(1),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(2ax),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(3eq),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(3ax),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(4eq),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(4ax),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(5ax),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(6),i)$ [Hz]
H(1)	0.80								
H(2ax)	2.23	6.87							
H(3eq)	1.88	-	6.51						
H(3ax)	1.53	-	10.43	-12.70					
H(4eq)	2.08	-	-	2.63	5.96				
H(4ax)	1.26	-	-	6.22	11.62	-13.12			
H(5ax)	2.52	-	-	-	-	7.29	9.84		
H(6)	1.28	-	-	-	-	-	-	7.20	
P	-	9.37	23.33	8.91	4.66	14.99	2.90	5.87	18.73

**Tabelle 6:**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten des 2,5-Dimethylphospholanrings von (*S,RR*)-**6**.

i	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$J(\text{H}(1),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(2ax),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(3eq),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(3ax),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(4eq),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(4ax),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(5ax),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(6),i)$ [Hz]
H(1)	0.84								
H(2ax)	2.34	6.97							
H(3eq)	1.92	-	6.72						
H(3ax)	1.53	-	9.65	-12.62					
H(4eq)	2.07	-	-	3.39	5.70				
H(4ax)	1.30	-	-	5.95	11.20	-12.98			
H(5ax)	2.49	-	-	-	-	7.29	9.45		
H(6)	1.27	-	-	-	-	-	-	7.23	
P	-	9.09	23.46	8.67	5.61	14.71	3.34	5.30	18.54



## 4 Synthese von chiralen Phosphanen mit mehreren *o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenyl-Substituenten:

Hemilabile, chirale P,N-Liganden gelten in der asymmetrischen Katalyse als erfolgversprechende Katalysatorkomponenten und werden dementsprechend strukturell vielfältig synthetisiert und auf ihre Eigenschaften hin untersucht.<sup>75</sup> Die schon in Kapitel 3 vorgestellten P,N<sub>2</sub>-Liganden **B** (Abbildung 10) mit zwei chiralen Benzylamin-Substituenten sind ein Beispiel für diesen Typ von Katalysatorliganden. Von Zhang und Braunstein werden ähnliche P,N<sub>2</sub>-Liganden mit chiral modifizierten Oxazolin-Gruppen als Stickstoff-Donoren beschrieben (**E**, **F**, Abbildung 10). Ferner wurden P- und C-chirale Phosphate des Typs **G** und **H** mit insgesamt vier Donoratomen veröffentlicht. Die Synthese eines chiralen sekundären Phosphans mit zwei zusätzlichen N-Donoratomen eröffnet einen neuen Zugang zu analogen Systemen. Sekundäre Phosphate lassen sich in die entsprechenden Alkalimetallphosphanide überführen, die geeignete Synthone zur Synthese von tertiären Phosphanen darstellen.

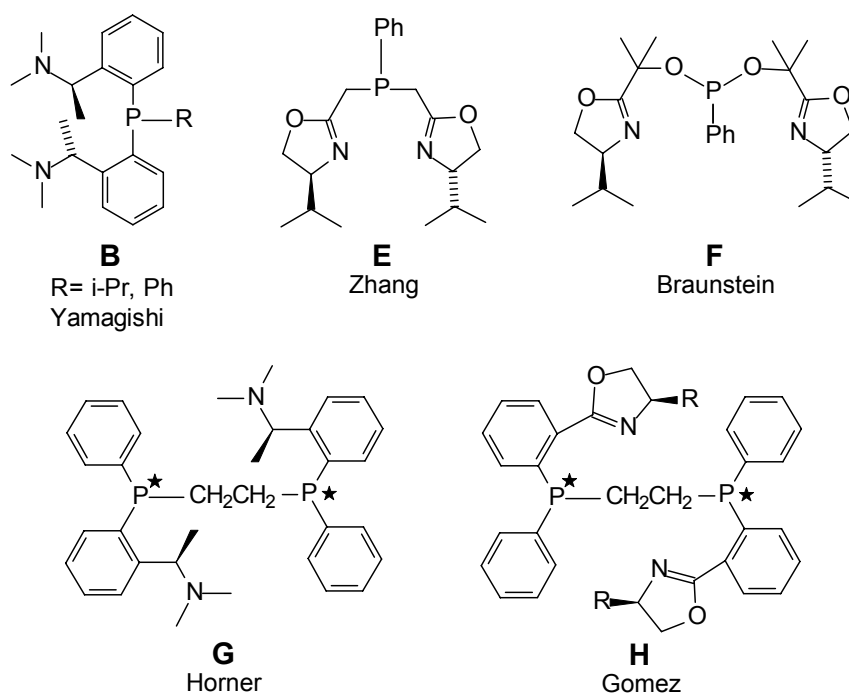
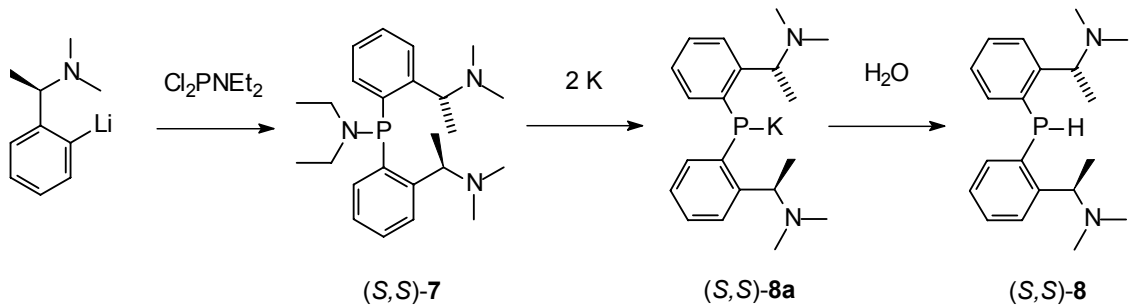


Abbildung 10: Chirale P,N<sub>2</sub>-Liganden und P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Liganden.<sup>37,76-80</sup>

### 4.1 Synthese eines chiralen, sekundären P,N<sub>2</sub>-Phosphans (*R,R*)-**8** bzw. (*S,S*)-**8**:

Die Reaktion von 2 Äquivalenten *ortho*-lithiiertem (*R*)- oder (*S*)-1-Dimethylamino-1-phenylethan mit (Et<sub>2</sub>N)PCl<sub>2</sub> führt in guter Ausbeute zu dem Phosphinigsäureamid (*S,S*)-**7** ( $[\alpha]_{20}^D = -35.9^\circ$  ( $c = 1.0$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)) bzw. (*R,R*)-**7** ( $[\alpha]_{20}^D = 35.2^\circ$  ( $c = 1.0$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)) (Gleichung 6). Man beobachtet im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum bei  $\delta_P = 38.8$  ppm je ein Singulett. Die beiden diastereotopen Substituenten am Phosphoratom zeigen im <sup>1</sup>H-NMR- und im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zwei getrennte Signalsätze. Die reduktive Spaltung der P-N-Bindung mit Kalium

führt nach Hydrolyse des Phosphanids zu dem entsprechenden sekundären Phosphan (*R,R*)-**8** bzw. (*S,S*)-**8** (Gleichung 6).



Gleichung 6: Synthese des chiralen sekundären P,N<sub>2</sub>-Phosphans (*S,S*)-**8**.

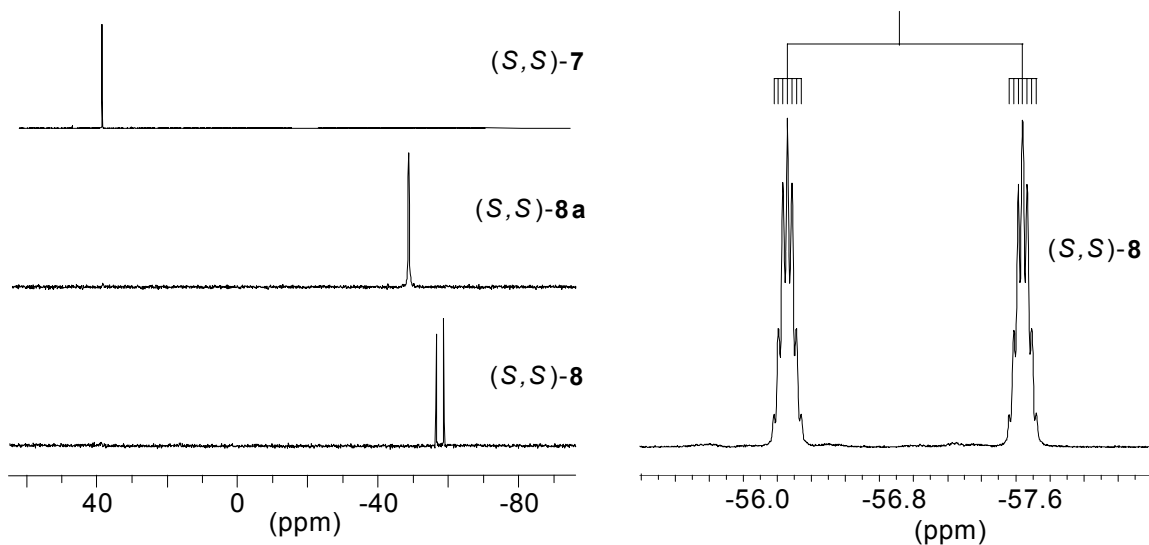


Abbildung 11: 161.98 MHz <sup>31</sup>P-NMR-Spektren (THF/10 % C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K) (*S,S*)-**7**, (*S,S*)-**8a** und (*S,S*)-**8**, Vergrößerung des <sup>31</sup>P-NMR-Signal von (*S,S*)-**8** (rechts).

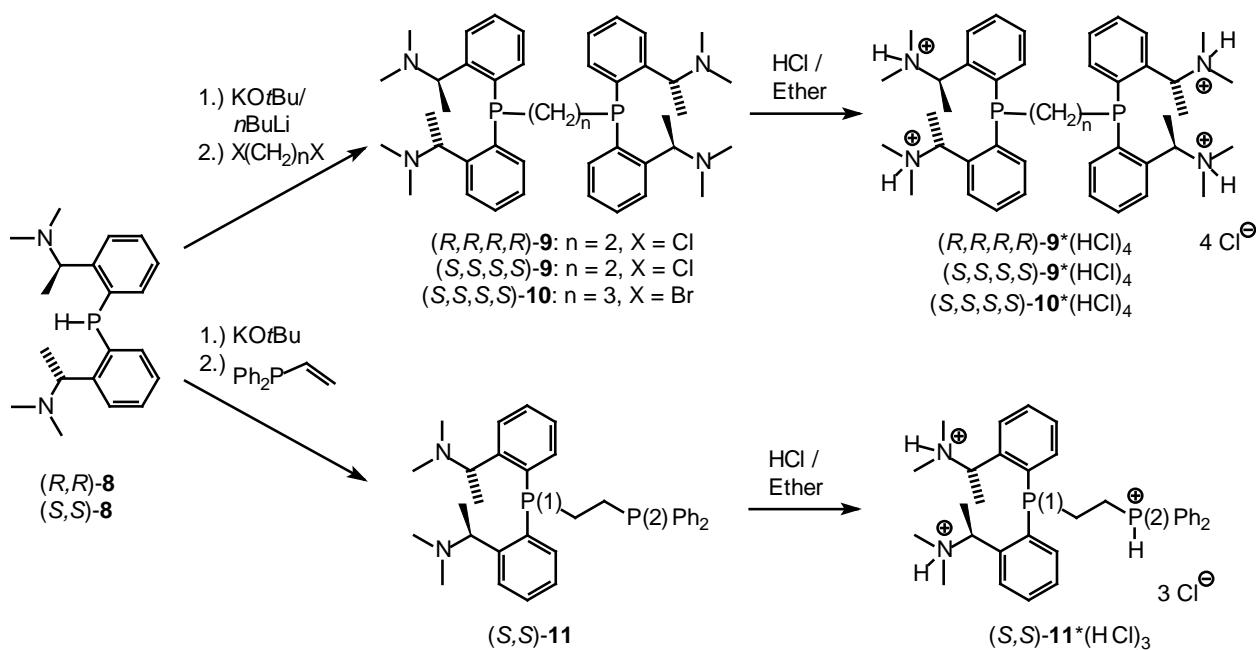
Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum lässt sich das Kaliumphosphanid (*R,R*)-**8a** bzw. (*S,S*)-**8a** als Singulett bei  $\delta_P = -48.9$  ppm und nach Hydrolyse das sekundäre Phosphan (*R,R*)-**8** bzw. (*S,S*)-**8** jeweils als Dublett von Septetts bei  $\delta_P = -56.9$  ppm ( $^1J_{PH} = 213.7$  Hz  $^{3,4}J_{PH} = 4.2$  Hz) detektieren (Abbildung 11). Die Septett-Feinstruktur resultiert aus den näherungsweise gleich großen Kopplungen ( $^{3,4}J_{PH}$ ) zu den insgesamt sechs *o*- und *m*-ständigen aromatischen Protonen. Die Destillation des roh-isolierten sekundären Phosphans führt zu vollständiger Racemisierung (Sdp.: 205 °C, 0.001 mbar). Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum kann dies durch das Auftreten von zwei zusätzlichen Resonanzen mit der statistisch erwarteten Intensitätsverteilung für das Racemat (4:1:1) beobachten werden ( $\delta_P = -58.2$  ppm (racem, 66 %),  $-56.3$  ppm (meso I, 16 %) und  $-59.1$  ppm (meso II, 18 %)). Erst sorgfältiger Ausschluss von KOH durch mehrfache Extraktion mit Wasser unterdrückt die Racemisierung bei der anschließenden Destillation. Das chirale sekundäre Phosphan (*S,S*)-**8** ( $[\alpha]_{20}^D = -52.7^\circ$  ( $c = 1.0$ , C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) bzw. (*R,R*)-**8** ( $[\alpha]_{20}^D = 51.8^\circ$  ( $c = 1.0$ , C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) fällt als farblose hochviskose Flüssigkeit an.

## 4.2 Synthese von chiralen tertiären Liganden mit P,N<sub>2</sub>-Gruppierungen (Multidentate Liganden):

Ausgehend von dem sekundären Phosphan (*R,R*)-**8** bzw. (*S,S*)-**8** wurden verschiedene tertiäre Phosphane mit P,N<sub>2</sub>-Einheiten synthetisiert (Gleichung 7). Die Reaktion von (*R,R*)-**8** bzw. (*S,S*)-**8** mit 1,2-Dichlorethan unter Verwendung von *n*BuLi als Base ergab das C<sub>2</sub>-symmetrische (PN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Phosphan (*R,R,R,R*)-**9** ( $[\alpha]_{20}^D = 21.9^\circ$  ( $c = 1.0$ , CH<sub>3</sub>OH)) bzw. (*S,S,S,S*)-**9** ( $[\alpha]_{20}^D = -21.8^\circ$  ( $c = 1.0$ , CH<sub>3</sub>OH)). Phosphan **9** wurde durch Kristallisation aus *i*Propanol/H<sub>2</sub>O in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Versuche der Synthese des Liganden **9** unter Verwendung von KO*t*Bu als Base führten nicht zu dem gewünschten Produkt. Hierbei wurde das sekundäre Phosphan **8** nach der hydrolytischen Aufarbeitung zurückgewonnen.

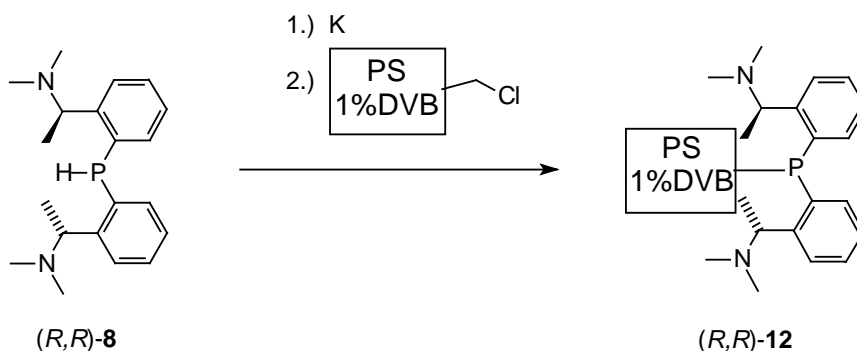
Das Bisphosphan (*S,S,S,S*)-**10** wurde durch die Reaktion von (*S,S*)-**8** mit 1,3-Dibrompropan unter Einsatz von KO*t*Bu als Base erhalten. Verbindung (*S,S,S,S*)-**10** konnte durch Zugabe von etherischer HCl zu einer Lösung in Diethylether als das Tetrahydrochlorid (*S,S,S,S*)-**10**\*(HCl)<sub>4</sub> gefällt werden ( $[\alpha]_{20}^D = -56.9^\circ$  ( $c = 1.0$ , CH<sub>3</sub>OH)).

Die basenunterstützte Addition von (*S,S*)-**8** an Diphenylvinylphosphan führte zu dem P,P',N<sub>2</sub>-Phosphan (*S,S*)-**11**, das analog zu (*S,S,S,S*)-**10** als Trihydrochlorid isoliert wurde ((*S,S*)-**11**\*(HCl)<sub>3</sub>;  $[\alpha]_{20}^D = -21.2^\circ$  ( $c = 1.0$ , CH<sub>3</sub>OH)). Die Ph<sub>2</sub>P-Einheit von (*S,S*)-**11** wird wie die NMe<sub>2</sub>-Gruppen von etherischer HCl protoniert. Dies konnte durch Elementaranalyse und eine deutliche Verbreiterung des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Signals von P(2) belegt werden (Lösungsmittel CD<sub>3</sub>OD). Das Phosphoratom P(1) von (*S,S*)-**11** und die Phosphoratome von den Phosphanen **9** und **10** werden nicht von etherischer HCl protoniert (Gleichung 7).



Gleichung 7: Reaktionen des P,N<sub>2</sub>-Phosphans (*R,R*)-**8** bzw. (*S,S*)-**8** zu tertiären (P,N<sub>2</sub>)-Phosphanen.

Die Reaktion von (*R,R*)-**8** mit chlormethylierten Polystyrolharz (Merrifield-Harz) führte zu dem polymergebundenen P,N<sub>2</sub>-Phosphan (*R,R*)-**12**. Sorgfältiges Waschen des Polymerharzes mit Wasser und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergab (*R,R*)-**12** in reiner Form (Gleichung 8).



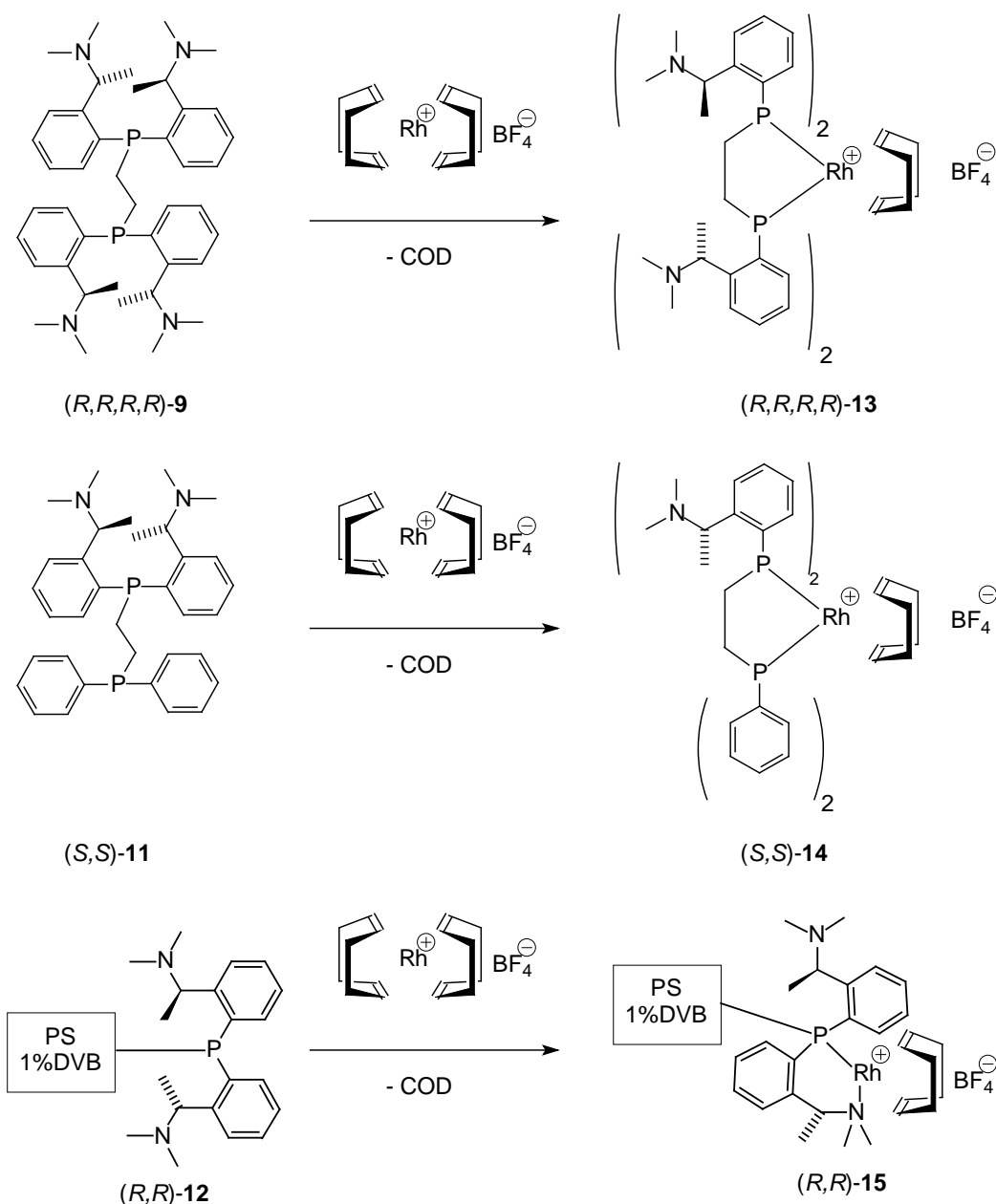
**Gleichung 8**    **Synthese des polymergebundenen P,N<sub>2</sub>-Phosphans (*R,R*)-**12**.**

Die C<sub>2</sub>-symmetrischen Phosphane **9** und **10** sowie das polymergebundene Phosphan **12** zeigen im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum jeweils nur eine Resonanz  $\delta_P = -37.8$  ppm (**9**),  $\delta_P = -42.1$  ppm (**10**) bzw.  $\delta_P = -36.5$  ppm (**12**). Das Phosphan **11** wird im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erwartungsgemäß in Form von zwei Dubletts bei  $\delta_{P(1)} = -36.1$  ppm und  $\delta_{P(2)} = -11.4$  ppm ( $^3J_{PP} = 32.2$  Hz) registriert. Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Verbindungen **9**, **10** und **11** weisen, wie die Spektren der Ausgangsverbindungen (*S,S*)-**7**, (*R,R*)-**7** und (*S,S*)-**8**, (*R,R*)-**8**, für die diastereotopen *o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenyl-Gruppen jeweils getrennte Signalsätze auf. Die <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Signale der Ethylbrücken in den Phosphanen **9** und **11** zeigen die erwarteten Aufspaltungsmuster, ein X-Teil eines ABX-Spinsystems für **9** (A, B = <sup>31</sup>P, X = <sup>13</sup>C) und zwei Dubletts von Dubletts für die chemisch inequivalenten Brücken-C-Atome von **11**. Das Bisphosphan **10** zeigt für die Atome der P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-P-Brücke zwei <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Resonanzen. Die chemisch äquivalenten an das Phosphoratom gebundenen C-Atome erscheinen im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum als ein X-Teil eines ABX-Spinsystems und das zentrale C-Atom erscheint als Triplett. Das polymergebundene Phosphan (*S,S*)-**12** zeigt die für gequollene Polymerharze charakteristischen breiten NMR-Signale.<sup>81,82</sup>

#### **4.3 Koordinationschemie der multidentaten Liganden (*R,R,R,R*)-**9**, (*S,S*)-**11** und des polymergebundenen Phosphans (*R,R*)-**12**:**

Die Liganden (*R,R,R,R*)-**9** und (*S,S*)-**11** reagieren mit [(COD)<sub>2</sub>Rh]BF<sub>4</sub> zu den Rhodium(I)-Komplexen (*R,R,R,R*)-**13** und (*S,S*)-**14** (Gleichung 9). Der Komplex (*R,R,R,R*)-**13** konnte aus einer Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Zugabe von Diethylether als braun-roter Feststoff isoliert werden. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von (*R,R,R,R*)-**13** wird ein Dublett bei  $\delta_P = 63.6$  ppm beobachtet (Tabelle 7). Die Dublettaufspaltung  $^1J_{RhP} = 152.4$  Hz und die Koordinationsverschiebung  $\Delta\delta_P = 101.3$  ppm belegen die Koordination der Phosphoratom an das Rhodium. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet man eine zusätzliche Kopplung  $^2J_{PH(1eq)} = 51$  Hz zu den equatorialen Protonen H(1eq) der Ethylbrücke. Die Kopplung des P-Atoms ( $^2J_{PH(1ax)}$ ) zu dem axialen Proton H(1ax) der Ethylbrücke ist in den durch weitere Kopplungen ( $^nJ_{PH}$ ) verbreiterten Signalen nicht aufgelöst. Für diese Kopplung ( $^2J_{PH(1ax)}$ ) würde man eine geringere Kop-

plungsaufspaltung von ~7-13 Hz erwarten.<sup>83</sup> Die Reaktion von (*S,S*)-**11** mit  $[(\text{COD})_2\text{Rh}]\text{BF}_4$  ergab zu 80 % ein Hauptprodukt (*S,S*)-**14**. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erscheinen für das Hauptprodukt (*S,S*)-**14** zwei Signale für die chemisch inequivalenten Phosphoratome (Tabelle 7). Die übrigen 20 % Signalintensität verteilen sich auf die Signale einer größeren Anzahl verschiedener Rhodium-Komplexe des  $\text{P,P}',\text{N}_2$ -Phosphans (*S,S*)-**11**. Bei den Versuchen (*S,S*)-**14** durch Kristallisation zu isolieren wurde immer die Zersetzung des Komplexes beobachtet. Nach der Zersetzung werden im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Vielzahl von verschiedenen, nicht identifizierten Komplexen detektiert.



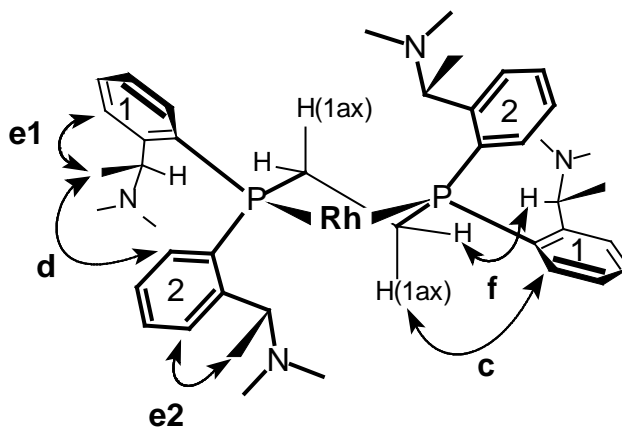
**Gleichung 9:** Synthese der Rhodiumkomplexe (*R,R,R,R*)-**13**, (*R,R*)-**14** und (*R,R*)-**15**.

Das polymergebundene Phosphan (*R,R*)-**12** reagiert mit einer Lösung von  $[(\text{COD})_2\text{Rh}]\text{BF}_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu dem rot-braun gefärbten, polymergebundenen Komplex (*R,R*)-**15**. Die Koordination lässt sich hier durch die Veränderungen der  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren des gequollenen Polymers (*R,R*)-**15** im Vergleich zu (*R,R*)-**12** beobachten. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



Das HH-NOESY-Spektrum (Abbildung 12) von  $(R,R,R,R)$ -**13** ermöglicht weitergehende Einblicke in die Struktur dieses Komplexes. Im Unterschied zu den HH-NOESY-Spektren der P,N-Chelatkomplexe (Kapitel: 3.3, 5.2 und 7.3.2) beobachtet man je einen NOE (**e1**, **e2**) zwischen den benzylichen Methylgruppen Me(b1) bzw. Me(b2) und den *ortho*-ständigen Protonen H(D1) bzw. H(D2). Dies lässt jeweils auf eine Orientierung der 1-Dimethylaminoethyl-Gruppe schließen, in der das benzyliche Proton zum Phosphoratom gerichtet ist. Man beobachtet NOE's (**a**, **b**) zwischen beiden zum Phosphoratom *ortho*-ständigen H-Atomen H(A1) und H(A2) zu einem der olefinischen H-Atome sowie zu den benzylichen H-Atomen H(a1) und H(a2).

Der strukturelle Unterschied der diastereotopen Aryl-Einheiten wird durch die starke Hochfeldverschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanz von H-Atom H(A2) deutlich. Diese Hochfeldverschiebung von H(A2) lässt auf eine Konformation schließen, in der sich dieses Proton H(A2) im Bereich des Anisotropiekegels der anderen Aryl-Einheiten befindet. Die räumliche Nähe von H(A2) zu der anderen Aryl-Einheiten kann auch durch den NOE (**d**) zu der benzylichen Methyl-Gruppe Me(b1) belegt werden. Das analoge H-Atom H(A1) weist einen NOE (**c**) zu dem axial an den Chelating gebundenen H-Atom der Ethylbrücke H(1ax) auf. Das benzyliche Proton H(a1) zeigt einen NOE (**f**) zu dem equatorial an den Chelating gebundenen H-Atom H(1eq). Aus den beobachteten NOE-Signalen lässt sich unter Berücksichtigung der *R*-Konfiguration an den benzylichen C-Atomen die in Abbildung 13 skizzierte Struktur des Rhodium- $\{(R,R,R,R)$ -**9**\}-Fragments ableiten.



**Abbildung 13:** Struktur des Rhodium-Bisphosphan-Fragmentes von  $(R,R,R,R)$ -**13**. Die diskutierten Intraligand-NOE's sind durch Pfeile dargestellt. **c**) H(A1) $\leftrightarrow$ H(1ax), **d**) Me(b1) $\leftrightarrow$ H(A2), **e1**) H(D1) $\leftrightarrow$ Me(b1), **e2**) H(D2) $\leftrightarrow$ Me(b2), **f**) H(a1) $\leftrightarrow$ H(1eq).

## 5 Chirale P,N-Liganden mit perfluorierten Substituenten:

Die Synthese chiraler Phosphanliganden mit perfluorierten Substituenten ( $R^{(F)}$ ) am Phosphoratom ist für den Einsatz dieser Verbindungen in der Zweiphasenkatalyse unter Verwendung perfluorierter Lösungsmittel oder für Reaktionen in superkritischem  $CO_2$  von Interesse.<sup>84-88</sup> Außerdem weisen  $R^{(F)}$ -substituierte Phosphane besondere Donor-Eigenschaften auf. Der stark elektronenziehende Charakter der  $R^{(F)}$ -Substituenten verändert die elektronischen Eigenschaften des Liganden. Der  $\sigma$ -Donor Charakter des Phosphoratoms wird im Vergleich zu nicht fluorierten Systemen abgeschwächt.  $R^{(F)}$ -Phosphane weisen jedoch deutlich stärkere  $\pi(d-\sigma^*)$ -Akzeptoreigenschaften auf.  $R^{(F)}$ -Phosphane sind im Gegensatz zu anderen vergleichbaren  $\pi$ -Akzeptor-Liganden, wie CO, NO,... in ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften modifizierbar.<sup>89</sup> Da die perfluorierten Substituenten eine negativ polarisierte Fluorhülle tragen, sind im Vergleich zu den unfluorierten Systemen andere elektrostatische Wechselwirkungen mit den in der Katalyse eingesetzten Substraten zu erwarten. Pfaltz beschrieb ein  $(C_6F_5)_2P$ -Phosphan  $(F)I$  mit einer chiralen Oxazolin-Gruppe (Abbildung 14), das sich als Katalysatorligand in der asymmetrischen-allylischen Substitution deutlich von dem nicht fluorierten Analogon **I** unterscheidet.<sup>90-92</sup>

Im Kontext dieser Arbeit war es von Interesse  $R^{(F)}_2P,N$ -Donor Liganden zu erzeugen und vor allem ihre Koordinationschemie zu untersuchen.

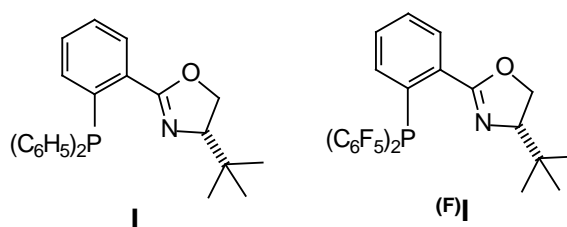


Abbildung 14: Zwei von Pfaltz beschriebene Oxazolin-Phosphane.

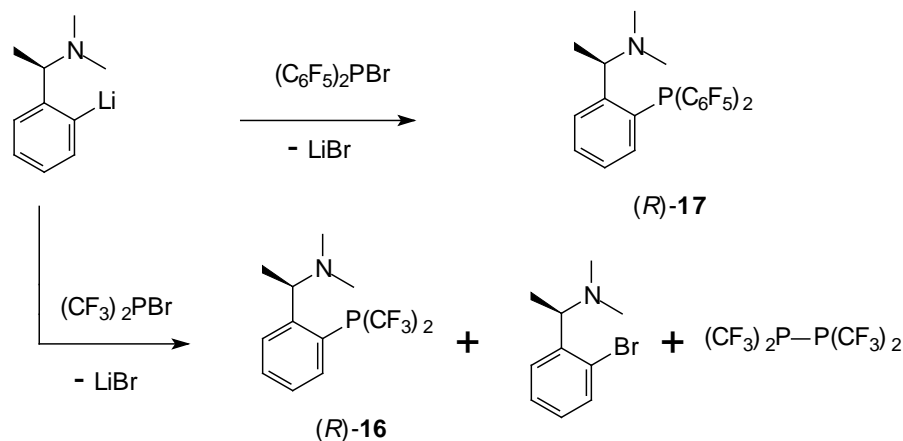
### 5.1 Synthese der P,N-Liganden mit perfluorierten Substituenten (*R*)-**16** und (*R*)-**17**:

Zur Synthese chiraler P,N-Liganden mit perfluorierten Substituenten bietet sich die Reaktion von  $R^{(F)}_2PBr$  mit Aryl-Lithium-Verbindungen an. Die Reaktion von (*R*)-*o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenyllithium mit  $R^{(F)}_2PBr$  ( $R^{(F)} = CF_3, C_6F_5$ ) führte zur Bildung der erwarteten Phosphane (Gleichung 10). Das Phosphan (*R*)-**16** bildete sich bei der Reaktion von  $(CF_3)_2PBr$  mit *o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenyllithium bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  allerdings nur zu ca. 50 %. Daneben entstanden das Diphosphan  $(CF_3)_2P-P(CF_3)_2$  und *o*-Brom-(1-dimethylaminoethyl)-benzol (Gleichung 10). Diese Nebenreaktion ist auf einen nukleophilen Angriff der Aryl-Lithium-Verbindung an das Bromatom unter intermediärer Bildung von  $LiP(CF_3)_2$  zurückzuführen.



Das  $\text{LiP}(\text{CF}_3)_2$  reagiert mit  $(\text{CF}_3)_2\text{PBr}$  unter Abspaltung von  $\text{LiBr}$  zu dem Diphosphan  $(\text{CF}_3)_2\text{P}-\text{P}(\text{CF}_3)_2$ . Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte die Bildung von  $(\text{CF}_3)_2\text{P}-\text{P}(\text{CF}_3)_2$  auf 25 % zurückgedrängt werden. Die Isolierung von (*R*)-**16** gelang nicht, das Phosphan konnte lediglich im Gemisch mit dem *o*-Brom-(1-dimethylaminoethyl)-benzol erhalten werden.

Die Verbindung (*R*)-**17** bildete sich quantitativ (Gleichung 10) und konnte nach Hydrolyse der Reaktionsmischung, in Form des Hydrochlorids isoliert werden. Zur weiteren Reinigung wurde das Ammonium-Salz in das freie Amin überführt und anschließend destilliert. Die Bildung eines Diphosphans konnte nicht beobachtet werden.



**Gleichung 10: Synthese der Phosphate mit perfluorierten Substituenten (*R*)-**16** und (*R*)-**17**.**

Aufgrund des chiralen Benzylamin-Substituenten sind die perfluorierten Substituenten der Phosphate (*R*)-**16** und (*R*)-**17** diastereotop. Man beobachtet in den NMR-Spektren deshalb getrennte Signalsätze für die diastereotopen Substituenten  $\text{R}^{(\text{F})}$  am Phosphor. So detektiert man im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum für die  $\text{CF}_3$ -Gruppen von (*R*)-**16** ein AB-Teil eines  $\text{A}_3\text{B}_3\text{X}$ -Spin-systems ( $\text{A}, \text{B} = ^{19}\text{F}$ ,  $\text{X} = ^{31}\text{P}$ ) ( $\delta_{\text{F}} = -52.7$  ppm ( $^2J_{\text{PF}} = 74.4$  Hz,  $^4J_{\text{FF}} = 8.0$  Hz),  $-53.0$  ppm ( $^2J_{\text{PF}} = 59.8$  Hz,  $^4J_{\text{FF}} = 8.0$  Hz)) (Abbildung 15) und sechs Resonanzen für die diastereotopen  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen im Phosphan (*R*)-**17**. In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erscheinen für die perfluorierten Phosphate Signale mit jeweils unterschiedlichen Kopplungen ( $^nJ_{\text{PF}}$ ) zu den Fluoratomen der diastereotopen Substituenten. ((*R*)-**16**;  $\delta_{\text{P}} = -9.1$  ppm (qq;  $^2J_{\text{PF}} = 74.4, 59.8$  Hz), (*R*)-**17**;  $\delta_{\text{P}} = -52.8$  ppm (tt;  $^3J_{\text{PF}} = 35.5, 30.3$  Hz)) (Abbildung 16). Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (*R*)-**17** beobachtet man neun scharfe Signale für die *o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenyl-Substituenten. Die Signale der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen erscheinen aufgrund der Kopplungen mit den Fluoratomen als stark verbreiterte Signale. Im  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum sind für die diastereotopen  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen erwartungsgemäß acht scharfe Signale zu beobachten (Abbildung 17).

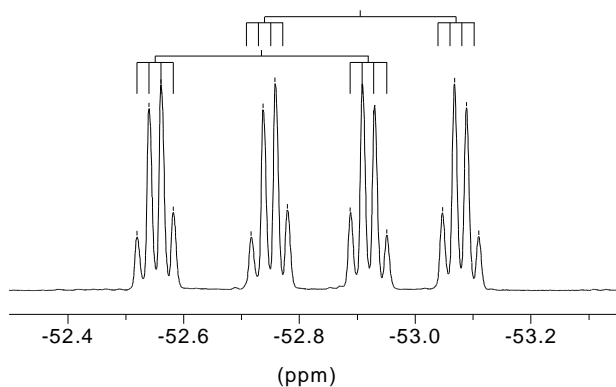


Abbildung 15: 376.50 MHz  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K) von (*R*)-16.

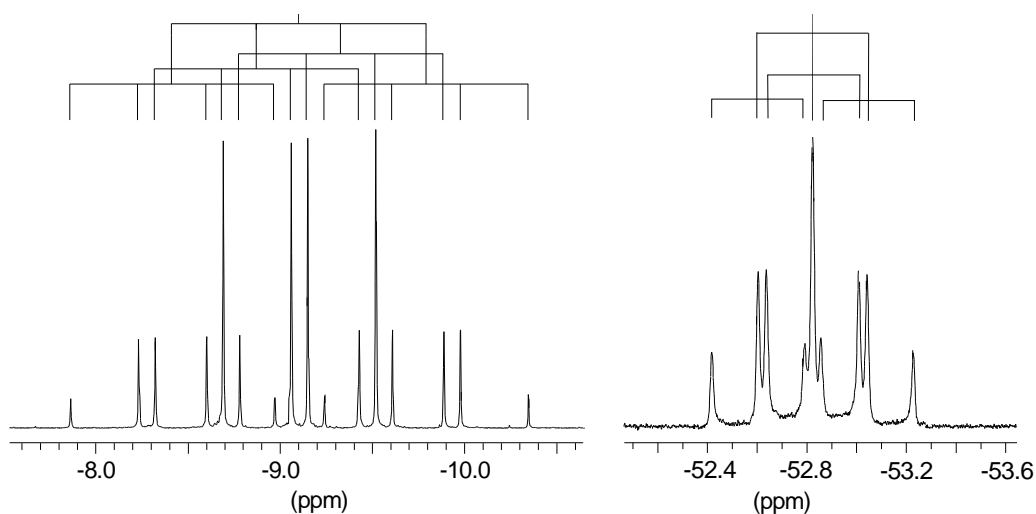


Abbildung 16: 161.98 MHz  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K) von (*R*)-16 (links) und (*R*)-17\*HCl (rechts).

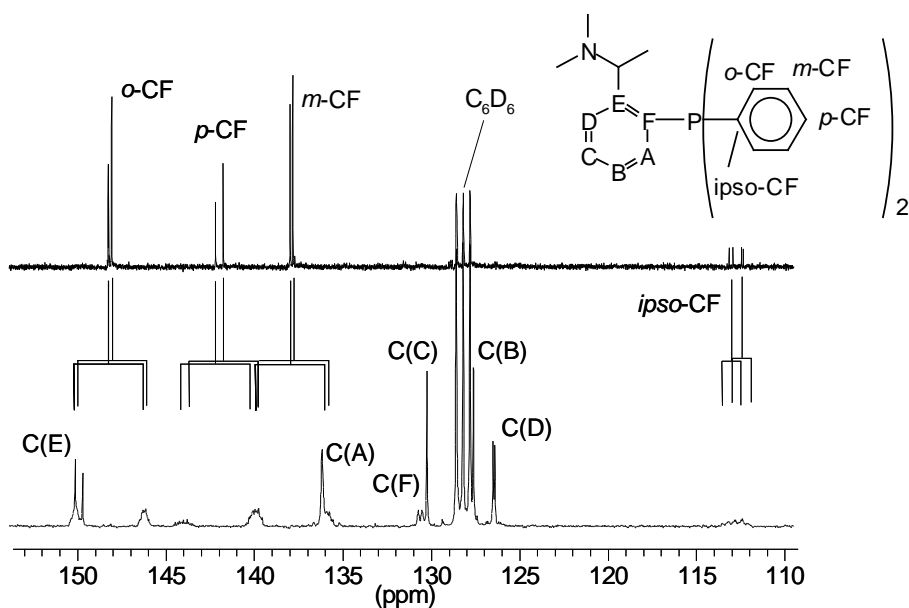
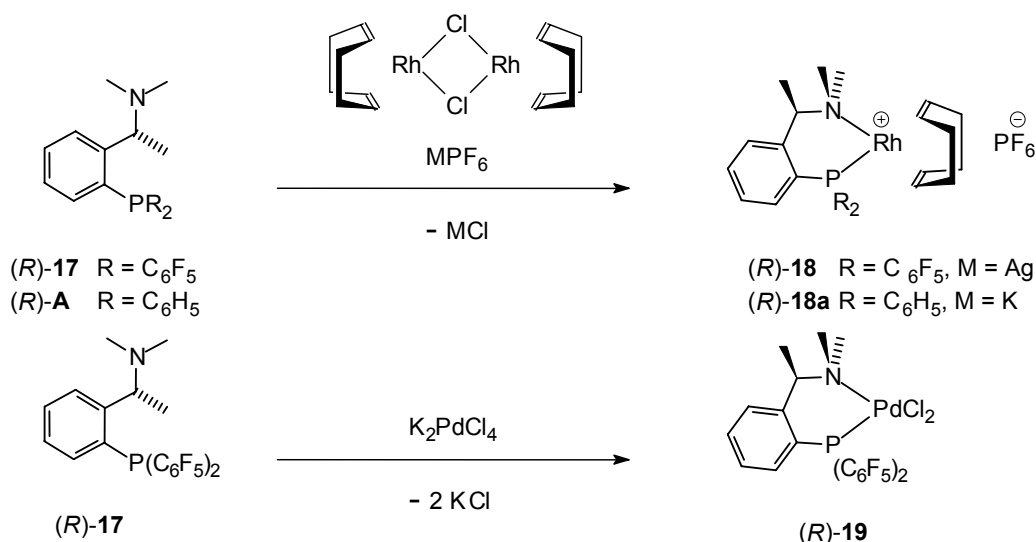


Abbildung 17: Ausschnitt aus dem 100.63 MHz  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum (oben) und dem 100.63 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) von (*R*)-17\*HCl ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K). Nur die Signale der aromatischen C-Atome sind abgebildet.

## 5.2 Koordination des AMPHOS (*R*)-A und des $\text{Ar}^{(\text{F})}_2\text{P}$ -Derivats (*R*)-17 an Pd-(II) und Rh-(I):

Die Koordinationschemie von Phosphanen mit perfluorierten Substituenten ist insbesondere wegen der  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der  $\text{R}^{(\text{F})}$ -substituierten Phosphoratome interessant.<sup>93-99</sup> Um die Eigenschaften des Phosphans (*R*)-17 mit der analogen  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Verbindung AMPHOS ((*R*)-A) zu vergleichen, wurde von diesen Phosphanen die Rhodium-(I)-COD-Komplexe synthetisiert (Gleichung 11).

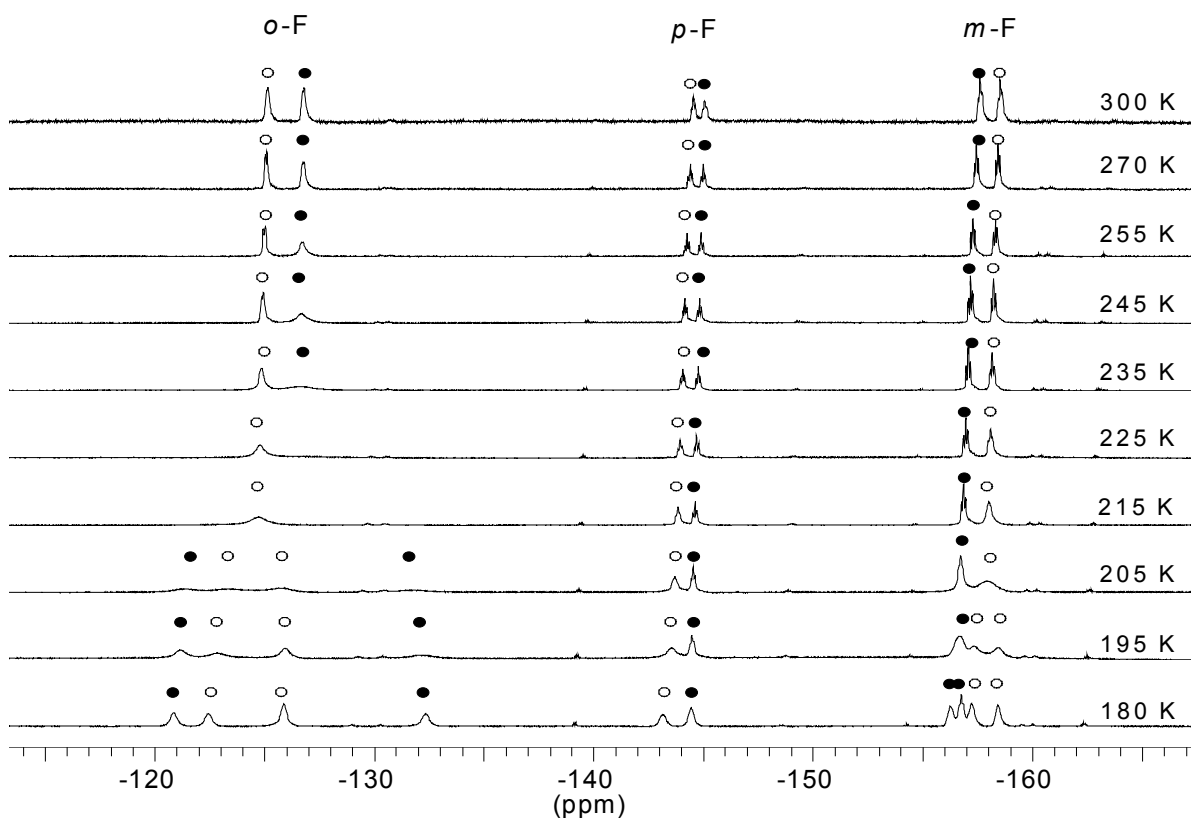
Die Reaktion von (*R*)-A mit  $[\text{CODRhCl}]_2$  führt nach Zugabe von  $\text{KPF}_6$  zu dem neuen P,N-Chelatkomplex (*R*)-18a ( $\delta_{\text{P}} = 19.8$  ppm ( $\Delta\delta_{\text{P}} = 35.3$  ppm;  $^1J_{\text{RhP}} = 155.9$  Hz)). Die Umsetzung des Bis(pentafluorphenyl)phosphan-Derivats (*R*)-17 mit  $[\text{CODRhCl}]_2$  hingegen führte bei der Verwendung von  $\text{KPF}_6$  nicht zur Koordination des Phosphors an das Rhodiumatom. Die Koordination des  $\text{R}^{(\text{F})}_2\text{P}$ -Donors von (*R*)-17 erfolgt erst nach Chloridabstraktion durch  $\text{AgPF}_6$ . Die Reaktion von (*R*)-17 mit  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  führt hingegen glatt zu dem P,N-Chelatkomplex (*R*)-19 (Gleichung 11). Die Koordination von (*R*)-17 kann  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Man registriert im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum für (*R*)-18 ein Dublett bei  $\delta_{\text{P}} = -8.4$  ppm ( $\Delta\delta_{\text{P}} = 48.14$  ppm;  $^1J_{\text{RhP}} = 172.2$  Hz) und für den Palladiumdichloro-Komplex (*R*)-19 ein breites Signal bei  $\delta_{\text{P}} = -16.0$  ppm ( $\Delta\delta_{\text{P}} = 36.8$  ppm). Die Kopplungen des Phosphoratoms mit den Fluoratomen der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Substituenten sind in den NMR-Spektren der Komplexe (*R*)-18 und (*R*)-19 nicht zu beobachten. Diese Kopplungen sind in den NMR-Spektren von Übergangsmetallkomplexen des  $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  aufgrund von dynamischen Prozessen ebenfalls nicht zu erkennen.<sup>100,101</sup>



**Gleichung 11: Synthese der Komplexe (*R*)-18, (*R*)-18a und (*R*)-19.**

In den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von (*R*)-18 und (*R*)-19 beobachtet man bei 300 K sechs Signale, jeweils zwei für die *o*-, *m*- und *p*-Fluoratome der diastereotopen  $^{(\text{F})}$ Aryl-Substituenten. Bei tiefer Temperatur (180 K) ist die Rotation der  $^{(\text{F})}$ Aryl-Gruppen von (*R*)-18 stark verlangsamt und man beobachtet zehn Resonanzen im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 18). Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von (*R*)-19 zeigt auch bei 180 K nur sechs Signale. In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

Spektren der beiden Komplexe (*R*)-**18** und (*R*)-**19** können auch bei 180 K keine  $^3J_{PF}$ -Kopplungen aufgelöst werden.



**Abbildung 18:** 235.36 MHz  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von (*R*)-**18** bei verschiedenen Temperaturen, die  $\text{PF}_6^-$ -Resonanz wurde weggelassen. Die Signale der beiden diastereotopen  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen sind mit schwarzen bzw. weißen Punkten gekennzeichnet. Die Zuordnung der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Resonanzen erfolgte anhand der FF-COSY-Spektren bei  $T = 300\text{ K}$  und  $T = 180\text{ K}$ .

Anhand der HH-NOESY-Spektren von (*R*)-**18**, (*R*)-**18a** und (*R*)-**19** lässt sich die Konformation der P,N-Chelatringe nach der in Kapitel 3.3 beschriebene Weise bestimmen. Die benzyli-schen Methylgruppen Me(b) stehen wie in dem Rhodium-(I)-Komplex (*R,R*)-**5** in axialer Position bezüglich der Chelatringe. Somit ergibt sich für die *R*-Konfiguration am benzyli-schen C-Atom ebenfalls  $\delta$ -Konformation der P,N-Chelatringe (Abbildung 8, Seite 12). Eine Inversion der Chelatringkonformation konnte nicht beobachtet werden.

### 5.2.1 Festkörperstrukturen der Rhodium-(I)-Komplexe (*R*)-**18** und (*R*)-**18a**:

Von den Komplexen (*R*)-**18** und (*R*)-**18a** wurden aus Lösungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Diethylether geeignete Kristalle erhalten und mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht. Die Struktur, von (*R*)-**18** und der zwei kristallographisch unabhängigen Komplexkationen von (*R*)-**18a** sind in Abbildung 19 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Das Komplexkation von (*R*)-**18a** mit dem Zentralatom Rh(1) wird im folgenden als (*R*)-**18a**(1) bezeichnet und das mit Rh(2) als (*R*)-**18a**(2). Die Festkörperstrukturen belegen den erwarteten Aufbau der Verbindungen mit *R*-Konfiguration an den benzyli-schen C-Atomen. Die Phosphoratome und die Stickstoffatome sind jeweils an die Rhodium-atome koordiniert.

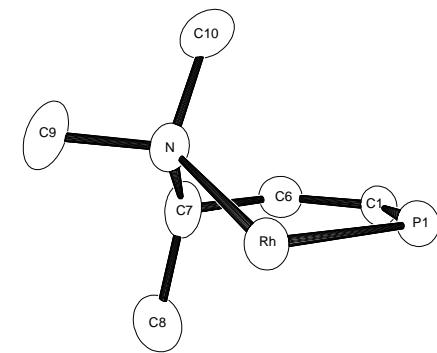
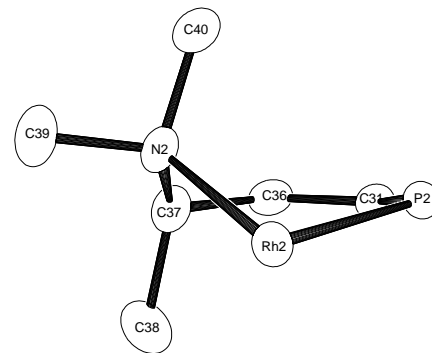
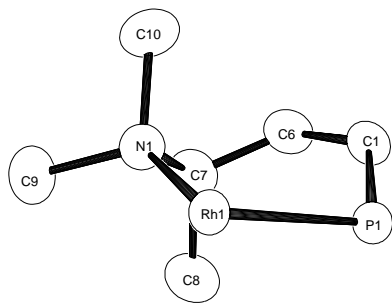
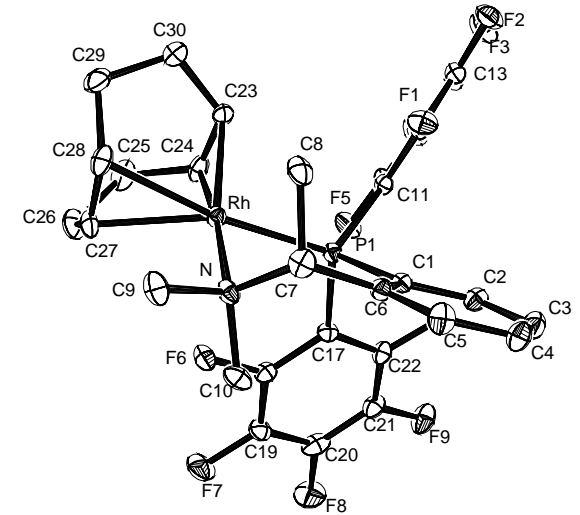
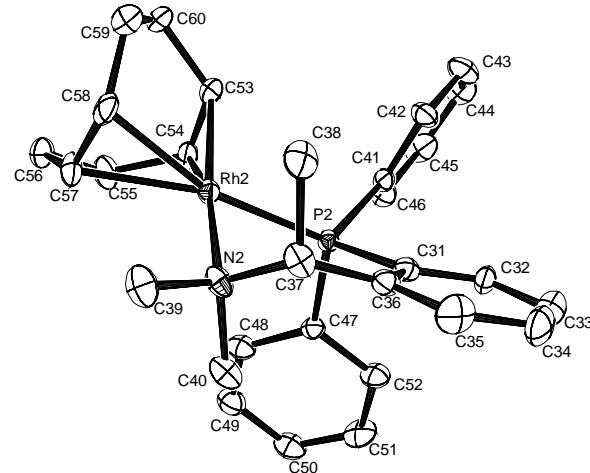
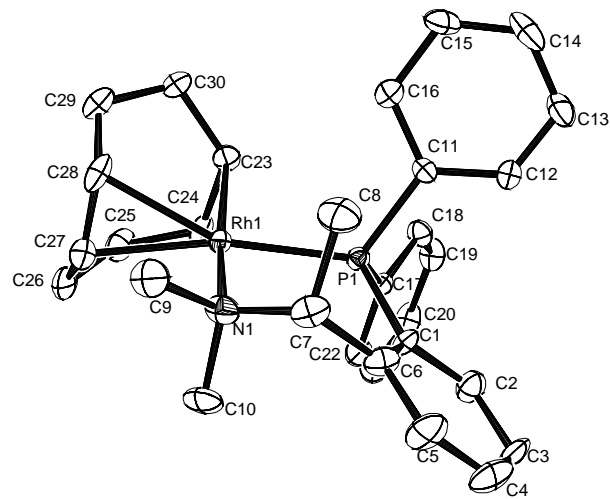


Abbildung 19: Strukturen der Komplexationen *(R)*-18a(1) (links), *(R)*-18a(2) (mitte) und *(R)*-18 (rechts). Die PF<sub>6</sub>-Ionen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Die Chelatringe sind als isolierte Einheiten jeweils unten abgebildet.

Der Rh-P Abstand ist im  $\text{Ar}^{(\text{F})}_2\text{P}$ -Derivat (*R*)-**18** mit 2.269(1) Å geringfügig kürzer als der Rh-P-Abstand in den zwei Komplexkationen von (*R*)-**18a** (2.295(2), 2.278(2) Å). Der Rh-N-Abstand ist mit 2.250(4) Å für (*R*)-**18** vergleichbar mit dem Abstand Rh(2)-N(2) in (*R*)-**18a**(2) (2.246(5) Å). Der Abstand Rh(1)-N(1) in (*R*)-**18a**(1) ist mit 2.209(5) Å deutlich kürzer. Der Bindungswinkel P(1)-Rh-N zeigt mit 88.7(1)° für (*R*)-**18** wie die beiden P-Rh-N-Winkel in (*R*)-**18a** mit 90.4(2)° und 86.9(1)° die erwartete Größe. Die Abstände vom Rhodiumatom zu den Mittelpunkten M1 und M2 der koordinierten C=C-Doppelbindungen zeigen deutlich den stärkeren strukturellen *trans*-Effekt (STE) des Phosphors im Vergleich zum Stickstoff. Die für die drei Komplexkationen beobachteten Rh-M1-Abstände *trans* zum Phosphoratom sind mit 2.154-2.160 Å deutlich länger als die Abstände Rh-M2 *trans* zum Stickstoffatom mit 2.028-2.037 Å. Ein deutlicher Einfluss der perfluorierten Substituenten auf die Bindungsabstände ist nicht zu erkennen. Die Strukturen von (*R*)-**18** und (*R*)-**18a** unterscheiden sich vor allem aufgrund verschiedener Chelatringkonformationen. Zur Ermittlung der Ringkonformationen wurden Cremer-Pople-Analysen durchgeführt.<sup>102</sup> Der P,N-Chelatring von (*R*)-**18** beschreibt einen sechsgliedrigen Ring mit verzerrter Halb-Boot-Konformation. Das Stickstoffatom von (*R*)-**18** ist mit 0.916(6) Å aus der von den restliche fünf Atomen aufgespannten Ebene ausgelenkt. Der Chelatring des Komplexkations (*R*)-**18a**(1) liegt in einer verzerrten Boot-Konformation vor, die durch die zwei Ebenen P(1)-C(1)-C(6)-C(7) und P(1)-Rh(1)-N(1)-C(7) beschrieben wird. Die Konformation des in (*R*)-**18a**(2) beobachteten Rings ist als Übergang von einer stark verzerrten Halb-Boot-Konformation zu einer Halb-Sessel-Konformation zu beschreiben. Das Stickstoffatom N(2) ist um 0.730(9) Å auf die eine Seite einer durch die Atome P(2), C(31), C(36) und C(38) beschriebenen Ebene ausgelenkt. Das Rhodiumatom Rh(2) ist mit 0.341(9) Å deutlich geringer auf die andere Seite dieser Ebene ausgelenkt.

Die Stereochemie der drei Chelatringe ist in Übereinstimmung mit der Interpretation der HH-NOESY-Spektren als  $\delta$ -Konformation zu beschreiben. Die  $\delta$ -Konformation der Chelatringe von (*R*)-**18** und (*R*)-**18a** folgt jeweils aus der axialen Orientierung des benzyllischen Methyl-Substituenten und der absoluten Konfiguration *R* am benzyllischen C-Atom. (Kapitel 3.3)

Die Triaryl-P-Einheiten der drei Komplexkationen weisen die typischen propellerartigen Geometrien auf. Die Verdrillungen der Aryl-Gruppen eines Triphenylphosphanderivats lassen sich durch die Torsionswinkel  $\omega$  beschreiben. Die Torsionswinkel  $\omega$  werden gemäss der von Dunitz beschriebenen Methode bestimmt.<sup>103</sup> Ein Dummy-Atom (D) im Mittelpunkt der drei P-substituierten C-Atome der drei Phenylringe dient als Bezugspunkt. Der Winkel  $\omega$  ergibt sich nach  $\omega = (t_1 + t_2 + \pi)/2$ , wobei  $t_i$  die Dihedralwinkel D-P-C<sub>ipso</sub>-C<sub>i</sub> der jeweiligen Phenyl-Gruppe darstellen (C<sub>i</sub>: *ortho*-C-Atome der Phenylringe). Die Winkel  $\omega$  werden hier unter Berücksichtigung ihrer Vorzeichen ermittelt, da somit die unterschiedliche Chiralität der Phosphortriarylfragmente leicht gezeigt werden kann. Die Aryl-Gruppen der zwei unabhängigen Kationen von (*R*)-**18a** beschreiben unterschiedliche Propellerkonformationen. Die Torsionswinkel der an P(1)-gebundenen Aryl-Gruppen sind negativ und die Torsionswinkel der an P(2)-gebundenen Aryl-Gruppen positiv (Tabelle 8). Die Torsionswinkel in (*R*)-**18** sind sowohl positiv als auch negativ.

Die Torsionen der Aryl-Gruppen in den Triaryl-P-Fragmenten der drei Komplexkationen variieren stark. So weisen jeweils zwei der Aryl-Gruppen kleinere Torsionswinkel im Bereich von 7-34° und je eine Aryl-Gruppe einen deutlich größeren Torsionswinkel von 69-80° auf. Die unterschiedlichen starke Verdrillung dieser Aryl-Gruppen haben einen großen Einfluss auf den Platzbedarf dieser Triaryl-P-Fragmente in den Chelatkomplexen.

**Tabelle 8:** Torsionswinkel  $\omega$  [°] der Aryl-Gruppen von (*R*)-**18** und (*R*)-**18a**:

	( <i>R</i> )- <b>18</b>	( <i>R</i> )- <b>18a(1)</b>	( <i>R</i> )- <b>18a(2)</b>
$\omega$ C(1-6)	7.6	$\omega$ C(1-6)	-34.2
$\omega$ C(11-16)	79.4	$\omega$ C(11-16)	-10.9
$\omega$ C(17-22)	-15.5	$\omega$ C(17-22)	-69.1
		$\omega$ C(31-36)	19.1
		$\omega$ C(41-46)	72.5
		$\omega$ C(47-52)	15.2

Die in den Chelatring eingebundene Phenylene-Gruppe ist in den drei Komplexkationen jeweils in die Richtung der Aryl-Gruppe mit dem größeren Wert für  $\omega$  orientiert. Die C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppe (C(11)-C(16)) von (*R*)-**18** steht *cis* zu der benzyliischen Methyl-Gruppe, wie die ebenfalls *cis* zur benzyliischen Methyl-Gruppe orientierte C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe (C(41)-46)) von (*R*)-**18a(2)**. Diese beiden Komplexkationen (*R*)-**18** und **18a(2)** zeigen Chelatringkonformationen, die sich nur geringfügig unterscheiden. Im Komplexkation (*R*)-**18a(1)** hingegen zeigt die zur benzyliischen Methyl-Gruppe *trans*-ständige Phenyleinheit (C(17)-C(22)) den größten Betrag von  $\omega$ , der beobachtete Chelatring weist mit einer verzerrten Boot-Konformation eine deutlich abweichende Struktur auf (Abbildung 19). Eine Folge der unterschiedlichen Ringkonformationen sind die unterschiedlichen Rh-N-C-Winkel der axialen NMe-Gruppe. In den Komplexen (*R*)-**18** und (*R*)-**18a(2)** ist der Winkel Rh-N-C(10) mit 114.6(3)° und Rh-N-C(40) mit 112.1(4)° im Vergleich zum Tetraederwinkel aufgeweitet. Der analoge Winkel ist jedoch im Komplex (*R*)-**18a(1)** mit verzerrter Boot-Konformation deutlich kleiner (Rh-N-C(10) = 103.3(4)°).

Die Mittelpunkte der C=C-Doppelbindungen von (*R*)-**18** und (*R*)-**18a** liegen nicht auf den von N, Rh und P aufgespannten Ebenen. Die Rh-(I)-COD-Fragmente sind durch Drehung der COD-Liganden aus der idealen Koordinationslage verzerrt.<sup>104</sup>



**Abbildung 20:** Definition der Nomenklatur für die Konformation eines Metall-Diolefin-Chelatrings. Das Diolefin ist oberhalb und der P,N-Ligand unterhalb der Papierebene angeordnet.

Die Konformationen von Rhodium-(I)-Diolefin-Fragmenten werden in dieser Arbeit gemäss der Definition für windschiefe Geraden mit  $\delta_{\text{olef.}}$  oder  $\lambda_{\text{olef.}}$  beschrieben (Abbildung 20). Als Bezugspunkte dienen die von P und N beschriebene Gerade und die Verbindungslinie der Mittelpunkte der Doppelbindungen M1 und M2. Die Rhodium-(I)-COD-Fragmente der drei Kationen beschreiben jeweils  $\delta_{\text{olef.}}$ -Konformation. Der Dihedralwinkel zwischen den Ebenen N-Rh-P(1) und M1-Rh-M2 von (*R*)-**18** beträgt 13.7(3)°. In (*R*)-**18a** zeigen die beiden unab-

hängigen Komplexe von (*R*)-**18a** mit 5.9(4)° ((*R*)-**18a**(1)) und 1.1(5)° ((*R*)-**18a**(2)) geringe Werte für diesen Winkel.

Der direkte Vergleich Donor-Eigenschaften der beiden Phosphane (*R*)-**17** und (*R*)-**A** (AMPHOS) gelingt anhand der hier betrachteten Strukturen nicht. Ein deutlicher Unterschied der Festkörperstrukturen dieser Verbindungen wird durch Betrachtung der Kristallpackungen offenbar, so ist im (*R*)-**18** das PF<sub>6</sub>-Anion zwischen den Flächen der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen zweier Komplexkationen (C(11)-C(16)) und (C(17)-C(22)) angeordnet. In der Kristallpackung von (*R*)-**18a** hingegen weisen die Wasserstoffatome der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen in die Richtung der PF<sub>6</sub>-Ionen. Diese verschiedenen interionischen Wechselwirkungen stehen im Einklang mit der unterschiedlichen Polarität der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>- und der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen. Ein direkter Einfluss auf die Geometrie der Komplexkationen ist allerdings nicht zu erkennen.<sup>105</sup>

**Tabelle 9:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von (*R*)-**18** und (*R*)-**18a**.

<i>(R)</i> - <b>18</b>		<i>(R)</i> - <b>18a</b> (1)		<i>(R)</i> - <b>18a</b> (2)	
Rh-P(1)	2.269(1)	Rh(1)-P(1)	2.295(2)	Rh(2)-P(2)	2.278(2)
Rh-N	2.250(4)	Rh(1)-N(1)	2.209(5)	Rh(2)-N(2)	2.246(5)
Rh-C(23)	2.125(5)	Rh(1)-C(23)	2.145(7)	Rh(2)-C(54)	2.127(7)
Rh-C(24)	2.162(6)	Rh(1)-C(24)	2.165(8)	Rh(2)-C(53)	2.147(8)
Rh-C(27)	2.238(5)	Rh(1)-C(27)	2.245(9)	Rh(2)-C(57)	2.265(8)
Rh-C(28)	2.284(6)	Rh(1)-C(28)	2.264(9)	Rh(2)-C(58)	2.267(8)
Rh-M1	2.158(5)	Rh(1)-M1	2.154(8)	Rh(2)-M3	2.160(7)
Rh-M2	2.028(5)	Rh(1)-M2	2.037(6)	Rh(2)-M4	2.028(6)
P(1)-C(1)	1.827(5)	P(1)-C(1)	1.830(7)	P(2)-C(31)	1.833(8)
P(1)-C(11)	1.854(4)	P(1)-C(17)	1.811(7)	P(2)-C(47)	1.825(7)
P(1)-C(17)	1.869(5)	P(1)-C(11)	1.828(7)	P(2)-C(41)	1.829(7)
N-C(7)	1.499(6)	N(1)-C(7)	1.532(8)	N(2)-C(37)	1.497(6)
N-C(9)	1.509(6)	N(1)-C(9)	1.531(9)	N(2)-C(39)	1.452(9)
N-C(10)	1.498(6)	N(1)-C(10)	1.496(8)	N(2)-C(40)	1.502(8)
P(1)-Rh-N	88.7(1)	N(1)-Rh(1)-P(1)	90.4(2)	N(2)-Rh(2)-P(2)	86.9(1)
P(1)-Rh-M2	92.5(2)	P(1)-Rh(1)-M2	91.1(3)	P(2)-Rh(2)-M3	96.7(3)
N-Rh-M1	95.8(2)	N(1)-Rh(1)-M1	94.6(3)	N(2)-Rh(2)-M4	92.2(3)
M1-Rh-M2	84.6(3)	M1-Rh(1)-M2	84.2(3)	M3-Rh(2)-M4	84.3(3)
Rh-N-C(9)	114.0(4)	Rh-N-C(9)	113.1(5)	Rh-N-C(39)	115.2(5)
Rh-N-C(10)	114.6(3)	Rh-N-C(10)	103.3(4)	Rh-N-C(40)	112.1(4)
Rh-N-C(7)	107.5(3)	Rh-N-C(7)	118.5(3)	Rh-N-C(7)	109.6(3)
C(7)-N(1)-C(9)	106.8(3)	C(7)-N(1)-C(9)	105.1(6)	C(39)-N(2)-C(37)	108.5(5)
C(10)-N(1)-C(7)	109.3(4)	C(10)-N(1)-C(7)	107.5(5)	C(37)-N(2)-C(40)	108.9(5)
C(10)-N-C(9)	104.2(4)	C(10)-N(1)-C(9)	108.9(6)	C(39)-N(2)-C(40)	102.2(5)
C(17)-P(1)-C(11)	104.2(2)	C(17)-P(1)-C(11)	103.4(3)	C(47)-P(2)-C(41)	102.4(3)
C(1)-P(1)-C(11)	102.9(2)	C(11)-P(1)-C(1)	103.1(3)	C(41)-P(2)-C(31)	101.9(3)
C(1)-P(1)-C(17)	103.3(2)	C(17)-P(1)-C(1)	104.3(3)	C(47)-P(2)-C(31)	105.4(3)
C(17)-P(1)-Rh(1)	112.2(2)	C(17)-P(1)-Rh(1)	114.0(2)	C(47)-P(2)-Rh(2)	111.4(3)
C(11)-P(1)-Rh(1)	116.2(2)	C(11)-P(1)-Rh(1)	116.9(3)	C(41)-P(2)-Rh(2)	118.7(2)
Rh-P(1)-C(1)	116.5(2)	C(1)-P(1)-Rh(1)	113.6(3)	C(31)-P(2)-Rh(2)	115.5(3)
C(12)-C(11)-C(16)	116.1(4)	C(12)-C(11)-C(16)	117.7(7)	C(46)-C(41)-C(42)	119.0(7)
C(12)-C(11)-P(1)	126.1(4)	C(12)-C(11)-P(1)	123.1(6)	C(46)-C(41)-P(2)	123.2(6)
C(16)-C(11)-P(1)	117.4(4)	C(16)-C(11)-P(1)	118.9(6)	C(42)-C(41)-P(2)	117.7(6)
C(22)-C(17)-C(18)	114.7(5)	C(22)-C(17)-C(18)	118.4(7)	C(48)-C(47)-C(52)	118.1(7)
P(1)-C(17)-C(18)	119.8(5)	C(18)-C(17)-P(1)	122.4(5)	C(52)-C(47)-P(2)	120.3(6)
P(1)-C(17)-C(22)	125.5(4)	C(22)-C(17)-P(1)	119.2(6)	C(48)-C(47)-P(2)	121.6(6)



## 6 Chirale Aminosäurepnictogenane:

Chirale Pnictogenane mit Aminosäure-Gruppierungen sind als hydrophile Liganden in Form ihrer Übergangsmetallkomplexe für den Einsatz in der Katalyse von Interesse. In Anlehnung an verschiedene bereits als Antitumorphanazeutika oder Enzyminhibitoren genutzten Platinverbindungen sind Komplexe von Aminosäurepnictogenanen eine interessante Variation der bereits bekannten Systeme mit N<sub>2</sub>- oder P,N-Liganden.<sup>106-109</sup> Gilbertson (**K**)<sup>110-113</sup>, Grütz-macher<sup>114</sup> (**K**) und Stelzer<sup>115,116</sup> (**J**, **K**) beschrieben verschiedene Pnictogenane mit Amino-säure-Resten (Abbildung 21).

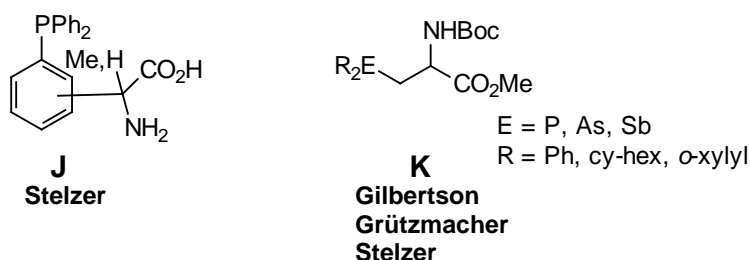
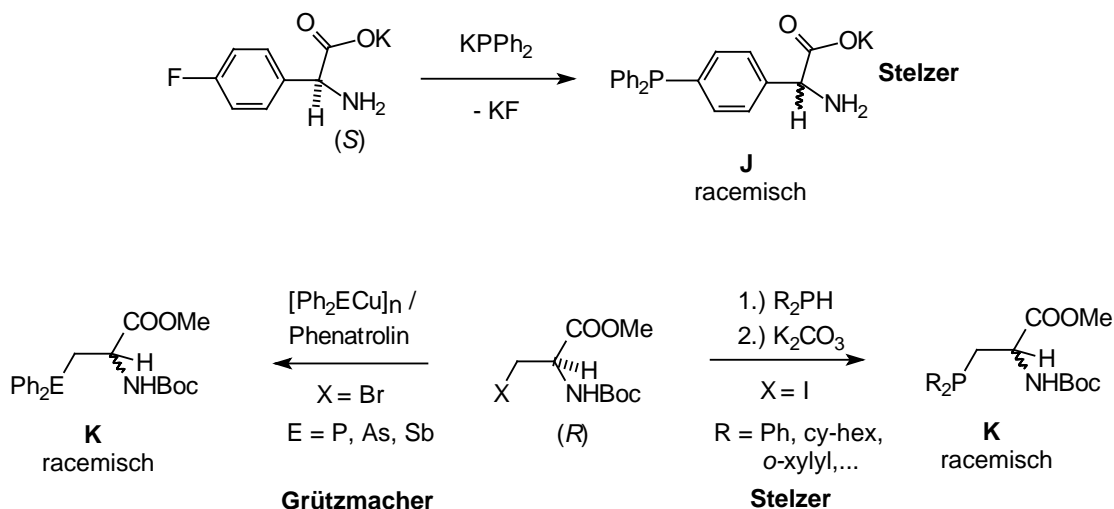


Abbildung 21: Literaturbekannte Aminosäurepnictogenane.

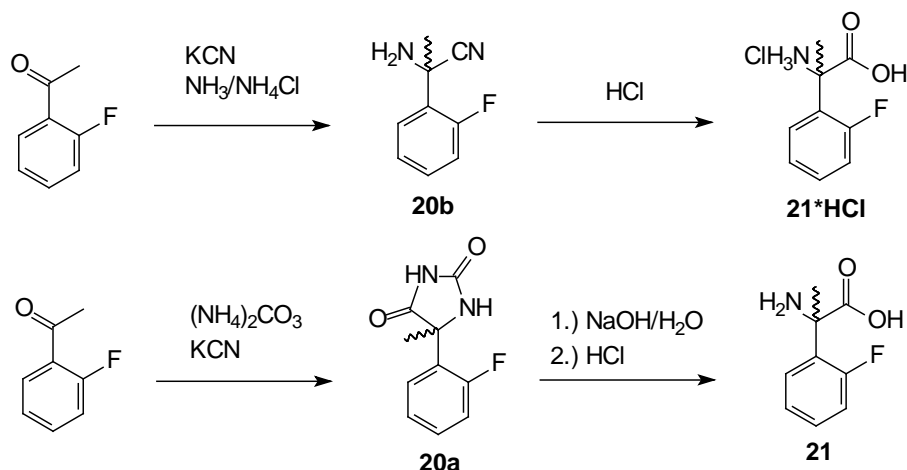
Bei der Synthese eines Aminosäurephosphans vom Typ **J** konnte gezeigt werden, dass bei der Reaktion von enantiomerenreinem (*S*)-(4-Fluorphenyl)-glycin<sup>117</sup> mit Kaliumdiphenylphosphanid racemisches *p*-(Diphenylphosphanyl)-phenylglycin entsteht (Gleichung 12, oben). Die von Grütz-macher eingeführte Reaktion von Kupferpnictogeniden, einer wesentlich milderen Pnictogenidquelle, führte bei der Synthese von Aminosäurepnictogenanen des Typs **K** ausgehend von (*R*)- $\beta$ -Brom-Alanin-Derivaten ebenfalls zu Racemisierung (Gleichung 12, unten-links).<sup>118</sup> Auch Versuche das reaktivere (*R*)- $\beta$ -Iod-Alanin mit den nur schwach basischen, sekundären Phosphanen umzusetzen, ergaben aufgrund der erforderlichen erhöhten Reaktions-temperaturen racemische Produkte (Gleichung 12, unten-rechts).<sup>116</sup>



Gleichung 12: Synthesen von racemischen Aminosäurepnictogenanen ausgehend von enantiomerenreinen Aminosäuren.

## 6.1 Synthese der Fluoraminosäure 21:

Führt man die Synthese der Aminosäurepnictogenane ausgehend von quarternären  $\alpha$ -Methyl-Aminosäuren durch, sollte die Racemisierung auch unter den stark basischen Bedingungen der Reaktionen unterbleiben, da das acide,  $\alpha$ -ständige Wasserstoffatom durch eine Methyl-Gruppe ersetzt ist. Zur Synthese enantiomerenreiner Phosphane des Typs **J** ist somit enantiomerenreines  $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)-alanin **21** erforderlich. Das racemische  $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)-alanin **21** ist durch die klassischen Aminosäure-Synthesen nach Strecker oder Bucherer-Berg leicht in größeren Mengen zugänglich (Gleichung 13).<sup>119-123</sup>



Gleichung 13: Synthese der racemischen Fluor-Aminosäure 21, nach Strecker (oben) und Bucherer-Berg (unten).

### 6.1.1 Röntgenstrukturanalyse des $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)-alanins 21\*H<sub>2</sub>O:

Um den strukturellen Einfluss der  $\alpha$ -Methyl-Gruppe in **21** zu bestimmen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete Kristalle vom racemischem **21**\*H<sub>2</sub>O konnten durch Kristallisation aus Wasser/Methanol erzeugt werden. Die Struktur von **21**\*H<sub>2</sub>O ist in Abbildung 22 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 10 aufgeführt.

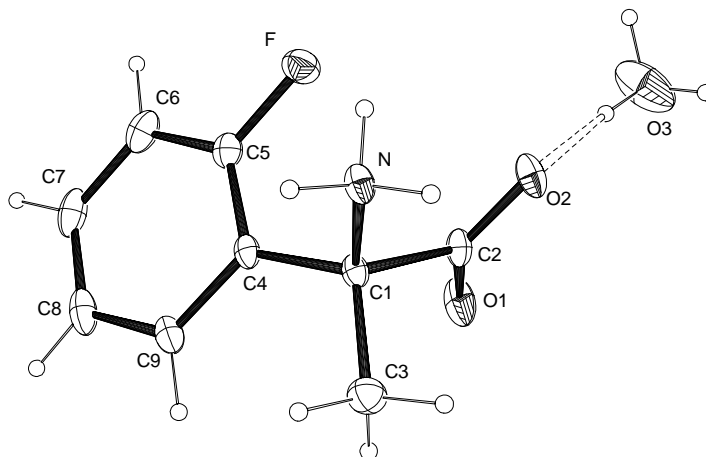


Abbildung 22: Festkörperstruktur von 21\*H<sub>2</sub>O.

Die Einheitszelle des Kristalls enthält sowohl das *R*- als auch das *S*-Enantiomer von **21** mit Betain-Struktur. Die Bindungslängen C(2)-O(1) (1.235(2)Å) und C(2)-O(2) (1.249(2) Å) sind nahezu identisch, der Bindungswinkel O(1)-C(2)-O(2) (127.02(12)°) und der Abstand C(1)-N (1.502(2)Å) zeigen die erwarteten Größen für eine Aminosäure mit Betain-Struktur.<sup>124</sup> Die Ebene der Carboxylat-Gruppe ist näherungsweise orthogonal zur Phenyl-Gruppe orientiert, der Dihedralwinkel beträgt 86.65(6)°. Eine ähnliche Konformation wurde im (2-Fluorphenyl)-glycin bestimmt, wobei dort ein Dihedralwinkel von 105.5° ermittelt wurde.<sup>125</sup>

Die  $\alpha$ -Methyl-Gruppe liegt in der Ebene des Fluorphenylringes, wodurch der für den Winkel C(3)-C(1)-C(4) große Wert von 114.1(1)° zu verstehen ist. Der Dihedralwinkel C(3)-C(1)-C(4)-C(5) liegt bei 179.0(1)°. In dieser Konformation wird ein kurzer F...C(3) Kontakt vermieden. Interessanterweise wird für das verwandte (2-Fluorphenyl)-glycin der entsprechende Dihedralwinkel mit 28° bestimmt. Dieser konformelle Unterschied ist der deutlichste Effekt der  $\alpha$ -Methylierung. Die Konformation der Fluorphenyl-Gruppe relativ zur  $\alpha$ -Alanin-Gruppe führt zu einem F...H(NC) Kontakt von 2.17 Å,<sup>1,126</sup> der als schwache, gewinkelte (F...H(NC)-N, 120°) intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zu verstehen ist.<sup>127</sup> In der Festkörperstruktur von **21** sind intermolekulare Wasserstoffbrücken von größerer Bedeutung. Es bilden sich Dimere über die Bildung centrosymmetrischer zehngliedriger Ringe. Der Abstand H(NB)...O(2) (-x, 1-y, -z) wird mit 1.79 Å berechnet. Durch einen weiteren H(NA)...O(1) (1+x, y, z) Kontakt von 1.78 Å werden die Dimere zu Ketten verknüpft. Das Wassermolekül zeigt ebenfalls einen Kontakt mit Proton H(O3C) zum O(2) Atom der Carboxylat-Gruppe und fungiert außerdem noch als schwacher Akzeptor [O(3)...H(NC) (x-1, y, z), 2.27Å]. Diese Wechselwirkungen erklären allerdings nicht die Fehlordnung des Lösungsmittels.

**Tabelle 10:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **21**:

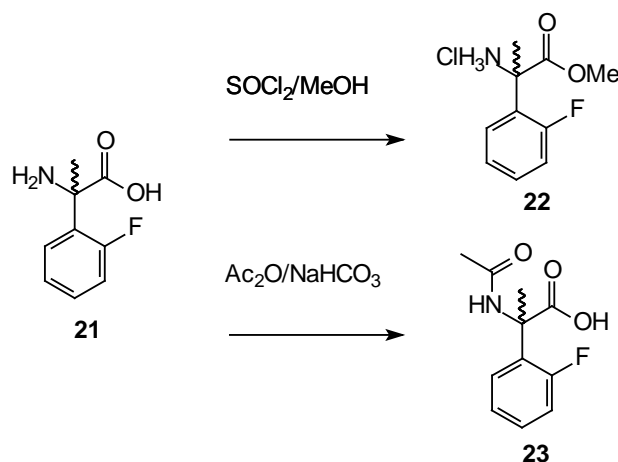
C(1)-N	1.502(2)	C(7)-C(8)	1.372(3)	C(4)-C(1)-C(2)	109.9(1)
C(1)-C(3)	1.521(2)	C(7)-C(6)	1.376(3)	O(1)-C(2)-O(2)	127.0(1)
C(1)-C(4)	1.522(2)	C(8)-C(7)	1.372(3)	O(1)-C(2)-C(1)	115.9(1)
C(1)-C(2)	1.563(2)	C(8)-C(9)	1.395(2)	O(2)-C(2)-C(1)	117.1(1)
C(2)-O(1)	1.235(2)	C(9)-C(4)	1.392(2)	C(5)-C(4)-C(9)	116.2(1)
C(2)-O(2)	1.249(2)	C(9)-C(8)	1.395(2)	C(5)-C(4)-C(1)	120.5(1)
C(2)-C(1)	1.563(2)	N-C(1)	1.502(2)	C(9)-C(4)-C(1)	123.3(1)
C(3)-C(1)	1.521(2)	O(1)-C(2)	1.235(2)	F-C(5)-C(6)	117.9(1)
C(4)-C(5)	1.385(2)	O(2)-C(2)	1.249(2)	F-C(5)-C(4)	117.8(1)
C(4)-C(9)	1.392(2)	F-C(5)	1.364(2)	C(6)-C(5)-C(4)	124.4(2)
C(4)-C(1)	1.522(2)			C(7)-C(6)-C(5)	118.0(2)
C(5)-F	1.364(2)	N-C(1)-C(3)	107.1(1)	C(8)-C(7)-C(6)	120.1(1)
C(5)-C(6)	1.377(2)	N-C(1)-C(4)	109.0(1)	C(7)-C(8)-C(9)	120.9(2)
C(5)-C(4)	1.385(2)	N-C(1)-C(2)	108.1(1)	C(4)-C(9)-C(8)	120.5(2)
C(6)-C(7)	1.376(3)	C(3)-C(1)-C(4)	114.1(1)		
C(6)-C(5)	1.377(2)	C(3)-C(1)-C(2)	108.5(1)		

<sup>1</sup> Zur Korrektur der systematischen Verkürzung von X-H-Bindungen in Röntgenstrukturen wurden die X-H-Bindungsvektoren auf einen Abstand von 0.967 Å für X = O und 1.033 Å für X = N vergrößert, dies sind typische Werte aus Neutronenbeugungsuntersuchungen.

## 6.2 Racematspaltung von $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)-alanin **21**:

Das enantiomerenreine  $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)-alanin (*R*)-**21** und (*S*)-**21** ist für die Ligandensynthese von besonderem Interesse. Bisher wurde keine Methode zur Darstellung von enantiomerenreinem  $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)-alanin **21** beschrieben. Zur Darstellung der enantiomerenreinen Aminosäure bieten sich verschiedenen Wege an, dies sind die asymmetrische Synthese, die enzymatische Hydrolyse oder die fraktionierte Kristallisation diastereomerer Salze.<sup>128-130</sup> Da die asymmetrische Synthese in der Regel mehrere Synthesestufen erfordert, wurden die Versuche auf die Racematspaltung konzentriert.

Zur Racematspaltung von  $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)-alanin **21** wurde sowohl das Methylester-Hydrochlorid **22** als auch das N-Acetyl-geschützte Derivat **23** synthetisiert (Gleichung 14).

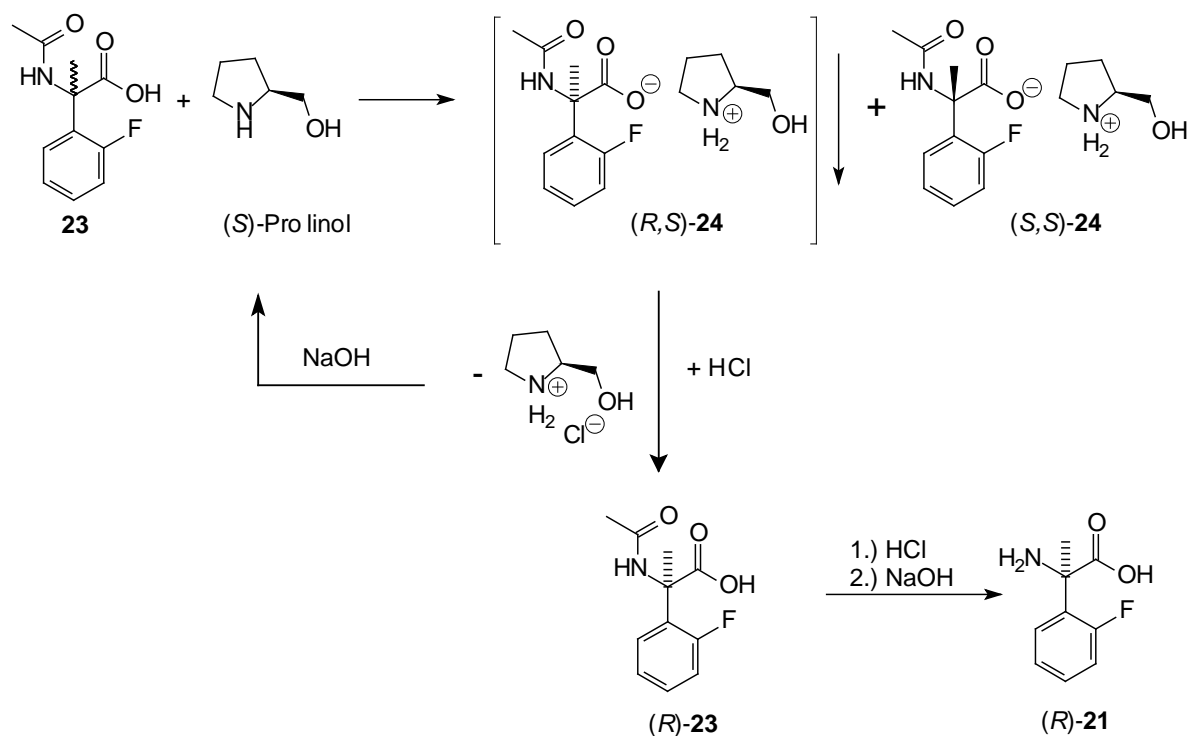


**Gleichung 14:** Darstellung der C- bzw. N-geschützten Derivate des  $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)-alanins **21**.

Ein häufig benutztes Verfahren zur Racematspaltung von Aminosäuren ist die kinetische Differenzierung durch enzymkatalysierte Reaktionen. Hierzu wurden im Forschungszentrum Jülich von Herrn Dr. A. Liese Versuche zur Isolierung der enantiomerenreinen Aminosäure **21** durch enzymatische Hydrolyse des Hydantoins **20** und der enzymatischen Verseifung des Methylesterhydrochlorides **22** durchgeführt. Die Untersuchungen führten jedoch nicht zu dem gewünschten Erfolg. Dies ist auf die Abschirmung des Hydantoins bzw. der Ester-Gruppe durch die  $\alpha$ -ständige Methyl-Gruppe in der  $\alpha,\alpha$ -disubstituierten, unnatürlichen Aminosäure zurückzuführen.<sup>131,132</sup>

Die klassische Methode zur Darstellung enantiomerenreiner Aminosäuren ist die fraktionierte Kristallisation diastereomerer Salze unter Verwendung von chiralen Basen oder Säuren. Zur Ermittlung eines geeigneten Reagenzes für die Racematspaltung wurden die Aminosäure **21**, der Methylester **22** und die N-Acyl-Aminosäure **23** mit verschiedenen chiralen Reagenzien, wie (*R*)- oder (*S*)-1-Phenylethylamin, Cinchonin, Cinchonidin, (1*R*,2*S*)-1,3-Dihydroxy-2-aminophenylpropan, (*R*)-2,2'-Binaphtholphosphorsäure, *d*- oder *l*-Weinsäure, (+)-Camphersulfonsäure oder *l*-O-Acetyl-Mandelsäure zu Salzen umgesetzt. Diese Salze wurden aus verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen kristallisiert. Nach vielen erfolglosen Versuchen führte erst die fraktionierte Kristallisation von **23** mit einem Equivalent (*S*)-Proli-

nol zur Trennung der Diastereomeren (Gleichung 15). Das (*R*)-*N*-Acetyl- $\alpha$ -(2-fluorphenyl)-alanin-(*S*)-prolinolium-Salz (*R,S*)-**24** fällt nach Kristallisation aus Aceton in 98 % de an ( $[\alpha]_{20}^D = 2.3^\circ$  ( $c = 1.0$ , Aceton)).<sup>133</sup> Die Spaltung des Salzes (*R,S*)-**24** mit Salzsäure ergab (*R*)-**23** als farblosen Feststoff ( $[\alpha]_{20}^D = -30.9^\circ$  ( $c = 1.0$ , CH<sub>3</sub>OH)). Durch Einsatz von (*R*)-Prolinol<sup>134</sup> wurde das andere Enantiomer erhalten ((*S,R*)-**24**  $[\alpha]_{20}^D = -2.3^\circ$  ( $c = 1.0$ , Aceton), (*S,S*)-**23**  $[\alpha]_{20}^D = 31.2^\circ$  ( $c = 1.1$ , CH<sub>3</sub>OH)). Die Hilfsbase konnte nach der Freisetzung von **23** durch Deprotonierung des Prolinolium-Hydrochlorids mit NaOH oder KOH regeneriert werden. Die freie Aminosäure (*R*)-**21** bzw. (*S*)-**21** wurde durch saure Hydrolyse der *N*-Acetyl-Aminosäure (*R*)-**23** bzw. (*S*)-**23** erhalten (Gleichung 15). Die Neutralisation des Aminosäurehydrochlorides mit NaOH führte jeweils zu der enantiomerenreinen Fluor-Aminosäure (*R*)-**21** ( $[\alpha]_{20}^D = -41.7^\circ$  ( $c = 1$ , H<sub>2</sub>O)) bzw. (*S*)-**21** ( $[\alpha]_{20}^D = 41.6^\circ$  ( $c = 1.0$ , H<sub>2</sub>O)).

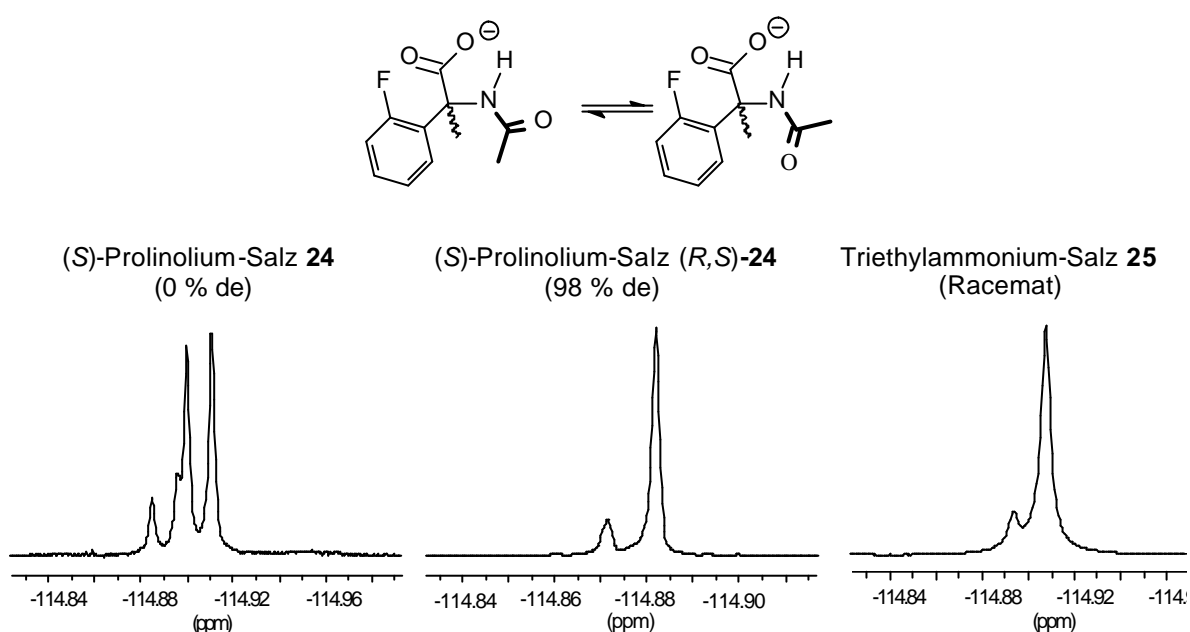


**Gleichung 15:** Fraktionierte Kristallisation des (*S*)-Prolinolium-Salzes (*R,S*)-**24** und Freisetzung der enantiomerenreinen Aminosäure (*R*)-**21**.

### 6.2.1 NMR-Spektroskopische Bestimmung der Enantiomerenreinheit der diastereomeren Salze von **21**:

Eine häufig eingesetzte Methode zur Bestimmung von Enantiomerenreinheiten ist die Bildung diastereomerer Solvate mittels chiraler Shiftreagenzien und deren Detektion durch Kernresonanzspektroskopie.<sup>135</sup> So kann man durch Zusatz von enantiomerenreiner *O*-Acetyl-Mandelsäure zu einer Probe von 1-Phenylethylamin die Enantiomerenreinheit desamins durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermitteln.<sup>136,137</sup> Da bei der Bildung der diastereomeren Salze von **23** ähnliche Systeme gebildet wurden, lag es nahe den Verlauf der Racematspaltung mittels NMR-Spektroskopie zu verfolgen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des racemischen Prolinolium-Salzes **24** in CD<sub>3</sub>OD zeigen jedoch keine Aufspaltung der Signale aufgrund der Bildung diastere-

omerer Solvate. In den  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **24** wurden allerdings deutlich getrennte Signale der diastereomeren Solvate beobachtet (Abbildung 23, unten). Daneben erscheinen weitere Aufspaltungen der  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen. Die zusätzlichen Aufspaltungen beruhen auf der *cis-trans*-Isomerie der Amid-Gruppe des Anions (**23<sup>(-)</sup>**) (Abbildung 23, oben). Die beiden Isomeren von **23<sup>(-)</sup>** konnten ebenfalls in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren anhand zusätzlicher Signale identifiziert werden. Die Resonanzen der C-Atome der Acetyl-Gruppe, des  $\alpha$ -C-Atoms und der  $\alpha$ -Methyl-Gruppe weisen eine Aufspaltung mit dem Intensitätsverhältnis der korrespondierenden  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale auf. Die Salze der chiralen Basen 1-Phenylethylamin, Cinchonin, Cinchonidin oder (1*R*,2*S*)-1,3-Dihydroxy-2-amino-phenyl-propan zeigen analoge  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Die zusätzlichen NMR-Signale durch die Bildung zweier Isomeren von **23<sup>(-)</sup>** ist auch im Triethylammonium-Salz **25** zu beobachten. Die Spektren der neutralen Verbindung **23** zeigen diese Aufspaltung nicht.



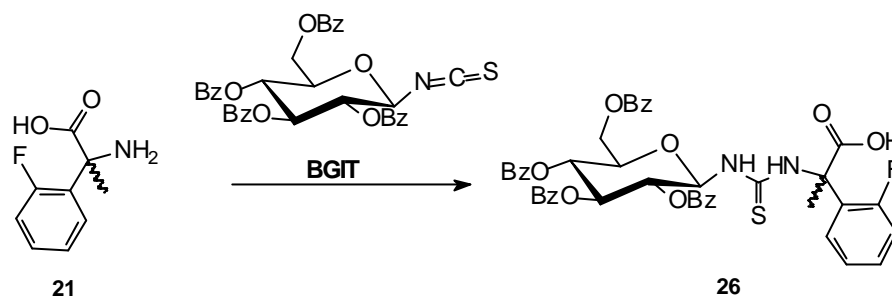
**Abbildung 23:** oben: Isomere von Anion **23<sup>(-)</sup>**, unten:  $235.36\ ^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 298 K) der Ammonium-Salze von **23**.

NMR-spektroskopische Methoden stoßen bei der Bestimmung von Diastereomerenreinheiten schnell an ihre Grenze. Vor allem bei großen Diastereomerenüberschüssen ( $> 95\%$  de) ist eine verlässliche Integration von den Signalen mit geringerer Intensität oft schwierig. Zur schnellen Kontrolle der Racematspaltung ist die  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der diastereomeren Salze allerdings sehr gut geeignet. Die Salze können direkt, ohne weitere Aufreinigung, untersucht werden.

### 6.2.2 Bestimmung der Enantiomerenreinheit der Aminosäure **21** durch HPLC (BGIT-Verfahren):

Zur genaueren Bestimmung der Enantiomerenreinheit von **21** wurde die entschützte Aminosäure mittels HPLC unter Verwendung des von M. Schneider beschriebenen BGIT-Verfahren untersucht.<sup>138</sup> Das BGIT-Verfahren beruht auf der Vorsäulen-Derivatisierung von Aminosäuren mit 2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl-*b*-*D*-glucopranosyl-isothiocyanat (BGIT) (Gleichung

16). Die Diastereomerenreinheit des gebildeten  $N,N'$ -disubstituierten Thioharnstoffs **26** kann mittels HPLC untersucht werden. Die Enantiomerenreinheit der Aminosäure wurde für (*S*)-**21** und (*R*)-**21** jeweils mit > 98 % ee bestimmt.



Gleichung 16: Derivatisierung von **21** mit BGIT.

### 6.2.3 Röntgenstrukturanalyse des Prolinolium-Salzes (*R,S*)-**24**\*H<sub>2</sub>O:

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration der enantiomerenreinen Aminosäure **21** wurde von dem Prolinolium-Salz (*R,S*)-**24** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 24 gezeigt. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 11 aufgeführt. Die Struktur wurde in Übereinstimmung mit der *S*-Konfiguration des eingesetzten (*S*)-Prolinol ermittelt. Die absolute Konfiguration des Anions **23**<sup>(-)</sup> konnte somit als *R* festgelegt werden.

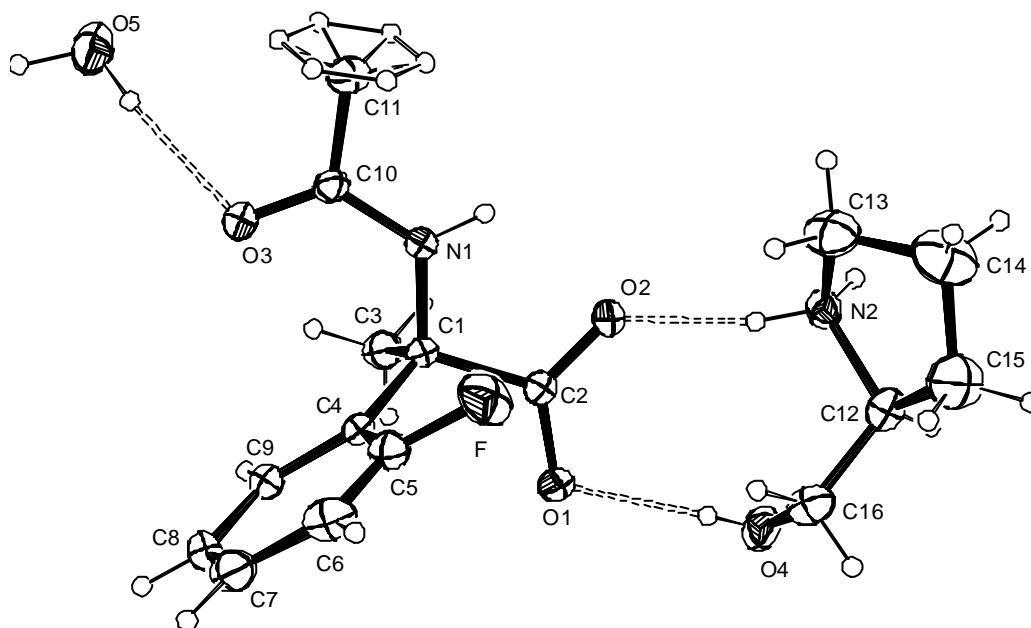


Abbildung 24: Struktur des Prolinolium-Salzes (*R,S*)-**24**\*H<sub>2</sub>O.

Wie in der freien Aminosäure **21** ist die Fluorphenyl-Gruppe nahezu orthogonal zum C(1)-C(2)-O(1)-O(2)-Fragment angeordnet (Dihedralwinkel 80.02(6)°). Der Bindungsvektor C(1)-C(3) steht ebenfalls parallel zum Aromaten. Der Dihedralwinkel C(5)-C(4)-C(1)-C(3) beträgt 175.4(1)°, wodurch wiederum ein kurzer F...C(3) Kontakt vermieden wird. Im Gegensatz zu der Struktur der freien Aminosäure **21** fehlt ein stabilisierender Kontakt F...H(N1). Die F-C-Bindungslängen sind in den  $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)-alanin-Derivaten nahezu identisch 1.364(2) Å

(**24**) und 1.362(2) (**21**). In den  $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)-aminosäuren ist der endozyklische Winkel am fluorsubstituierten C-Atom deutlich im Vergleich zum idealen Winkel von  $120^\circ$  aufgeweitet. Der durchschnittliche C-C-C-Winkel beträgt  $124.3(2)^\circ$ , während die endozyklischen C-C-C-Winkel der *ortho* zum Fluor-Substituenten stehenden C-Atomen deutlich auf durchschnittlich  $116.3(5)^\circ$  gestaucht sind. Die Bindungslängen der Verbindung **24** zeigen die erwarteten Größen. Die C(1)-N(1) Bindung ist im Vergleich zu der freien Aminosäure **21** um  $0.031(3) \text{ \AA}$  verkürzt, was auf die unterschiedliche Hybridisierung des Amid-Stickstoffatoms zurückzuführen ist. Abbildung 24 zeigt die Verknüpfung des Kations mit dem Anion über Wasserstoffbrückenbindungen. Weitere Verknüpfungen durch Wasserstoffbrücken sind von dem Kation zu einer weiteren Carboxylat-Einheit über einen H(N2B)···O(1) Kontakt zu beobachten. Das Wassermolekül ist mit einem Wasserstoffatom an das Atom O(3) gebunden und zeigt eine weitere Wasserstoffbrückenbindung zu dem Alkohol-Sauerstoffatom O(4) eines weiteren Kations. Da Atom O(1) an mehr Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt ist als Atom O(2), überrascht es nicht, dass der Abstand C(2)-O(1) im Vergleich zum Abstand C(2)-O(2) um  $0.019(3) \text{ \AA}$  länger ist.

**Tabelle 11:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von **24**\*H<sub>2</sub>O:

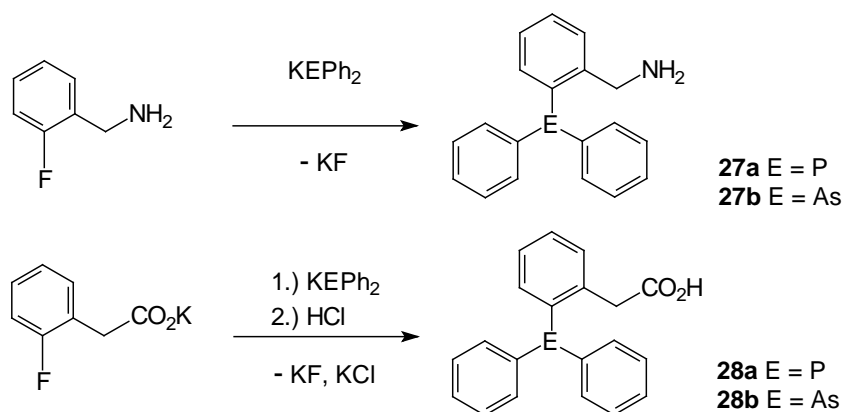
C(1)-N(1)	1.471(2)	C(12)-C(15)	1.527(3)	F-C(5)-C(6)	117.6(2)
C(1)-C(4)	1.524(2)	C(13)-C(14)	1.479(3)	F-C(5)-C(4)	118.0(1)
C(1)-C(3)	1.535(2)	C(13)-N(2)	1.489(2)	C(6)-C(5)-C(4)	124.4(2)
C(1)-C(2)	1.555(2)	C(14)-C(15)	1.500(3)	C(5)-C(6)-C(7)	118.5(2)
C(2)-O(2)	1.236(2)	C(16)-O(4)	1.402(2)	C(8)-C(7)-C(6)	119.5(2)
C(2)-O(1)	1.255(2)	N(2)-C(13)	1.489(2)	C(7)-C(8)-C(9)	120.6(2)
C(4)-C(5)	1.386(2)			C(4)-C(9)-C(8)	121.2(2)
C(4)-C(9)	1.387(2)	N(1)-C(1)-C(4)	109.8(1)	O(3)-C(10)-N(1)	123.1(1)
C(5)-F	1.362(2)	N(1)-C(1)-C(3)	110.3(1)	O(3)-C(10)-C(11)	121.7(1)
C(5)-C(6)	1.375(2)	N(1)-C(1)-C(2)	107.0(1)	N(1)-C(10)-C(11)	115.2(1)
C(6)-C(7)	1.379(3)	C(4)-C(1)-C(3)	113.3(1)	N(2)-C(12)-C(16)	111.3(1)
C(7)-C(8)	1.379(3)	C(4)-C(1)-C(2)	110.2(1)	N(2)-C(12)-C(15)	104.4(2)
C(8)-C(9)	1.394(2)	C(3)-C(1)-C(2)	106.0(1)	C(16)-C(12)-C(15)	114.1(2)
C(10)-O(3)	1.230(2)	O(2)-C(2)-O(1)	125.7(1)	C(14)-C(13)-N(2)	103.3(2)
C(10)-N(1)	1.345(2)	O(2)-C(2)-C(1)	117.7(1)	C(13)-C(14)-C(15)	104.3(2)
C(10)-C(11)	1.496(2)	O(1)-C(2)-C(1)	116.5(1)	C(14)-C(15)-C(12)	105.7(2)
C(11)-C(10)	1.496(2)	C(5)-C(4)-C(9)	115.8(1)	O(4)-C(16)-C(12)	112.0(2)
C(12)-N(2)	1.505(2)	C(5)-C(4)-C(1)	120.7(1)	C(10)-N(1)-C(1)	124.4(1)
C(12)-C(16)	1.508(2)	C(9)-C(4)-C(1)	123.5(1)	C(13)-N(2)-C(12)	107.3(1)



### 6.3 Synthese hydrophiler Triphenylpnictogenane:

Die nukleophile Phosphanierung von elektronenarmen Fluor-Aromaten mit Alkalimetallphosphaniden ist eine vielseitig verwendbare Reaktion zur Synthese funktionalisierter Phosphane. So wurden durch Reaktionen von Kaliumdiphenylphosphanid oder Dilithiumphenylphosphanid mit den Alkalimetallsalzen von Fluor-Benzoesäuren, Fluor-Phenylphosphonsäuren oder Fluor-Phenylsulfonsäuren die korrespondierenden funktionalisierten tertiären Phosphane erzeugt.<sup>139-141</sup> Elektronenreiche Fluor-Aromaten, wie fluorsubstituierte Aniline, Phenole oder Toluole reagieren nicht mit P- oder As-Nukleophilen.<sup>142,143</sup> Stelzer et al. konnten zeigen, dass Fluor-Toluolderivate mit zusätzlichen Donorfunktionen an der Methyl-Gruppe durch nukleophile Substitution zu den funktionalisierten Phosphanen umgesetzt werden können. So reagieren das Kaliumsalz der 2-Fluor-Phenylelessigsäure bzw. das 2-Fluor-Benzylamin mit Kaliumdiphenylphosphanid zu den Triarylphosphanen **27a** bzw. **28a** (Gleichung 17).<sup>144</sup> Auf diesem Wege wurden ebenfalls die aromatischen, Aminosäurephosphane des Typs **J** (Gleichung 12, Seite: 34) synthetisiert.<sup>115,133</sup>

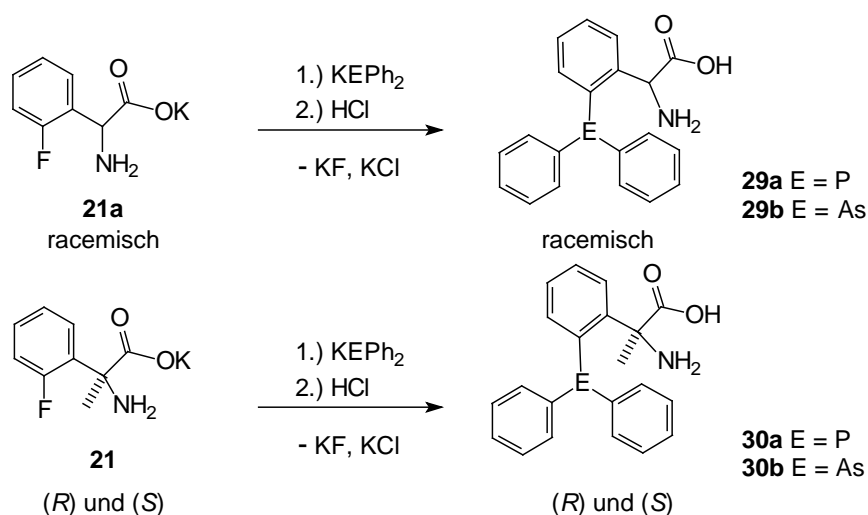
Diphenylarsanide wurden in nukleophilen Substitutionen an funktionalisierten Fluor-Aromaten seltener als die analogen P-Verbindungen eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Reaktion des 2-Fluor-Benzylamins als auch des Kaliumsalzes der 2-Fluor-Phenylelessigsäure mit Kaliumdiphenylarsanid ebenfalls zu den entsprechenden Triphenylarsanderivaten führen (Gleichung 17). Die Reaktionen können analog zu den Phosphansynthesen durchgeführt werden. Kaliumdiphenylarsanid erhält man sowohl durch die Reaktion von Diphenylarsan mit elementarem Kalium in DME, als auch durch Deprotonierung von Diphenylarsan mit KO<sup>t</sup>Bu in DME, in Form einer rotgefärbte Lösung. Die Reaktivität des Kaliumdiphenylarsanids in der nukleophilen aromatischen Substitution ist mit der des Kaliumdiphenylphosphanids vergleichbar.<sup>144</sup>



**Gleichung 17:** Darstellung von *o*-Phenylelessigsäure- und *o*-Benzylamin Diphenylpnictogenanen (E = P, As).

Die Verbindungen **27a,b** und **28a,b** zeigen die erwarteten NMR-Spektren. Die Phosphane **27a** und **28a** werden in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren jeweils als ein Singulett bei  $\delta_P = -14.3$  ppm (**27a**) und  $\delta_P = -15.0$  ppm (**28a**) detektiert. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum beobachtet man wie erwartet 11-Signale für **27a,b** und 12-Signale für **28a,b**.<sup>144</sup>

Die Reaktion der Kaliumsalze des (2-Fluorphenyl)-glycins **21a** und des  $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)-alanins **21** mit Kaliumdiphenylphosphanid und Kaliumdiphenylarsanid führte zu den entsprechenden pnictogenansubstituierten Aminosäuren **29a,b** und **30a,b** (Gleichung 18). Die quarternären Aminosäuren **30a,b** wurden in enantiomerenreiner Form mit *S*- und *R*-Konfiguration ( $> 98\%$  ee) synthetisiert. Die als Kaliumsalz anfallenden Aminosäurepnictogenane wurden durch Einstellen eines pH-Wertes von 4-6 aus einer Lösung in Wasser als neutrale Verbindungen gefällt. Nach Kristallisation aus Wasser/Methanol konnten die Verbindungen **29a,b** (*R*)-**30a,b** ( $[\alpha]_D^{20} = -20.5^\circ$  **30a**,  $-36.8^\circ$  **30b**,  $c = 1.0$ , MeOH) und (*S*)-**30a,b** ( $[\alpha]_D^{20} = 20.1^\circ$  **30a**,  $37.1^\circ$  **30b**,  $c = 1.0$ , MeOH) in reiner Form erhalten werden. Das racemische Aminosäurearsan **29b** kristallisierte in Form von wohlausgeprägten Kristallen, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden (Kapitel: 6.3.1). Die quarternären Aminosäurepnictogenane **31a,b** kristallisierten sowohl als Racemat als auch in enantiomerenreiner Form als mikrokristalline Fasern, welche für die Strukturanalyse ungeeignet waren.



**Gleichung 18:** Synthese der Aminosäurepnictogenane **29a,b** und **30a,b**.

Die Aminosäurephosphate zeigen in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren jeweils ein Singulett bei  $\delta\text{P} = -19.2$  ppm (**29a**) bzw.  $\delta\text{P} = -15.8$  ppm ((*R*)-**30a**, (*S*)-**30a**). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Aminosäurepnictogenane zeigen neben Multipletts für die aromatischen Protonen ein Dublett ( $^4J_{\text{PH}} = 8.4$  Hz) für das Wasserstoffatom in  $\alpha$ -Position für **29a** und ein Singulett für **29b**. Die  $\alpha$ -Methyl-Gruppen von (*R*)-**30a,b** und (*S*)-**30a,b** erscheinen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren jeweils als scharfe Singuletts. In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind für den Aminosäure-Rest von **29a,b**, (*R*)-**30a,b** und (*S*)-**30a,b** jeweils sechs Signale für die aromatischen C-Atome, zwei Resonanzen für die Glycin-Einheit von **29a,b** und drei Signale für die  $\alpha$ -Alanin-Einheit von **30a,b** zu detektieren. Die Diphenylphosphanyl-Gruppe und die Diphenylarsanyl-Gruppe zeigen für die diastereotopen Phenyl-Gruppen der Aminosäurepnictogenane zwei Signalsätze. Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Aminosäurephosphate **29a**, (*R*)-**30a** und (*S*)-**30a** sind zum Teil durch  $^nJ_{\text{PC}}$ -Kopplungen ( $n = 1-3$ ) zu Dubletts aufgespalten.<sup>58,59</sup>

### 6.3.1 Röntgenstrukturanalyse des Aminosäurearsans $29b \cdot 2H_2O$ :

Um Informationen über den strukturellen Einfluss der Aminosäure-Gruppe auf ein Triphenylarsangerüst zu erhalten, wurde von **29b** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Außerdem war der Vergleich mit der homologen Phosphorverbindung **29a** von Interesse.<sup>115,117,133</sup> Für die Röntgenstrukturanalyse nutzbare Kristalle von  $29b \cdot 2H_2O$  wurden durch Kristallisation aus Wasser/Methanol erhalten. Abbildung 25 zeigt die Struktur von  $29b \cdot 2H_2O$ , in Tabelle 12 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel aufgeführt.

Die Einheitszelle (Raumgruppe *Pbca*) enthält sowohl das *R*- als auch das *S*-Enantiomer. Der Aminosäure-Substituent liegt in Betain-Form vor. Die C-O-Bindungslängen der Carboxylat-Gruppe sind nahezu identisch O(1)-C(2) = 1.249(4), O(2)-C(2) = 1.251(4) Å. Der Bindungswinkel O(1)-C(2)-O(2) von 128.0(4)° und der C-N Abstand C(1)-N = 1.506(4) Å weisen für Aminosäuren in der Betain-Form typische Größen auf.<sup>145</sup>

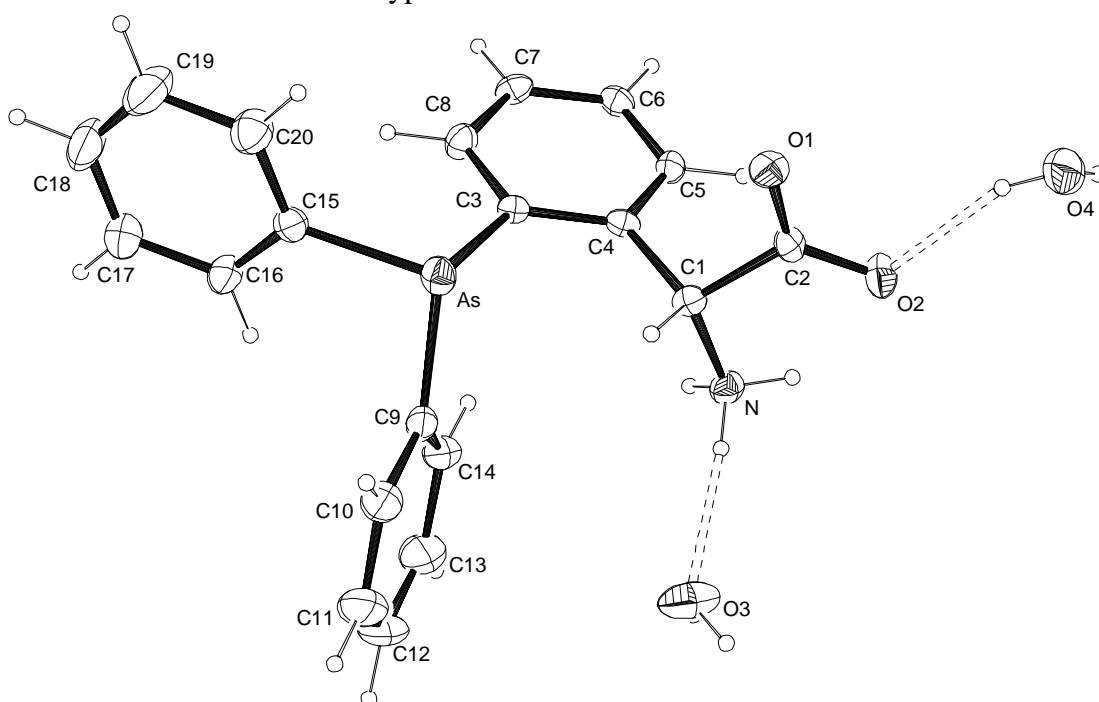


Abbildung 25: Festkörperstruktur von  $29b \cdot 2H_2O$ .

Die Moleküle sind durch Wasserstoffbrücken unter Beteiligung der Carboxylat-, der Ammonium-Gruppen und der Wassermoleküle zu einem Netzwerk verknüpft.<sup>146</sup> Als Folge sterischer Wechselwirkungen der Aminosäureeinheit und der unsubstituierten Phenylringe variieren die As-C-Abstände As-C(15) = 1.953(4) Å, As-C(9) = 1.947(4) Å und As-C(3) = 1.972(4) Å geringfügig. Der Mittelwert der As-C-Abstände entspricht mit 1.957(4) Å dem für Triphenylarsan bestimmten Wert von 1.957(8) Å. Der Bindungswinkel C(9)-As-C(3) 101.8(2)° ist aufgrund von Wechselwirkungen des Aminosäure-Substituenten mit dem Phenylring C(9)-C(14) aufgeweitet. Als Folge dieser Verzerrung sind die Winkel C(9)-As-C(15) mit 98.2(2)° und C(15)-As-C(3) mit 99.2(2)° geringfügig gestaucht. Dieser Winkel beträgt im Triphenylarsan 100.1(4)°.<sup>147</sup> Im Triphenylphosphan wird der P-C-Abstand mit 1.831(2) Å und der C-P-C-Winkel mit 102.8(5)° bestimmt.<sup>148,149</sup> Die Torsionswinkel  $\omega$  der drei an das Arsenatom

gebundenen Aryl-Einheiten zeigen, wie für unterschiedlich substituierte Verbindungen des Typs  $\text{Ph}_2\text{EAr}$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) erwartet, verschiedene Werte (Tabelle 12).

Die Festkörperstruktur von **29b** entspricht weitestgehend der Struktur des Phosphorderivats **29a**.<sup>115</sup> Beide Verbindungen kristallisieren in der Raum-Gruppe *Pbca*. Die Zellkonstanten sind mit 9.7128 Å, 10.6018 Å und 38.2188 Å für die Arsanstruktur und 9.687 Å, 10.629 Å und 37.856 Å für das Phosphorderivat nahezu identisch. Die Bindungslängen und Bindungswinkel der Aryl-Gruppen und der Aminosäureeinheiten variieren nur innerhalb der Fehlergrenzen. Die geringfügigen Unterschiede der Strukturen resultieren aus den unterschiedlichen Bindungslängen P-C (Mittelwert: 1.845 Å) und As-C (Mittelwert: 1.957 Å) und aus der Variation der Winkel am zentralen Arsenatom (Mittelwert: 99.7°) verglichen mit dem Phosphoratom (Mittelwert: 102.2°).

**Tabelle 12:** Ausgewählte Bindungslänge [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel der Aryl-Gruppen  $\omega$  [°] von **29b**\*2H<sub>2</sub>O.

C(3)-As	1.972(4)	C(15)-C(20)	1.373(5)	C(3)-C(4)-C(1)	122.9(4)
C(9)-As	1.947(4)	C(15)-C(16)	1.376(5)	C(4)-C(1)-C(2)	110.4(3)
C(15)-As	1.952(4)	C(16)-C(17)	1.385(5)	C(4)-C(5)-C(6)	122.5(2)
C(1)-C(4)	1.498(5)	C(17)-C(18)	1.373(6)	C(5)-C(4)-C(3)	118.7(4)
C(1)-N	1.506(4)	C(18)-C(19)	1.351(6)	C(5)-C(4)-C(1)	118.4(4)
C(1)-C(2)	1.542(5)	C(18)-C(17)	1.373(6)	C(6)-C(7)-C(8)	119.9(4)
C(2)-O(1)	1.249(4)	C(19)-C(20)	1.385(6)	C(7)-C(6)-C(5)	119.1(4)
C(2)-O(2)	1.251(4)	C(9)-As-C(15)	98.3(2)	C(7)-C(8)-C(3)	121.3(4)
C(3)-C(8)	1.392(5)	C(9)-As-C(3)	101.8(2)	C(8)-C(3)-C(4)	118.5(4)
C(3)-C(4)	1.401(4)	C(15)-As-C(3)	99.2(2)	C(9)-C(14)-C(13)	120.1(5)
C(4)-C(5)	1.377(5)	C(4)-C(1)-N	110.6(3)	C(11)-C(10)-C(9)	120.3(5)
C(5)-C(6)	1.378(5)	C(2)-C(1)-N	109.3(3)	C(11)-C(12)-C(13)	120.6(6)
C(6)-C(7)	1.367(5)	O(1)-C(2)-O(2)	128.0(4)	C(12)-C(11)-C(10)	119.7(6)
C(7)-C(6)	1.367(5)	O(1)-C(2)-C(1)	115.1(4)	C(12)-C(13)-C(14)	120.1(6)
C(7)-C(8)	1.388(5)	O(2)-C(2)-C(1)	117.0(4)	C(14)-C(9)-C(10)	119.3(4)
C(9)-C(14)	1.379(6)	C(10)-C(9)-As	115.9(4)	C(15)-C(16)-C(17)	121.5(4)
C(9)-C(10)	1.387(5)	C(16)-C(15)-As	123.8(4)	C(15)-C(20)-C(19)	120.8(5)
C(10)-C(11)	1.386(7)	C(14)-C(9)-As	124.8(4)	C(18)-C(17)-C(16)	118.7(5)
C(11)-C(12)	1.367(8)	C(20)-C(15)-As	118.1(4)	C(18)-C(19)-C(20)	120.0(5)
C(12)-C(13)	1.372(7)	C(4)-C(3)-As	119.9(3)	C(19)-C(18)-C(17)	120.8(5)
C(13)-C(14)	1.386(6)	C(8)-C(3)-As	121.3(3)	C(20)-C(15)-C(16)	118.2(4)
$\omega$ C(15-20)	32.2(3)	$\omega$ C(9-14)	41.1(2)	$\omega$ C(3-8)	52.8(3)

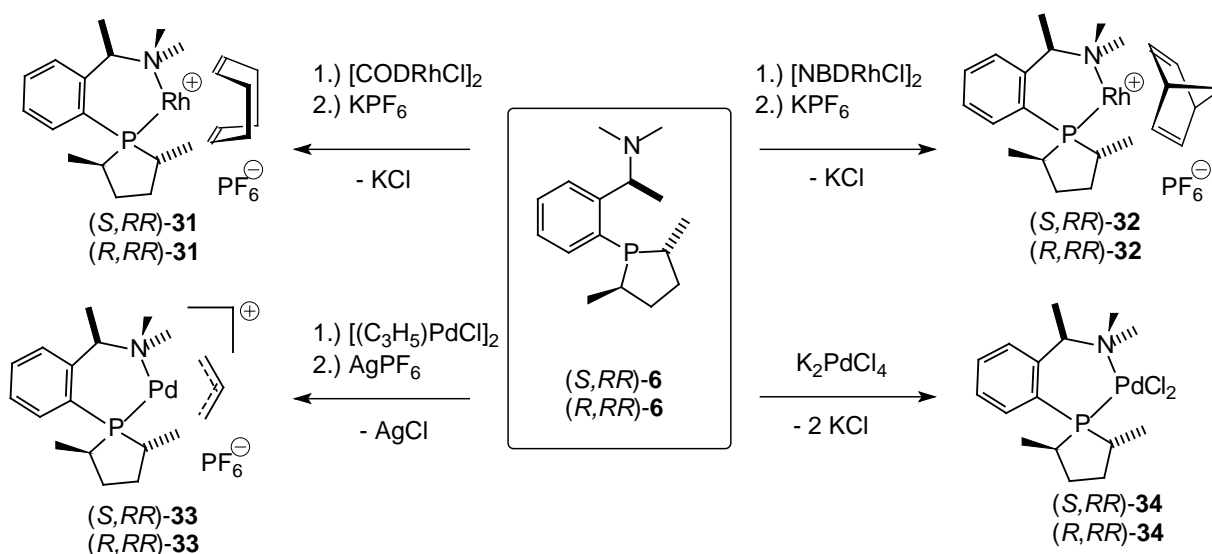
## 7 Koordinationsverbindungen des DuPHAMINs:

Für die asymmetrische Katalyse sind Rhodium-(I)- und Palladium-(II)-Komplexe chiraler Phosphane von besonderem Interesse. Anhand von Untersuchungen geeigneter Übergangsmetallkomplexe kann man die Eigenschaften der Phosphane diskutieren. Strukturinformationen von Phosphan-Komplexen lassen sich aus den Festkörperstrukturen erhalten. Im Hinblick auf die Anwendung in der Katalyse können häufig aussagekräftigere Informationen durch die NMR-Spektroskopie erhalten werden. Vor allem die HH-NOESY/EXSY-Spektren der Komplexe geben Aufschluss über deren Strukturen in Lösung. Außerdem lassen sich gegebenenfalls dynamische Prozesse detailliert untersuchen.<sup>150-153</sup>

Bei den Untersuchungen der Komplexe beider Diastereomeren des DuPHAMINs (*S,RR*)-**6** und (*R,RR*)-**6** ist der Einfluss des Wechsels der absoluten Konfiguration am benzylichen C-Atom von besonderem Interesse. Die Unterschiede der Rhodium-(I)- und Palladium-(II)-Komplexen beider Diastereomeren des DuPHAMINs sind der zentrale Inhalt des folgenden Kapitels.<sup>154</sup>

### 7.1 Rhodium-(I)- und Palladium-(II)-Komplexen des DuPHAMINs:

Für die Untersuchungen der Koordinationsverbindungen des DuPHAMINs **6** wurden Rhodium-(I)-Diolefin-Komplexe, die  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexe und die Dichloropalladium-(II)-Komplexe beider Diastereomeren (*S,RR*)-**6** und (*R,RR*)-**6** synthetisiert (Gleichung 19). Die kationischen Komplexe **31**, **32** und **33** wurden durch Reaktion des Liganden mit  $[\text{CODRhCl}]_2$ ,  $[\text{NBDRhCl}]_2$  bzw.  $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Aceton und anschließender Chloridabstraktion durch Zugabe von  $\text{KPF}_6$  oder  $\text{AgPF}_6$  erhalten.<sup>155</sup> Die Dichloropalladium-(II)-Komplexe **34** konnten durch Reaktion des Liganden mit  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  erzeugt werden.



Gleichung 19: Synthese der Übergangsmetall-Komplexe **31-34** des DuPHAMINs.

Die Kristallisation der Komplexe **31-34** aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Diethylether oder Aceton/Diethylether ergab die Verbindungen als kristalline, analysenreine Feststoffe in hohen Ausbeuten. Die Koordination der P,N-Liganden lässt sich im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum beobachten. Die <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen der Komplexe zeigen verglichen mit den Resonanzen der freien Liganden deutliche Koordinationsverschiebungen Δδ<sub>P</sub> zu tiefem Feld (Tabelle 13). Die Signale der Rhodium-(I)-Komplexe **31** und **32** sind jeweils durch Kopplung des Phosphoratoms mit dem Rhodiumatom zu Dubletts aufgespalten. Die Koordination des Stickstoffatoms lässt sich durch die Beobachtung von je zwei scharfen Signalen für die NMe<sub>2</sub>-Gruppierung in den <sup>1</sup>H-NMR- und in den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Komplexe **31-34** belegen.

In den NMR-Spektren der η<sup>3</sup>-Allyl-Palladium-(II)-Komplexe (*S,RR*)-**33** und (*R,RR*)-**33** beobachtet man jeweils die Bildung zweier Isomere aufgrund verschiedener Orientierungen des Allyl-Liganden. Diese isomeren η<sup>3</sup>-Allyl-Palladium-(II)-Komplexe werden gemäß ihrer Gleichgewichtskonzentration als **33ma** für das in höherer Konzentration vorliegende Isomer (Major) und **33mi** für das in geringerer Konzentration vorliegende Isomer (Minor) bezeichnet. Die Isomeren von (*S,RR*)-**33** liegen gemäß der Integralintensitäten der zugehörigen <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-Signale im Verhältnis 1.00 zu 0.42 und die Isomeren von (*R,RR*)-**33** liegen im Verhältnis 1.00 zu 0.74 vor.

**Tabelle 13:** <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten der Komplexe des DuPHAMINs.

	δ <sub>P</sub> [ppm]	Δδ <sub>P</sub> [ppm]	<sup>1</sup> J <sub>RhP</sub> [Hz]		δ <sub>P</sub> [ppm]	Δδ <sub>P</sub> [ppm]
( <i>S,RR</i> )- <b>31</b>	28.3	32.8	152.6	( <i>S,RR</i> )- <b>33ma</b>	37.0	41.5
( <i>R,RR</i> )- <b>31</b>	25.2	32.3	150.4	( <i>S,RR</i> )- <b>33mi</b>	37.8	42.4
( <i>S,RR</i> )- <b>32</b>	32.4	37.0	167.9	( <i>R,RR</i> )- <b>33ma</b>	35.4	42.5
( <i>R,RR</i> )- <b>32</b>	28.7	35.8	167.8	( <i>R,RR</i> )- <b>33mi</b>	34.7	41.8
				( <i>S,RR</i> )- <b>34</b>	37.3	41.8
				( <i>R,RR</i> )- <b>34</b>	34.7	39.3

Von geeigneten Kristallen der Rhodium-(I)-COD-Komplexe (*S,RR*)-**31** und (*R,RR*)-**31**, des η<sup>3</sup>-Allyl-Palladium-(II)-Komplexes (*R,RR*)-**33** und des Dichloropalladium-(II)-Komplexes (*S,RR*)-**34** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt (Abbildung 26). In Tabelle 14 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel dieser Verbindungen aufgeführt. Die Röntgenstrukturanalysen bestätigten den aus den NMR-Spektren abgeleiteten Aufbau und belegen die absolute Konfiguration an den α-C-Atomen der 2,5-Dimethylphospholan-Einheiten und der 1-Dimethylaminoethyl-Gruppierungen. Die P-M-N-Winkel zeigen die erwarteten Werte von 89.7° bis 95.4°. Der P-Pd-N-Winkel im η<sup>3</sup>-Allyl-Palladium-(II)-Komplex (*R,RR*)-**33** ist mit 95.4(1)° am stärksten aufgeweitet. Die Rh-P- und Pd-P-Abstände als auch die Rh-N- und Pd-N-Abstände weisen die erwarteten Größen auf (Tabelle 14, Seite 49).

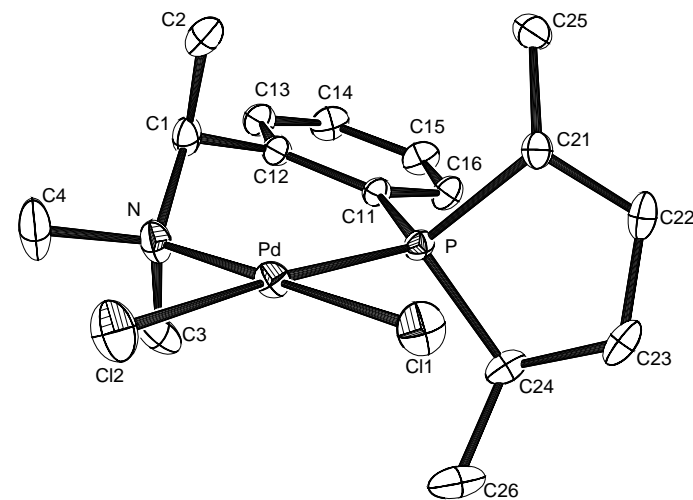
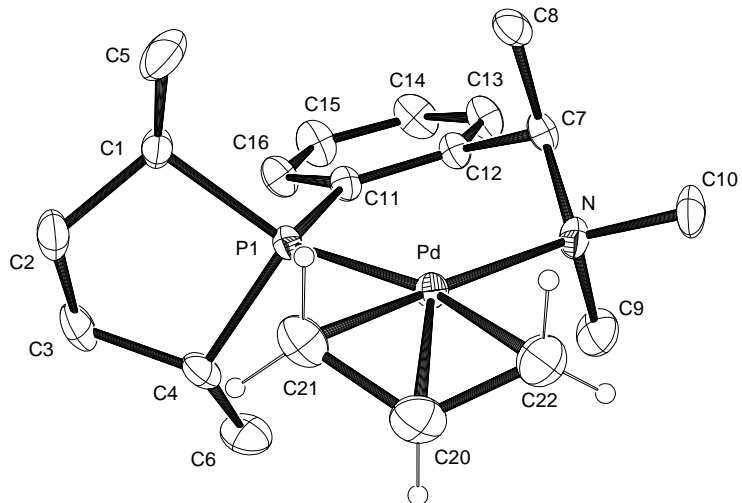
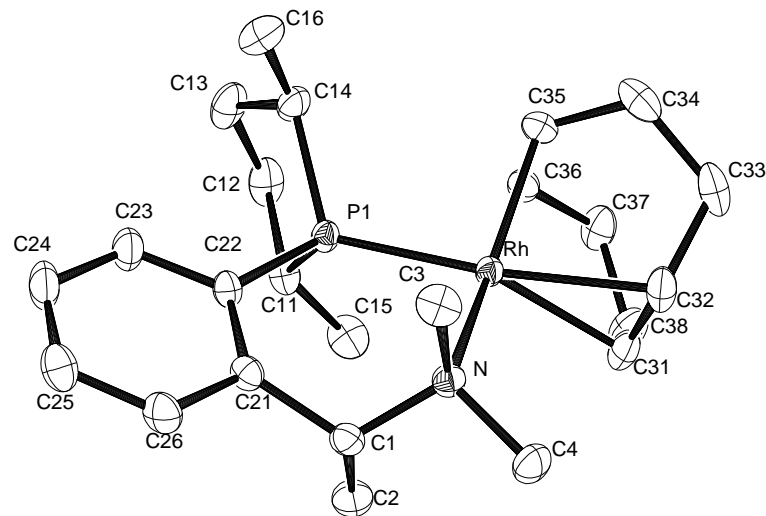
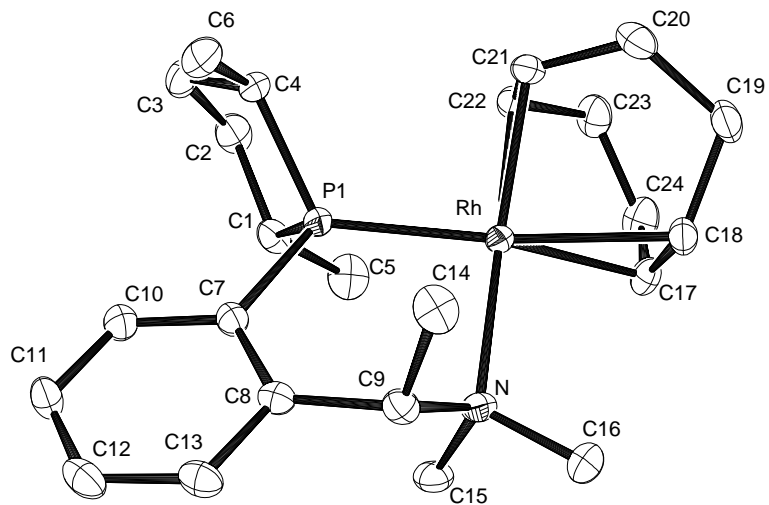


Abbildung 26: Molekülstrukturen von (*S,RR*)-31 links-oben, (*R,RR*)-31 rechts-oben, (*S,RR*)-34 links-unten, (*Sp<sub>d</sub>R,RR*)-33 rechts-unten. Die Anionen wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

**Tabelle 14:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der DuPHAMIN-Komplexe. (M1,2 = Mittelpunkte der koordinierten Doppelbindungen; M1: *trans* P, M2 *trans* N).

<i>(R,RR)</i> -31		<i>(S,RR)</i> -31		<i>(R,RR)</i> -33		<i>(S,RR)</i> -34	
Rh-P(1)	2.307(1)	Rh-P(1)	2.301(1)	Pd-P(1)	2.274(1)	Pd-P	2.239(1)
Rh-N	2.228(2)	Rh-N	2.209(3)	Pd-N	2.155(4)	Pd-N	2.126(2)
Rh-M1	2.145(3)	Rh-M1	2.132(4)	Pd-C(22)	2.203(7)	Pd-Cl(2)	2.374(1)
				Pd-C(20)	2.150(7)		
Rh-M2	2.012(3)	Rh-M2	2.021(4)	Pd-C(21)	2.127(7)	Pd-Cl(1)	2.299(1)
Rh-C(31)	2.208(3)	Rh-C(17)	2.194(4)				
Rh-C(32)	2.292(3)	Rh-C(18)	2.275(4)				
Rh-C(35)	2.114(3)	Rh-C(21)	2.114(4)				
Rh-C(36)	2.144(3)	Rh-C(22)	2.155(4)				
P(1)-C(22)	1.830(3)	P(1)-C(7)	1.837(4)	P(1)-C(11)	1.833(5)	P(1)-C(11)	1.828(2)
P(1)-C(14)	1.859(3)	P(1)-C(1)	1.856(4)	P(1)-C(1)	1.857(5)	P(1)-C(24)	1.848(3)
P(1)-C(11)	1.874(3)	P(1)-C(4)	1.866(4)	P(1)-C(4)	1.857(6)	P(1)-C(21)	1.857(3)
P(1)-Rh-N	92.3(6)	P(1)-Rh-N	89.7(9)	P-Pd-N	95.4(1)	P-Pd-N	92.7(7)
P(1)-Rh-M2	91.9(1)	P(1)-Rh-M2	91.4(1)	P-Pd-C(21)	95.7(2)	P-Pd-Cl(1)	85.1(3)
N-Rh-M1	95.5(1)	N-Rh-M1	95.4(1)	N-Pd-C(22)	101.6(3)	N-Pd-Cl(2)	94.4(7)
Rh-N-C(4)	115.6(2)	Rh-N-C(16)	114.1(3)	Pd-N-C(10)	109.5(4)	Pd-N-C(4)	112.5(2)
Rh-N-C(3)	102.1(2)	Rh-N-C(15)	110.7(3)	Pd-N-C(9)	110.4(4)	Pd-N-C(3)	108.8(2)
C(14)-P(1)-C(22)	106.5(1)	C(7)-P(1)-C(4)	105.1(2)	C(1)-P(1)-C(11)	104.4(3)	C(24)-P(1)-C(11)	106.7(1)
C(11)-P(1)-C(14)	93.9(2)	C(1)-P(1)-C(7)	104.5(2)	C(4)-P(1)-C(11)	108.7(3)	C(21)-P(1)-C(11)	105.8(1)
C(22)-P(1)-C(11)	103.6(1)	C(4)-P(1)-C(1)	94.7(2)	C(4)-P(1)-C(1)	94.9(3)	C(21)-P(1)-C(24)	96.4(1)
Rh-P(1)-C(22)	115.6(1)	Rh-P(1)-C(7)	115.5(1)	Pd-P(1)-C(11)	113.8(2)	Pd-P(1)-C(11)	114.7(1)
Rh-P(1)-C(14)	116.7(1)	Rh-P(1)-C(4)	118.9(1)	Pd-P(1)-C(1)	122.1(2)	Pd-P(1)-C(24)	114.3(1)
Rh-P(1)-C(11)	117.7(1)	Rh-P(1)-C(1)	115.4(2)	Pd-P(1)-C(4)	110.9(2)	Pd-P(1)-C(21)	117.0(1)

Die sechsgliedrigen Chelatringer der Komplexe (*S,RR*)-31, (*R,RR*)-31, (*R,RR*)-33 und (*S,RR*)-34 weisen jeweils eine stark verzerrte Halb-Boot- bis Screw-Boot-Konformation auf. Die Ringkonformationen wurden anhand von Cremer-Pople-Analysen bestimmt. Aufgrund der stark variierenden Bindungswinkel und Bindungslängen innerhalb der sechsgliedrigen Ringe ist hier nicht eindeutig zwischen Halb-Boot- oder Screw-Boot-Konformation zu unterscheiden. Die benzyliche Methyl-Gruppe steht, wie bei den Röntgenstrukturanalysen von den Komplexen (*R*)-18 und (*R*)-18a beobachtet (Kapitel 5.2.1), jeweils axial bezüglich der P,N-Chelatringer.<sup>64-68</sup> Die axiale Orientierung der benzylichen Methyl-Gruppe verringert hier ebenso die sterischen Wechselwirkungen zum Phenylenrückgrat und vermeidet die ungünstigere 1,2-diequatoriale Anordnung zu einer der stickstoffgebundenen Methyl-Gruppen. Für die Katalyse ist die Konformation des P,N-Chelatrings von vordergründigem Interesse. Ein Wechsel der Ringkonformation ginge mit einer Änderung der „chiralen Tasche“ des Komplexes einher. Die Chelatringkonformation der DuPHAMIN-Komplexe steuert die Stellung der NMe<sub>2</sub>-Gruppe zu der Koordinationsebene des d<sup>8</sup>-Übergangsmetall-Zentrums.<sup>156,157</sup>

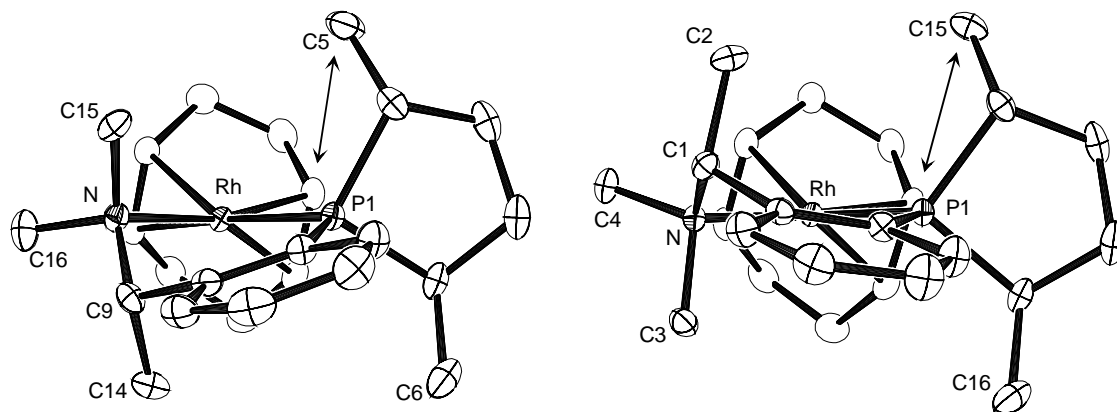
In den Palladium und Rhodiumkomplexen des DuPHAMINs 6 wird die Konformation der P,N-Chelatringer durch die absolute Konfiguration der benzylichen C-Atome gesteuert. Für die Komplexe von (*S,RR*)-6 beobachtet man  $\lambda$ -Konformation und für die Komplexe von (*R,RR*)-6  $\delta$ -Konformation der Chelatringer. Diese Konformationen ergeben sich zwangsläufig aus der axialen Orientierung der benzylichen Methyl-Gruppe. In den Festkörperstrukturen



von Komplexen des PPFA, des AMPHOS ((*R*)-**A**), von ((*R*)-**17**) und anderen Komplexen mit einem vergleichbaren Grundgerüst, beobachtet man analoge P,N-Chelatringkonformationen (Kapitel 3.3 und 5.2.1).<sup>64-68</sup> Die Chelatringe von Komplexen des *o*-Diphenylphosphanyl-N,N-dimethylbenzylamins weisen im Gegensatz dazu eine verzerrte Boot-Konformation auf. Anhand der NMR-Spektren dieser Komplexe wird eine rasche Inversion der Chelatringkonformation beobachtet.<sup>158</sup> Eine analoge Inversion wird in den DuPHAMIN-Komplexen (**31-34**) durch die Methylsubstitution in der benzyllischen Position und durch das sperrige (*R,R*)-2,5-Dimethylphospholan-Gerüst unterdrückt.

Die Rh-C-, Pd-C-, und Pd-Cl-Bindungslängen zeigen deutlich den Einfluss der beiden unterschiedlichen Donoratome Phosphor und Stickstoff. Die zum Phosphoratom *trans*-ständigen Substituenten weisen längere Bindungen zum Metallzentrum als die *trans* zum Stickstoffatom koordinierten Substituenten auf (Tabelle 14). Dies steht im Einklang mit dem stärkeren strukturellen *trans*-Effekt (STE) des P-Donors.<sup>159,160</sup> So ist in dem Dichloropalladium-(II)-Komplex (*S,RR*)-**34** die Bindung Pd-Cl(1) mit 2.299(1) Å deutlich kürzer als die Bindung Pd-Cl(2) 2.374(1) Å. In dem  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplex (*R,RR*)-**33** ist die Bindung Pd-C(21) mit 2.127(7) Å im Vergleich zur Bindung Pd-C(22) mit 2.203(7) Å ebenfalls signifikant verkürzt. In den Komplexen (*R,RR*)-**31** und (*S,RR*)-**31** zeigen die Abstände vom zentralen Rhodiumatom zu den Mittelpunkten der koordinierten Doppelbindungen M1 (*trans* zu P) und M2 (*trans* zu N) mit 2.145(3) Å und 2.012(3) Å bzw. 2.132(4) Å und 2.021(4) Å die gleichen Tendenzen.

Der sterische Einfluss des DuPHAMINs **6** auf die Koordinationssphäre des Übergangsmetallatoms ist anhand der verzerrten Koordination der Diolefinliganden zu beobachten. Sterische Wechselwirkungen des koordinierten P,N-Liganden beeinflussen die Orientierung des COD-Liganden relativ zu der von P, Rh und N aufgespannten Ebene. Die Zentren der beiden Doppelbindungen M1 und M2 sind nicht coplanar zu den Koordinationsebenen N-Rh-P angeordnet.<sup>104</sup> In den Rhodium-(I)-COD-Komplexen (*R,RR*)-**31** und (*S,RR*)-**31** liegt das Rhodium-(I)-Diolefin-Fragment jeweils in  $\lambda_{\text{olef}}$ -Konformation vor (Abbildung 20, Seite 32). Die Drehrichtung des Diolefinliganden wird hauptsächlich von der (*R,R*)-2,5-Dimethylphospholan-Gruppierung bestimmt. In den Rhodium-(I)-Diolefin-Komplexen des (*RR,RR*)-DuPHOS und des 1,2-Bis-((*R,R*)-2,5-dimethylphospholan-yl)-ethans beobachtet man ebenfalls  $\lambda_{\text{olef}}$ -Konformation. Diese Orientierung verhindert einen kurzen Kontakt des koordinierten Olefins zu dem in Richtung des Metallatoms gewandten Methyl-Substituenten der 2,5-Dimethylphospholan-Einheit (Abbildung 27).<sup>19</sup>



**Abbildung 27:** Komplexationen der Rhodium-(I)-Komplexe (*S,RR*)-**31** links und (*R,RR*)-**31** rechts. Die Pfeile skizzieren den sterische Einfluss der zum Rhodium-(I)-COD-Fragment gerichteten Methyl-Substituenten der Phosphoroliganden.

Die Orientierung der Dimethylamino-Gruppen wird durch die absolute Konfiguration am benzylichen C-Atom gesteuert. So ist in den Komplexen (*S,RR*)-**31** und (*R,RR*)-**31** eine unterschiedlich starke Drehung des Diolefinliganden zu beobachten. Der Dihedralwinkel zwischen den Ebenen M1-Rh-M2 und P(1)-Rh-N ist im (*S,RR*)-**31** ( $14.4^\circ$ ) kleiner als im (*R,RR*)-**31** ( $21.4^\circ$ ). Ähnliche Unterschiede in der Orientierung des COD-Liganden wurden in den Rhodium-(I)-Komplexen der zwei Diastereomeren des 2,4-Bis[(*R,R*)-2,5-dimethylphospholanyl]pentans beobachtet. Für das [(COD)Rh((*R,R*)-2,4-bis[(*R,R*)-2,5-dimethylphospholanyl]pentan)]OTf wird ein relativ großer Wert gefunden ( $19.3^\circ$ ). Im (*SS,RR*)-Isomer dieses Komplexes ist dieser Winkel wesentlich kleiner ( $2.6^\circ$ ).<sup>161</sup> Die sterische Wechselwirkung des Diolefinliganden mit der Dimethylamino-Gruppe kann anhand der Bindungswinkel Rh-N-Me beobachtet werden. Im (*R,RR*)-**31** ist der Winkel zur equatorialen NMe-Gruppe Rh-N-C(4)  $115.6(2)^\circ$  aufgrund von sterischen Wechselwirkungen zu der *cis*-ständigen Doppelbindung aufgeweitet, während der Winkel zur axialen NMe-Gruppe Rh-N-C(3)  $102.1(2)^\circ$  deutlich kleiner ist. In dem anderen Diastereomer (*S,RR*)-**31** ist der Winkel zur equatorialen NMe-Gruppe Rh-N-C(16) mit  $114.1(3)^\circ$  ebenfalls deutlich aufgeweitet, jedoch weist der Winkel zur axialen NMe-Gruppe Rh-N-C(15)  $110.7(3)^\circ$  hier nur eine geringfügige Verzerrung auf.

In vielen Fällen wird ein Zusammenhang zwischen der Konformation des Diolefinliganden in den Festkörperstrukturen chiraler Rhodium-(I)-Diolefin-Komplexe und der Konfiguration der durch asymmetrische Hydrierung erzeugten Produkte beobachtet.<sup>17,69-72,156,162</sup> Die Konformation des Rhodium-(I)-Diolefin-Fragments von (*S,RR*)-**31** und (*R,RR*)-**31** entspricht der im [(*S,S*)-CHIRAPHOS-Rhodium-(I)-NBD]ClO<sub>4</sub> beobachteten Konformation. Es ist somit zu erwarten, dass bei der Hydrierung von Dehydroaminosäuren mit den DuPHAMIN-Rhodium-(I)-Komplexen (*S,RR*)-**31** und (*R,RR*)-**31**, wie beim Einsatz des (*S,S*)-CHIRAPHOS-Rhodium-(I)-Komplexes, bevorzugt (*R*)-Aminosäuren gebildet werden.<sup>164</sup> Dies konnte durch die Hydrierungsexperimente mit (*S,RR*)-**31** und (*R,RR*)-**31** bestätigt werden (Kapitel 7.2).

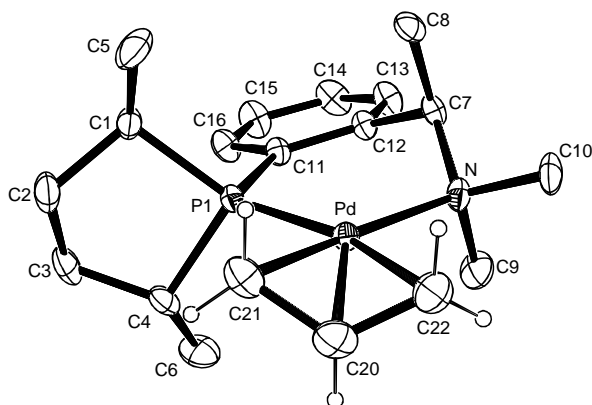


Abbildung 28: Struktur des Komplexations von  $(S_{Pd}R,RR)$ -**33**.

Das koordinierte Allyl-Anion im Komplex  $(R,RR)$ -**33** zeigt  $\eta^3$ -Koordination an das Palladium (Abbildung 28). Das in der Festkörperstruktur beobachtete Isomer  $(S_{Pd}R,RR)$ -**33** weist  $S$ -Konfiguration am Palladium auf. Die Orientierung des Allyl-Liganden am Palladium wird hier gemäß der CIP-Regeln für koordinierte Polyhapto-Liganden beschrieben (Abbildung 29). Der Schwerpunkt des Allyl-Liganden (näherungsweise das zentrale C-Atom C(20)) wird wie ein Substituent mit der Ordnungszahl 18 (Summe der Ordnungszahlen der koordinierten Atome  $3 \cdot C$ ) an einem trigonal-pyramidalem Palladium-Zentrum behandelt.<sup>165</sup> Der Allyl-Ligand ist mit den Atomen C(21) und C(22) nahezu coplanar zu der durch N, Pd und P(1) aufgespannten Ebene an das Palladium koordiniert. Der Dihedralwinkel zwischen den Ebenen N-Pd-P(1) und C(22)-Pd-C(21) liegt bei  $4.5(2)^\circ$ .

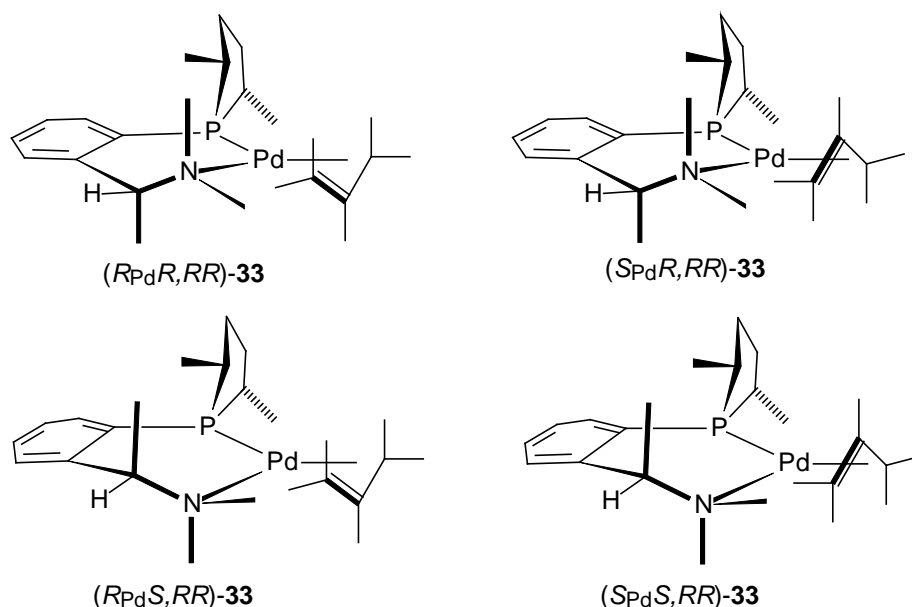
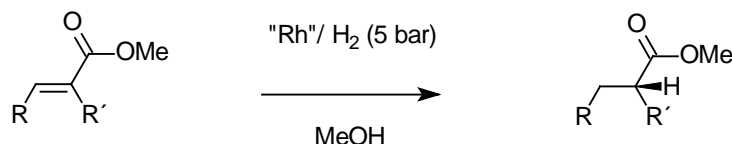


Abbildung 29: Die Isomeren der  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexe des DuPHAMINs **6**.

## 7.2 Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der Rhodium- und Palladium-Komplexe des DuPHAMINs:

Um Einblicke in die katalytischen Eigenschaften des DuPHAMINs **6** zu erhalten, wurden sowohl die asymmetrische Hydrierung, als auch die asymmetrische allylische Substitution anhand von einfachen Beispielreaktionen untersucht.

So wurden (*Z*)- $\alpha$ -Acetamido-Zimtsäuremethylester (**MAC**),  $\alpha$ -Acetamido-Acrylsäuremethylester (**AAM**) und Ithaconsäuredimethylester (**ITA**) unter Einsatz der Rhodium-(I)-Komplexe **31** bzw. **32** mit Wasserstoff hydriert (Gleichung 20).

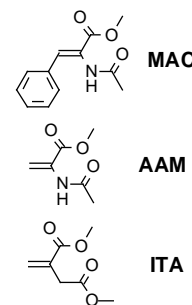


**Gleichung 20:** Rhodium-katalysierten asymmetrische Hydrierung.  $R = H, Ph$ ;  $R' = -NHC(=O)CH_3, -CH_2CO_2CH_3$ ; "Rh" = (*R,R*)-**31**, (*S,RR*)-**31**, (*R,RR*)-**32**, (*S,RR*)-**32**.

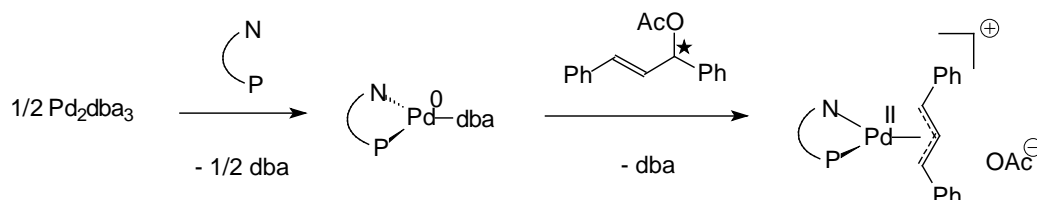
Bei den Hydrierungsreaktionen mit dem Rhodium-(I)-COD-Komplex (*R,RR*)-**31** als Präkatalysator wurde bei 5 bar Wasserstoffdruck und 20 °C Reaktionstemperatur nach 10-12 Stunden Reaktionszeit vollständiger Umsatz der Substrate beobachtet (Tabelle 15). Die Hydrierung von **MAC** mit (*R,RR*)-**31** ergab (*R*)-*N*-Acetyl-Phenylalaninmethylester in 95 % ee. Bei Hydrierungsversuchen mit dem anderen Diastereomeren (*S,RR*)-**31** wurde bei 20 °C keine Reaktion beobachtet. Die Hydrierung fand hier erst bei erhöhter Temperatur (60 °C) statt und führte zu dem gleichen Enantiomeren des (*R*)-*N*-Acetyl-Phenylalaninmethylesters. Die beim Einsatz von (*S,RR*)-**31** beobachtete Selektivität war deutlich geringer (60 % ee). Aufgrund der geringen Aktivität von (*S,RR*)-**31** gegenüber Wasserstoff wurde der analoge NBD-Komplex (*S,RR*)-**32** eingesetzt, der die Hydrierung schon bei 20 °C mit der gleichen Selektivität wie (*S,RR*)-**31** katalysiert.<sup>166-168</sup> Die Hydrierung von **AAM** bzw. **ITA** zeigte nur geringe Selektivitäten. Ein deutlicher Unterschied zwischen den Rhodium-(I)-Komplexen der beiden Diastereomeren DuPHAMINs **6** ist hierbei nicht zu beobachten.

**Tabelle 15:** Ergebnisse der Rhodium-katalysierten Hydrierung mit den beiden Diastereomeren des DuPHAMINs. (1 mol % Katalysator, Methanol, 5 bar H<sub>2</sub>)

Katalysator	Olefin	Temperatur(°C)	Zeit(h)	Umsatz (%)	ee (%)	
( <i>R,RR</i> )- <b>31</b>	MAC	20	12	100	95	<i>R</i>
( <i>R,RR</i> )- <b>31</b>	AAM	20	12	100	30	<i>R</i>
( <i>R,RR</i> )- <b>31</b>	ITA	20	11	100	41	<i>S</i>
( <i>R,RR</i> )- <b>32</b>	MAC	20	10	100	96	<i>R</i>
( <i>S,RR</i> )- <b>31</b>	MAC	60	12	100	60	<i>R</i>
( <i>S,RR</i> )- <b>32</b>	MAC	20	10	100	60	<i>R</i>
( <i>S,RR</i> )- <b>32</b>	AAM	20	10	100	25	<i>R</i>
( <i>S,RR</i> )- <b>32</b>	ITA	20	12	100	43	<i>S</i>

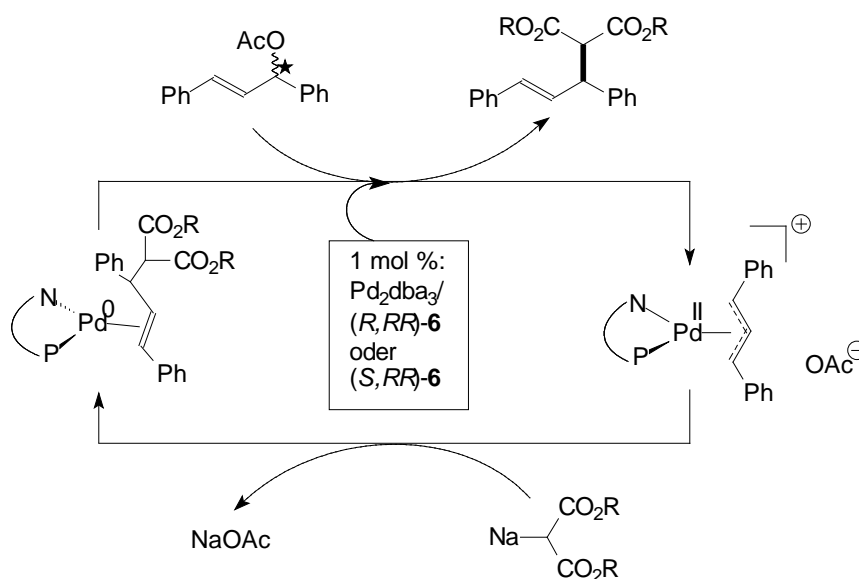


Die Palladium-katalysierte allylische Substitution wurde anhand der Reaktion von racemischem 1,3-Diphenylallylacetat mit Natriummalonaten untersucht (Gleichung 22). Die aktive Palladiumspezies wurde in situ durch Reaktion des Liganden **6** mit Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> erzeugt. Der intermediär gebildete Palladium-(0)-Komplex des DuPHAMINs **6** reagiert durch Zugabe von 1,3-Diphenylallylacetat durch oxidative Addition zu einem η<sup>3</sup>-1,3-Diphenylallyl-Palladium-(II)-Komplex (Gleichung 21).<sup>169</sup>



**Gleichung 21:** Präformierung des Pd-Katalysators für die asymmetrische allylische Substitution.

Die Natriumsalze der Malonsäuredialkylester reagieren durch Palladium-katalysierte allylische Substitution mit Palladium-Komplexen des DuPHAMINs **6** zu den C-C-Knüpfungsprodukten (Gleichung 22). Nach 10-12 Stunden wurde jeweils ein vollständiger Umsatz der Edukte beobachtet. Die Selektivitäten der DuPHAMIN-Komplexe waren mit 25 % bis 63 % ee allerdings nur gering (Tabelle 16).



**Gleichung 22:** Vereinfachter Katalysezyklus der Palladium-katalysierten asymmetrischen allylischen Substitution, R = Me, Et.

**Tabelle 16:** Ergebnisse der Palladium-katalysierten allylischen Substitution mit den beiden Diastereomeren des DuPHAMINs. (1 mol % Katalysator, THF, T = 20 °C)

Katalysator	R''	Zeit (h)	Umsatz (%)	ee (%)	
( <i>R,R</i> )- <b>33</b>	Me	12	100	63	<i>R</i>
( <i>R,R</i> )- <b>33</b>	Et	12	100	33	<i>R</i>
( <i>S,RR</i> )- <b>33</b>	Me	12	100	52	<i>R</i>
( <i>S,RR</i> )- <b>33</b>	Et	10	100	25	<i>R</i>

### 7.3 NMR-Spektroskopische Untersuchung der diastereomeren DuPHAMIN-Komplexe 31-34:

Die Rhodium-(I)-Diolefin-Komplexe und die Palladium-(II)-Komplexe des DuPHAMINs **6** wurden eingehend NMR-spektroskopisch untersucht. Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen wurden mittels der HH-COSY, HC-HMQC-, HC-HMBC- und HH-NOESY-Spektren den einzelnen Atomen zugeordnet. Die räumliche Anordnung der Liganden wurde anhand eingehender Analyse der HH-NOESY-Spektren bestimmt. Weiterhin wurden dynamische Prozesse der Rhodium-(I)-Diolefin-Komplexe und der  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexe durch HH-EXSY-Spektroskopie untersucht.

#### 7.3.1 NMR-Spektren der DuPHAMIN-Komplexe:

Zur Untersuchung der DuPHAMIN-Komplexe (**31-34**) durch NMR-Spektroskopie ist eine detaillierte Beschreibung der NMR-Spektren von Nutzen. Im folgenden Kapitel werden vor allem die relevanten  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der DuPHAMIN-Komplexe (**31-34**) behandelt.

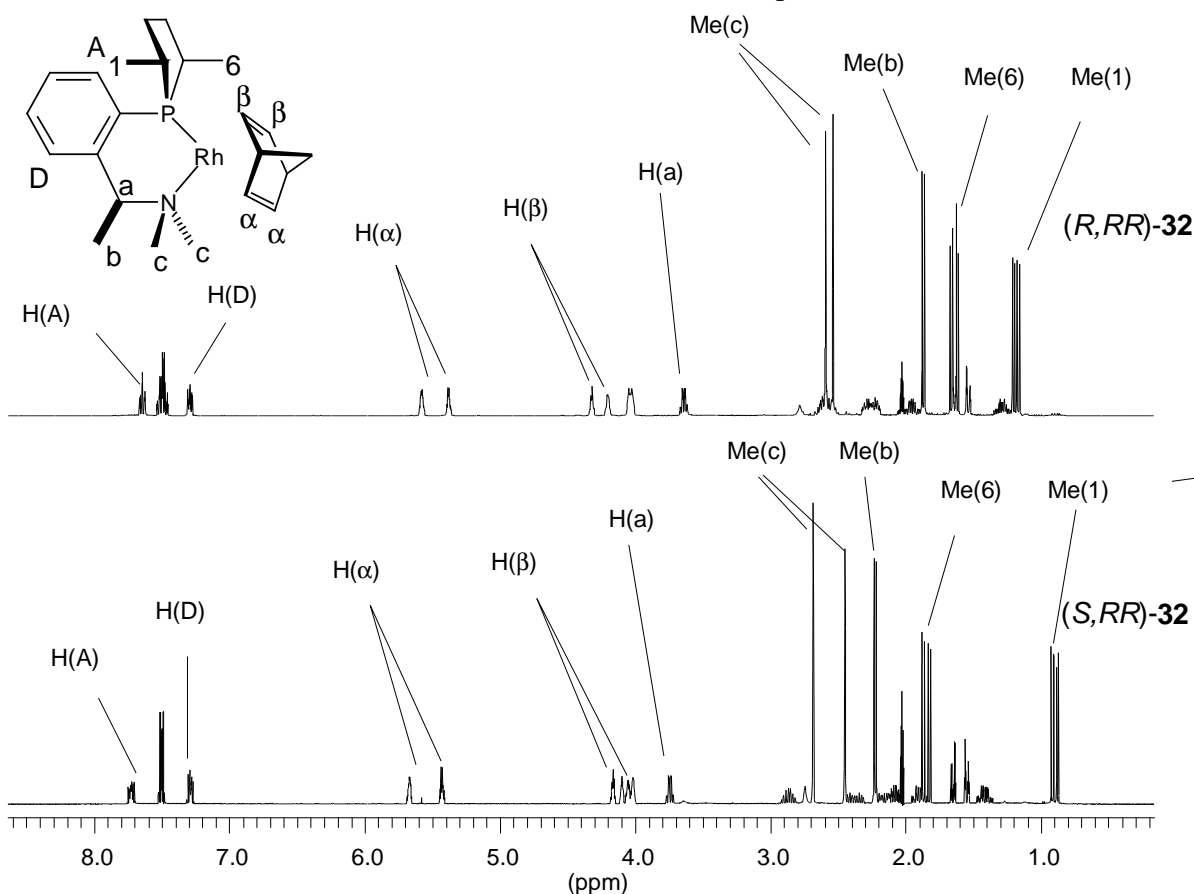


Abbildung 30: 400.13 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 298 K) der DuPHAMIN-Rhodium-(I)-NBD-Komplexe. (*R,RR*)-**32** oben, (*S,RR*)-**32** unten.

Man beobachtet in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die charakteristischen Signale der Phosphan-Methyl-Gruppen Me(1) und Me(6), die als Dublett von Dubletts erscheinen (Abbildung 30). Durch den Vergleich mit den  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren konnten die Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{PH}}$  ermittelt werden. In den  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der DuPHAMIN-Komplexe

**31-34** lassen sich die Methyl-Substituenten am Phospholanring anhand der Kopplungskonstanten  ${}^3J_{PH}$ ,  ${}^2J_{PC}$  und gegebenenfalls  ${}^3J_{RhC}$  stereochemisch eindeutig den Resonanzen zuordnen.<sup>58,59</sup> Wie schon frühere Untersuchungen des racemischen *trans*-2,5-Dimethylphospholans und dessen Molybdän-, Wolfram-, Palladium- und Silber-Komplexe ergaben, hängt die Größe der Kopplungskonstanten  ${}^3J_{PH}$  und  ${}^2J_{PC}$  für die Methyl-Gruppen Me(1) und Me(6) von deren Stellung zu der Phosphor-Metallbindung ab.<sup>170</sup> Bei *cis*-Stellung von Substituenten zur Phosphor-Metallbindung beobachtet man eine größere Aufspaltung der  ${}^1H$ -NMR- und der  ${}^{13}C$ -NMR-Resonanzen durch Kopplungen zum Phosphoratom (Me(6)). Im Falle der Rhodium-(I)-NBD-Komplexe **32** lassen sich für die  ${}^{13}C$ -NMR-Resonanzen von Me(6) zusätzliche Aufspaltungen durch  ${}^3J_{RhC}$ -Kopplung beobachten (Tabelle 17).

**Tabelle 17:**  ${}^1H$ -NMR- und  ${}^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten der Methyl-Substituenten der 2,5-Dimethylphospholan-Gruppe der Übergangsmetallkomplexe des DuPHAMINs.

	Me(1)				Me(6)				
	$\delta H$ [ppm]	${}^3J_{PH}$ [Hz]	$\delta C$ [ppm]	${}^2J_{PC}$ [Hz]	$\delta H$ [ppm]	${}^3J_{PH}$ [Hz]	$\delta C$ [ppm]	${}^2J_{PC}$ [Hz]	${}^3J_{RhC}$ [Hz]
( <i>S,RR</i> )- <b>31</b>	0.91	15.0	14.05	0.8	1.82	18.1	19.62	9.7	
( <i>R,RR</i> )- <b>31</b>	1.29	14.2	13.54	1.3	1.70	17.3	18.02	6.6	
( <i>S,RR</i> )- <b>32</b>	0.89	14.9	14.31	2.0	1.84	18.2	18.91	10.7	1.0
( <i>R,RR</i> )- <b>32</b>	1.18	14.3	14.80	2.5	1.64	17.6	18.15	8.1	1.0
( <i>S,RR</i> )- <b>33ma</b>	0.99	15.8	15.33	3.3	1.18	20.3	19.29	12.7	
( <i>S,RR</i> )- <b>33mi</b>	0.91	15.8	15.77	3.8	1.39	20.0	19.08	12.2	
( <i>R,RR</i> )- <b>33ma</b>	1.20	15.2	*		1.28	19.9	*		
( <i>R,RR</i> )- <b>33mi</b>	1.08	15.3	*		1.43	19.8	*		
( <i>S,RR</i> )- <b>34</b>	0.90	17.3	15.05	1.3	1.74	19.6	18.25	6.1	
( <i>R,RR</i> )- <b>34</b>	1.23	16.3	14.00	1.3	1.67	19.2	16.42	4.1	

\* Die Zuordnung dieser Signale ist wegen Überlagerungen unsicher.

Die  ${}^1H$ -NMR-Resonanzen der CH(a)-Me(b)-Gruppen in den Komplexen **31-34** werden jeweils als ein Dublett für Me(b) ( ${}^3J_{H(a)H(b)} \cong 6.5$  Hz) und ein Dublett von Quartetts für H(a) ( ${}^4J_{PH(a)} \cong 1-2$  Hz) registriert. Bedingt durch Koordination der Dimethylamino-Gruppe erscheinen die beiden N-Methyl-Gruppen Me(c) sowohl in den  ${}^1H$ -NMR-Spektren als auch in den  ${}^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren als getrennte Signale. Das jeweils zu höherem Feld detektierte  ${}^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Signal der axialen N-Methyl-Gruppe Me(c ax) zeigt, wie schon bei (*R,R*)-**5** (Kapitel 3.3) beobachtet, sowohl in den Spektren der Rhodium- (**31**, **32**) als auch der Palladium-Komplexen (**33**, **34**) jeweils eine Kopplung zum Phosphor ( ${}^3J_{PC} = 1.8-3.3$  Hz).

Für die aromatischen Protonen beobachtet man im  ${}^1H$ -NMR-Spektrum drei Multipletts im erwarteten Bereich von 7.0-8.0 ppm. Das jeweils zu höherem Feld beobachtete NMR-Signal für die aromatischen Protonen ist dem zum Phosphoratom *ortho*-ständigen H(A) zuzuordnen. Das bei tieferem Feld detektierte  ${}^1H$ -NMR-Signal für die aromatischen Protonen ist dem zur 1-Dimethylaminoethyl-Gruppierung *ortho*-ständigen Proton H(D) zuzuschreiben. Die Signale der CH- und CH<sub>2</sub>-Protonen H(2-5) der Phospholan-Gruppe erscheinen als mehrere komplizierte Multipletts im Bereich von 1.0 bis 3.0 ppm.

Die olefinischen Protonen der Rhodium-(I)-Diolefin-Komplexe **31** und **32** werden in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren jeweils als vier Multipletts registriert, die Signale der *cis* zur Amino-Gruppe koordinierten Doppelbindungen ( $\text{H}(\alpha)$ ) erscheinen bei tieferem Feld (5.0-6.0 ppm) als die Signale der *cis* zum Phosphoratom angeordneten Doppelbindungen ( $\text{H}(\beta)$ ) (4.0-4.5 ppm) (Abbildung 30). Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man wie in den Spektren von Verbindung (*R,R*)-**5**, (*R*)-**18** und (*R*)-**18a** größere Kopplungsaufspaltungen  $^2J_{\text{PC}}$  für die *trans*-ständigen Doppelbindungen (5-8 Hz) als für die zum Phosphoratom *cis*-ständigen Doppelbindungen (0-1.5 Hz).

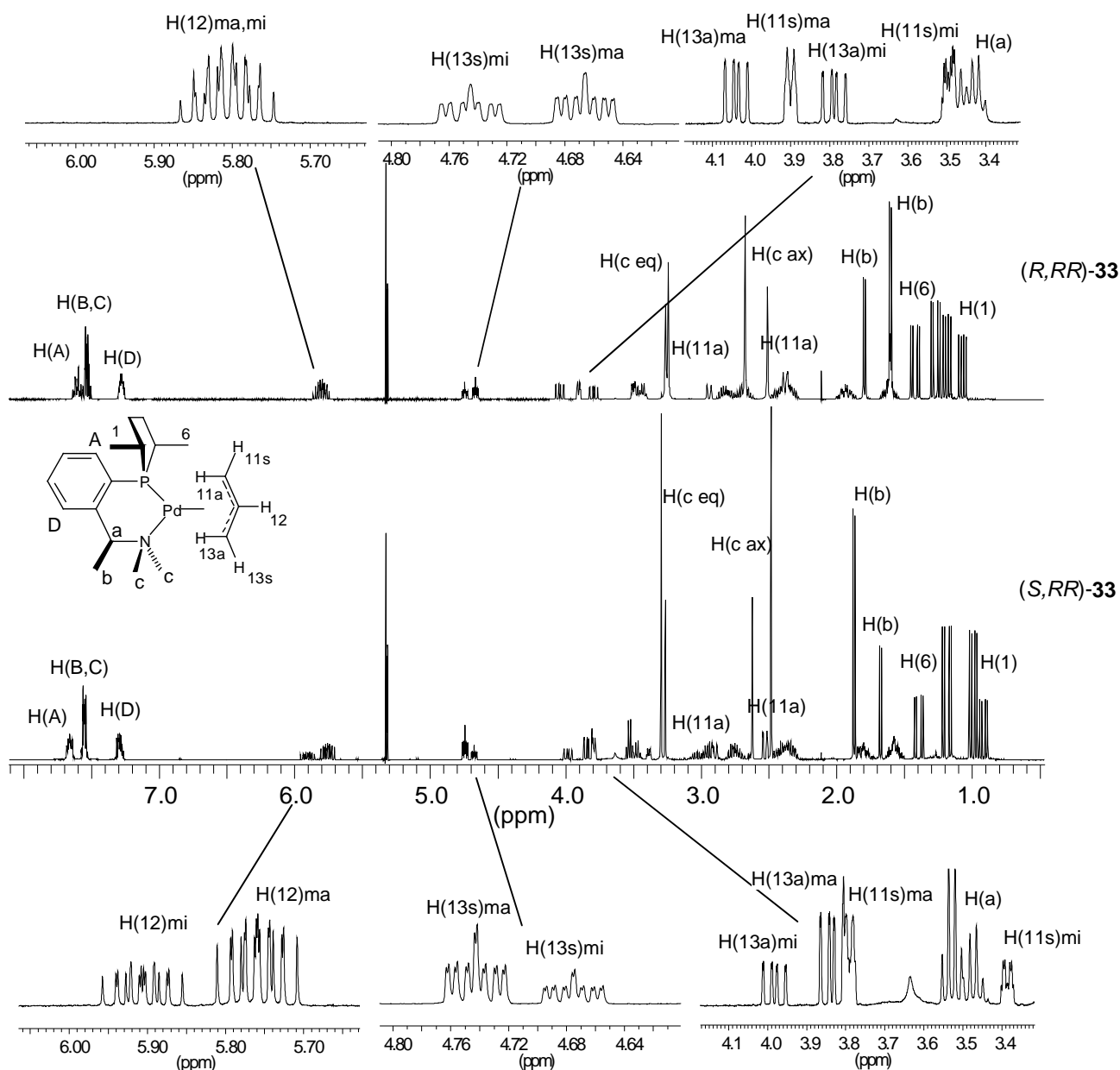


Abbildung 31: 400.13 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) der  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexe (*R,R*)-**33** und (*S,RR*)-**33**. Die Resonanzen der  $\eta^3$ -Allyl-Protonen sind als Ausschnitte vergrößert dargestellt.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexe (*R,R*)-**33** und (*S,RR*)-**33** beobachtet man getrennte Signalsätze für die Isomeren **33ma** bzw. **33mi** (Abbildung 31). Für

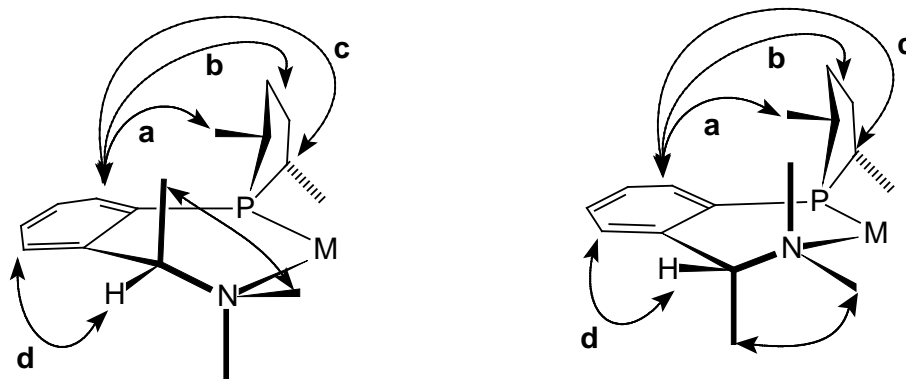


die koordinierten Allyl-Liganden der Komplexe (*R,RR*)-**33** und (*S,RR*)-**33** erscheinen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren jeweils fünf Resonanzen für ein Isomer (Abbildung 31). Das Methinproton H(12) wird als Multiplett bei 5.7-6.0 ppm beobachtet. Die *cis* zum Stickstoffatom koordinierte  $\text{CH}_2$ -Gruppe (13) zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für das *syn*-H-Atom H(13s) ein Multiplett bei 4.6-4.8 ppm und für das *anti*-H-Atom H(13a) ein Multiplett im Bereich von 3.7-4.1 ppm. Die Bezeichnungen *syn* bzw. *anti* beziehen sich auf die Stellung der Protonen zum zentralen Wasserstoffatom H(12). Die Signale der *cis* zum Phosphoratom koordinierte  $\text{CH}_2$ -Gruppe (11) erscheinen bei 3.5-3.9 ppm für das *syn*-H-Atom H(11s) und bei 2.4-3.4 ppm für das *anti*-H-Atom H(11a).

### 7.3.2 Stereochemische Analyse der DuPHAMIN-Komplexe **31-34** durch 2D-NOE-Spektroskopie:

Die Untersuchungen der Übergangsmetall-Komplexe **31-34** des DuPHAMINs **6** durch 2D-NOE-Spektroskopie sollen zum Vergleich der Strukturen dieser Komplexe in Lösung mit den Festkörperstrukturen dienen. Von besonderem Interesse ist die Konformationsanalyse der P,N-Chelatringe und der Einfluss der beiden Diastereomeren des DuPHAMINs (*R,RR*)-**6** und (*S,RR*)-**6** auf die koordinierten Olefinliganden.

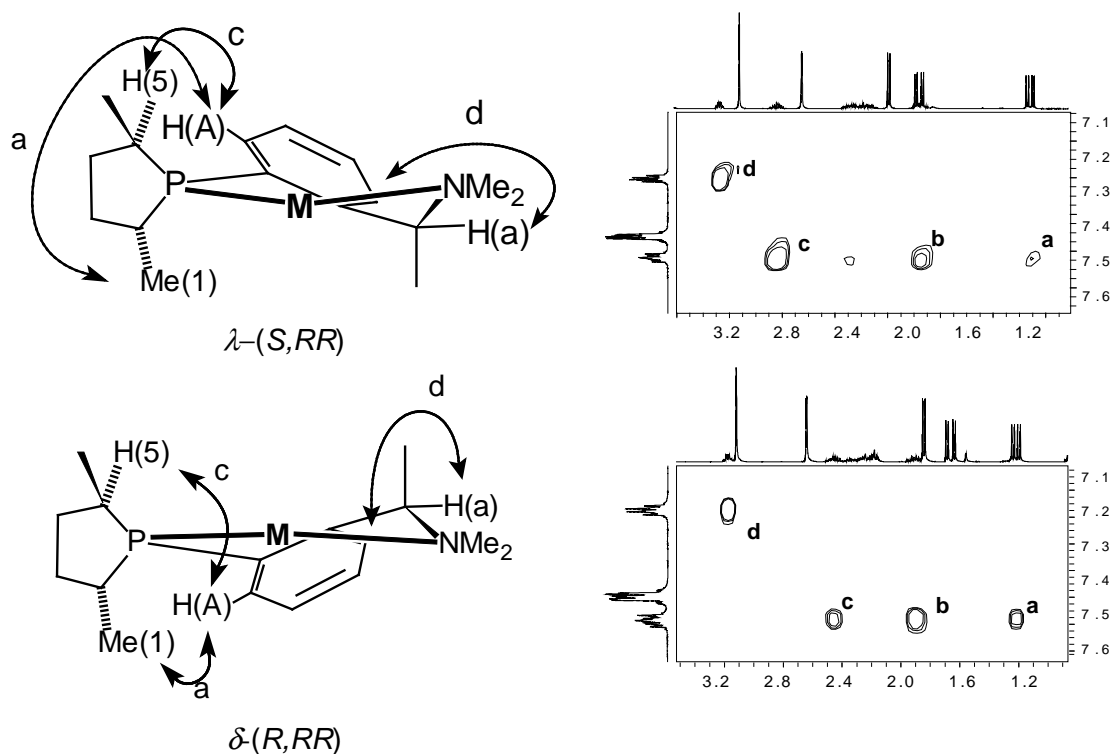
Die *ortho*-ständigen Protonen der Phenylengruppierung H(A) und H(D) sind wichtige Bezugspunkte für die Konformationsanalysen der P,N-Chelatringe mittels NOE-Spektroskopie. Die Konformation der koordinierten P,N-Liganden **6** kann anhand der in Abbildung 32 skizzierten NOE's ermittelt werden.



**Abbildung 32:** Darstellung der P,N-Chelatringe der Komplexe des DuPHAMINs,  $\lambda$ -(*S,RR*)-**6**-M (links);  $\delta$ -(*R,RR*)-**6**-M (rechts). Die zur Konformationsanalyse des P,N-Chelatrings genutzten NOE's werden durch Pfeile dargestellt. Kennzeichnung der NOE's: a)  $\text{H(A)} \leftrightarrow \text{Me(1)}$ , b)  $\text{H(A)} \leftrightarrow \text{H(3,4)}$ , c)  $\text{H(A)} \leftrightarrow \text{H(5)}$ , d)  $\text{H(D)} \leftrightarrow \text{H(a)}$ .

Zur Ermittlung der Chelatringkonformationen der Komplexe **31-34** beider Diastereomeren des DuPHAMINs (*S,RR*)-**6** und (*R,RR*)-**6** ist die Stellung der benzyliischen Methyl-Gruppe von großer Bedeutung. Man beobachtet jeweils einen starken NOE (**d**) zwischen dem benzyliischen Proton H(a) und dem *ortho*-ständigen aromatischen Proton H(D). Die Protonen der benzyliischen Methyl-Gruppe Me(b) zeigen keinen oder nur einen sehr schwachen NOE zu Proton H(D). Weiterhin wird wie bei dem Rhodium-Komplex (*R,R*)-**5** jeweils nur ein NOE für Wechselwirkungen zwischen den Protonen der Methyl-Gruppe Me(b) und der equatoria-

len N-Methyl-Gruppe Me(c) detektiert (Kapitel 3.3). Die beobachteten NOE's sind mit der axialen Orientierung der Methyl-Gruppe Me(b) zu erklären.<sup>63</sup> Aus diesen Beobachtungen folgt  $\delta$ -Konformation für die P,N-Chelatringe der Komplexe von (*R,RR*)-**6** und  $\lambda$ -Konformation für die P,N-Chelatringe der Komplexe von (*S,RR*)-**6** (Abbildung 8, Seite 12). Die P,N-Chelatringkonformationen lassen sich außerdem anhand von NOE's zwischen den Protonen der 2,5-Dimethylphospholan-Einheit und den *ortho*-ständigen aromatischen Protonen H(A) bestimmen.

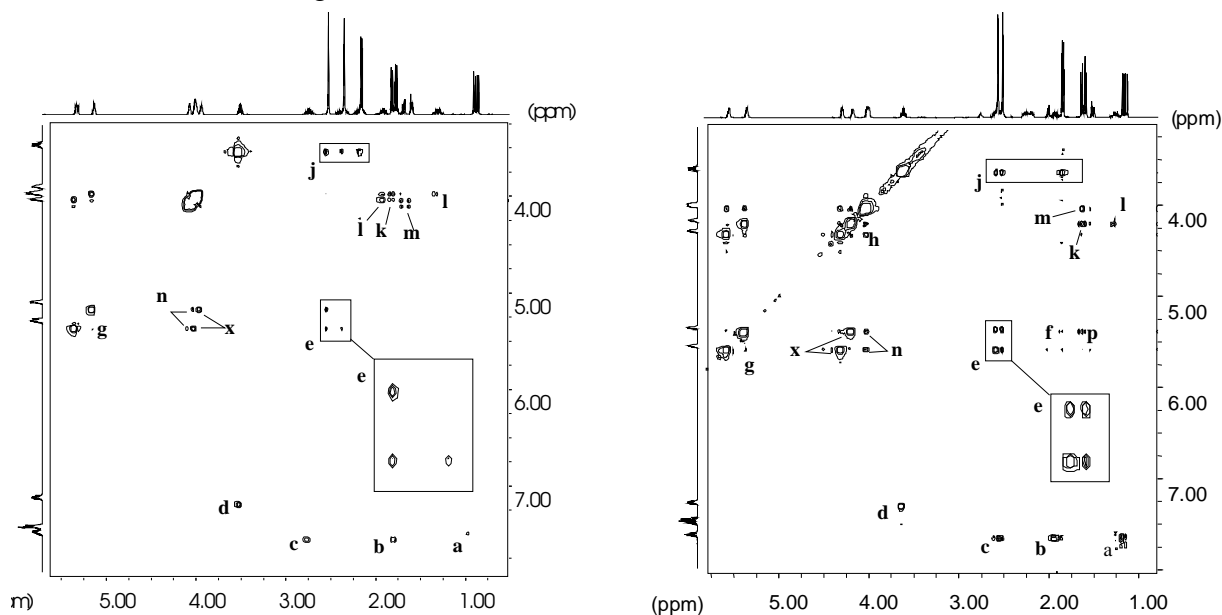


**Abbildung 33:** Graphische Darstellung der NOE's zur Ermittlung der Chelatringkonformationen und Ausschnitte aus den 400.13 MHz HH-NOESY-Spektren ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K,  $t_{\text{mix}} = 0.5$  sec),  $\lambda$ -(*S,RR*)-**34** oben,  $\delta$ -(*R,RR*)-**34** unten. Bezeichnung der Kreuzsignale: a)  $\text{H(A)} \leftrightarrow \text{H(1)}$ , b)  $\text{H(A)} \leftrightarrow \text{H(3,4)}$ , c)  $\text{H(A)} \leftrightarrow \text{H(2)}$ , d)  $\text{H(D)} \leftrightarrow \text{H(a)}$ .

Hierbei sind Intensitätsvergleiche der NOESY-Kreuzsignale (a) und (c) besonders hilfreich (Abbildung 33). In den HH-NOESY-Spektren der Komplexe von (*S,RR*)-**6** und (*R,RR*)-**6** erscheinen die NOESY-Kreuzsignale (a) und (c) mit verschiedenen Intensitätsmustern. Man beobachtet in den HH-NOESY-Spektren der Komplexe des Diastereomeren (*S,RR*)-**6** für das Kreuzsignal (a) eine wesentlich geringerer Intensität als für Signal (c). In den HH-NOESY-Spektren der Komplexe des anderen Diastereomeren (*R,RR*)-**6** verhält es sich umgekehrt, Kreuzsignal (a) weist hier eine größere Intensität als Signal (c) auf. Dieser Unterschied lässt sich durch unterschiedliche Orientierungen der Phenylen-Einheit in den Diastereomeren erklären. Die Phenylen-Einheit ist in den Komplexen von (*S,RR*)-**6** in Richtung von H(5) geneigt und in den Komplexen von (*R,RR*)-**6** in Richtung der Methyl-Gruppe Me(1). In Abbildung 33 sind die daraus resultierenden Konformationen skizziert und exemplarisch die entsprechenden Ausschnitte aus den HH-NOESY-Spektren der Palladium-(II)-Komplexe (*S,RR*)-**34** und (*R,RR*)-**34** abgebildet. Die Komplexe **31**, **32** und **33** zeigen jeweils vergleichbare Spektren für die zwei Diastereomeren. Die beobachteten HH-NOESY-Kreuzsignal-Muster

bestätigen somit  $\lambda$ -Konformation für die Komplexe von (*S,RR*)-**6** und  $\delta$ -Konformation für die Komplexe von (*R,RR*)-**6**.

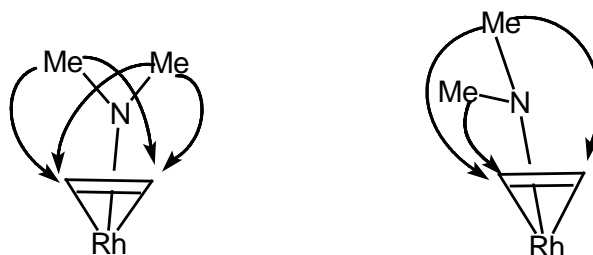
Neben der Konformation der P,N-Chelatringe ist der Einfluss der P,N-Liganden auf weitere an die Metallzentren koordinierte Liganden von Interesse. Wie schon bei der Betrachtung der Festkörperstrukturen von (*R,RR*)-**31** und (*S,RR*)-**31** (Kapitel 7.1) festgestellt wurde, liegen in Rhodium-(I)-Diolefin-Komplexen chiraler Liganden die Mittelpunkte der koordinierten Doppelbindungen nicht in der durch die Atome P, Rh und N aufgespannten Ebene. Aufgrund sterischer Wechselwirkungen beobachtet man eine Drehung des Diolefinliganden aus der idealen Koordinationsgeometrie. Da die Konformationen der Rhodium-(I)-Diolefin-Einheiten in den Festkörperstrukturen mit der Selektivität der Komplexe bei der asymmetrischen Hydrierung korreliert werden, ist die Orientierung des Diolefinliganden auch im gelösten Zustand ebenfalls von Interesse.<sup>17,164</sup> Zur Bestimmung der Konformation der Rhodium-(I)-Diolefin-Einheit dienen die NOE's zwischen der Dimethylaminoethyl-Gruppierung und der *cis* zum Stickstoffatom koordinierten Doppelbindung (Abbildung 34, [e]). Die NOE's zwischen den Phospholanprotonen und den olefinischen Protonen sind wegen zu geringer Intensitätsunterschiede der HH-NOESY-Kreuzsignale nicht zweifelsfrei zu deuten.



**Abbildung 34:** 400.13 MHz HH-NOESY-Spektren ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 298 K,  $t_{\text{mix}} = 0.5$  sec) von (*S,RR*)-**32** (links) und (*R,RR*)-**32** (rechts). Bezeichnung der Kreuzsignale: a)  $\text{H}(\text{A}) \leftrightarrow \text{H}(1)$ , b)  $\text{H}(\text{A}) \leftrightarrow \text{H}(3,4)$ , c)  $\text{H}(\text{A}) \leftrightarrow \text{H}(5)$ , d)  $\text{H}(\text{D}) \leftrightarrow \text{H}(\text{a})$ , e)  $\text{Me}(\text{c}) \leftrightarrow \text{H}(\beta)$  (als Ausschnitt vergrößert), f)  $(\alpha) \leftrightarrow \text{Me}(\text{b})$ , g)  $\text{H}(\alpha) \leftrightarrow \text{H}(\alpha)$ , h)  $\text{H}(\beta) \leftrightarrow \text{H}(\beta)$ , j)  $\text{H}(\text{a}) \leftrightarrow \text{Me}(\text{b}, \text{c})$ , k)  $\text{H}(6) \leftrightarrow \text{H}(\beta)$ , l)  $(3,4,5) \leftrightarrow \text{H}(\beta)$ , m)  $\text{NBD}(\text{CH}_2) \leftrightarrow \text{H}(\beta)$ , n)  $\text{H}(\alpha) \leftrightarrow \text{NBD}(\text{CH})$ , p)  $\text{H}(\beta) \leftrightarrow \text{NBD}(\text{CH}_2)$ , x) EXSY:  $\text{H}(\beta) \leftrightarrow \text{H}(\alpha)$ .

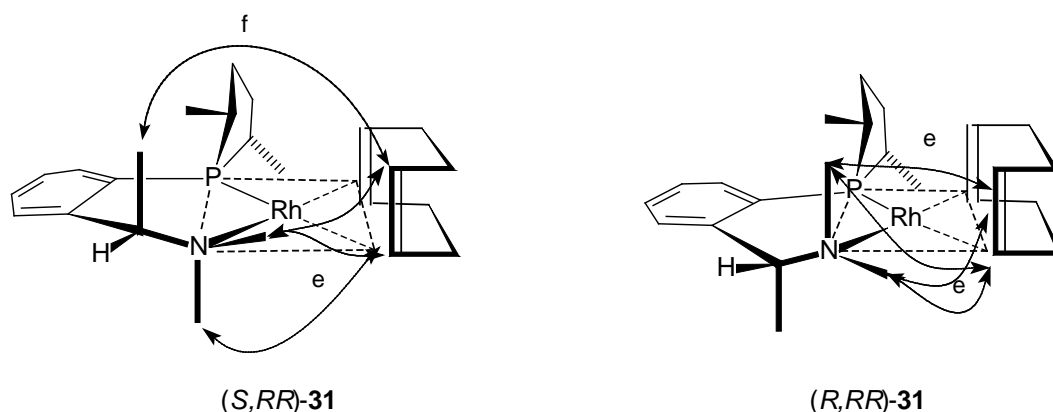
Für die Stellung der Dimethylamino-Gruppe zu der *cis*-koordinierten Doppelbindung gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Weisen die Winkelhalbierenden Me-N-Me und C-Rh-C auf die gleiche Seite der Koordinationsebene, so kann die Konformation als ekliptisch beschrieben werden (Abbildung 35, links). Weisen die Winkelhalbierenden Me-N-Me und C-Rh-C jeweils auf entgegengesetzte Seite der N-Rh-P-Ebene, so ist dies als gestaffelt zu beschreiben (Abbildung 35, rechts). Eine ekliptische Anordnung führt zu vier NOESY-Signalen

(e) mit großer bis mittlerer Intensität. Bei einer gestaffelten Orientierung ist der Abstand zwischen der axialen NMe-Gruppe und einem olefinischen Proton sehr stark angewachsen, so dass nur noch drei deutliche NOESY-Signale (e) zu erwarten sind.



**Abbildung 35:** Darstellung der möglichen Orientierungen der NMe<sub>2</sub>-Gruppierung zu der *cis*-kordinierten Doppelbindung (links: ekliptisch, rechts: gestaffelt). Die aus den Konformationen resultierenden NOE's (e) sind als Pfeile eingezeichnet.

Weiterhin kann durch die Beobachtung von NOE-Kontakten (f) zwischen der benzylichen Methyl-Gruppe Me(b) und den olefinischen Protonen H( $\alpha$ ) (*cis*-N) die Orientierung des Diolefinliganden belegt werden. Ein beobachtbarer NOE (f) ist aufgrund der axialen Orientierung von Me(b) nur für eine gestaffelte Orientierung zu erwarten, da in der gestaffelten Anordnung die Doppelbindung und die benzyliche Methyl-Gruppe Me(b) auf die gleiche Seite der Koordinationsebene weisen (Abbildung 36).



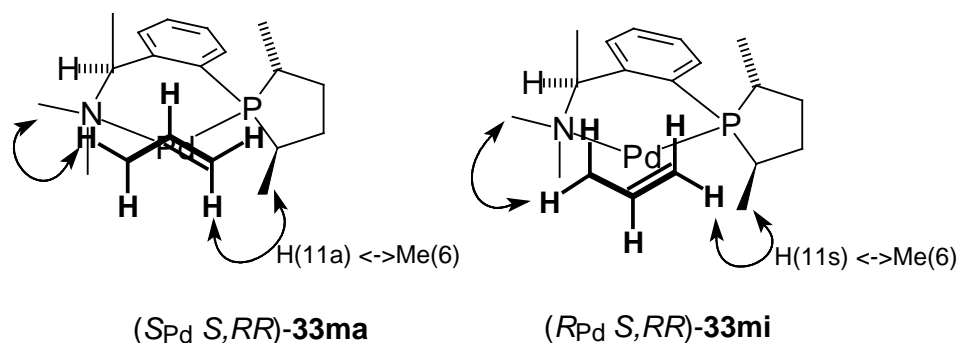
**Abbildung 36:** Graphische Darstellung der NOE's zur Bestimmung der Orientierung eines Diolefinliganden relativ zum Rhodium-(I)-DuPHAMIN-Fragment.

Nach Betrachtung der Festkörperstrukturen der Rhodium-(I)-COD-Komplexe werden für das Isomer (*S,RR*)-**31** vier und für (*R,RR*)-**31** drei deutliche NOE's zwischen den NMe<sub>2</sub>-Gruppen und den olefinischen Protonen H( $\alpha$ ) erwartet (Abbildung 27, Seite 51). In den HH-NOESY-Spektren der Diastereomeren von **31** und **32** ist jedoch ein entgegengesetztes Erscheinungsbild zu beobachten (Abbildung 34,[e]). Die Rhodium-(I)-Komplexe (*S,RR*)-**31** und (*S,RR*)-**32** zeigen drei NOE-Kontakte (e) zwischen den NMe-Substituenten und den Protonen der *cis*-kordinierten Doppelbindung und auch einen NOE (f) zwischen Me(b) und einem der beiden olefinischen Protonen H( $\alpha$ ). Die diastereomeren Rhodium-(I)-Komplexe (*R,RR*)-**31** und (*R,RR*)-**32** zeigen hingegen vier deutliche NOE's (e) zu den Protonen der *cis*-kordinierten Doppelbindung H( $\alpha$ ). In den Komplexen (*R,RR*)-**31** und (*R,RR*)-**32** kann aufgrund der beob-

achteten NOE's eine ekliptische Konformation für die koordinierte Doppelbindung und die NMe<sub>2</sub>-Gruppe angenommen werden und in (*S,RR*)-**31** und (*S,RR*)-**32** eine gestaffelte Konformation. Diese Beobachtung widerspricht somit den für (*R,RR*)-**31** und (*S,RR*)-**31** ermittelten Festkörperstrukturen (Abbildung 27, Seite 51). Da die Konformationen der P,N-Chelatringe in den Festkörperstrukturen durch die NOE-Untersuchungen bestätigt werden konnten, ist der Wechsel der Orientierung der NMe<sub>2</sub>-Gruppen zu den *cis*-koordinierten Doppelbindungen durch eine Inversion der Rhodium-(I)-Diolefin-Chelatringe von der Konformation  $\lambda_{\text{olef}}$  zu  $\delta_{\text{olef}}$  zu erklären.

Die HH-NOESY-Spektren der  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexe (*R,RR*)-**33** und (*S,RR*)-**33** geben Informationen über die Orientierung der koordinierten Allyl-Liganden. Anhand der NOE's zwischen der dem Palladium zugewandten Methyl-Gruppe Me(6) und dem Allyl-Liganden können die Konformationen der Palladium-Allyl-Einheiten in den beiden Isomeren von (*R,RR*)-**33** und (*S,RR*)-**33** bestimmt werden.<sup>171,172</sup> Die in höherer Konzentration vorliegenden Isomeren (*R,RR*)-**33ma** und (*S,RR*)-**33ma** weisen jeweils *S*-Konfiguration am Palladium auf. Dies ist durch NOE's von Me(6) zu den *anti*-H-Atomen H(11a) der *cis*-ständigen CH<sub>2</sub>-Gruppen der Allyl-Liganden zu erklären. Für die Isomeren (*R,RR*)-**33mi** und (*S,RR*)-**33mi** wird dieser NOE nicht beobachtet, hier werden im Einklang mit *R*-Konfiguration am Palladium NOE-Kontakte von Me(6) zu den *syn*-H-Atomen H(11s) des Allyl-Liganden beobachtet (Abbildung 37).

Anhand der NOESY-Signale der Dimethylamino-Gruppe kann die Stereochemie des Palladiums nicht ermittelt werden. Für die Protonen der *cis* zur Amino-Gruppe koordinierten CH<sub>2</sub>-Gruppe (13) werden für alle Isomere jeweils deutliche NOE's zwischen der equatorialen NMe-Gruppe und dem *anti*-H-Atom H(13a) des Allyl-Liganden beobachtet. Die Signale der entsprechenden *syn*-H-Atome lassen sich aufgrund von Überlagerungen mit Signalen der Phospholan-Einheit nicht zur Bestimmung der Konformation des Allyl-Liganden nutzen.



**Abbildung 37:** Skizze zur Bestimmung der Orientierung der Allyl-Liganden in den  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexen des DuPHAMINs am Beispiel von (*S,RR*)-**33**.

Anhand der HH-NOESY-Spektren der Komplexe (*S,RR*)-**31-34** und (*R,RR*)-**31-34** wurden die durch die Röntgenstrukturanalysen ermittelten P,N-Chelatringkonformationen bestätigt.

Die Orientierung der Diolefinliganden in den Festkörperstrukturen der Rhodium-(I)-Diolefin-Komplexe können anhand der beobachteten NOE's nicht bestätigt werden. Das Erscheinungsbild der HH-NOESY-Spektren belegt die Inversion der Rhodium-(I)-Diolefin-Chelatringe von

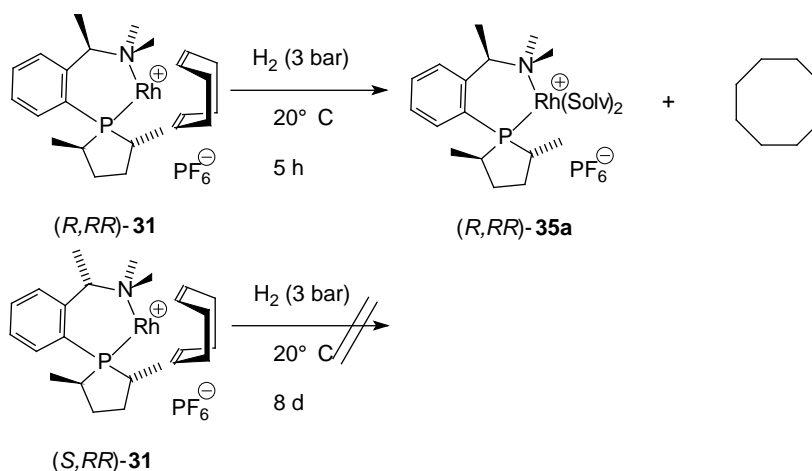
$\lambda_{\text{olef.}}$ -Konformation im Festkörper zu  $\delta_{\text{olef.}}$ -Konformation im gelösten Zustand. Inwiefern diese Beobachtungen, zur Erklärung der unterschiedlichen Reaktivität der Rhodium-(I)-COD-Komplexe (*R,RR*)-**31** und (*S,RR*)-**31** dienen können, wird im folgenden Abschnitt behandelt.

Die Analyse der HH-NOESY-Spektren der  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexe (*R,RR*)-**33** und (*S,RR*)-**33** ermöglicht die Bestimmung der Konfiguration des Palladiums in den Isomeren. Die in höherer Konzentration vorliegenden Isomeren (*R,RR*)-**33ma** und (*S,RR*)-**33ma** weisen jeweils, wie in der Festkörperstruktur von (*R,RR*)-**33** ebenfalls beobachtet, *S*-Konfiguration am Palladium auf.

### 7.3.3 Dynamische Prozesse und Reaktivität der Rhodium-(I)-DuPHAMIN-Komplexe:

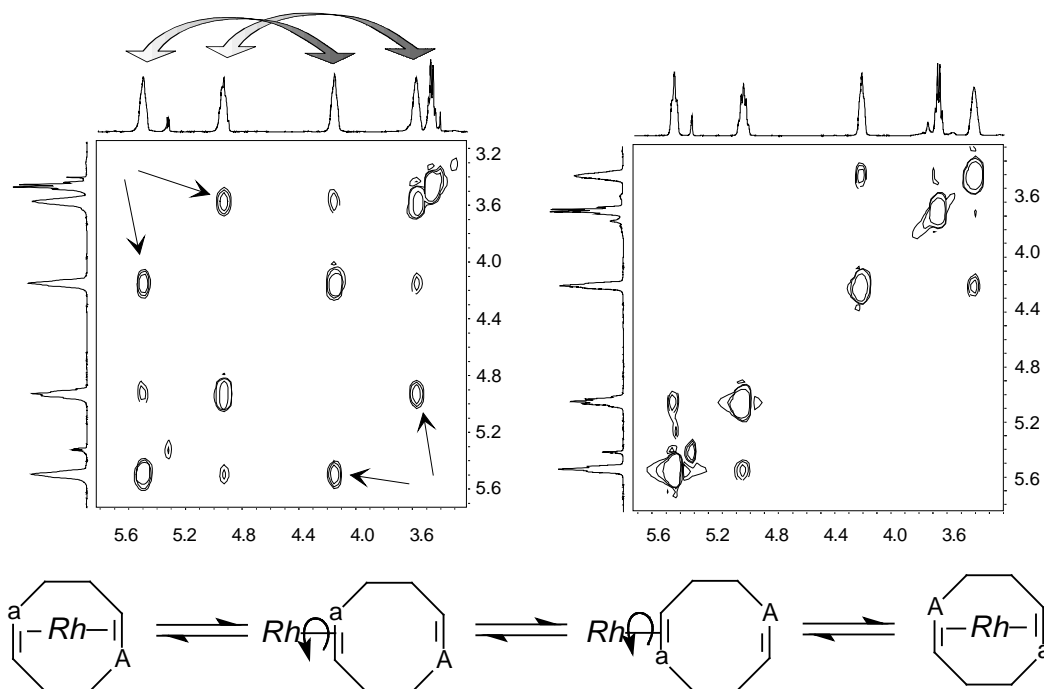
Bei den Untersuchungen der Rhodium-(I)-COD-Komplexe (*S,RR*)-**31** und (*R,RR*)-**31** in der asymmetrischen Hydrierung wurden sehr unterschiedliche Reaktivitäten dieser Komplexe gegenüber Wasserstoff beobachtet (Kapitel 7.2). Dies Verhalten ist verwunderlich, da sich die beiden Diastereomere nur in der Konfiguration des benzylicischen Kohlenstoffatoms unterscheiden. Der Komplex (*S,RR*)-**31** geht bei 20 °C und 5 bar Wasserstoffdruck keinerlei Reaktion mit dem Wasserstoff ein. Die Hydrierung von **MAC** unter Verwendung von (*S,RR*)-**31** wird erst bei 60 °C beobachtet.

Um die Ursache für die unterschiedliche Reaktivität von (*R,RR*)-**31** und (*S,RR*)-**31** zu finden, wurde die Bildung der Solvenskomplexe (*R,RR*)-**35a** untersucht (Gleichung 23). Der Komplex (*R,RR*)-**31** reagiert erwartungsgemäß bei 20 °C und 3 bar Wasserstoffdruck innerhalb von 5 Stunden quantitativ zu dem Solvenskomplex (*R,RR*)-**35a** und Cyclooctan. Im Gegensatz dazu konnte nach 8-tägiger Einwirkung von 3 bar Wasserstoff auf eine Lösung von (*S,RR*)-**31** bei 20 °C keine Reaktion beobachtet werden. In der Reaktionslösung wurde kein  $^1\text{H-NMR}$ -Signal für das leicht zu detektierende Cyclooctan ( $\delta_{\text{H}} = 1.51 \text{ ppm (s, 16H)}$ ), dem erwarteten Hydrierungsprodukt, beobachtet. Man detektiert lediglich ein unverändertes  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes (*S,RR*)-**31**.



Gleichung 23 Reaktion von (*R,RR*)-**31** und (*S,RR*)-**31** mit Wasserstoff.

Hinweise auf das unterschiedliche Verhalten von (*S,RR*)-**31** und (*R,RR*)-**31** erhält man aus den HH-EXSY-Spektren der Verbindungen (Abbildung 38).<sup>150-153</sup> In den HH-EXSY-Spektren von (*R,RR*)-**31** beobachtet man Austauschsignale hervorgerufen durch den paarweisen Austausch von olefinischen CH-Gruppen. Das Erscheinungsbild des HH-EXSY-Spektrums von (*R,RR*)-**31** steht im Einklang mit dem Mechanismus der Diolefinrotation in Rhodium(I)-Komplexen. Die „Rotation“ eines an ein  $d^8$ -Übergangsmetallatom gebundenen Diolefinliganden erfolgt nach Spaltung einer der Metall-Olefinbindungen. Die weiterhin an das Metall gebundene Doppelbindung kann um die Metall-Olefin-Achse des intermediär gebildeten 14-Elektronen-Komplexes rotieren. Diese Rotation ist erlaubt und sogar begünstigt. In vergleichbaren Übergangsmetallkomplexen der Zusammensetzung  $L_2M(d^8)-||$  ist das Olefin bevorzugt coplanar zu der Ebene L-M-L koordiniert.<sup>173-175</sup> Die Rekoordination der abgelösten Doppelbindung kann durch Rotation des Diolefins zu zwei Seiten erfolgen. Man erhält entweder einen Komplex mit der gleichen Anordnung des Diolefins oder einen Komplex mit einem um  $180^\circ$  gedrehten Diolefinliganden (Abbildung 38, unten).<sup>176,177</sup> Die Rotation des Diolefins kann alternativ über einen intermediären 18-Elektronen-Komplex mit fünffach koordiniertem Metallzentrum verlaufen.<sup>178,179</sup> Nach Koordination eines zusätzlichen Donors kann der Diolefinligand ohne vorherige Metall-Olefin-Bindungsspaltung rotieren. Als zusätzlicher Donor können das Lösungsmittel oder ein weiterer Ligand, wie Halogenidionen oder Spuren nicht koordinierten Phosphans fungieren. Dieser bimolekulare Mechanismus erscheint in diesem Fall weniger wahrscheinlich, weil das Phänomen der Diolefinrotation hier keine deutliche Lösungsmitteleabhängigkeit zeigt und auch nach mehrfacher Aufreinigung der Komplexe durch Kristallisation unverändert beobachtet werden kann.



**Abbildung 38:** oben: 400.13 MHz HH-NOESY/EXSY-Spektren ( $CD_2Cl_2$ , 298 K,  $t_{mix} = 1s$ ) von (*R,RR*)-**31** (links) und (*S,RR*)-**31** (rechts). Die EXSY-Signale sind mit Pfeilen gekennzeichnet, die übrigen Kreuzsignale resultieren aus den NOE's der vicinalen olefinischen Protonen.  
unten : Mechanismus der „Diolefinrotation“.

In den HH-EXSY-Spektren von (*S,RR*)-**31** lässt sich im Gegensatz zu den Spektren von (*R,RR*)-**31** auch bei Verwendung von verschiedenen Mischzeiten ( $t_{\text{mix.}}$ ) von 0.1 bis 3.0 Sekunden bei 298 K kein Austausch beobachten.<sup>151</sup> Dies ist ein verlässlicher Hinweis auf eine deutlich höhere Aktivierungsenergie für die „Rotation“ des COD-Liganden von (*S,RR*)-**31**. Die deutlich schwächere Bindung des Diolefinliganden an das Rhodiumatom im (*R,RR*)-**31** steht im Einklang mit den durch NOE-Spektroskopie ermittelten Strukturen der Rhodium-(I)-Komplexe (Kapitel 7.3.2). Sowohl im (*R,RR*)-**31** als auch im (*R,RR*)-**32** beobachtet man eine ekliptische Konformation der NMe<sub>2</sub>-Gruppe und der Rhodium-Olefin-Einheit. Eine derartige Anordnung erscheint aus sterischen Gründen ungünstiger, als die in den diastereomeren Komplexen (*S,RR*)-**31** bzw. (*S,RR*)-**32** beobachtete gestaffelte Orientierung. Für beide Rhodium-(I)-NBD-Komplexe (*R,RR*)-**32** und (*S,RR*)-**32** ist die Rotation in den HH-EXSY-Spektren schon bei 298 K zu beobachten. Die unterschiedliche Intensität der EXSY-Signale von (*R,RR*)-**32** und (*S,RR*)-**32** weist allerdings auf eine deutlich schnellere „Olefinrotation“ im (*R,RR*)-**32** im Vergleich zu (*S,RR*)-**32** hin.

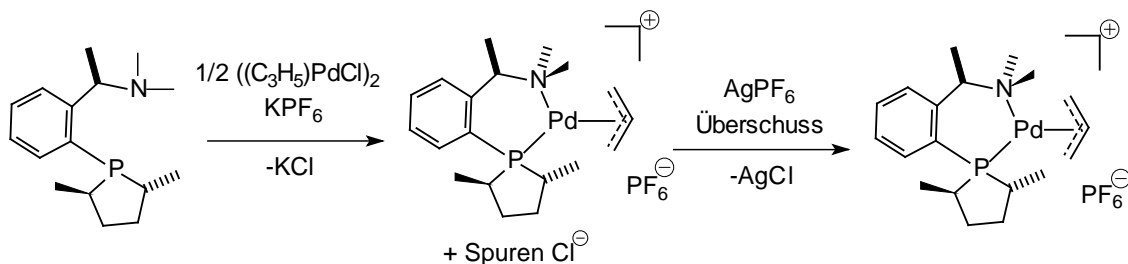
Zur Erklärung der unterschiedlichen Reaktivität der Rhodium-(I)-COD-Komplexe (*R,RR*)-**31** und (*S,RR*)-**31** gegenüber Wasserstoff kann der erleichterte Angriff des H<sub>2</sub>-Moleküls an den intermediär aus (*R,RR*)-**31** gebildeten 14-Elektronen-Komplex mit dreifach koordiniertem Rhodiumatom dienen.<sup>180</sup> Am Komplex (*S,RR*)-**31** ist die Addition von Wasserstoff hingegen erschwert, da der COD-Ligand deutlich fester an das Rhodiumatom gebunden ist.

Die Aktivität der beiden diastereomeren Rhodium-(I)-NBD-Komplexe gegenüber elementarem Wasserstoff ist größer, da der NBD-Ligand allgemein weniger stark an das Rhodiumatom gebunden ist. Dies ist ein in vielen Beispielen beobachtetes Phänomen und kann auf die geringere Flexibilität des bicyclischen NBD im Vergleich zum monocyclischen COD zurückgeführt werden.<sup>166-168</sup> Die Anordnung der Doppelbindungen im NBD ist durch den konformativen Zwang des Bicyclus stärker festgelegt. Im Gegensatz dazu ermöglicht die höhere Flexibilität des COD-Liganden eine günstigere Anordnung des Diolefinliganden zum Rhodium.<sup>181,182</sup>

### 7.3.4 Isomerisierungsprozesse der $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexe des DuPHAMINs (*S,RR*)-**33** und (*R,RR*)-**33**:

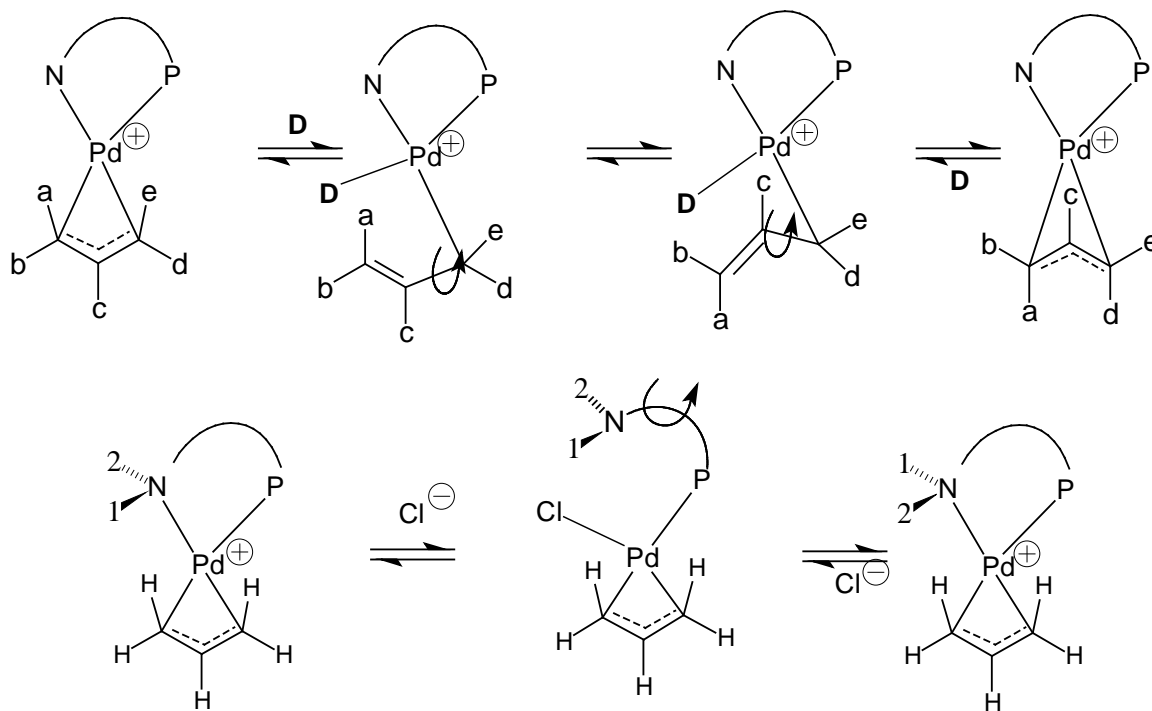
In den NMR-Spektren der  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexe (*S,RR*)-**33** und (*R,RR*)-**33** beobachtet man ein dynamisches Verhalten. Nach der Synthese der  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexe ausgehend von [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>PdCl]<sub>2</sub> unter Verwendung von KPF<sub>6</sub> zur Chloridabstraktion (Gleichung 24) erscheinen in den NMR-Spektren bei 298 K stark verbreiterte Signale ( $W_{1/2}$  (<sup>1</sup>H) = 10-20 Hz). Die dynamischen Prozesse führen erst bei einer Temperatur von 240 K nicht mehr zu den starken Linienverbreiterungen ( $W_{1/2}$  (<sup>1</sup>H) = 1.0-0.5 Hz). Behandelt man eine Lösung der Komplexe in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mehrfach mit AgPF<sub>6</sub>, so beobachtet man <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit scharfen Linien ( $W_{1/2}$  (<sup>1</sup>H) = ~0.5 Hz, 298 K). Das dynamische Verhalten der  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexe ist auf Reaktionen der N-Pd- bzw. der Allyl-Pd-Bindungen zurückzuführen (Gleichung 25).<sup>183,184</sup>





**Gleichung 24:** Synthese der  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexe **33**, Chloridabstraktion mit  $\text{KPF}_6$  und  $\text{AgPF}_6$ .

Die deutliche Verringerung der Isomerisierungsgeschwindigkeit durch vollständige Entfernung des Chlorids steht im Einklang mit den Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus. Wie Szabó et al. durch DFT-Rechnungen an  $(\text{PH}_3)_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$  zeigen konnten, verläuft die  $\eta^3$ - $\eta^1$ - $\eta^3$ -Allyl-Umlagerung an Palladiumkomplexen unter Einbeziehung eines zusätzlichen Donors, dem Lösungsmittel oder einem alternativen, stärkeren Liganden, wie z. B. Chlorid.<sup>77,185</sup> Der zusätzliche Donor initiiert die Isomerisierung durch einen nukleophilen Angriff senkrecht zu der Koordinationsebene des Palladiumatoms. Anschließend folgt ein Wechsel von  $\eta^3$ - zu  $\eta^1$ -Koordination des Allyl-Liganden. Auf analoge Weise kann die Verdrängung des N-Donors durch das Chlorid erfolgen (Gleichung 25).<sup>186-189</sup>

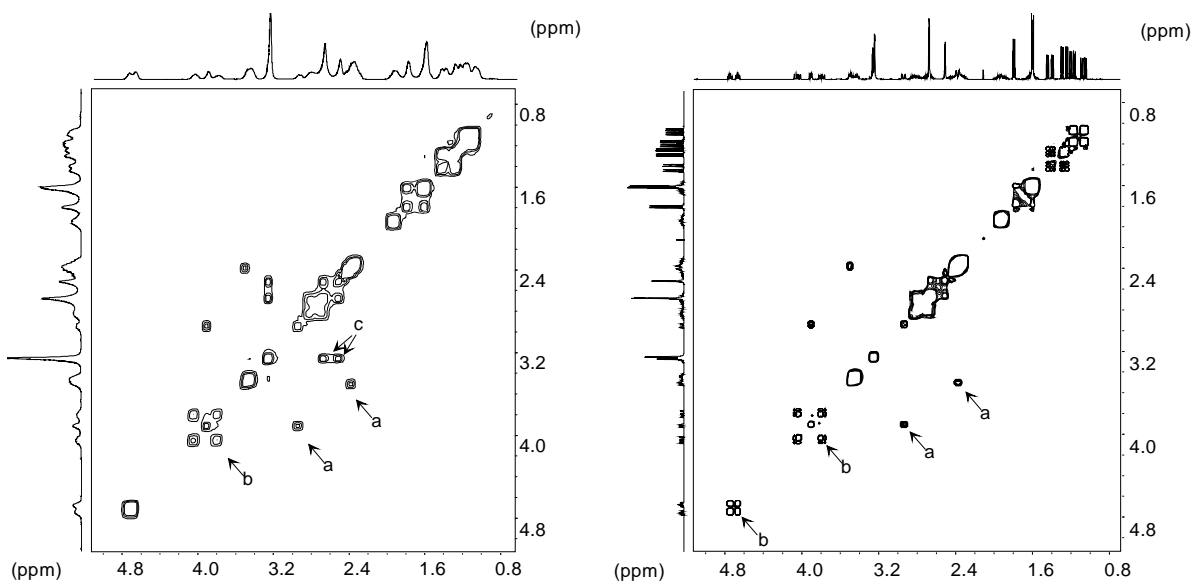


**Gleichung 25:** Mechanismen der Isomerisierungsprozesse der  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexe des DuPHAMINS **6**, D = Chlorid oder Lösungsmittel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

In den HH-EXSY-Spektren der Verbindungen (*R,RR*)-**33** und (*S,RR*)-**33** können diese Isomerisierungen (Abbildung 39) durch Austauschsignale zwischen den Resonanzen der isomeren Palladium-Komplexe **33ma** und **33mi** beobachtet werden. Das Erscheinungsbild der HH-EXSY-Spektren von (*R,RR*)-**33** und (*S,RR*)-**33** erlaubt es den Mechanismus der  $\eta^3$ - $\eta^1$ - $\eta^3$ -

Allyl-Umlagerung genauer zu beschreiben und die intermediäre Pd-N-Bindungsspaltung bei Gegenwart von Chlorid nachzuweisen (Gleichung 25).

Man beobachtet in Gegenwart von Chlorid deutliche EXSY-Signale (c) hervorgerufen durch den Austausch der axialen und equatorialen NMe-Gruppen (Abbildung 39). Der Austausch der NMe-Gruppen erfolgt durch eine Rotation um die C(a)-N-Bindung der intermediär nicht-kordinierten Amino-Gruppe (Gleichung 25). Nach der vollständigen Entfernung des Chlorids mit  $\text{AgPF}_6$  lässt sich die Spaltung der Pd-N-Bindung nicht mehr beobachten. Die  $\eta^3$ - $\eta^1$ - $\eta^3$ -Umlagerung des Allyl-Liganden kann allerdings weiterhin in den HH-EXSY-Spektren nachgewiesen werden.



**Abbildung 39:** 400.13 MHz HH-EXSY-Spektren des  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexes (*R,RR*)-**33**. ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K,  $t_{\text{mix}} = 1$  s); links: in Gegenwart von Spuren Chlorid, rechts: nach vollständiger Entfernung des Chlorids mit  $\text{AgPF}_6$ .

**Kennzeichnung der diskutierten Austauschsignale:**

- |  |  |
|--|--|
| a) Austausch von Allyl- $\text{CH}_2$ -Protonen (trans N), | syn $\leftrightarrow$ anti; anti $\leftrightarrow$ syn |
| b) Austausch von Allyl- $\text{CH}_2$ -Protonen (trans P), | syn $\leftrightarrow$ syn; anti $\leftrightarrow$ anti |
| c) Austausch der $\text{NMe}_2$ -Gruppen,                  | axial $\leftrightarrow$ equatorial                     |

Die  $\eta^3$ - $\eta^1$ - $\eta^3$ -Umlagerung des Allyl-Liganden von (*R,RR*)-**33** und (*S,RR*)-**33** verläuft regioselektiv durch Ablösung der *trans* zum Phosphoratom koordinierten  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Die Austauschsignale der beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Allyl-Liganden unterscheiden sich grundlegend (Abbildung 39 (a) und (b)). Das *trans* zum Phosphoratom koordinierte C-Atom (13) bleibt während der  $\eta^3$ - $\eta^1$ - $\eta^3$ -Umlagerung  $\text{sp}^2$ -hybridisiert, so dass ein Austausch des *syn*-H-Atoms H(13s) des Major-Isomeren mit dem *syn*-H-Atom H(13s) des Minor-Isomeren (syn $\leftrightarrow$ syn) und ein Austausch des *anti*-H-Atoms H(13a) des Major-Isomers mit dem *anti*-H-Atom H(13a) des Minor-Isomers (anti $\leftrightarrow$ anti) zu beobachten ist (b). Für die *trans* zum Phosphoratom koordinierten  $\text{CH}_2$ -Gruppe (13) werden keine Austauschsignale zwischen *syn*- und *anti*-H-Atomen beobachtet.

Die Austauschsignale (a) der *trans* zum Stickstoffatom koordinierten  $\text{CH}_2$ -Gruppe (11) zeigen ein anderes Erscheinungsbild. Man beobachtet ebenfalls einen Austausch zwischen den bei-

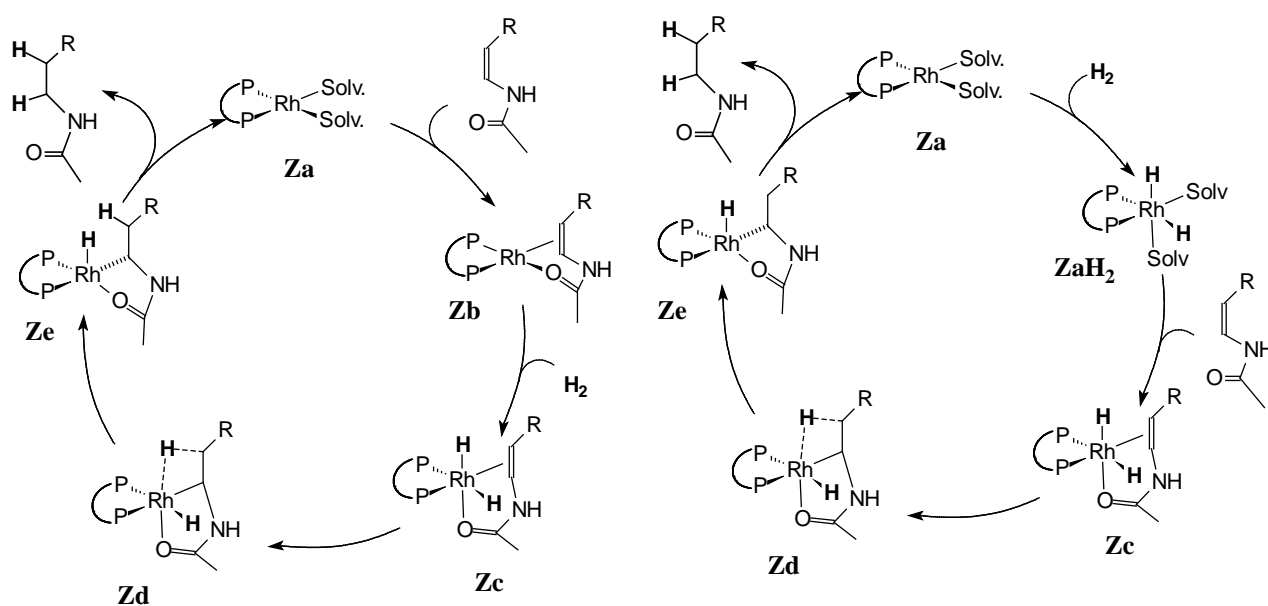
den Isomeren (Major und Minor), jedoch wird bei der Isomerisierung jeweils das *syn*-H-Atom in das *anti*-H-Atom überführt und umgekehrt ( $\text{syn} \leftrightarrow \text{anti}$ ,  $\text{anti} \leftrightarrow \text{syn}$ ).

Die  $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ -Umlagerung verläuft demnach selektiv durch Lösung der Pd-C(13)-Bindung *trans* zum P-Atom. Darauf folgt die freie Rotation um die H<sub>2</sub>C(11)-C(12)H-Bindung. Dies ist aufgrund der sp<sup>3</sup>-Hybridisierung des an das Palladium gebundenen C-Atoms (11) des  $\sigma$ -Allyl-Liganden möglich. Die Rekoordination des Allyl-Liganden an das Palladium erfolgt dann mit einer der beiden diastereofacialen Seiten der Doppelbindung.<sup>190</sup>

Die beobachteten EXSY-Signale geben keinen Hinweis auf eine Rotation um die Pd-C(11)-Bindung des intermediären  $\eta^1$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexes. Außerdem ist das *trans* zum Stickstoffatom koordinierte C-Atom C(11) nach der  $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ -Umlagerung wieder *trans* zum Stickstoffatom koordiniert.

## 8 Intermediate der Hydrierung mit Rhodium-DuPHAMIN-Komplexen:

Der Mechanismus der asymmetrischen Hydrierung ist vor allem durch die Arbeiten von Halpern und Brown aufgeklärt worden.<sup>191-193</sup> Auch wenn diese Reaktion als weitestgehend verstanden gilt, sind in letzter Zeit immer wieder interessante neue Ergebnisse bei der Untersuchung dieser Reaktion erhalten worden. So gelang es konkrete Hinweise auf die zwei alternativen Reaktionswege, „Olefin-Weg“ und „Hydrid-Weg“ zu erlangen (Abbildung 40).<sup>194</sup> Imamoto konnte durch die Detektion eines Rhodium-Dihydrid-Komplexes des Typs **ZaH<sub>2</sub>** ein Intermediat des „Hydrid-Wegs“ nachweisen.<sup>195</sup> Das erste kationische Rhodium-Dihydrid-Intermediat **Zc** wurde von Bargon et al. mit Hilfe der PHIP-NMR-Spektroskopie nachgewiesen.<sup>196</sup> Seitdem konnten zahlreiche weitere Rhodium-Dihydrid-Spezies detektiert werden, die neue Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus der Hydrierung lieferten.<sup>197</sup> Durch PHIP-Untersuchungen gelang zum Beispiel erstmals der Nachweis eines interessanten Intermediates **Zd**, in dem das Substrat eine agostische Bindung zum Rhodiumatom aufweist.<sup>198</sup>



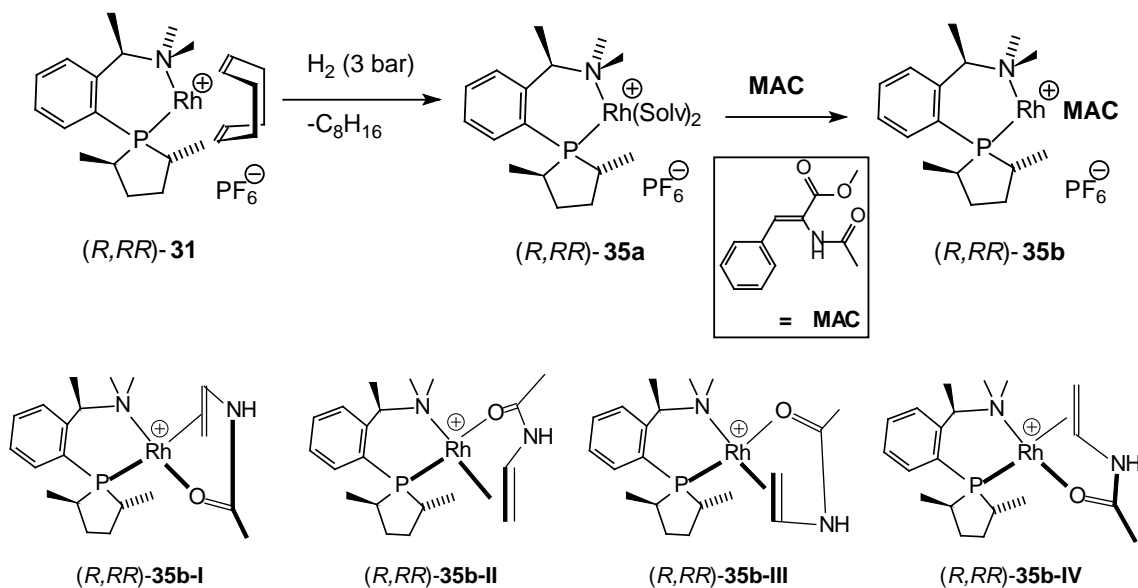
**Abbildung 40:** Mechanismus der Rhodium-katalysierten Hydrierung polar funktionalisierter Doppelbindungen. links: Olefin-Weg, rechts Hydrid-Weg.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der asymmetrischen Hydrierung beschränken sich weitestgehend auf Beispiele mit Bisphosphan-Komplexen. Um Informationen über das Verhalten von P,N-Chelatkomplexen zu erhalten, wurde die asymmetrische Hydrierung mit dem „C<sub>1</sub>-symmetrischen“ P,N-Chelatkomplex (*R,R*)-**31** eingehender untersucht. Nach den Modellen von Halpern und Brown resultiert die Enantioselektivität einer katalytischen Reaktion bei der Verwendung von C<sub>2</sub>-symmetrischen Katalysatorkomplexen aus der unterschiedlichen Reaktivität zweier diastereomerer Substratkomplexe **Zb** (*Minor* und *Major*). Ausgehend von diesen diastereomeren Komplexen verläuft die Reaktion entlang zweier

Reaktionskanäle mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten für die einzelnen Teilschritte. Gemäß dem „Anti-Schlüssel-Schloss-Prinzip“ bildet der reaktivere Minor-Komplex in einer schnelleren Folgereaktion das Hauptprodukt. Der Major-Komplex ist weniger reaktiv und liegt erwartungsgemäß in höherer Konzentration als der Minor-Komplexe vor. Ausgehend vom Major-Komplex bildet sich das andere Enantiomer des Produktes.<sup>199</sup> Bei der Verwendung von „C<sub>1</sub>-symmetrischen“ Komplexen wird die Situation komplizierter. An Stelle von zwei Isomeren besteht die Möglichkeit der Bildung von vier unterschiedlichen Komplexen des Typs **Zb**, die auf vier getrennten Reaktionswegen zu den entsprechenden Produkten führen.

### 8.1 NMR-Spektroskopische Untersuchung der Rhodium-DuPHAMIN-Substratkomplexe (*R,RR*)-**35b**:

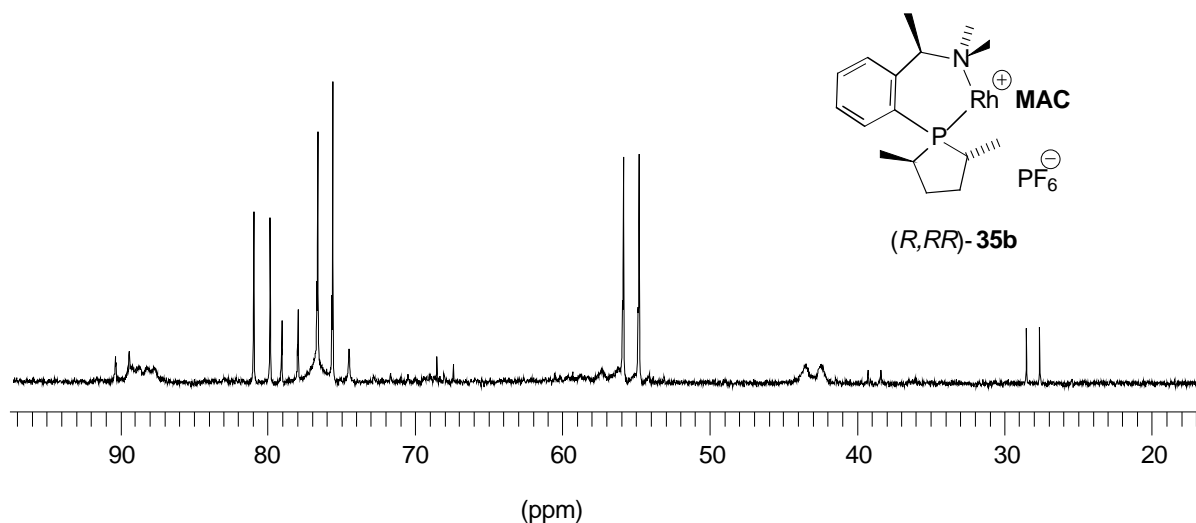
Ausgehend von dem Rhodium-(I)-COD-Komplex (*R,RR*)-**31** wurde die Bildung der Substratkomplexe (*R,RR*)-**35b** durch NMR-Spektroskopie untersucht. Durch Reaktion von (*R,RR*)-**31** mit elementarem Wasserstoff (3.0 bar, 20 °C) konnte der Solvenskomplex (*R,RR*)-**35a** erzeugt werden, die Zugabe von **MAC** führte zur Bildung verschiedener isomerer Substratkomplexe (*R,RR*)-**35b** (Gleichung 26).



**Gleichung 26:** Bildung des Solvenskomplexes (*R,RR*)-**35a** und der Substratkomplexe (*R,RR*)-**35b** (oben), Die Strukturen der erwarteten isomeren Substratkomplexe (*R,RR*)-**35b-I-IV** (unten), die Phenyl- und die Ester-Gruppen des **MAC** wurden weggelassen.

Man beobachtet im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Abbildung 41) einer Lösung von (*R,RR*)-**35b** mehr als die erwarteten vier Spezies (*R,RR*)-**35b-I-IV** (Gleichung 26). Bei Untersuchungen von analogen Rhodium-(I)-Komplexen C<sub>2</sub>-symmetrischer Liganden vom Typ **Zb** wurden bei einigen Beispielen ebenfalls mehr als die dort erwarteten zwei Isomere detektiert.<sup>200-203</sup> Dies ist auf alternative Koordinationsmöglichkeiten der Dehydroaminosäuren in den Substratkomplexen zurückzuführen. So kann ein Sauerstoffatom der Carboxylat-Gruppe statt des Amid-Sauerstoffatoms als zweiter Donor neben der Doppelbindung fungieren. Aromatische Sub-

strate wie **MAC** können außerdem  $\eta^6$ -Aren-Rhodium-Komplexe bilden. In den  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind die Isomere von  $(R,RR)$ -**35b** wegen vielfältiger Überlagerungen der Signale nicht eindeutig zu identifizieren. In der Lösung von  $(R,RR)$ -**35b** deuten jedoch  $^1\text{H}$ -NMR-Signale im Bereich von 5.0-6.5 ppm auf die Bildung von  $\eta^6$ -Aren-Rhodium-Komplexen hin.<sup>195,202</sup>



**Abbildung 41:** 100.61 MHz  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$  (10/1), 300 K) der Substratkomplexe  $(R,RR)$ -**35b**. Die  $\text{PF}_6^{(-)}$  Resonanz wurde weggelassen.

Versuche Rhodium-Hydrid-Intermediate analog zu **Zc** oder **Zd** (Abbildung 40) durch NMR-Spektroskopie zu detektieren misslangen. Bei NMR-Untersuchungen an Lösungen des Substratkomplexes  $(R,RR)$ -**35b** unter einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre konnten auch bei tiefen Temperaturen keine Rhodium-Hydrid-Signale beobachtet werden, was auf zu geringe Konzentrationen zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wurde diese Untersuchungen in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. J. Bargon an der Universität Bonn mit Hilfe der äußerst empfindlichen und zudem selektiven PHIP-Methode durchgeführt.

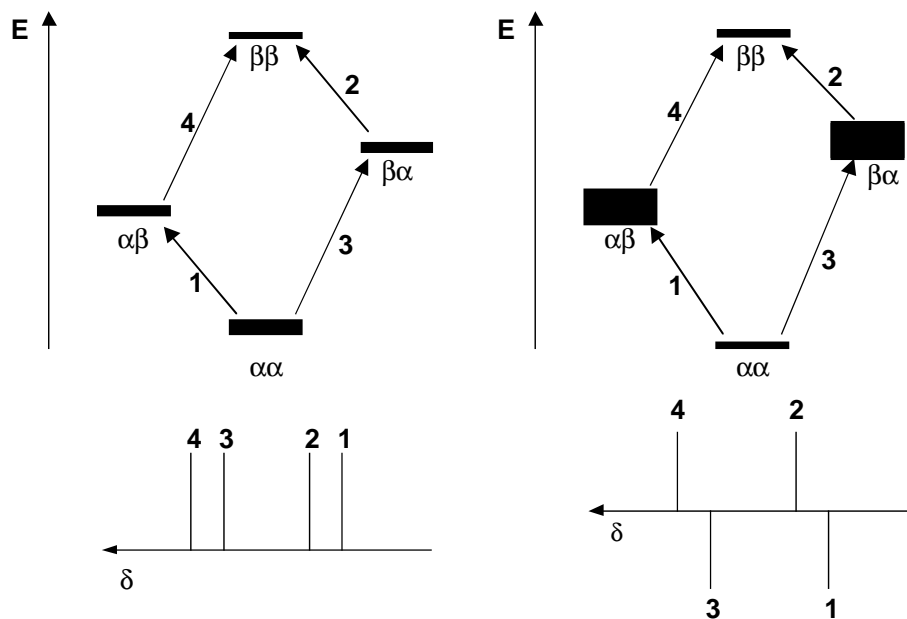
## 8.2 Detektion von Rhodium-Dihydrid-Intermediaten durch PHIP-NMR-Spektroskopie:

Eines der größten Probleme bei der mechanistischen Untersuchung der Hydrierung ist die geringe Lebensdauer und die geringe Gleichgewichtskonzentration der Intermediate. Zur *in situ* Untersuchung chemischer Vorgänge, z.B. der Strukturaufklärung von Intermediaten in katalytischen Prozessen, scheint die NMR-Spektroskopie wegen der geringen Empfindlichkeit weniger geeignet. Die Empfindlichkeit der NMR-Spektroskopie hängt vor allem von der Besetzungsverteilung der Spinzustände in der Probe ab. Die Spineigenwerte weisen nur geringe Energieunterschiede auf, daraus ergeben sich nach der Boltzmann-Verteilung nur geringe Besetzungsunterschiede der Spinzustände (Kern-Zeeman-Niveaus). Im NMR-Experiment wird die makroskopische Magnetisierung (Polarisation), die sich aus der Vektorsumme der magnetischen Momente aller Kerne im Magnetfeld ergibt, detektiert. Eine Erhöhung der Empfindlichkeit kann durch die Steigerung der Magnetfeldstärke und der damit verbundenen größeren Aufspaltung der Kern-Zeeman-Niveaus erreicht werden. Durch gezielte Erhöhung der magne-

tischen Polarisation eines Nuklids lässt sich die Empfindlichkeit der Methode erhöhen. Eine häufig eingesetzte Methode insbesondere zur Detektion unempfindlicher Nuklide mit einem geringen Wert des gyromagnetischen Verhältnisses  $\gamma$  (d.h. geringe Aufspaltung der Kern-Zeeman-Niveaus) stellt die Methode des Polarisationstransfers dar. Diese Methode wird in Form von INEPT- oder DEPT-Experimenten genutzt.<sup>204-207</sup> Hierbei wird durch bestimmte Abfolgen von Hochfrequenzpulsen die Polarisation eines Nuklids mit einem großem Wert von  $\gamma$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) auf einen Kern mit geringeren Wert von  $\gamma$  ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , ...) übertragen (Polarisationstransfer).

### 8.2.1 Grundlagen der PHIP-NMR-Spektroskopie:

Für die Untersuchung der Hydrierung und Hydroformylierung hat sich das PHIP-Experiment (PHIP = **Para-Hydrogen-Induced-Polarisation**) als sehr wirkungsvoll erwiesen.<sup>208-221</sup> Im PHIP-Experiment wird eine Reaktion mit *Para*-Wasserstoff durchgeführt und die Produkte NMR-spektroskopisch untersucht. Durch die Verwendung von *Para*-Wasserstoff erzeugt man eine Polarisation, die unabhängig von der Besetzung der Spinzustände nach der Boltzmann-Verteilung ist. Der *Para*-Wasserstoff behält nach der Reaktion Singulett-Charakter. Daraus resultiert eine von der Boltzmann-Verteilung abweichende Überpopulation der Spinzustände (Abbildung 42).



**Abbildung 42:** Energieniveauschemata für ein AX-Spin-System (oben) und die resultierenden Strichspektren (unten). (links: bei Boltzmann-Verteilung, rechts: PHIP unter PASADENA-Bedingungen). Die Besetzung der Spin-Zustände ist durch die Dicke der Linien symbolisiert.

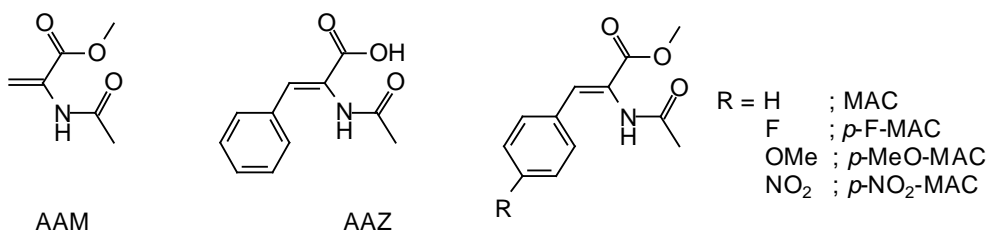
Bei der Verwendung von hochangereichertem *Para*-Wasserstoff (~90-100 %) erhält man eine bis zu  $10^5$ -fache Verstärkung der Signale übertragener Wasserstoffatome. Die durch *Para*-Wasserstoff induzierte Polarisation entsteht nur, wenn bei der Bildung des Produktes der *Para*-Wasserstoff paarweise auf ein Molekül übertragen wird und die Spinkorrelation der Protonen dabei erhalten bleibt. Die PHIP-Signale erscheinen verstärkt in charakteristischer Form als Absorptions- und Emissionssignale und sind daher leicht von den anderen, thermischen

Signalen zu unterscheiden (Abbildung 42). Werden die beiden Wasserstoffatome nicht auf dasselbe Molekül übertragen, entsteht keine verstärkte Polarisation, weil dann die Spinkorrelation verloren geht. Da im einfachen PHIP-Experiment nur die Signale der vom *Para*-Wasserstoff herrührenden Protonen verstärkt werden, ist die Methode vor allem zur Verfolgung des Reaktionsweges des Wasserstoffs geeignet.

Zur Aufnahme von PHIP-NMR-Spektren unter *PASADENA*-Bedingungen<sup>196</sup> wird vor der Aufnahme jedes Einzelerperiments *Para*-Wasserstoff innerhalb des Magnetfeldes durch eine Kapillare in die Probelösung eingeleitet und nach einer kurzen Wartezeit ein FID aufgenommen. Nach der Addition mehrerer FID's wird das Spektrum durch eine Fourier-Transformation erhalten. Bei der Phasekorrektur des Spektrums werden die thermischen Signale negativ eingestellt. Die Zuführung des *Para*-Wasserstoffs kann auch außerhalb des Magnetfeldes erfolgen (*ALTADENA*-Bedingung<sup>196</sup>). Führt man die Probe anschließend in das Magnetfeld ein und misst PHIP-NMR-Spektren, so beobachtet man ebenfalls eine Signalverstärkung durch Überpopulation der Singulett-Spinzustände. Allerdings sind hierbei die beiden antisymmetrischen Spinzustände der übertragenen Wasserstoffatome ungleich besetzt, woraus ein komplizierteres Intensitätsmuster der PHIP-Signale folgt. Die *Para*-Wasserstoff induzierte Polarisation lässt sich über mehrere Minuten beobachten.

### 8.2.2 Detektion von hydridischen Intermediaten durch PHIP-NMR-Spektroskopie:

Nachfolgend werden die Untersuchungen von (*R,RR*)-**31** mit Hilfe der PHIP-NMR-Spektroskopie beschrieben. Für die folgenden Untersuchungen werden (*Z*)- $\alpha$ -Acetamido-Zimtsäuremethylester (**MAC**), (*Z*)- $\alpha$ -Acetamido-Zimtsäure (**AAZ**) und verschiedene *para*-substituierte (*Z*)- $\alpha$ -Acetamido-Zimtsäuremethylester und  $\alpha$ -Acetamido-Acrylsäuremethylester (**AAM**) eingesetzt (Abbildung 43).



**Abbildung 43:** Die bei den PHIP-Untersuchungen eingesetzten Substrate.

Abbildung 44 zeigt exemplarisch das PHIP-NMR-Spektrum einer Reaktionslösung während der Hydrierung von **AAM** mit (*R,RR*)-**31**. Man erkennt deutlich die PHIP-Signale des Hydrierungsproduktes und ebenfalls ein PHIP-Signal für ein an das Rhodiumatom gebundenes Wasserstoffatom mit dem charakteristischen Erscheinungsbild (Absorption/Emission). Die Resonanzen des Substrates **AAM** und von (*R,RR*)-**31** erscheinen ausschließlich als negative Signale. In den nachfolgend abgebildeten PHIP-NMR-Spektren werden nur noch die Rhodium-Hydrid-Signale abgebildet.



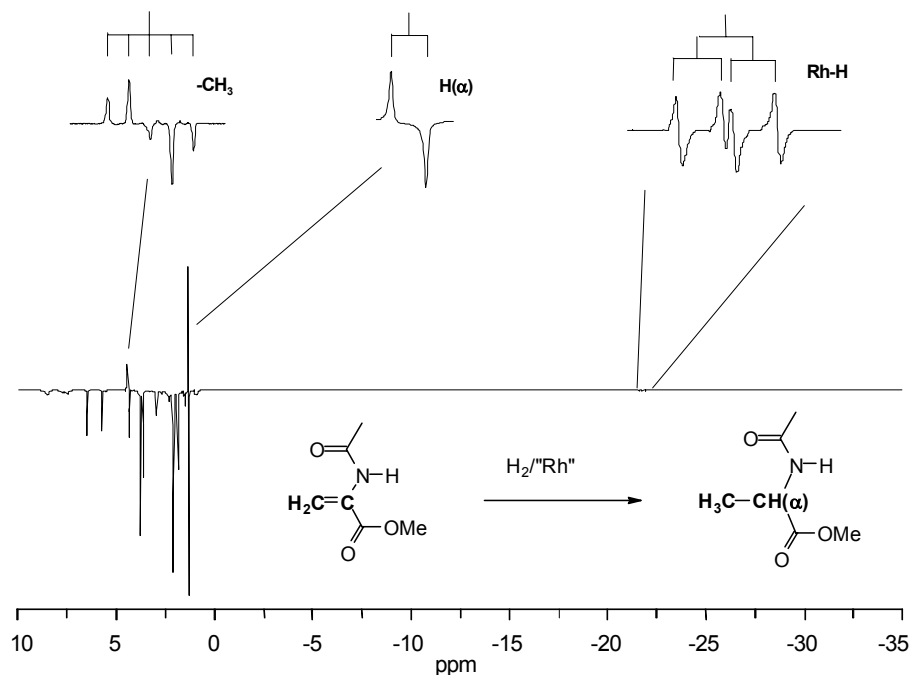


Abbildung 44:  $^1\text{H}$ -PHIP-NMR-Spektrum ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 288 K) während der Hydrierung von AAM mit  $(R,RR)$ -**31**. Die PHIP-Signale des Produktes und des Rhodium-Hydrid-Intermediats sind darüber als Ausschnitte vergrößert dargestellt.

Bei der Hydrierung des Komplexes  $(R,RR)$ -**31** ohne Zusatz eines Substrates konnten Rhodium-Hydrid-Intermediate des Typs  $(R,RR)$ -**35aH<sub>2</sub>** detektiert werden (Abbildung 45). Die Detektion der Solvens-Dihydrido-Komplexe  $(R,RR)$ -**35aH<sub>2</sub>** ist ein Hinweis auf Hydrierung mit  $(R,RR)$ -**31** nach dem Mechanismus des „Hydrid-Weges“. Man beobachtet über einen großen Temperaturbereich verbreiterte Signale. Bei der Hydrierung von **MAC**, *p*-**F-MAC**, *p*-**MeO-MAC** und *p*-**NO<sub>2</sub>-MAC** konnten nach vollständiger Hydrierung des Substrats gleichartige Hydrid-Signale detektiert werden.

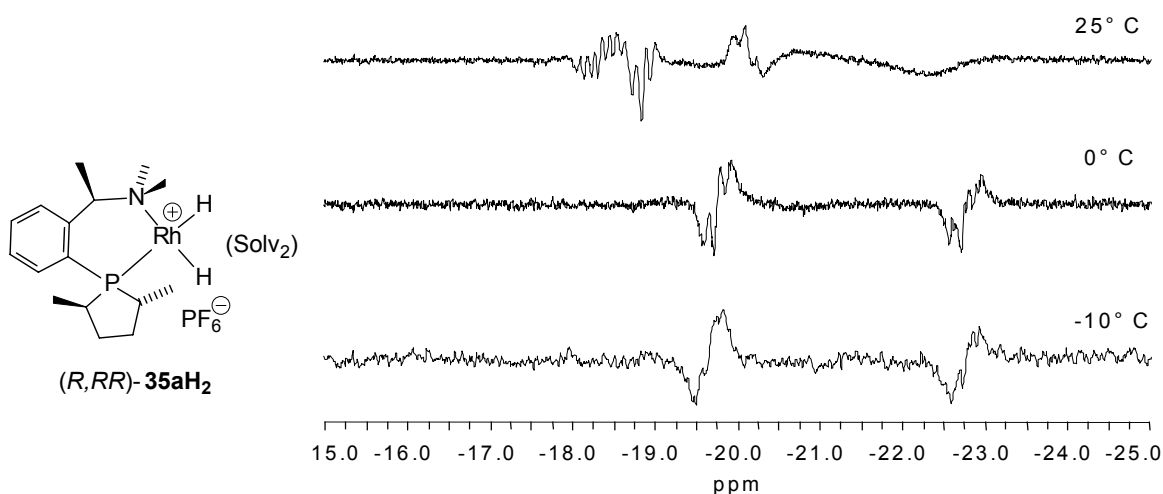


Abbildung 45:  $^1\text{H}$ -PHIP-NMR-Spektren ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) von  $(R,RR)$ -**35aH<sub>2</sub>** bei verschiedenen Temperaturen.

Bei der Hydrierung der Substrate konnten verschiedene PHIP-Signale beobachtet werden. Abbildung 47 zeigt die Rhodium-Hydridsignale, die während der Hydrierung von **MAC**, *p*-**F-**

**MAC**, *p*-NO<sub>2</sub>-**MAC** und **AAM** mit Hilfe der <sup>1</sup>H-PHIP-NMR-Spektroskopie detektierten wurden. Bei der Verwendung von **AAZ** und *p*-MeO-**MAC** konnten keine Rhodium-Hydridsignale detektiert werden. Die chemischen Verschiebungen der Rhodium-Hydridsignale hängen von den eingesetzten Substraten ab. Die stärkste Verschiebung der Rhodium-Hydridresonanz zu hohem Feld beobachtet man beim Einsatz von **AAM**. Die Strukturen der detektierten Rhodium-Komplexe lassen sich vor allem anhand der beobachteten Kopplungskonstanten <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> ableiten. Die Kopplungen zum Phosphoratom werden durch den Vergleich von <sup>1</sup>H-PHIP-NMR- und <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-PHIP-NMR-Spektren erhalten. Abbildung 46 zeigt die Struktur eines, bei der Hydrierung intermediär gebildeten Substrat-Rhodium-Dihydrido-Komplexes (Typ: **Zc**) und die typischen spektralen Daten der zugehörigen Hydridsignale.<sup>215,220,222-224</sup>

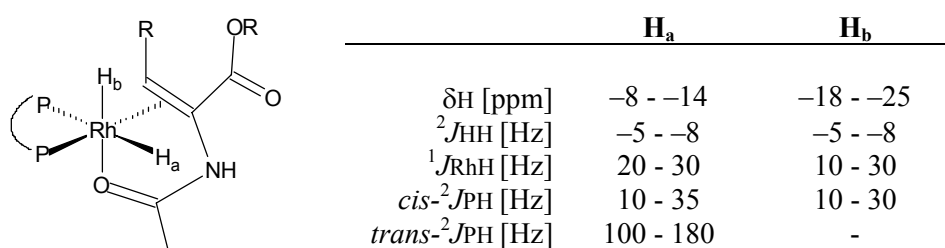


Abbildung 46: Struktur eines Substrat-Rhodium-Dihydrido-Komplexes (**Zc**) mit Bisphosphanliganden und die typischen <sup>1</sup>H- NMR-Daten der hydridischen Wasserstoffatome.

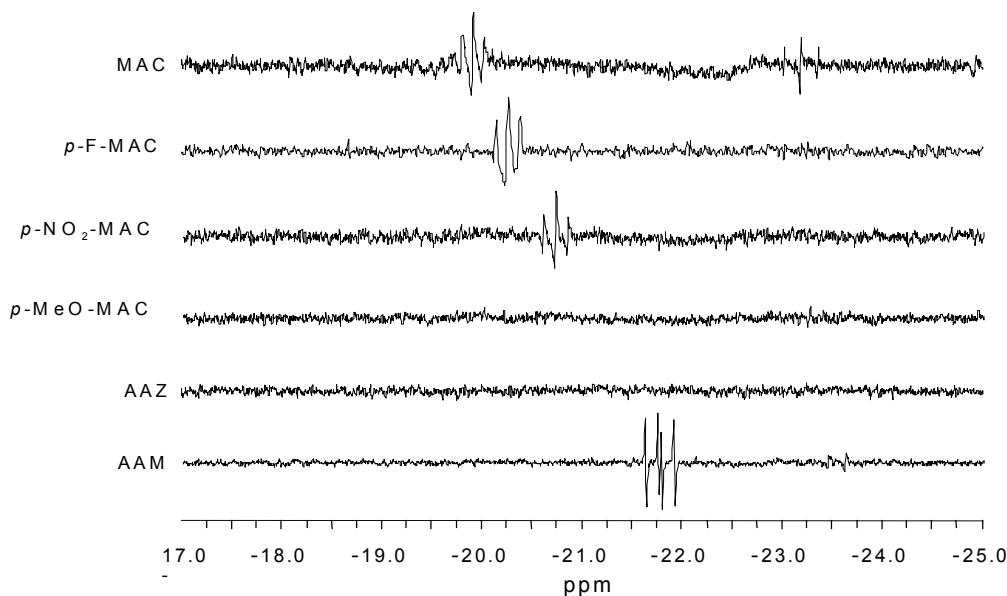


Abbildung 47: Rhodium-Hydridsignale der <sup>1</sup>H-PHIP-NMR-Spektren (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 300 K) während der Hydrierung von verschiedenen Substraten mit (*R,R*)-**31**.

Tabelle 18:  $^1\text{H}$ -PHIP-NMR-Daten der beim Einsatz von (*R,R*)-**31** detektierten Substrat-Rhodium-Hydrid-Spezies (*R,R*)-**35c**.

Substrat	MAC		<i>p</i> -F-MAC	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -MAC	AAM
	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H	H	H
$\delta$ [ppm]	-19.9	-23.2	-20.3	-20.7	-21.8
$^2J_{\text{HH}}$ [Hz]	-3.5	-3.5	-6.3	-6.1	3.2
$^1J_{\text{HRh}}$ [Hz]	21.5	34.0	24.1	25.7	31.5
$^2J_{\text{PH}}$ [Hz]	19.6	33.9	23.7	25.1	25.6

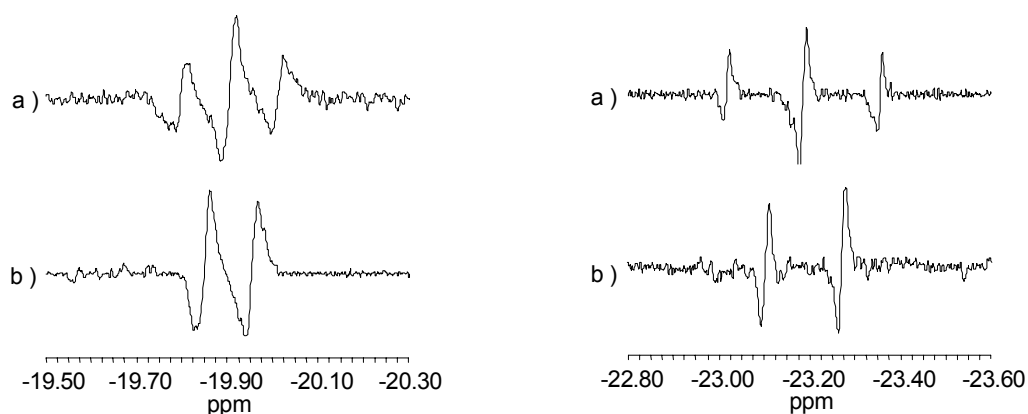
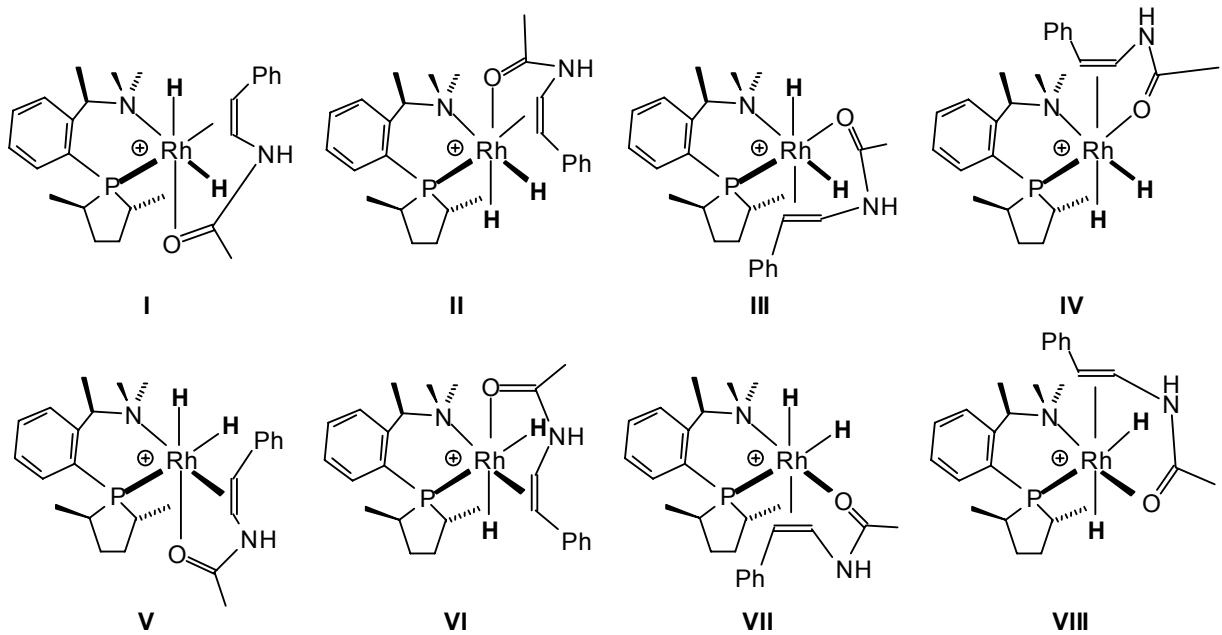


Abbildung 48: a)  $^1\text{H}$ -PHIP-NMR-Spektrum, b)  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -PHIP-NMR-Spektrum ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 300 K), der Hydridsignale während der Hydrierung von MAC mit (*R,R*)-**31**.

Die Rhodium-Hydridsignale in den PHIP-NMR-Spektren zeigen für die Untersuchungen beim Einsatz von **MAC** das erwartete Erscheinungsbild mit zwei PHIP-Signalen für zwei hydridische Wasserstoffatome. Die PHIP-Spektren bei Untersuchungen mit den Substraten *p*-F-MAC, *p*-NO<sub>2</sub>-MAC und AAM konnte jeweils nur ein PHIP-Signal beobachtet werden. Das zweite Wasserstoffatom kann auch bei tieferen Temperaturen nicht detektiert werden. Die Detektion nur eines Signals im  $^1\text{H}$ -PHIP-NMR-Spektrum entspricht nicht den Erwartungen. Die durch *Para*-Wasserstoff induzierte Polarisation ist nur zu beobachten, wenn bei der Bildung des Produktes der *Para*-Wasserstoff paarweise auf das Substrat übertragen wird. Die Beobachtung nur eines Rhodium-Hydridsignals kann auf die Bildung eines Rhodium-Monohydrid-Komplexes des Typs **Ze** zurückgeführt werden. Ein derartiges Monohydrid **Ze** entsteht nach der Übertragung eines der beiden Wasserstoffatome auf das Substrat. Eine derartige Struktur kommt aber für die hier detektierten Komplexe nicht in Frage. Ein Rhodium-Monohydrid-Komplexe (**Ze**) würde im  $^1\text{H}$ -PHIP-NMR-Spektrum ein weiteres Signal bei tieferem Feld ergeben, welches hier nicht detektiert werden konnte. Die weiteren PHIP-Signale in den Spektren sind ausschließlich auf Katalyseprodukte zurückzuführen. Das Fehlen der zweiten Rhodium-Hydridresonanz kann durch dynamische Prozesse dieser reaktiven Komplexe erklärt werden. Die fehlende Resonanz kann jedoch auch bei erniedrigter Temperatur nicht detektiert werden.

Die bei der Reaktion von **MAC** beobachteten PHIP-Signale ermöglichen Einblicke in die Struktur dieses Komplexes. Für beide Wasserstoffatome werden kleine Werte für die Kopplungskonstante  $^2J_{\text{PH}}$  beobachtet (Tabelle 18). Dies weist auf *cis*-Stellung beider Wasserstoffatome zum Phosphoratom hin. Von den insgesamt acht möglichen Isomeren des oktaedri-

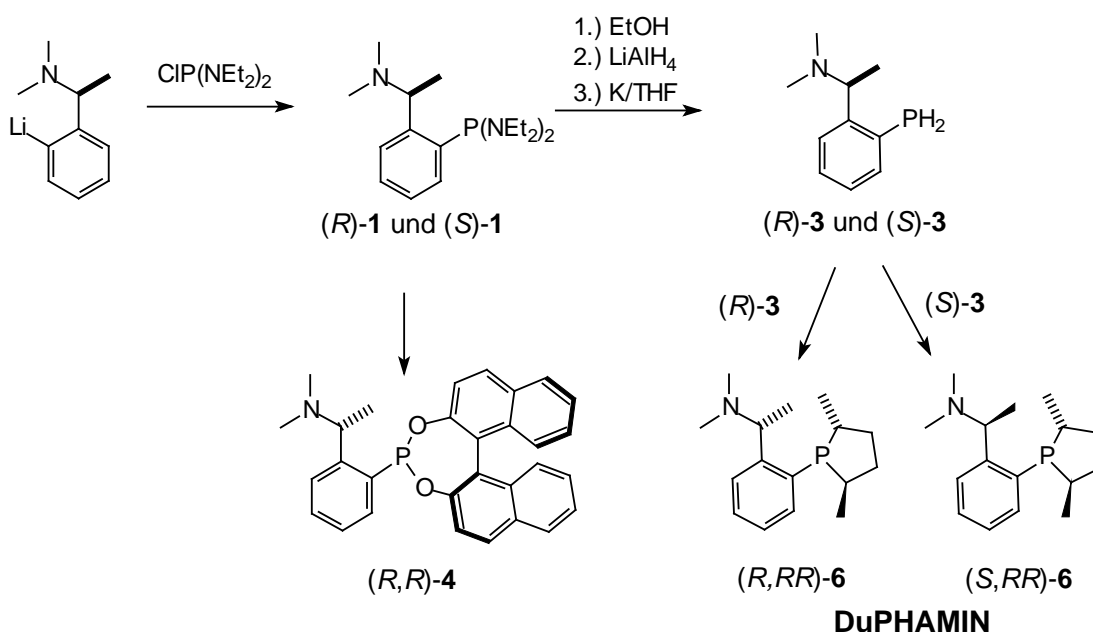
schen Rhodium-(III)-Komplexes mit *cis*-koordinierten Wasserstoffatomen (*R,R*)-**35c** kommen also nur die Isomere I-IV zur Erklärung der beobachteten PHIP-Signale in Frage (Abbildung 49). Die Isomere V-VIII würden ein PHIP-Signal mit einer deutlich größeren *trans*-Kopplung ( $^2J_{PH}$ ) von ca. 100 – 180 Hz aufweisen.



**Abbildung 49:** Mögliche Strukturen des detektierten *cis*-Dihydrido-Komplexes (*R,R*)-**35c** während der Hydrierung von MAC mit (*R,R*)-**31**. Die Isomere I-IV zeigen keinen Hydridliganden *trans* zum P-Donor. (Die Ester-Gruppe des MAC wurde weggelassen).

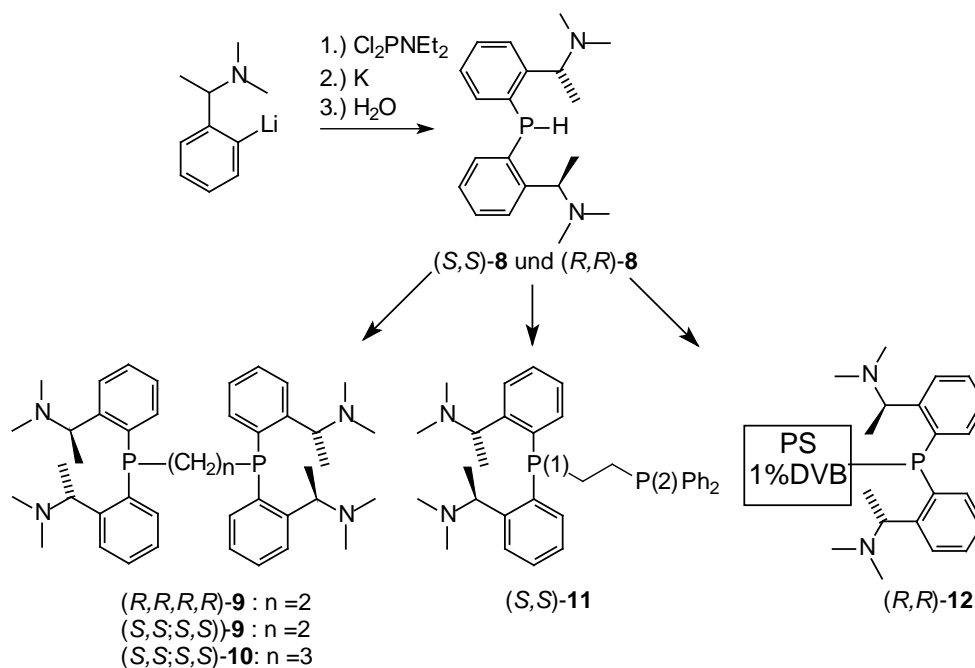
## 9 Zusammenfassung:

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese optisch aktiver Phosphane mit chiralen *o*-Benzylamin-Substituenten. Ausgehend von enantiomerenreinem *o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenyllithium wurde ein neuer Zugang zur Synthese von Phosphanen mit chiralen Benzylamin-Substituenten ausgearbeitet. Dieser Zugang ermöglicht es zu verschiedenartigen P,N-Hybridliganden zu gelangen (Gleichung 27 und Gleichung 28). So wurde ausgehend von dem bisher unbekanntem chiralen Phosphonigsäurediamid (*R*)-**1** ein neues, chirales Phosponit (*R,R*)-**4** mit zusätzlichem Stickstoff-Donor synthetisiert. Der Rhodium-(I)-COD-Komplex (*R,R*)-**5** des chiralen Phosponits (*R,R*)-**4** wurde eingehend durch 2D-NOE-Spektroskopie untersucht. Ausgehend von den zwei Enantiomeren des neuartigen primären Phosphans (*S*)-**3** bzw. (*R*)-**3** wurden P,N-Liganden mit chiraler Phospholan-Gruppierung (DuPHAMIN **6**) gezielt in Form zweier Diastereomeren, (*R,RR*)-**6** und (*S,RR*)-**6** erzeugt.



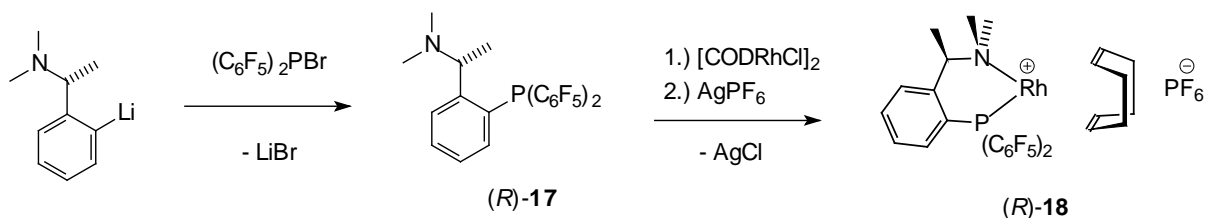
**Gleichung 27:** Synthese des chiralen Bisdiethylaminophosponits (*S*)-**1**, des chiralen primären Phosphans (*S*)-**3** und die davon abgeleiteten Liganden.

Die Reaktion von *o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenyllithium mit Bisdiethylaminochlorphosphit führt in drei Schritten zu dem neuen sekundären P,N<sub>2</sub>-Phosphan (*R,R*)-**8** bzw. (*S,S*)-**8** (Gleichung 28). Durch Reaktion des sekundären Phosphans (*R,R*)-**8** bzw. (*S,S*)-**8** mit verschiedenen Elektrophilen konnte eine neuartige Klasse von chiralen Komplexliganden mit sechs (*R,R,R,R*)-**9**, (*S,S,S,S*)-**9**, (*S,S,S,S*)-**10** bzw. vier Donoratomen (*S,S*)-**11** synthetisiert werden. Die Reaktion von (*R,R*)-**8** mit einem Merrifield-Harz ergab das festphasengebundene, chirale P,N<sub>2</sub>-Phosphan (*R,R*)-**12**. Aufgrund der unterschiedlichen Donoratome Phosphor und Stickstoff können diese Verbindungen **9-12** als hemilabile Liganden in Übergangsmetall-Komplexen fungieren.



**Gleichung 28** Synthese des chiralen sekundären  $\text{P,N}_2$ -Phosphans  $(S,S)\text{-8}$  und dessen Umsetzungen zu tertiären  $(\text{P,N}_2)_n$ -Phosphanen.

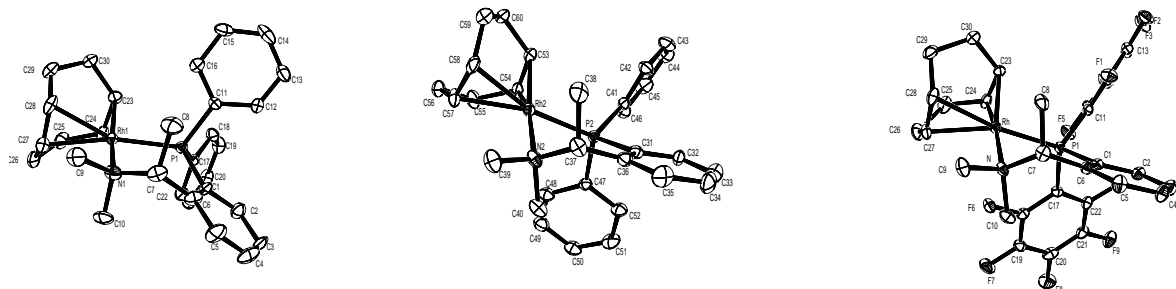
Da wenige chirale Phosphane mit perfluorierten Substituenten bekannt sind, wurde die Reaktion von *o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenyllithium mit  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PBr}$  genutzt, um ein neues fluoriertes Derivat  $(R)\text{-17}$  des  $(R)$ -AMPHOS ( $(R)\text{-A}$ ) darzustellen (Gleichung 29). Überraschend unterschiedliche Donor-Eigenschaften von  $(R)\text{-A}$  und  $(R)\text{-17}$  konnten vor allem in der Reaktivität gegenüber  $[\text{CODRhCl}]_2$  beobachtet werden. Die Reaktion des perfluorierten Phosphans  $(R)\text{-17}$  mit  $[\text{CODRhCl}]_2$  in Gegenwart von  $\text{KPF}_6$  führte nicht, wie bei Phosphan  $(R)\text{-A}$  beobachtet, zur Koordination des Phosphoratoms an das Rhodium. Erst die Abstraktion des Chlorids durch  $\text{AgPF}_6$  führte zur Koordination der  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}$ -Gruppe an das Übergangsmetall. Der kationische Rhodium-(I)-COD-Komplex  $(R)\text{-18}$  mit zwei  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Substituenten zeigt dynamisches Verhalten, was in den NMR-Spektren zur Verbreiterung der Signale führt. Durch  $^{19}\text{F}$ -NMR-Untersuchungen bei tiefen Temperaturen konnte dieses dynamische Verhalten auf die Rotation der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Substituenten um die P-C-Bindungen zurückgeführt werden. Eine Inversion des sechsgliedrigen Chelattrings findet nicht statt.



**Gleichung 29:** Synthese des Phosphans mit perfluorierten Substituenten  $(R)\text{-17}$  und des Rhodium-Komplexes  $(R)\text{-18}$ .

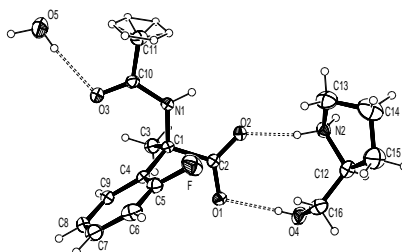
Sowohl von  $(R)\text{-18}$ , als auch von dem analogen bisher unbekanntem Komplex  $(R)\text{-18a}$  mit Phenyl-Substituenten am Phosphoratom konnten Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden (Abbildung 50). Der Komplex  $(R)\text{-18a}$  kristallisiert mit zwei kristallographisch unabhängigen

gigen Komplekkationen in der Elementarzelle. Die unterschiedlichen Strukturen dieser zwei Komplekkationen von (*R*)-**18a** ist auf verschiedene Anordnung der Ph<sub>2</sub>P-Aryl-Einheiten zurückzuführen. So liegt in der Festkörperstruktur von (*R*)-**18a** ein Komplekkation (*R*)-**18a**(1) mit einem P,N-Chelatring in verzerrter Boot-Konformation vor, während das andere Komplekkation (*R*)-**18a**(2) einen Chelatring aufweist, der als Übergang von der Halb-Boot- zu einer Halb-Sessel-Konformation zu beschreiben ist. Der Komplex mit zwei C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Substituenten (*R*)-**18** zeigt eine der Struktur von (*R*)-**18a**(2) vergleichbare Geometrie mit verzerrter Halb-Boot-Konformation. Die Kristallpackungen von (*R*)-**18a** und (*R*)-**18** dokumentieren die unterschiedliche Polarität der Phenyl- und der Pentafluorphenyl-Gruppen. In den Kristallen von (*R*)-**18** sind die PF<sub>6</sub>-Anionen zwischen den Flächen der Pentafluorphenyl-Gruppen angeordnet. In der Festkörperstruktur von (*R*)-**18a** weisen hingegen die Phenyl-Gruppen mit ihren Wasserstoffatomen in die Richtung der PF<sub>6</sub>-Anionen.



**Abbildung 50:** Strukturen der Rhodium(I)-Komplexe (*R*)-**18a**(1) (links), (*R*)-**18a**(2) (mitte) und (*R*)-**18** (rechts).

Chirale, hydrophile Liganden können durch nukleophile Substitution von Fluorid mittels KPh<sub>2</sub> oder KAsPh<sub>2</sub> an funktionalisierten Fluoraromaten synthetisiert werden. Für die Synthese von enantiomerenreinen Aminosäurephosphanen und Aminosäurearsanen wurde  $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)-alanin **21** durch fraktionierte Kristallisation des (*S*)- bzw. (*R*)-Prolinolum-Salzes **24** der N-Acetyl-Aminosäure erstmals in enantiomerenreiner Form erzeugt. Die absolute Konfiguration der Aminosäure (*R*)-**21** konnte durch Röntgenstrukturanalyse des (*S*)-Prolinolum-Salzes (*S,R*)-**24** bestimmt werden (Abbildung 51). Die enantiomerenreine  $\alpha$ -methylsubstituierte Aminosäure (*S*)-**21** bzw. (*R*)-**21** ist unter den extremen Bedingungen der nukleophilen aromatischen Substitution stabil gegenüber Racemisierung.



**Abbildung 51:** Struktur des (*S*)-Prolinolum-Salzes (*S,R*)-**24**.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden bisher unbekannte Triphenylarsanderivate mit *o*-Phenyl-essigsäure **27b**, *o*-Benzylamin- **28b** und Aminosäure-Substituenten **29b**, **30b** synthetisiert. Ausgehend von der enantiomerenreinen Aminosäure (*S*)-**21** bzw. (*R*)-**21** konnte sowohl das

Aminosäurephosphan **30a** als auch das Aminosäurearsan **30b** erstmals enantiomerenrein mit *R*- und *S*-Konfiguration erhalten werden. Das Aminosäurearsan **30b** ist das erste beschriebene enantiomerenreine Aminosäurearsan. Die Struktur des racemischen Aminosäurearsans **29b** konnte durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 52).

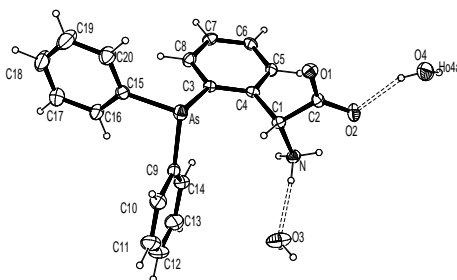


Abbildung 52: Festkörperstruktur des Aminosäurearsans **29b**.

Die Rhodium-(I)- und Palladium-(II)-Komplexe des neuartigen Liganden DuPHAMIN **6** wurde eingehend untersucht. Die Festkörperstrukturen der Rhodium-(I)-COD-Komplexe (*R,RR*)-**31** und (*S,RR*)-**31** sowie der Palladium-(II)-Komplexe (*R,RR*)-**33** und (*S,RR*)-**34** wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 53). Die diastereomeren Komplexe weisen verschiedene Chelatringkonformationen auf. Die absolute Konfiguration am benzylichen C-Atom bestimmt hierbei die Helicität der P,N-Chelatringe. Bei *R*-Konfiguration beobachtet man einen Chelatring mit  $\delta$ -Konformation, während *S*-Konfiguration einen Chelatring mit  $\lambda$ -Konformation erzwingt.

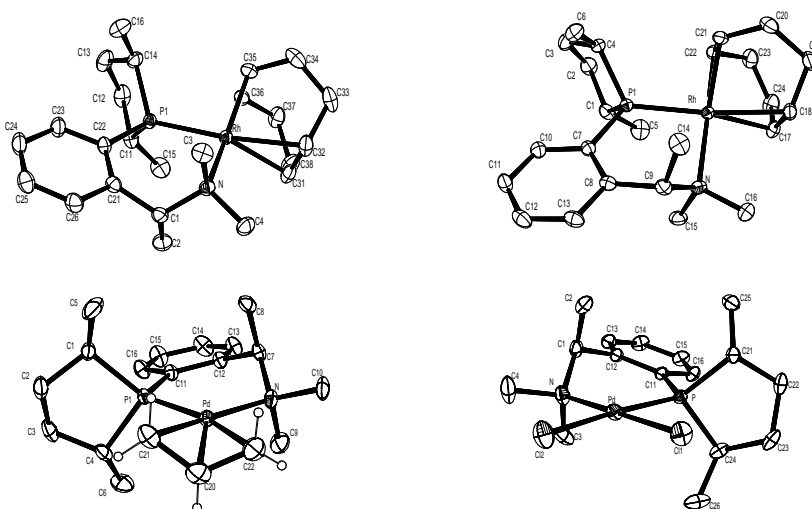


Abbildung 53: Strukturen der DuPHAMIN-Komplexe (*R,RR*)-**31** links-oben, (*S,RR*)-**31** rechts-oben, (*R,RR*)-**33** links-unten, (*S,RR*)-**34** rechts-unten.

Die katalytischen Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe wurden anhand von einfachen Beispielreaktionen untersucht. So hydriert der Rhodium-(I)-NBD-Komplex (*R,RR*)-**32** (*Z*)- $\alpha$ -Acetamido-Zimtsäuremethylester (**MAC**) mit einer Selektivität von 96 % ee zu dem (*R*)-*N*-Acetyl-Phenylalaninmethylester. Bei Hydrierungsexperimenten mit dem diastereomeren Rhodium-(I)-NBD-Komplex (*S,RR*)-**32** wurde **MAC** mit 60 % ee hydriert und ebenfalls *R*-Konfiguration des Produktes beobachtet. Die Hydrierungsexperimente mit den Rhodium-(I)-COD-Komplexen (*R,RR*)-**31** und (*S,RR*)-**31** zeigten eine bemerkenswert unterschiedliche Aktivität



dieser Komplexe gegenüber Wasserstoff. Der Komplex (*R,RR*)-**31** nimmt bei RT bereitwillig Wasserstoff auf, während der Komplex (*S,RR*)-**31** erst ab 60 °C Wasserstoff addiert.

Durch 2D-NOE-Spektroskopie konnte die in den Festkörperstrukturen beobachteten Konformationen der P,N-Chelatringe der Rhodium-(I)- und Palladium-(II)-Komplexe des DuPHAMINS in Lösung bestätigt werden. Diese Untersuchungen lieferten außerdem strukturelle Informationen über die an das Rhodium gebundenen Diolefinliganden und die Anordnung der an das Palladium gebundenen Allyl-Liganden. Die HH-NOESY-Spektren der Rhodium-(I)-Diolefin-Komplexe **31** und **32** weisen darauf hin, dass sterische Wechselwirkungen der Dimethylamino-Gruppen mit den Diolefinliganden für die unterschiedliche Reaktivität verantwortlich sind. Die durch NOE-Untersuchungen ermittelten Konformationen der Rhodium-(I)-Diolefin-Fragmente der Komplexe (*R,RR*)-**31** und (*S,RR*)-**31** unterscheiden sich grundlegend von den durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Strukturen.

Die HH-EXSY-Spektren der  $\mu^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexe (*R,RR*)-**33** und (*S,RR*)-**33** zeigen, dass die Isomerisierung des  $\mu^3$ -Allyl-Palladium-(II)-Komplexes nach einem  $\mu^3$ - $\mu^1$ - $\mu^3$ -Mechanismus verläuft. Dieser Prozess erfolgt selektiv unter Spaltung der Pd-C-Bindung *trans* zum Phosphor. Bei Anwesenheit von geringen Mengen Chlorids wurde außerdem die Spaltung der Pd-N-Bindung beobachtet.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Bargon (Physikalische/Theoretische Chemie, Universität Bonn) wurden exemplarisch PHIP-NMR-Untersuchungen der asymmetrischen Hydrierung mit (*R,RR*)-**31** durchgeführt. Dabei gelang es Rhodium-Dihydrid-Intermediate nachzuweisen, die Einblicke in den Reaktionsverlauf gestatten.

## 10 Tabellen:

### 10.1 NMR-Spektroskopische Daten der Verbindungen:

Tabelle 19:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopische Daten der Verbindungen:

	$\delta_{\text{P}}$ [ppm]	$J$ [Hz]		$\delta_{\text{P}}$ [ppm]	$J$ [Hz]
(S)-1	92.4 s	-	(S)-2	150.6 s	-
(R)-1			(R)-2		
(S)-3	-122.0	$^1J_{\text{PH}} = 201.3,$	(R,R)-4	150.2 s	-
(R)-3		198.8	(S,RR)-6	-4.5 s	-
(R,R)-5	156.4 d	$^1J_{\text{RhP}} = 239.8$	(R,R)-7	38.8 s	-
(R,RR)-6	-7.1 s	-	(S,S)-7		
(R,R)-8	-56.9 d	$^1J_{\text{PH}} = 223.7$	(R,R)-8a	-48.9 s	-
(S,S)-8		$^{3,4}J_{\text{PH}} = 4.2$	(S,S)-8a		
(R,R,R,R)-9	-37.8 s	-	(S,S,S,S)-10	-42.1 s	-
(S,S)-11	-11.4 d	$^3J_{\text{PP}} = 32.2$	(R,R)-12	-36.5 s	-
	-36.1 d		(R,R)-14	64.6 ddd	$^1J_{\text{RhP}} = 147.1$
(R,R,R,R)-13a	63.6 dd	$^1J_{\text{RhP}} = 152.4$ $^2J_{\text{PH}} = 51$		59.6 ddd	$^3J_{\text{PP}} = 22.8$ $^2J_{\text{PH}} = 52.0$ $^1J_{\text{RhP}} = 152.6$ $^3J_{\text{PP}} = 22.8$ $^2J_{\text{PH}} = 43.0$
(R,R,R,R)-15	44.2 br 34.3 br	-		-	-
(R)-16	-9.1	$^2J_{\text{PF}} = 59.8$ 74.4	(R)-17	-52.8 tt	$^3J_{\text{PF}} = 35.5$ 30.3
(R)-18	-8.4 d	$^1J_{\text{RhP}} = 172.2$	(R)-18a	19.8 d	$^1J_{\text{RhP}} = 155.9$
(R)-19	-16.0 s	-	27a	-14.3 s	-
28a	-15.0 s	-	29a	-19.2 s	-
(R)-30a	-15.8 s	-		-	-
(S)-30a			(R,RR)-31	25.2 d	$^1J_{\text{RhP}} = 150.4$
(S,RR)-31	28.3 d	$^1J_{\text{RhP}} = 152.6$	(R,RR)-32	28.7 d	$^1J_{\text{RhP}} = 167.8$
(S,RR)-32	32.4 d	$^1J_{\text{RhP}} = 167.9$	(R,RR)-33	35.4 s	-
(S,RR)-33	37.0 s	-		34.7 s	-
	37.8 s	-	(R,RR)-34	34.7 s	-
(S,RR)-34	37.3 s	-			

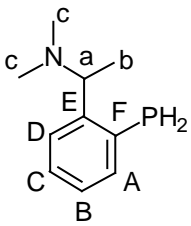
Tabelle 20:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*S*)-**1** und (*R*)-**1**:

<i>(S)</i> - <b>1</b>				$\text{C}_6\text{D}_6$		
<i>(R)</i> - <b>1</b>						
$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]	$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]		
A	7.80 ddd	7.1, 1.0	4.6	E	149.32	21.4
D	7.63 ddd	7.5, 1.7	3.4	F	140.12	19.3
C	7.24 m	-	-	D	130.33	4.1
E	7.18 m	-	-	B	128.71	-
a	4.13 dq	6.6	6.2	A	127.38	3.1
1	3.01 m	-	-	C	126.17	-
c	2.24 s	-	-	a	60.91	18.3
b	1.39 d	6.6	-	c	44.00	-
2	1.02 d	6.9	-	1	43.72	15.3
2'	0.99 d	7.1	-	1'	43.55	17.3
				b	21.84	-
				2	14.99	-
				2'	14.96	-

Tabelle 21:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*S*)-**2** und (*R*)-**2**:

<i>(S)</i> - <b>2</b>				$\text{C}_6\text{D}_6$		
<i>(R)</i> - <b>2</b>						
$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]	$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]		
A	7.86 ddd	7.6, 1.5	3.1	E	149.42	19.3
D	7.52 ddd	11.0, 7.8	3.6	F	139.49	26.5
C	7.39 m	-	-	C	130.20	-
E	7.30 m	-	-	A	129.84	6.1
a	4.12 dq	6.6	6.2	D	126.61	3.1
1	3.72 m	-	-	B	126.53	-
c	2.23 s	-	-	1	63.12	17.3
b	1.37 d	6.6	-	a	62.14	12.2
2	1.34 t	6.9	-	1'	61.71	15.3
2'	1.28 t	7.0	-	c	42.65	-
				b	18.49	-
				2	17.48	6.1
				2'	17.33	6.1

Tabelle 22:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*S*)-**3** und (*R*)-**3**:

				$\text{C}_6\text{D}_6$		
						
	$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]		$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]
A	7.41 „t“	6.6	6.6	E	148.55	11.2
D	7.23 dd	7.6	3.1	A	136.45	4.1
C	7.09 m	-	-	F	130.66	11.2
B	6.94 m	-	-	C	128.20	-
(PH)	3.98 *	10.8	201.3	D	126.92	3.1
(PH')	3.88 *	10.8	198.8	B	126.66	2.0
a	3.48 q	6.8	-	a	63.65	6.1
c	2.01 s	-	-	c	41.20	-
b	1.13 d	6.6	-	b	15.14	-

\* AB-Teil eines ABX-Spinsystems

Tabelle 23:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*R,R*)-4:

<i>(R,R)</i> -4				$\text{CD}_2\text{Cl}_2$		
$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]	$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]		
arom. H*	7.71 m	-	-	12	152.74	1.8
A	7.59 m	-	-	2	150.54	13.5
arom. H*	7.55 m	-	-	E	147.74	19.3
arom. H*	7.15 m	-	-	F	139.24	48.3
arom. H*	7.02 m	-	-	(C)*	133.75	1.5
B	7.02 m	-	-	(C)*	133.47	1.5
arom. H*	6.92 m	-	-	(C)*	131.68	-
C	6.90 m	-	-	(C)*	131.30	1.0
D	6.67 „t“	7.5	7.5	A	131.26	3.3
a	3.89 q	6.6	-	(CH)*	130.55	0.8
c	2.04 s	-	-	(CH)*	130.16	-
b	0.95 d	6.6	-	(CH)*	128.94	1.5
				(CH)*	128.78	-
				(CH)*	128.58	-
				(CH)*	127.55	-
				(CH)*	127.24	-
				B	126.80	-
				C	126.30	-
				(CH)*	126.25	-
				(CH)*	125.58	5.9
				(CH)*	125.22	3.0
				(CH)*	124.72	-
				(CH)*	124.47	-
				D	124.36	2.0
				13	123.99	-
				3	123.02	0.8
				a	58.21	7.9
				c	38.41	5.1
				b	7.87	3.1

\* Zuordnung unsicher

Tabelle 24:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von  $(R,R)$ -**5**:

$(R,R)$ - <b>5</b>				$\text{CD}_2\text{Cl}_2$				
	$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]		$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{RhC}}$ [Hz]	
	14	8.28 d	8.7	-	2	148.93	13.6	1.1
	4	8.08 d	8.1	-	12	148.72	7.1	-
arom. H*	8.02 d	8.1	-	E	145.64	26.2	-	
arom. H*	8.01 d	9.2	-	(CH)*	134.80	1.8	-	
	13	7.97 d	8.7	-	(C)*	133.05	1.5	-
arom. H*	7.56 m	-	-	(C)*	132.94	1.8	-	
arom. H*	7.34 m	-	-	(C)*	132.18	1.3	-	
	3	7.17 d	8.1	-	(C)*	132.09	1.0	-
	D	7.10 „t“	7.6	7.6	14	132.03	0.8	-
	C	6.92 „t“	7.9, 7.9	-	C	131.79	-	-
	$\alpha$	6.00 m	-	-	(CH)*	131.38	0.8	-
	$\alpha$	5.39 m	-	-	(C)*	131.17	12.2	-
	$\beta$	4.60 m	-	-	(CH)*	129.05	5.3	-
	a	3.72 q	6.5	-	D	128.95	-	-
c (eq)	2.87 s	-	-	-	4	128.91	-	-
$\gamma, \beta$	2.83 m	-	-	-	(CH)*	127.41	-	-
c (ax)	2.68 s	-	-	-	(CH)*	127.23	-	-
$\gamma$	2.52 m	-	-	-	(CH)*	127.15	-	-
b	2.47 d	6.5	-	-	(CH)*	127.13	-	-
$\gamma$	2.24-1.41	-	-	-	F	126.76	38.8	3.4
					(CH)*	126.47	-	-
					(CH)*	126.26	-	-
					(C)*	122.67	3.1	-
					13	121.73	2.5	-
					3	121.57	2.5	-
					(C)*	121.52	1.8	-
					$\alpha$	116.13	5.9	9.7
					$\alpha$	112.25	5.2	12.3
					$\beta$	83.56	11.9	0.9
					a	73.63	7.1	-
					$\beta$	72.89	1.4	11.3
					c (eq)	52.75	-	-
					c (ax)	51.46	2.8	-
					$\gamma$	34.63	3.3	-
					$\gamma$	31.56	-	-
					$\gamma$	29.04	-	-
					$\gamma$	25.64	2.0	-
					b	25.57	5.1	-

\* Zuordnung unsicher

Tabelle 25:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*S,RR*)-**6**:

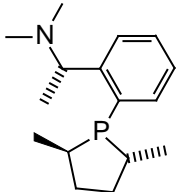
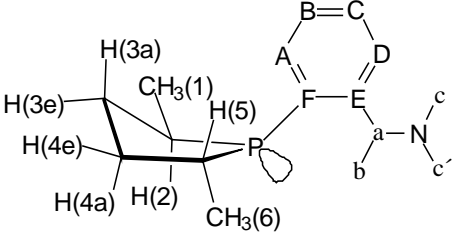
<i>(S,RR)</i> - <b>6</b>				$\text{C}_6\text{D}_6$		
						
	$\delta_{\text{H}}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]		$\delta_{\text{C}}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]
A	7.64 ddd	7.8, 1.5	3.8	E	152.48	21.9
D	7.39 ddd	7.7, 1.6	2.1	F	136.31	31.0
B	7.20 dd	7.8, 7.4	-	D	133.63	3.6
C	7.09 dd	7.7, 7.4	-	B	128.74	1.0
a	4.53 dq	6.6	6.8	A	126.60	5.1
c	2.15 s	-	-	C	126.13	-
b	1.27 d	6.6	-	a	61.86	24.4
				c	42.38	-
				3	37.04	1.5
				4	36.42	4.6
				5	35.62	10.2
				2	34.88	13.7
				6	21.00	37.1
				1	17.05	1.5
				b	17.03	-

Tabelle 26:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten des 2,5-Dimethylphospholanrings von (*S,RR*)-**6**:

i	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$J(\text{H}(1),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(2_{\text{ax}}),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(3_{\text{eq}}),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(3_{\text{ax}}),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(4_{\text{eq}}),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(4_{\text{ax}}),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(5_{\text{ax}}),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(6),i)$ [Hz]
H(1)	0.84								
H(2 <sub>ax</sub> )	2.34	6.97							
H(3 <sub>eq</sub> )	1.92	-	6.72						
H(3 <sub>ax</sub> )	1.53	-	9.65	-12.62					
H(4 <sub>eq</sub> )	2.07	-	-	3.39	5.70				
H(4 <sub>ax</sub> )	1.30	-	-	5.95	11.20	-12.98			
H(5 <sub>ax</sub> )	2.49	-	-	-	-	7.29	9.45		
H(6)	1.27	-	-	-	-	-	-	7.23	
P	-	9.09	23.46	8.67	5.61	14.71	3.34	5.30	18.54

Tabelle 27:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*R,R*)-**6**:

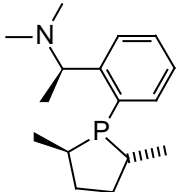
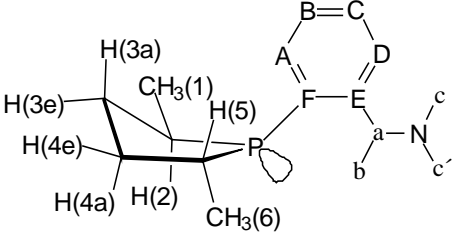
<i>(R,R)</i> - <b>6</b>				$\text{C}_6\text{D}_6$		
						
	$\delta_{\text{H}}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]		$\delta_{\text{C}}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]
A	7.71 ddd	7.8, 1.5	3.6	E	152.93	22.4
D	7.36 ddd	7.3, 1.5	1.7	F	135.92	31.0
B	7.21 dd	7.5, 7.8	-	D	133.27	3.1
C	7.08 dd	7.5, 7.3	-	B	129.03	-
a	4.68 dq	6.6	9.1	A	127.53	5.1
c	2.21 s	-	-	C	126.07	-
b	1.29 d	6.6	-	a	61.11	26.5
				c	43.48	-
				3	37.12	-
				2	37.08	12.2
				4	36.63	3.1
				5	34.84	13.2
				b	21.11	-
				6	21.00	36.1
				1	16.44	1.5

Tabelle 28:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten des 2,5-Dimethylphospholanrings von (*R,R*)-**6**:

i	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$J(\text{H}(1),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(2_{\text{ax}}),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(3_{\text{eq}}),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(3_{\text{ax}}),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(4_{\text{eq}}),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(4_{\text{ax}}),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(5_{\text{ax}}),i)$ [Hz]	$J(\text{H}(6),i)$ [Hz]
H(1)	0.80								
H(2 <sub>ax</sub> )	2.23	6.87							
H(3 <sub>eq</sub> )	1.88	-	6.51						
H(3 <sub>ax</sub> )	1.53	-	10.43	-12.70					
H(4 <sub>eq</sub> )	2.08	-	-	2.63	5.96				
H(4 <sub>ax</sub> )	1.26	-	-	6.22	11.62	-13.12			
H(5 <sub>ax</sub> )	2.52	-	-	-	-	7.29	9.84		
H(6)	1.28	-	-	-	-	-	-	7.20	
P	-	9.37	23.33	8.91	4.66	14.99	2.90	5.87	18.73





Tabelle 30:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*R,R*)-**8** und (*S,S*)-**8**:

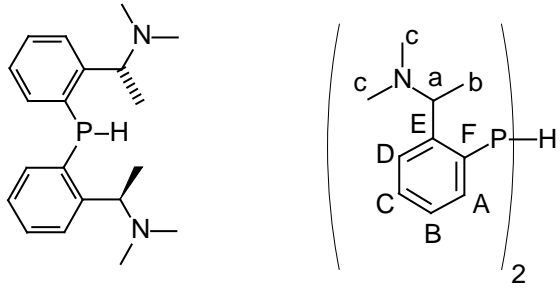
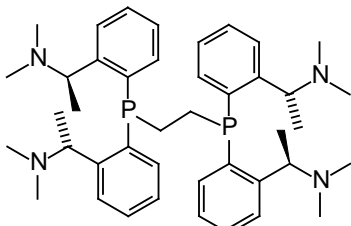
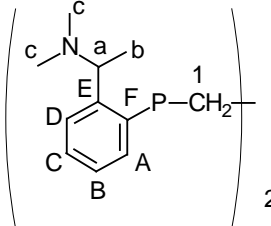
				$\text{C}_6\text{D}_6$	
<i>(R,R)</i> - <b>8</b>					
<i>(S,S)</i> - <b>8</b>					
					
$\delta_{\text{H}}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]	$\delta_{\text{C}}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	
D,D'	7.54 m	-	E'	150.00	15.8
A	7.35 „t“	7.0	E	149.41	16.3
A'	7.27 dd	6.9	A'	136.88	2.5
C,C'	7.16 m	-	A	135.87	3.1
B,B'	6.96 m	-	F'	135.18	14.2
(PH)	5.23 d	-	F	134.89	15.3
a	3.97 dq	6.6	B'	128.93	-
a	3.89 dq	6.6	B	128.53	-
c	2.13 s	-	D'	126.83	5.1
c'	2.01 s	-	D	126.82	-
b	1.25 d	6.6	C'	126.75	3.6
b'	1.20 d	6.6	C	126.59	1.6
			a'	63.07	13.7
			a	62.90	15.3
			c	42.42	-
			c'	42.26	-
			b'	17.72	-
			b	17.36	-

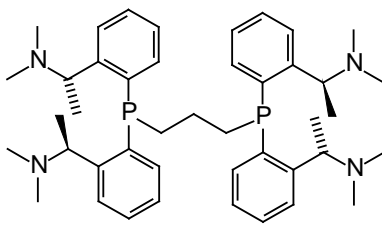
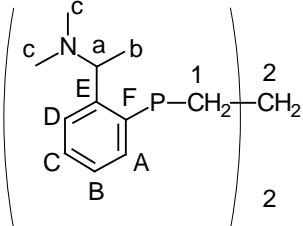
Tabelle 31:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von  $(S,S,S,S)$ -**9** und  $(R,R,R,R)$ -**9**:

$(R,R,R,R)$ - <b>9</b>			$(S,S,S,S)$ - <b>9</b>		
			$\text{C}_6\text{D}_6$		
					
$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]	$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	
A	7.75 m	-	E'	150.90	10.7
A'	7.63 m	-	E	150.29	10.9
D,B	7.29 m	-	F*	137.76	7.78, -24.62
D,B	7.16 m	-			$J_{\text{PP}} = 36.1$
C,C'	6.99 m	-	F'*	137.01	13.3, -29.9
b'	4.39 q**	6.6			$J_{\text{PP}} = 36.1$
b	4.18 q**	6.6	B,A	132.27	-
c'	2.39 s	-	B,A	132.15	-
c	2.22 s	-	B,A	129.08	-
1	2.11 m	-	B,A	128.75	-
b	1.33	6.6	D	127.25	2.5
b'	1.08	6.6	D'	127.11	2.5
			C	126.95	-
			C'	126.93	-
			a	62.70	11.2
			a'	61.62	11.2
			c	43.59	-
			c'	42.72	-
			1	25.67*	22.6, -26.28
					$J_{\text{PP}} = 36.1$
			b	21.20	-
			b'	17.84	-

\* X-Teil eines ABX-Spinsystems

\*\*  $^{31}\text{P}$ -entkoppelt

Tabelle 32:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (S,S,S,S)-10:

(S,S,S,S)-10				$\text{C}_6\text{D}_6$		
						
$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]	$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]		
D	7.76 dd	7.8	4.0	E	150.91	21.4
D'	7.64 dd	7.9	3.9	E'	150.16	21.6
A	7.31 „t“	7.8	7.8	F	137.98	15.8
C	7.23 m	-	-	F'	137.10	17.0
B	7.02 m	-	-	A	132.36	-
a	4.34 dq	6.4	6.9	A'	132.01	-
a'	4.17 dq	6.4	6.4	C	129.03	-
c	2.20 s	-	-	C'	128.70	-
c'	2.02 s	-	-	D	127.17	8.1
b	1.37 d	6.4	-	D'	127.12	7.9
b'	1.06 d	6.4	-	B	126.88	-
				B'	126.88	-
				a	62.72	22.1
				a'	61.63	22.4
				c	43.63	-
				c'	42.77	-
				1	30.54 *	13.1, 13.4
				2	24.48 t	18.8
				b'	21.28	-
				b	18.06	-

\* X-Teil eines ABX-Spinsystems

Tabelle 33:  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopische Daten von (*S,S*)-**11**:

<i>(S,S)</i> - <b>11</b>				$\text{C}_6\text{D}_6$		
$\delta_{\text{H}}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]	$\delta_{\text{C}}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]		
D	7.73 dd	7.8	3.8	E	150.89	20.9
D'	7.59 dd	7.7	4.0	E'	150.05	21.6
4	7.38 m	-	-	3	139.42	15.3
B, B'	7.20 m	-	-	3'	139.31	15.5
C, C'	7.16 m	-	-	F	137.79	16.0
5, 6	7.03 m	-	-	F'	136.66	17.8
A, A'	6.94 m	-	-	4	133.35	18.8
a	4.38 dq	6.1	6.9	4'	133.10	18.6
a'	4.15 dq	6.5	6.3	B	132.18	1.5
1, 2	2.26 m	-	-	B'	132.15	1.0
c	2.14 s	-	-	C	129.09	-
c	1.99 s	-	-	5, 6	128.67	m
b	1.33 d	6.5	-	D	127.27	4.8
b	1.08 d	6.1	-	A	127.01	4.8
				A'	127.00	3.6
				a	62.72	21.9
				a	61.52	22.1
				c	43.49	-
				c	42.42	-
				1, 2*	25.77 dd	18.9, 14.9
				1, 2*	24.41 dd	16.7, 15.6
				b	20.95	-
				b	17.28	-

\* Zuordnung unsicher

Tabelle 34:  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopische Daten von (*S,S*)-**11**:

<i>(R,R)</i> - <b>12</b>				$\text{C}_6\text{D}_6$	
$\delta_{\text{H}}$			$\delta_{\text{C}}$	$^nJ_{\text{CP}}$	
arom. H	7.8-7.0 br	-	arom. C	145.90 br	-
$\underline{\text{CH}}\text{CH}_2$	3.61 br	-	arom. C	126.94 br	-
$\text{CH}\underline{\text{CH}}_2$	2.16 br	-	a	61.88 br	-
	1.46 br	-	$\underline{\text{CH}}\text{CH}_2$	43.49 br	-
	0.99 br	-	c'	25.78 br	-
			b	20.00 br	-
			b'	18.98 br	-

Tabelle 35:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*R,R*)-**13**:

<i>(R,R)</i> - <b>13</b>				$\text{CD}_2\text{Cl}_2$			
$\delta_{\text{H}}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]	$\delta_{\text{C}}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{RhC}}$ [Hz]		
A	9.07 dd	7.4	14.5	E	147.79	1.0	-
C,D	7.70 m	-	-	E'	145.54	4.6, 4.6	-
B,D'	7.59 m	-	-	A	142.33	m	-
C'	7.46 m	-	-	C	132.60	1.1, 1.1	-
B'	7.15 m	-	-	D	131.63	2.9, 2.9	-
A'	6.83 dd	8.1	11.2	A'	131.37	m	-
2	4.66 m	-	-	C'	130.98	1.1, 1.1	-
1 eq	4.20 dm	-	50.0	D'	130.14	4.0, 4.0	-
2	4.08 m	-	-	F	128.83	m	-
a	3.83 m	-	-	B'	127.46	4.6, 4.6	-
1 ax	2.31 m	-	-	B	127.17	7.6, 7.6	-
3	2.29 m	-	-	2	104.07	4.5, 4.3	7.6
c	2.12 m	-	-	2	96.40	4.3, 4.3	6.9
c'	1.73 m	-	-	a	59.68	1.4, 1.4	-
b'	1.33 d	6.6	-	a'	59.46	3.6, 3.6	-
b	0.93 d	6.1	-	c	40.13	-	-
				c'	40.01	-	-
				3	31.20	-	-
				3	29.61	-	-
				b	28.24	-	-
				b'	27.43	-	-
				1	11.96	m	-

Tabelle 36:  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{19}\text{F}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*R*)-17:

<i>(R)</i> -17				$\text{C}_6\text{D}_6$		
$\delta_{\text{H}}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]	$\delta_{\text{C}}$	$^nJ_{\text{CF}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	
A	7.42 m	-	E	149.78	-	26.0
D	7.12 m	-	2	148.08	241.0	1.9
B,C	7.00 m	-	2'	147.99	242.1	-
a	3.89 dq	6.7	4	142.07	255.7	-
c	1.56 s	-	4'	141.64	254.6	-
b	1.04 d	6.7	3	137.85	256.9	-
			3	137.67	252.0	-
			A	135.98	-	-
			F	130.44	-	13.6
			C	130.06	-	-
			B	127.42	-	-
			D	126.29	-	6.5
			1	112.58	m	44.5
			1'	112.41	m	36.0
			a	60.95	-	11.8
			c	38.61	-	-
			b	9.58	-	-
$\delta_{\text{F}}$	$^nJ_{\text{FF}}$ [Hz]					
2	-131.13 m	-				
2'	-132.26 m	-				
4	-152.01 tt	21.0, 3.4				
4'	-153.24 tt	20.9, 2.6				
3'	-161.66 ddd	25.6, 20.9, 8.6				
3	-162.85 ddd	24.0, 21.0, 8.6				

Tabelle 37:  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{19}\text{F}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*R*)-**18**:

<i>(R)</i> - <b>18</b>			$\text{CD}_2\text{Cl}_2$		
$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]		$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CF}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]
A	7.63 m	-	E	145.98	-
C	7.58 m	-	2,3	140.12	248.4
B	7.51 m	-	4	138.76	252.2
D	7.36 m	-	A	134.44	-
$\alpha$	5.84 m	-	C	134.06	5.1
$\alpha$	5.38 m	-	D	133.02	-
a	3.67 q	6.3	B	130.84	6.1
$\beta$	3.41 m	-	$\alpha$	111.55	-
$\beta$	3.16 m	-	$\alpha$	108.25	-
COD	2.74-2.07	-	a	83.43	-
b	1.68 d	6.3	$\beta$	75.64	-
			$\beta$	74.08	-
			c	50.21	-
			c	49.55	-
			COD	32.28	-
			COD	31.93	-
			COD	31.71	-
			COD	29.11	-
			b	22.83	-
$\delta\text{F}$ (298 K)	$^nJ_{\text{FH}}$ [Hz]		$\delta\text{F}$ (185 K)	$^nJ_{\text{FH}}$ [Hz]	
$\text{PF}_6$	-73.58 sept	712.8	$\text{PF}_6$	-73.09 sept	712.8
2'	-124.63 m	-	2	-120.85 m	-
2	-126.39 m	-	2'	-122.40 m	-
4'	-144.28 m	-	2'	-125.83 m	-
4	-144.74 m	-	2	-132.30 m	-
3'	-157.29 m	-	4'	-143.12 m	-
3	-158.19 m	-	4	-144.37 m	-
			3	-156.19 m	-
			3	-156.69 m	-
			3'	-157.16 m	-
			3'	-158.34 m	-



Tabelle 38:  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{19}\text{F}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*R*)-**19**:

<i>(R)</i> - <b>19</b>			$\text{CD}_2\text{Cl}_2$		
$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}[\text{Hz}]$		$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CP}}[\text{Hz}]$	$^nJ_{\text{CF}}[\text{Hz}]$
A	7.78 m	-	2	148.23 d	- 250.2
C	7.65 m	-	3	147.39 d	- 244.1
B	7.53 m	-	E	146.57 br	- -
D	7.36 m	-	*	146.35 br	- -
c	3.62 s	-	4	138.40 d	- 254.3
c	3.24 s	-	C	134.75 br	- -
a	2.73 q	6.1	D	132.47 br	11.2 -
b	1.52 d	6.1	B	130.83 br	8.1 -
	$\delta\text{F}$	$^nJ_{\text{PF}}[\text{Hz}]$	1	117.74 d	47.8 -
2'	-121.76 m	-	a	73.76 d	9.1 -
2	-127.74 m	-	c	54.04 s	- -
4'	-143.41 m	-	c	52.06 s	- -
4	-147.07 m	-	b	22.49 d	4.1 -
3'	-158.82 m	-			
3	-159.70 m	-			

Tabelle 39:  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{19}\text{F}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von **20**:

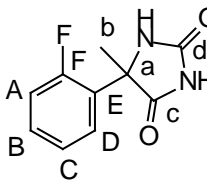
20				DMSO- $d_6$		
						
$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{FH}}$ [Hz]		$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CF}}$ [Hz]	
NH	8.30 s	-	-	c	177.69	-
C	7.48 m	-	-	F	160.82	248.2
B	7.38 ddd	7.9, 7.6	5.3	d	156.85	-
D	7.19 dd	7.6	7.6	E	131.10	9.2
A	7.16 dd	8.2	12.1	C	128.76	4.1
b	1.69 s	-	-	D	126.55	11.2
				B	124.79	3.1
$\delta\text{F}$		-	$^nJ_{\text{FH}}$ [Hz]	A	116.39	22.4
	- 114.36		12.1	a	61.76	-
			7.6	b	23.33	-
			5.3			

Tabelle 40:  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{19}\text{F}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*S*)-**21** und (*R*)-**21**:

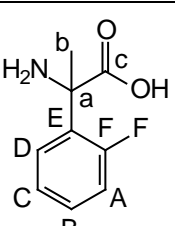
<i>(R)</i> - <b>21</b>				<i>(S)</i> - <b>21</b>		
				D $_2$ O		
						
$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{FH}}$ [Hz]		$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CF}}$ [Hz]	
C	7.57 dd	7.8	8.0	c	174.61	-
B	7.39 ddd	7.8, 7.5	5.4	F	161.66	246.2
D	7.27 m	-	-	E	134.40	9.2
A	7.17 dd	8.2	12.0	C	129.77	2.0
b	1.24 s	-	-	B	127.00	2.0
				D	123.66	12.2
$\delta\text{F}$		-	$^nJ_{\text{FH}}$ [Hz]	A	117.81	21.4
	-114.96		12.0	a	60.29	-
			8.0	b	22.51	-
			5.4			

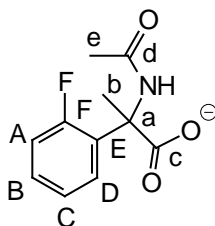
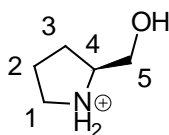
Tabelle 41:  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{19}\text{F}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*S*)-**22** und (*R*)-**22**:

				D <sub>2</sub> O		
				( <i>R</i> )- <b>22</b>		
				( <i>S</i> )- <b>22</b>		
$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{FH}}$ [Hz]	$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CF}}$ [Hz]		
C	7.60 dd	7.9	8.0	c	174.23	-
B	7.52 ddd	8.0, 7.7	5.8	F	162.24	246.2
D	7.33 dd	7.1	8.4	E	135.22	9.2
A	7.23 dd	8.4	12.0	C	130.39	2.0
OMe	3.79 s	-	-	B	127.75	3.1
b	2.02 s	-	-	D	124.38	12.2
				A	118.60	21.4
				a	60.88	-
				OMe	56.74	-
				b	23.29	-
$\delta\text{F}$		$^nJ_{\text{FH}}$ [Hz]				
	-114.12		12.0			
			8.4			
			8.0			
			5.8			

Tabelle 42:  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{19}\text{F}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*S*)-**23** und (*R*)-**23**:

				CD <sub>3</sub> OD		
				( <i>R</i> )- <b>23</b>		
				( <i>S</i> )- <b>23</b>		
$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{FH}}$ [Hz]	$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CF}}$ [Hz]		
NH	8.13 s	-	-	c	172.97	-
C	7.35 ddd	8.0, 8.0	5.6	d	168.70	-
B	7.28 ddd	7.1, 6.2	6.7	F	160.00	246.9
D	7.11 dd	7.6	7.6	E	129.22	8.8
A	7.08 dd	8.1	12.1	C	128.68	4.1
e,b	1.84 s	-	-	D	128.53	11.6
e,b	1.80 s	-	-	B	123.52	3.3
				A	116.13	22.4
$\delta\text{F}$		$^nJ_{\text{FH}}$ [Hz]		a	59.46	1.4
	-111.37		12.1	b	23.08	2.7
			7.6	e	22.86	-
			6.7			
			5.6			

Tabelle 43:  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{19}\text{F}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*R,S*)-**24** und (*S,R*)-**24**:

<i>(R,S)</i> - <b>24</b>				CD <sub>3</sub> OD		
<i>(S,R)</i> - <b>24</b>						
						
	$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{FH}}$ [Hz]		$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CF}}$ [Hz]
NH	8.12 m	-	-	d**	178.99	-
C	7.55 „t“	8.0	7.9	d	178.95	-
B	7.20 m	7.9, 7.5	5.2	c**	170.03	-
D	7.09 m	7.5, 7.5	-	c	170.96	-
A	6.94 m	8.1	11.9	F	162.07	246.2
6	3.74 m	-	-	E	132.07	12.2
7	3.59 m	-	-	C	130.69	4.1
8	3.56 m	-	-	B	129.40	9.2
9	3.16 m	-	-	A	124.26	3.1
10	1.98 m	-	-	D	116.17	22.4
b	1.93 s	-	-	a	62.66	-
d	1.89 s	-	-	a**	61.66	-
2	1.71 m	-	-	5	61.56	-
				1	46.39	-
				3	27.10	-
				2	24.81	-
				b	23.63	-
				b**	23.68	-
				e	22.69	-
	$\delta\text{F}^*$					
<i>S,S</i>	-114.86	-				
<i>S,R</i> **	-114.87	-				
<i>S,R</i>	-114.88	-				

\*  $^1\text{H}$ -entkoppelt

\*\* Amid-Isomer

Tabelle 44:  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{19}\text{F}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von **25**:

25				CD <sub>3</sub> OD		
$\delta_{\text{H}}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{FH}}$ [Hz]	$\delta_{\text{C}}$	$^nJ_{\text{CF}}$ [Hz]		
NH	8.16 s	-	c	177.67	-	
B	7.57 dd	8.0	c**	177.72	-	
C	7.24 ddd	7.9, 7.5	d	170.76	-	
D	7.13 dd	7.6	d**	170.83	-	
A	6.99 dd	8.0	F	161.94	246.1	
NCH <sub>2</sub> -	3.04 q	7.3	E	131.76	11.2	
b	1.98 s	-	C	130.57	4.1	
e	1.91 s	-	D	129.52	9.2	
NCH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1.19 d	7.3	B	124.29	3.1	
			A	116.24	23.4	
	$\delta_{\text{F}}^*$		a	61.37	-	
			a**	61.45	-	
	-114.39	-	1	47.12	-	
**	-114.38	-	b	23.69	-	
			b**	23.74	-	
			e	22.85	-	
			2	8.99	-	

\*  $^1\text{H}$ -entkoppelt

\*\* Amid-Isomer

Tabelle 45:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von **27b**:

27b			CD <sub>3</sub> OD	
$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]		$\delta\text{C}$	
B,D,2-4	7.28 m	-	CO <sub>2</sub> H	175.02
C	7.10 „t“	7.4	E	141.01
A	6.96 d	7.6	1	140.56
a	3.82 s	-	1'	140.16
			2	135.10
			2'	134.80
			*	131.72
			*	129.97
			3,3'	129.76
			*	129.61
			*	128.49
			a	41.54

Tabelle 46:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von **28b**:

28b			CD <sub>3</sub> OD	
$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]		$\delta\text{C}$	
D	7.53 d	6.6	E	140.85
B	7.44 t	7.4	1	138.85
Ph	7.34 m	-	F	138.19
Ph	7.26 m	-	A	135.33
A	7.01 d	7.4	2	134.81
a	4.24 s	-	*	132.63
			*	130.78
			*	130.52
			4	130.12
			3	130.09
			*	129.99
			*	129.82
			a	43.04

\*Zuordnung unsicher

Tabelle 47:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von **29**:

29		CD <sub>3</sub> OD
$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$\delta\text{C}$
D	7.53 d	7.63
C, Ph	7.33 m	-
B	7.11,,t <sup>cc</sup>	7.38
A	7.00 d	7.63
a	5.10 s	-
		CO <sub>2</sub> H
		E
		1,F*
		1,F*
		1,F*
		A
		2
		2'
		C
		3
		3'
		4
		4
		B
		D
		A

\* Zuordnung unsicher

Tabelle 48:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*R*)-**30a** und (*S*)-**30a**:

<i>(R)</i> - <b>30a</b> <i>(S)</i> - <b>30a</b>				CD <sub>3</sub> OD		
$\delta_{\text{H}}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]		$\delta_{\text{C}}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	
D	7.73 dd	7.9	4.8	CO <sub>2</sub> H	184.40	-
C	7.54 „t“	8.0	-	E	153.72	26.4
A,Ph	7.30 m	-	-	F,1*	139.87	11.6
B	7.16 m	-	-	F,1*	139.19	10.6
b	2.08 s	-	-	A	138.69	2.0
				F,1*	136.55	16.7
				2	134.51	18.8
				2'	134.27	18.8
				*	130.36	-
				*	129.55	-
				3	129.50	6.1
				3'	129.30	6.6
				*	129.23	-
				*	127.82	-
				D	127.74	-
				a	64.11	7.1
				b	29.42	-

\* Zuordnung unsicher



Tabelle 49:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*R*)-**30b** und (*S*)-**30b**:

<i>(R)</i> - <b>30b</b>		<i>(S)</i> - <b>30b</b>		CD <sub>3</sub> OD
$\delta_{\text{H}}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$\delta_{\text{C}}$		
D	7.68 d	8.14	CO <sub>2</sub> H	176.04
C	7.49 m	-	E	145.31
3	7.39 m	-	1,F*	140.95
A,4	7.30 m	-	1,F*	140.39
2	7.28 m	-	1,F*	140.01
B	7.21 „t“	6.87	A	138.81
b	2.02 s	-	2	134.73
			2'	134.63
			C	132.06
			3	130.67
			*	130.40
			*	129.80
			*	129.75
			3'	129.68
			*	129.63
			*	129.58
			*	129.52
			D	129.03
			a	65.32
			b	25.91

\*Zuordnung unsicher

Tabelle 50:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*S,RR*)-**31**:

<i>(S,RR)</i> - <b>31</b>				$\text{CD}_2\text{Cl}_2$		
$\delta_{\text{H}}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]	$\delta_{\text{C}}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{RhC}}$ [Hz]	
A	7.61 m	-	E	146.43	14.8	-
BC	7.49 m	-	B	134.84	1.1	1.1
D	7.18 m	-	A	132.33	2.3	-
$\alpha$	5.44 m	-	D	131.73	8.9	-
$\alpha$	4.95 m	-	C	129.71	4.8	-
$\beta$	4.11 m	-	F	124.91	23.9	-
a	3.56 q	6.4	$\alpha$	106.06	6.1	8.4
$\beta$	3.31 m	-	$\alpha$	100.41	7.1	13.0
2	2.87 m	-	$\beta$	81.72	-	12.5
*	2.76 m	-	a	73.64	6.1	-
c (eq)	2.70 s	-	$\beta$	68.54	1.0	12.2
*	2.53 m	-	c (eq)	52.19	-	-
*	2.40 m	-	c (ax)	51.57	3.3	-
c (ax)	2.34 s	-	2	44.14	26.5	1.3
b	2.26 d	6.6	3	38.11	2.3	-
*	2.20 m	-	COD	36.05	1.4	1.4
*	1.97 m	-	COD	35.63	3.8	-
6	1.82 dd	6.9	5	33.46	25.9	1.0
*	1.53 m	-	4	32.47	-	-
1.	0.91 dd	6.4	COD	28.90	1.3	-
			COD	26.03	2.5	-
			b	23.92	5.6	-
			6	19.62	9.7	-
			1	14.05	0.8	-

\*Zuordnung unsicher

Tabelle 51:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*R,RR*)-**31**:

<i>(R,RR)</i> - <b>31</b>				$\text{CD}_2\text{Cl}_2$			
	$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]		$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{RhC}}$ [Hz]
A	7.59 m	-	-	E	145.91	14.8	-
BC	7.48 m	-	-	B	134.11	1.0	1.0
D	7.19 m	-	-	D	132.31	8.9	-
$\alpha$	5.50 m	-	-	A	132.01	2.3	-
$\alpha$	4.93 m	-	-	C	129.79	5.1	-
$\beta$	4.15 m	-	-	F	124.88	23.1	-
$\beta$	3.57 m	-	-	$\alpha$	105.38	7.9	7.9
a	3.47 q	6.4	-	$\alpha$	101.33	7.3	11.6
c (eq)	2.69 s	-	-	$\beta$	81.70	0.9	13.1
2	2.60 m	-	-	a	73.15	5.9	-
c (ax)	2.58 s	-	-	$\beta$	69.52	0.9	11.8
*	2.41 m	-	-	c (eq)	51.11	-	-
*	2.23 m	-	-	c (ax)	49.75	2.5	-
*	2.09 m	-	-	2	45.93	25.6	1.7
b	1.83 d	6.6	-	3	38.35	2.0	-
6	1.70 dd	7.1	17.3	COD	35.95	1.7	1.7
*	1.48 m	-	-	5	35.68	25.2	1.0
1	1.29 dd	7.1	14.2	COD	33.51	3.1	-
				COD	31.07	2.5	-
				4	30.31	-	-
				COD	27.98	2.0	-
				b	25.89	4.1	-
				6	18.02	6.6	-
				1	13.54	1.3	-

\*Zuordnung unsicher

Tabelle 52:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*S,RR*)-**32**:

<i>(S,RR)</i> - <b>32</b>				$\text{CD}_2\text{Cl}_2$			
	$\delta_{\text{H}}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]		$\delta_{\text{C}}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{RhC}}$ [Hz]
A	7.73 m	-	-	E	148.52	15.3	-
BC	7.52 m	-	-	B	136.07	1.3	1.3
D	7.29 m	-	-	A	132.73	2.3	-
$\alpha$	5.67 m	-	-	D	132.25	9.4	-
$\alpha$	5.43 m	-	-	C	129.95	5.3	-
$\beta$	4.17 m	-	-	F	124.66	24.2	-
$\gamma$	4.10 m	-	-	$\alpha$	92.20	6.2	8.0
$\beta$	4.05 m	-	-	$\alpha$	87.55	5.3	10.4
$\gamma$	4.02 m	-	-	a	73.34	5.1	-
a	3.74 dq	6.6, 1.6	-	$\delta$	66.61	1.7	5.2
c (eq)	2.87 s	-	-	$\beta$	63.74	-	10.7
5,2	2.86 m	-	-	$\beta$	56.28	-	9.9
c (ax)	2.68 s	-	-	$\gamma$	53.58	2.8	1.3
4	2.37 m	-	-	$\gamma$	52.30	2.0	2.0
b	2.22 d	6.6	-	c (eq)	51.70	-	-
3	2.14 m	-	-	c (ax)	50.65	2.8	-
4	2.07 m	-	-	5	44.90	26.6	1.4
3	1.91 m	-	-	4	38.34	4.3	-
6	1.84 dd	7.0	18.2	3	36.67	1.4	1.4
$\delta$	1.65 m	-	-	2	33.17	28.0	1.8
$\delta$	1.54 m	-	-	b	24.35	3.8	-
4	1.41 m	-	-	6	18.91	10.7	1.0
1	0.89 dd	6.9	14.9	1	14.31	2.0	-

Tabelle 53:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*R,R*)-**32**:

<i>(R,R)</i> - <b>32</b>				Aceton- $\text{d}_6$			
	$\delta_{\text{H}}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]		$\delta_{\text{C}}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{RhC}}$ [Hz]
A	7.65 m	-	-	E	148.80	15.3	-
BC	7.52 m	-	-	B	136.38	1.3	1.3
D	7.30 m	-	-	A	133.20	2.3	-
$\alpha$	5.58 m	-	-	D	133.13	9.2	-
$\alpha$	5.38 m	-	-	C	130.73	5.1	-
$\beta$	4.32 m	-	-	F	125.17	23.9	-
$\beta$	4.20 m	-	-	$\alpha$	92.01	6.1	8.9
$\gamma$	4.04 m	-	-	$\alpha$	87.22	5.6	9.7
$\gamma$	4.02 m	-	-	a	72.95	5.6	-
a	3.64 dq	6.6	1.9	$\delta$	67.57	5.3	1.8
5,2	2.60 m	-	-	$\beta$	65.65	-	11.3
c (eq)	2.59 s	-	-	$\beta$	56.40	-	9.9
c (ax)	2.54 s	-	-	$\gamma$	53.83	2.3	1.3
3,4	2.26 m	-	-	$\gamma$	53.55	2.0	2.0
4	1.95 m	-	-	c (eq)	51.57	-	-
b	1.87 dd	6.6	0.5	c (ax)	49.64	1.8	-
6	1.64 dd	7.1	17.6	5	46.51	26.2	1.8
$\delta$	1.64 m	-	-	4	38.51	4.1	-
$\delta$	1.53 m	-	-	3	37.11	1.5	1.5
3	1.29 m	-	-	2	35.46	30.0	1.5
1	1.18 dd	7.2	14.3	b	26.68	3.8	-
				6	18.15	8.1	1.0
				1	14.80	2.5	-

Tabelle 54:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*S,RR*)-**33**:

<i>(S,RR)</i> - <b>33</b>				$\text{CD}_2\text{Cl}_2$		
<b>major</b>	$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]	$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	
A	7.66 m	-	-	E	147.84	14.8
B,C	7.55 m	-	-	D	135.41	1.0
D	7.28 m	-	-	C	132.95	2.3
12	5.76 dddd	14.1, 7.7, 6.9	12.2	A	132.49	9.7
13s	4.74 dddd	7.7, 2.4, 0.7	5.5	B	129.81	5.6
13a	3.84 ddd	14.1, 0.7	9.2	F	121.61	24.4
11s	3.79 dm	6.5	-	12	122.68	5.1
a	3.53 q	6.6	-	13	82.91	27.2
c (eq)	3.29 s	-	-	a	73.35	5.9
2,5	2.85 m	-	-	c (eq)	58.47	-
11a	2.53 dm	12.3	-	c (ax)	51.68	1.5
c (ax)	2.48 s	-	-	11	51.33	2.3
4,3	2.4; 1.9 m	-	-	2,5	41.31	27.2
b	1.87 d	6.6	-	2,5	39.96	27.0
6	1.18 dd	6.9	20.3	4,3	37.70	1.0
1	0.99 dd	7.1	15.8	4,3	35.73	6.1
				b	25.22	4.6
				6	19.29	12.7
				1	15.33	3.3
<b>minor</b>	$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]	$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	
A	7.66 m	-	-	E	147.86	14.2
B,C	7.55 m	-	-	D	135.43	-
D	7.28 m	-	-	C	132.93	2.3
12	5.91 dddd	14.2, 7.8, 6.8	12.0	A	132.47	9.4
13s	4.68 dddd	7.8, 2.3, 0.8	5.3	B	129.72	5.3
13a	3.98 ddd	14.2, 1.0	9.0	12	122.67	5.3
a	3.47 q	6.6	-	F	121.21	24.4
11s	3.39	6.8, 3.8, 1.9	-	13	84.76	26.7
c (eq)	3.26 s	-	-	a	73.40	5.1
11a	2.89 dm	12.9	-	c (eq)	59.38	-
2,5	2.85 m	-	-	c (ax)	51.52	2.0
c (ax)	2.62 s	-	-	11	51.50	1.5
4,3	2.4; 1.9 m	-	-	2,5	41.12	27.2
b	1.67 d	6.6	-	2,5	40.80	27.0
6	1.39 dd	6.9	20.0	4,3	37.67	-
1	0.91 dd	7.1	15.9	4,3	35.78	7.1
				b	24.66	3.3
				6	19.08	12.2
				1	15.77	3.8

Tabelle 55:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*R,RR*)-**33**:

<i>(R,RR)</i> - <b>33</b>				$\text{CD}_2\text{Cl}_2$		
<b>major</b>	$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]	$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	
A	7.60 m	-	-	E	148.01	14.5
B,C	7.54 m	-	-	A	135.94	-
D	7.28 m	-	-	B	135.70	-
12	5.82 dddd	15.0, 7.9, 6.9	11.4	C	132.85	2.4
13s	4.68 ddd	7.9, 2.4,	5.2	D	129.69	5.4
13a	4.06 dd	15.0	9.1	F	*	
11s	3.92 d	7.0	-	12	122.83	5.0
a	3.45 q	6.8	-	13	84.13	26.9
c (eq)	3.26 s	-	-	a	73.20	-
2,5	2.80 m	-	-	c (eq)	59.23	-
c (ax)	2.69 s	-	-	c (ax)	51.68	1.8
11a	2.39 dm	13.0	-	11	50.97	1.8
4,3	2.4; 1.9 m	-	-	2,5	44.10	26.3
b	1.61 d	6.7	-	5,2	40.84	27.3
6	1.28 dd	6.9	19.9	3,4	37.60	1.5
1	1.20 dd	7.2	15.3	4,3	36.42	4.9
				b	25.75	-
				6	17.97	10.1
				1	14.06	3.0
<b>minor</b>	$\delta\text{H}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]	$\delta\text{C}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	
A	7.60 m	-	-	E	147.78	2.3
B,C	7.54 m	-	-	A	135.94	-
D	7.28 m	-	-	D	132.28	9.4
12	5.83 dddd	14.1, 7.8, 6.8	12.2	B	129.73	5.4
13s	4.76 ddd	7.8, 2.4	5.8	C	121.65	5.5
13a	3.81 dd	14.1	9.4	F,12	*	
11s	3.52 d	6.9	-	13	83.45	27.3
a	3.45 q	6.8	-	a	73.11	-
c (eq)	3.28 s	-	-	c (eq)	58.14	-
11a	2.95 dm	12.9	-	11	51.79	-
2,5	2.8 m	-	-	c (ax)	51.36	-
c (ax)	2.52 s	-	-	2,5	44.10	26.3
4,3	2.4; 1.9 m	-	-	5,2	41.95	26.7
b	1.81 d	6.7	-	3,4	37.67	1.3
6	1.43 dd	7.0	19.8	4,3	36.78	4.9
1	1.08 dd	7.2	15.3	b	26.05	-
				6	18.02	9.8
				1	14.06	3.0

- Zuordnung unsicher

Tabelle 56:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Daten von (*S,RR*)-**34** und (*R,RR*)-**34**:

<i>(S,RR)</i> - <b>34</b>				$\text{CD}_2\text{Cl}_2$		
<i>(S,RR)</i> - <b>34</b>				$\text{CD}_2\text{Cl}_2$		
	$\delta_{\text{H}}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]		$\delta_{\text{C}}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]
A	7.64 m	-	-	E	146.69	12.2
B,C	7.52 m	-	-	A	133.62	-
D	7.20 m	-	-	C	132.73	2.3
2	3.66 m	-	-	D	131.41	8.4
a	3.26 dq	6.4	2.5	B	129.60	5.9
c (eq)	3.11 s	-	-	F	121.10	27.5
5	2.82 m	-	-	a	72.88	6.6
c (ax)	2.63 d	2.0	-	c (eq)	56.40	-
3	2.20 m	-	-	c (ax)	53.11	2.0
b	1.97 d	6.1	-	5	42.91	34.1
6	1.74 dd	6.9	19.6	4	36.90	-
4	1.74 m	-	-	2	36.80	33.1
1	0.90 dd	7.1	17.3	3	36.11	4.1
				b	25.94	4.1
				6	18.25	6.1
				1	15.05	1.3
<i>(R,RR)</i> - <b>34</b>				$\text{CD}_2\text{Cl}_2$		
	$\delta_{\text{H}}$	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PH}}$ [Hz]		$\delta_{\text{C}}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]
D	7.59 m	-	-	E	146.56	12.7
B,C	7.49 m	-	-	A	133.88	-
A	7.17 m	-	-	C	132.59	2.5
2	3.78 m	-	-	D	131.20	8.7
a	3.19 dq	6.4	2.6	B	129.59	5.9
c	3.13 s	-	-	F	122.46	27.7
c	2.65 d	-	1.5	a	72.66	6.9
5	2.46 m	-	-	c	55.99	-
3	2.34 m	-	-	c	52.88	1.0
4	2.25 m	-	-	5	45.88	33.1
3'	1.91 m	-	-	2	40.71	34.1
b	1.85 d	6.4	-	4	37.89	3.1
6	1.67 dd	6.9	19.2	3	36.88	-
1	1.23 dd	7.3	16.3	b	26.59	3.8
				6	16.42	4.1
				1	14.	1.3



## 10.2 Kristallographische Daten der Verbindungen:

Tabelle 57: Kristallographische Daten für die Rhodiumkomplexe (R)-**18** und (R)-**18a**.

Verbindung	(R)- <b>18</b>	(R)- <b>18a</b>
Formel	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> F <sub>16</sub> NP <sub>2</sub> Rh	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> F <sub>6</sub> NP <sub>2</sub> Rh
Kristallsystem	orthorhombisch	triclin
Raum-Gruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 1
a (Å)	11.524(2)	10.0392(13)
b (Å)	12.1687(2)	11.1018(14)
c (Å)	23.8464(3)	13.702(2)
(α)	90	94.243(10)
(β)	90	96.885(10)
(γ)	90	99.963(10)
V (Å <sup>3</sup> )	3344.12	1486.2(3)
Z	4	2
D(ber.) (g cm <sup>-3</sup> )	1.727	1.541
Strahlungsquelle	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>
Wellenlänge (Å)	0.71073	0.71073
T (K)	294(2)	294(2)
Diffraktometer	Siemens P3	Siemens P3
Theta Bereich(°)	2.00 – 50.01	2.08 – 27.50
Indices	0 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -28 ≤ l ≤ 28	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 17
gemessene Reflexe	13024	14432
unabhängige Reflexe	5890	13652
R(int)	0.0395	0.0184
(I > 2σ)	4472	11498
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.72	0.741
R1 (alle Daten)	0.0572	0.0470
wR2 (alle Daten)	0.0672	0.0919
Güte des Fits F <sup>2</sup>	0.872	1.026
Parameter	482	803
ΔE = (e Å <sup>-3</sup> )		0.484 / -0.406
Flack Parameter	-0.02 (3)	0.01(2)

Tabelle 58: Kristallographische Daten der Aminosäurederivate.

Verbindung	<b>21</b> ·H <sub>2</sub> O	( <i>R,S</i> )- <b>26</b> ·H <sub>2</sub> O	<b>30b</b> *2 H <sub>2</sub> O
Formel	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> FNO <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>4</sub> As
Kristallsystem	triclin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raum-Gruppe	<i>P1</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> <i>2</i> <sub>1</sub>	<i>Pbca</i>
a (Å)	6.0819(12)	6.8070(10)	9.7128
b (Å)	6.815(2)	10.647(2)	10.6018
c (Å)	11.645(3)	24.297(4)	38.2188
(α)	79.82(2)	90	90
(β)	77.90(2)	90	90
(χ)	86.50(2)	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	464.4(2)	1760.8(5)	3935.51
Z	2	4	8
D(ber.) (g cm <sup>-3</sup> )	1.439	1.299	1.402
Strahlungsquelle	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>
Wellenlänge (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
T (K)	293(2)	295(2)	295(2)
Diffraktometer	Siemens P3	Siemens P3	Siemens P3
Theta Bereich(°)	2 – 30.06	2 – 27.50	2 – 39.99
Indices	0 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -3 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	0 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -36 ≤ <i>l</i> ≤ 36
gemessene Reflexe	4785	9350	6423
unabhängige Reflexe	2736	4049	1837
R(int)	0.0164	0.0216	0.0258
(I > 2σ)	2182	3389	1252
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.120	0.103	1.75
R1 (alle Daten)	0.048	0.034	0.0473
wR2 (alle Daten)	0.1310	0.0896	0.0534
Güte des Fits F <sup>2</sup>	0.961	1.001	0.880
Parameter	177	263	243
ΔE = (e Å <sup>-3</sup> )	0.518 / -0.484	0.218 / -0.161	
Flack Parameter	-	-0.4(7)	-

Tabelle 59: Kristallographische Daten der DuPHAMIN-Komplexe.

Verbindung	( <i>R,RR</i> )- <b>31</b>	( <i>S,RR</i> )- <b>31</b>	( <i>S,RR</i> )- <b>33</b>	( <i>R,RR</i> )- <b>34</b>
Formel	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> F <sub>6</sub> NP <sub>2</sub> Rh	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> F <sub>6</sub> NP <sub>2</sub> Rh	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> F <sub>6</sub> NP <sub>2</sub> Pd	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> NPPd
Kristallsystem	orthorhombisch	trigonal	orthorhombisch	orthorhombisch
Raum-Gruppe	C222 <sub>1</sub>	P3 <sub>1</sub> 12	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a (Å)	9.853(2)	10.1362(13)	8.4525(10)	7.0426(9)
b (Å)	17.735(3)	10.1362(13)	13,3181(24)	14.6115(21)
c (Å)	29.904(5)	44.621(6)	20.7546(21)	17,9717(28)
(α)	90	90	90	90
(β)	90	90	90	90
(χ)	90	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	5225.6(15)	3970.3(9)	2336,37	1849.34
Z	8	6	4	4
D(ber.) (g cm <sup>-3</sup> )	1.575	1.554	1.580	1.583
Strahlungsquelle	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>
Wellenlänge (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T (K)	295(2)	295(2)	295(2)	293(2)
Diffraktometer	Siemens P3	Siemens P3	Siemens P3	Siemens P3
Theta Bereich (°)	2.30 – 30.00	2.32 – 25.00	2.03 – 28.30	2.00 – 31.50
Indices	-13 ≤ h ≤ 13 -24 ≤ k ≤ 24 -42 ≤ l ≤ 42	-12 ≤ h ≤ 9 -9 ≤ k ≤ 12 -53 ≤ l ≤ 53	-9 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ l ≤ 16 -22 ≤ l ≤ 25	-9 ≤ h ≤ 9 -20 ≤ k ≤ 20 -25 ≤ l ≤ 25
gemessene Reflexe	8374	15557	4366	6120
unabhängige Reflexe	7623	4648	3814	5386
R(int)	0.0179	0.0279	0.0271	0.0131
(I > 2σ)	6821	4444	3647	4924
μ(mm <sup>-1</sup> )	0.833	0.822	8.19	1.37
R1 (alle Daten)	0.0361	0.0303	0.0372	0,0323
wR2 (alle Daten)	0.0727	0.0695	0.0970	0.0728
Güte des Fits on F <sup>2</sup>	0.965	1.043	1.067	1.002
Parameter	314	350	305	195
ΔE = (e Å <sup>-3</sup> )	0.429 / -0.590	0.379 / -0.391	0.45 / -0.30	0.29 / -1.15
Flack Parameter	-0.02(2)	-0.01(3)	-0,03(1)	-0.02(2)

## 11 Durchführung der Experimente:

### 11.1 Arbeitsmethoden:

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen wurden falls notwendig unter Feuchtigkeitsausschluss, in Argon- oder Stickstoffatmosphäre bei Verwendung von Standard-Schlenktechniken durchgeführt. Besondere Sorgfalt wurde bei der Manipulation von primären und sekundären Phosphanen als auch Alkalimetallphosphaniden angewandt. Alle eingesetzten Chemikalien und Lösungsmittel wurden gegebenenfalls unter Anwendung von Standardmethoden gereinigt, getrocknet und mit trockenem Schutzgas gesättigt. Die eingesetzten Stoffe wurden als Handelschemikalien von den Firmen Aldrich, Fluka, Fluorochem, Lanchester, Jülich-Fine-Chemicals und Riedel de Haen bezogen. Die bekannten Ausgangsverbindungen, 1-Dimethylamino-1-phenylethan<sup>225</sup>,  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCl}$ ,  $\text{Et}_2\text{NPCl}_2$ , das zyklische Sulfat vom  $(S,S)$ -2,5-Hexandiol ( $(S,S)$ -**D**)<sup>19</sup>, AMPHOS ( $(R)$ -**A**)<sup>35</sup>,  $(R)$ -Prolinol<sup>134</sup>, Diphenylvinylphosphan<sup>226,227</sup>, Diphenylphosphan<sup>228</sup> und Diphenylarsan<sup>229</sup>, wurden nach den entsprechenden Literaturvorschriften hergestellt. Das verwendete  $(\text{CF}_3)_2\text{PBr}$  und das  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PBr}$  wurde freundlicherweise von Herrn Dr. B. Hoge zur Verfügung gestellt.

Die Charakterisierung und Untersuchung der Substanzen erfolgte mit folgenden Geräten:

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren:

Varian EM 390	Messfrequenz 90.00 MHz
Bruker Avance DRX 200	Messfrequenz 200.13 MHz
Bruker Avance 250	Messfrequenz 250.13 MHz
Bruker ARX 400	Messfrequenz 400.13 MHz

<sup>19</sup>F-NMR-Spektren:

Varian EM 390	Messfrequenz 84.67 MHz
Bruker Avance 250	Messfrequenz 235.36 MHz
Bruker ARX 400	Messfrequenz 376.50 MHz

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren:

Bruker Avance 250	Messfrequenz 62.90 MHz
Bruker ARX 400	Messfrequenz 100.63 MHz

<sup>31</sup>P-NMR-Spektren:

Jeol FX 90 Q	Messfrequenz 36.20 MHz
Bruker Avance DRX 200	Messfrequenz 80.99 MHz
Bruker Avance 250	Messfrequenz 100.61 MHz
Bruker ARX 400	Messfrequenz 161.98 MHz

Massenspektren: Varian MAT 311 A, 70 eV Ionisierungsenergie

Elementaranalysen: C, H Perkin Elmer 240B

C, H, N, P, Fa. Beller Theaterstraße 23, 37004 Göttingen

Drehwerte: Perkin Elmer Polarimeter 241

## 11.2 Synthese von *o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenylphosphonigsäure-bisdiethylamid (*S*)-1 und (*R*)-1:

Zu 6.91 g (46.3 mmol) (*R*)-1-Dimethylamino-1-phenylethan in 50 mL *n*Pentan werden 29.0 mL einer 1.6M Lösung von *t*BuLi in Pentan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 14 h bei 20 °C gerührt. Die so erhaltene braun-rote Suspension wird bei 0 °C zu 8.86 g (42.1 mmol) (Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PCl in 30 mL Diethylether getropft. Nach Filtration des LiCl wird das Filtrat eingengt und der Rückstand im Vakuum destilliert (Sdp.: 92 °C, 0.1 mbar). (*S*)-**1** wird analog ausgehend von (*S*)-1-Dimethylamino-1-phenylethan erhalten.

Ausbeute: 11.1 g (74 %)

MS *m/z* (%) [Fragment]: 332 (13) [M<sup>+</sup>], 308 (6) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 294 (74) [M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 264 (22) [M<sup>+</sup>-NMe<sub>3</sub>], 251 (100) [M<sup>+</sup>-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]

(*R*)-**1** [α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = 33.3° (c = 1.3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), (*S*)-**1** [α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = -32.6° (c = 1.1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Elementaranalyse:

ber. für: C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> N <sub>3</sub> P:		C 65.84 %	H 10.59 %	N 12.99 %
gef.:	( <i>R</i> )- <b>1</b>	C 65.46 %	H 9.99 %	N 12.70 %
	( <i>S</i> )- <b>1</b>	C 65.50 %	H 10.02 %	N 12.74 %

## 11.3 Synthese von *o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenylphosphonigsäure-diethylester (*S*)-2 und (*R*)-2:

In 40 mL Ethanol werden 10.9 g (33.9 mmol) (*R*)-**1** gelöst und 48 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile und Destillation des Rückstands (Sdp.: 76 °C, 0.1 mbar) erhält man (*R*)-**2** als farblose Flüssigkeit. (*S*)-**2** wird analog ausgehend von (*S*)-**1** erhalten.

Ausbeute: 8.96 g (98 %)

MS *m/z* (%) [Fragment]: 269 (34) [M<sup>+</sup>], 254 (9) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 240 (100) [M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 224 (17) [M<sup>+</sup>-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 210 (22) [M<sup>+</sup>-NMe<sub>3</sub>]

(*R*)-**2** [α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = 44.0° (c = 1.1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), (*S*)-**2** [α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = -44.1° (c = 1.0 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Elementaranalyse:

ber. für C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>2</sub> P:		C 62.44 %	H 8.98 %	N 5.20 %	P 11.50 %
gef.:	( <i>R</i> )- <b>2</b>	C 61.92 %	H 8.64 %	N 5.03 %	P 11.75 %
	( <i>S</i> )- <b>2</b>	C 62.22 %	H 9.03 %	N 5.35 %	P 12.00 %

## 11.4 Synthese von *o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenylphosphan (*S*)-3 und (*R*)-3:

Mit einer Spritze werden 8.96 g (33.4 mmol) (*R*)-**2** zu 1.27 g (33.4 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 80 mL THF bei -30 °C getropft. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf 20 °C wird die Suspension noch 4 h gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 20 mL Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der ölige Rückstand wird in 20 mL THF aufgenommen, mit 2.42 g Kalium versetzt und diese Lösung 4 h am

Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 10 mL Methanol werden alle flüchtigen Anteile abgezogen. Die Destillation des Rückstands ergibt (*S*)-**3** als farblose Flüssigkeit (Sdp.: 69 °C, 0.1 mbar). (*S*)-**3** wird auf analoge Weise aus (*S*)-**2** dargestellt.

Ausbeute: 4.59 g (76 %)

MS m/z (%) [Fragment]: 181(100) [ $M^+$ ], 166 (16) [ $M^+ - CH_3$ ], 148 (12) [ $M^+ - PH_2$ ], 137 (95) [ $M^+ - NMe_2$ ], 109 (80) [ $PhPH_2^+$ ], 72 (82) [ $M^+ - PhPH_2$ ]

(*R*)-**3**:  $[\alpha]_{20}^D = 73.3^\circ$  ( $c = 1.1$ ,  $CH_2Cl_2$ ), (*S*)-**3**:  $[\alpha]_{20}^D = -74.4^\circ$  ( $c = 1.1$ ,  $CH_2Cl_2$ )

Elementaranalyse:

ber. für  $C_{10}H_{16}NP$ : C 66.28 % H 8.90 % N 7.73 %

gef.: (*R*)-**3** C 65.62 % H 8.70 % N 7.60 %

(*S*)-**3** C 65.96 % H 8.85 % N 7.53 %

### 11.5 Synthese des Binaphtholphosphonits (*R,R*)-**4**:

Zu einer Suspension von 1.53 g (5.34 mmol) (*R*)-2,2'-Binaphthol in trockenen Toluol werden 1.72 g (5.34 mmol) (*R*)-**1** über eine Spritze zugetropft, worauf sich eine klare Lösung bildet. Diese Lösung wird 2 h bei 80 °C gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteilen im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar) entfernt. Das Phosphonit (*R,R*)-**4** wird so als farbloser Feststoff in reiner Form erhalten.

Ausbeute: 2.45 g (99 %)

MS m/z (%) [Fragment]: 463(22) [ $M^+$ ], 448 (100) [ $M^+ - CH_3$ ], 419 (93) [ $M^+ - NMe_2$ ],

(*R,R*)-**4**:  $[\alpha]_{20}^D = -19.8^\circ$  ( $c = 0.95$ ,  $CH_2Cl_2$ )

Elementaranalyse:

ber. für  $C_{30}H_{26}NO_2P$ : C 77.74 % H 5.65 % N 3.02 % P 6.68 %

gef.: C 77.48 % H 5.76 % N 3.12 % P 6.82 %

### 11.6 Synthese des Rhodium-(I)-Komplexes (*R,R*)-**5**:

In 5 mL Aceton werden 102 mg (0.20 mmol)  $[CODRhCl]_2$  vorgelegt und anschließend 188 mg (0.41 mmol) (*R,R*)-**4** zugegeben. Nach 15 min. werden 76 mg (0.41 mmol)  $KPF_6$  in Aceton zugegeben und die tiefrote Reaktionslösung 15 min. gerührt. Nach Filtration des KCl wird das Filtrat von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird in 2 mL  $CH_2Cl_2$  aufgenommen und diese Lösung mit 5 mL Diethylether überschichtet. Der Rhodium-Komplex (*R,R*)-**5** kristallisiert nach 24 h aus dieser Lösung in Form roter mikrokristalliner Blättchen.

Ausbeute: 327 mg (98 %)

(*R,R*)-**5**:  $[\alpha]_{20}^D = -64.0^\circ$  ( $c = 0.25$ ,  $CH_2Cl_2$ )

Elementaranalyse:

ber. für  $C_{38}H_{38}NO_2F_6P_2Rh$ : C 55.69 % H 4.67 % N 1.71 % P 7.56 %

gef.: C 55.49 % H 4.56 % N 1.65 % P 7.67 %

## 11.7 Synthese der zwei Diastereomere des DuPHAMINs

### **(R,RR)-6 und (S,RR)-6:**

Zu einer Lösung von 2.87 g (15.8 mmol) (*R*)-**3** in 70 mL THF werden bei 0 °C 10 mL einer 1.6M Lösung von *n*BuLi in *n*Hexan gegeben und diese Lösung wird 30 min bei 20 °C gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von 2.88 g (15.8 mmol) zyklischem Sulfat des (*S,S*)-2,5-Hexandiols (*S,S*)-**D** in 10 mL THF wird 30 min gerührt. Anschließend werden 15 mL einer 1.6M Lösung von *n*BuLi in *n*Hexan zugegeben und die Lösung wird abermals 30 min. gerührt. Zur Beseitigung von überschüssigem *n*BuLi werden 10 mL Methanol zugetropft und anschließend alle flüchtigen Anteile im Vakuum abgezogen. Die Destillation des Rückstands (Sdp.: 100 °C, 0.001 mbar) liefert (*R,RR*)-**6** als klare Flüssigkeit. (*S,RR*)-**6** wird auf analoge Weise ausgehend von (*S*)-**3** erhalten.

(*R,RR*)-**6** Ausbeute: 1.10 g (68 %). (*S,RR*)-**6** Ausbeute: 3.40 g (82 %).

MS *m/z* (%) [Fragment]: 263(45) [ $M^+$ ], 248(51) [ $M^+ - Me$ ], 220(23) [ $M^+ - NMe_2$ ], 178(100) [ $M^+ - C_6H_{12}$ ]

(*R,RR*)-**6**:  $[\alpha]_{20}^D = +57.5^\circ$  (*c* = 1.1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), (*S,RR*)-**6**  $[\alpha]_{20}^D = -158.7^\circ$  (*c* = 1.5, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Elementaranalyse:

ber. für C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>NP: C 72.97 % H 9.95 % N 5.32 % P 11.76 %

gef.: (*R,RR*)-**6** C 72.74 % H 10.00 % N 5.31 % P 11.51 %

(*S,RR*)-**6** C 72.92 % H 9.88 % N 5.33 % P 11.63 %

## 11.8 Synthese des Bis-(*o*-(1-Dimethylaminoethyl)-phenyl)-phosphinigsäure-diethylamids (*R,R*)-**7** und (*S,S*)-**7**:

Zu einer Lösung von 30.0 g (201 mmol) (*R*)-1-Dimethylamino-1-phenylethan in 250 mL Pentan werden 125 mL einer 1.6M Lösung von *t*BuLi in Pentan zugetropft. Nach 14h Rühren bei 20 °C wird die braun-rote Suspension zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 37.4 g (199 mmol) (Et<sub>2</sub>N)PCl<sub>2</sub> in 50 mL Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wird nun über 12 h stehen gelassen, anschließend die überstehende Lösung vom LiCl dekantiert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Rückstand wird im Vakuum destilliert (Sdp.: 180 °C, 0.001 mbar). (*S,S*)-**7** wird auf gleiche Weise ausgehend von (*S*)-1-Dimethylamino-1-phenylethan dargestellt.

Ausbeute: 65.2 g (82 %)

(*S,S*)-**7**  $[\alpha]_{20}^D = -35.9^\circ$  (*c* = 1.0, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), (*R,R*)-**7**  $[\alpha]_{20}^D = 35.2^\circ$  (*c* = 1.0, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Elementaranalyse:

ber. für C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>N<sub>3</sub>P: C 72.15 % H 9.59 % N 10.52 % P 7.75 %

gef.: (*R,R*)-**7** C 71.63 % H 9.36 % N 10.25 % P 7.53 %

(*S,S*)-**7** C 71.82 % H 9.23 % N 10.41 % P 7.72 %

### 11.9 Synthese des sekundären P,N<sub>2</sub>-Phosphans (*R,R*)-**8** und (*S,S*)-**8**:

Eine Lösung von 20.2 g (50.6 mmol) (*R,R*)-**7** in 80 mL THF wird mit 4.0 g (102 mmol) Kalium versetzt und auf 60 °C erwärmt. Nach vollständigem Auflösen des Kaliums (ca. 15 min) wird auf 20 °C abgekühlt und das Reaktionsgemisch mit 200 mL Wasser hydrolysiert. Das sekundäre Phosphan wird durch Extraktion mit Diethylether als Rohprodukt erhalten. Vor weiterer Aufreinigung durch Destillation muss sorgfältigst jede Spur von Kaliumhydroxid durch mehrfaches Waschen einer Lösung von **8** in 80 mL Pentan mit Wasser entfernt werden. Anschließend wird das Phosphan (*R,R*)-**8** im Vakuum destilliert (Sdp.: 205 °C, 0.001 mbar). (*S,S*)-**8** wird auf gleiche Weise ausgehend von (*S,S*)-**7** synthetisiert.

Ausbeute: 12.9 g (78 %)

MS m/z (%) [Fragment]: 328(1) [M<sup>+</sup>], 284(96) [M<sup>+</sup> -NMe<sub>2</sub>], 269 (100) [M<sup>+</sup> -NMe<sub>3</sub>], 238 (43) [M<sup>+</sup> -2 NMe<sub>2</sub> - 2H]

(*R,R*)-**8** [α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = 51.8° (c = 1.0, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), (*S,S*)-**8** [α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = -52.7° (c = 1.0, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

Elementaranalyse:

ber. für C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> P:		C 73.14 %	H 8.90 %	N 8.53 %	P 9.43 %
gef.:	( <i>R,R</i> )- <b>8</b>	C 73.25 %	H 8.86 %	N 8.34 %	P 9.58 %
	( <i>S,S</i> )- <b>8</b>	C 72.83 %	H 8.69 %	N 8.02 %	P 9.89 %

### 11.10 Synthese des (P,N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Phosphans (*R,R,R,R*)-**9** und (*S,S,S,S*)-**9**:

Zu einer Lösung von 2.81 g (8.56 mmol) des sekundären Phosphans (*R,R*)-**8** werden 5.4 mL einer 1.6M Lösung von *n*BuLi in Hexan getropft. Anschließend wird die Reaktionslösung 15 min. gerührt. Zu der tiefroten Lösung des Phosphanids werden nun 0.42 g (5.56 mmol) 1,2-Dichlorethan getropft und weitere 15 min. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und in 30 mL Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird dreimal mit 15 mL Wasser gewaschen, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 30 mL *i*Propanol/Wasser (1/1) aufgenommen, unter Erwärmen gelöst und zum Kristallisieren bei 20 °C 1-2 d stehen gelassen. Filtration ergibt (*R,R,R,R*)-**9** als farblosen kristallinen Feststoff. (*S,S,S,S*)-**9** wird analog ausgehend von (*S,S*)-**8** erhalten.

Ausbeute: 2.54 g (87 %).

MS m/z (%) [Fragment]: 682 (8) [M<sup>+</sup>], 622 (3) [M<sup>+</sup> -NMe<sub>3</sub>], 355(27) [M<sup>+</sup> -**8**], 327 (100) [**8**<sup>+</sup> - H], 268 (98) [**8**<sup>+</sup> -H -NMe<sub>3</sub>]

(*R,R,R,R*)-**9** [α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = 21.9° (c = 0.96, CH<sub>3</sub>OH), (*S,S,S,S*)-**9** [α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = -21.8° (c = 1.0, CH<sub>3</sub>OH)

Elementaranalyse:

ber. für C <sub>42</sub> H <sub>60</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub>		C 73.87 %	H 8.86 %	N 8.20 %	P 9.07 %
gef.	( <i>R,R,R,R</i> )- <b>9</b>	C 73.75 %	H 8.62 %	N 8.05 %	P 8.83 %
	( <i>S,S,S,S</i> )- <b>9</b>	C 74.24 %	H 9.06 %	N 8.29 %	P 9.51 %



### 11.11 Synthese des (P,N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Phosphans (S,S,S,S)-10:

Eine Lösung von 2.1 g (6.40 mmol) (S,S)-**8** in 30 mL DME wird mit 1.0 g (8.31 mmol) KO<sup>t</sup>Bu versetzt und 30 min. gerührt. Unter Eiskühlung gibt man über 15 min. eine Lösung von 0.64 g (3.19 mmol) 1,3-Dibrompropan in 5 mL DME zu und rührt 1 h nach. Nach Zugabe von 10 mL Wasser werden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt, der Rückstand wird in 20 mL Diethylether aufgenommen und dreimal mit 20 mL Wasser gewaschen. Das Phosphan wird durch Zugabe von 20 mL von einer 2M HCl-Lösung in Diethylether als Tetrahydrochlorid gefällt, filtriert und aus Aceton/Wasser (8/1) kristallisiert.

Ausbeute: 1.76 g (63 %)

MS m/z (%) [Fragment]: 696(5) [M<sup>+</sup>]: 637 (6) [M<sup>+</sup> - NMe<sub>3</sub>], 369(4) [M<sup>+</sup> - **8**], 327(100) [**8**<sup>+</sup> - H], 82 (46) [**8**<sup>+</sup> - H - NMe<sub>2</sub>], ], 268 (34) [**8**<sup>+</sup> - H - NMe<sub>3</sub>]

(S,S,S,S)-**10**\*(HCL)<sub>4</sub> [α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = 56.97° (c = 1.0, CH<sub>3</sub>OH)

Elementaranalyse:

ber. für C<sub>43</sub>H<sub>66</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>\*(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>      C 58.77 % H 8.03 % N 6.38 %

gef.    C 58.33 % H 7.84 % N 6.16 %

### 11.12 Synthese des P,P',N<sub>2</sub>-Phosphans (S,S)-11:

Zu einer Lösung von 1.60 g (4.87 mmol) (S,S)-**8** und 1.03 g (4.87 mmol) Diphenylvinylphosphan in 15 mL *t*Butanol werden 0.55 g (4.87 mmol) KO<sup>t</sup>Bu gegeben und 12h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 mL Diethylether aufgenommen und dreimal mit 15 mL Wasser gewaschen. Das Hydrochlorid (R,R)-**11**\*(HCL)<sub>3</sub> wird durch Zugabe von 10 mL von einer 2M HCl-Lösung in Diethylether gefällt. Filtration und anschließende Trocknung im Vakuum ergibt das Produkt als farblosen Feststoff

Ausbeute: 2.63 g (83 %)

MS m/z (%) [Fragment]: 540(7) [M<sup>+</sup>], 495 (6) [M<sup>+</sup> - HNMe<sub>2</sub>], 480 (13) [M<sup>+</sup> - HNMe<sub>3</sub>] 355 (16) [M<sup>+</sup> - **8**], 327 (100) [**8**<sup>+</sup>]

(S,S)-**11** ([α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = -21.26° (c = 1.1, CH<sub>3</sub>OH)

Elementaranalyse:

ber. für C<sub>34</sub>H<sub>45</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>:      C 62.82 % H 6.98 % N 4.31 % P 9.53 %

gef.    C 62.46 % H 7.11 % N 4.16 % P 9.23 %

### 11.13 Synthese des polymergebundenen P,N<sub>2</sub>-Phosphans (R,R)-12:

0.33 g (1.0 mmol) des sekundären Phosphans (R,R)-**8** werden zu einer Suspension von 39 mg (1.0 mmol) Kalium in 15 mL THF getropft und 1 h bei 20 °C gerührt. Zu der rot gefärbten Lösung des Kaliumphosphanides (R,R)-**8a** wird anschließend 1.0 g Merrifield-Polymerharz (1 mmol Chlorid/g Polymer) gegeben und die Reaktionsmischung 12 h bei 20 °C langsam gerührt. Nach Zugabe von 5 mL Wasser wird das polymergebundene Phosphan filtriert und mehrfach mit Wasser und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Nach 24 h Trocknung im Vakuum (20 °C, 0.1 mbar) wird (R,R)-**12** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.26 g (99 %).

Elementaranalyse:

ber. für  $C_{110}H_{122}N_2P$       C 86.07 % H 8.05 % N 2.05 % P 3.62 %

gef.:                              C 85.74 % H 7.85 % N 2.20 % P 3.76 % Cl <0.2 %

### 11.14 Synthese des polymergebundenen Rhodium-(I)-Komplexes (*R,R*)-15:

Zu einer Suspension von 130 mg (0.10 mmol) (*R,R*)-**12** in  $CH_2Cl_2$  werden 40.1 mg (0.1 mmol)  $[COD_2Rh]BF_4$  gegeben und die Reaktionsmischung vorsichtig gerührt. Nach 12 h wird das Polymerharz abfiltriert, mehrfach mit  $CH_2Cl_2$  und Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 171 mg (98 %)

(*R,R*)-**13**: Elementaranalyse:

ber. für  $C_{118}H_{136}F_6N_2P_2Rh$     C 76.18 % H 7.47 % N 1.49 %

gef.:                              C 77.05 % H 7.94 % N 1.65 %

### 11.15 Synthese des Bis(pentafluorphenyl)phosphan-Liganden (*R*)-17:

Eine Lösung von 0.54 g (3.7 mmol) (*R*)-1-Dimethylamino-1-phenylethan in 8.0 mL Pentan wird mit 2.2 mL einer 2M Lösung von *t*BuLi in Pentan versetzt und danach 12 h gerührt. Zu der rotbraunen Suspension werden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  1.65 g (3.7 mmol)  $(C_6F_5)_2PBr$  über eine Spritze zugeführt und das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 45 min. auf RT erwärmt. Die Reaktionslösung wird dreimal mit 15 mL Wasser gewaschen und anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Der zurückbleibende Feststoff wird in 5 mL Diethylether aufgenommen und das Hydrochlorid (*R*)-**17**\*HCl durch Zugabe von 2 mL HCl in Diethylether (2M) gefällt. Der durch Filtration erhaltene farblose Feststoff wird in 2 mL Wasser aufgenommen und diese Lösung mit ges.  $NaHCO_3$ -Lösung neutralisiert. Das Phosphan (*R*)-**17** wird mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert und anschließend im Vakuum destilliert (Sdp.:  $195\text{ }^\circ\text{C}$ , 0.01 mbar).

Ausbeute: 1.42 g (75 %)

(*R*)-**17**:  $[\alpha]_{20}^D = -63.9$  ( $c = 1.0$ ,  $CH_2Cl_2$ )

Elementaranalyse:

ber. für  $C_{22}H_{14}F_{10}NP$             C 51.48 % H 2.75 % N 2.73 %

gef.                                    C 51.16 % H 2.46 % N 2.91 %

### 11.16 Synthese des Rhodium-(I)-Komplexes (*R*)-18:

Zu einer Suspension von 40.3 mg (0.082 mmol)  $[CODRhCl]_2$  in 10 mL  $CH_2Cl_2$  werden 84.1 mg (0.160 mmol) von (*R*)-**17** gelöst in 2 mL  $CH_2Cl_2$  zugetropft und die Reaktionsmischung 20 min. gerührt. Nach Zugabe von 42.9 mg (0.17 mmol)  $AgPF_6$  in 3 mL Wasser wird nach kräftigem Rühren filtriert und das Filtrat im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der rotbraune Feststoff wird in 2 mL  $CH_2Cl_2$  aufgenommen und vorsichtig mit 5 mL Diethylether überschichtet. Nach 24 h fällt (*R*)-**18** in Form von dunkelroten Kristallen an.

Ausbeute: 123 mg (86 % )

(*R*)-**18**:  $[\alpha]_{20}^D = -33.6$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Elementaranalyse:

ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{F}_{16}\text{NP}_2\text{Rh}$ : C 41.45 % H 3.01 % N 1.61 %

gef.: C 41.31 % H 2.83 % N 1.48 %

### 11.17 Synthese des Rhodium-(I)-Komplexes von (*R*)-AMPHOS (*R*)-**18a**:

Zu einer Suspension von 50.0 mg (0.10 mmol)  $[\text{CODRhCl}]_2$  in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 67.6 mg (0.20 mmol) von (*R*)-**A** in 2 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropft und die Reaktionsmischung wird 20 min. gerührt. Nach Zugabe von 55.3 mg (0.30 mmol)  $\text{KPF}_6$  in 3 mL Wasser wird 2 h kräftig gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und zweimal mit 4 mL Wasser gewaschen. Anschließend werden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der rotbraune Feststoff wird in 2 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit 5 mL Diethylether überschichtet. Nach 24 h fällt (*R*)-**18a** in Form von dunkelroten Kristallen an.

Ausbeute: 130 mg (93 %)

(*R*)-**18a**:  $[\alpha]_{20}^D = -25.1$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Elementaranalyse:

ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{NP}_2\text{Rh}$ : C 52.26 % H 5.26 % N 2.03 %

gef.: C 51.87 % H 5.14 % N 1.93 %

### 11.18 Synthese des Palladiumdichloro-Komplexes (*R*)-**19**:

Zu einer Lösung von 72.0 mg (0.22 mmol)  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  in 4 mL Wasser werden 65.2 mg (0.195 mmol) (*R*)-**17** gelöst in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben und die Reaktionsmischung 4 h kräftig gerührt. Nach der Phasentrennung wird die gelbgefärbte organische Phase mit einer Spritze abgetrennt, mit zweimal 5 mL Wasser gewaschen und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Der feste Rückstand wird in 1 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und vorsichtig mit 5 mL Diethylether überschichtet. Nach 12 h fällt (*R*)-**19** als gelber mikrokristalliner Feststoff an.

Ausbeute: 130 mg (93 %)

(*R*)-**19**:  $[\alpha]_{20}^D = -46.9$  ( $c = 1.1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Elementaranalyse:

ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{F}_{10}\text{NPPd}$  C 38.26 % H 2.04 % N 2.03 %

gef.: C 37.89 % H 2.11 % N 1.83 %

### 11.19 Synthese von 5-(2-Fluorphenyl)-5-methylhydantoin **20**:

80.4 g KCN (1.23 mol) und 237.6 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (2.47 mol) werden in einer Mischung aus 750 mL Ethanol und 750 mL Wasser gelöst. Danach werden 85.3 g (617 mmol) *o*-Fluoracetophenon hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wird 2 h auf 40 °C erwärmt. Zur Isolierung des Produktes wird das Volumen der Lösung auf 750 mL eingeeengt und mit konz. Salzsäure pH 5 eingestellt. Das Hydantoin **20** wird als farbloser Feststoff erhalten, der zur weiteren Reinigung aus Ethanol/Wasser kristallisiert wird.

Ausbeute: 98.5 g (77 %)

Elementaranalyse:

ber. für  $C_{10}H_9FN_2O_2$ : C 57.69 % H 4.36 % N 13.46 %

gef.: C 57.90 % H 4.48 % N 13.52 %

### 11.20 Synthese von $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)-alanin 21:

90.0 g (432 mmol) des Hydantoins **20** werden in einer Lösung von 35.0 g (875 mmol) NaOH in 400 mL Wasser/Ethanol (1/1) 12 h unter Rückfluss gekocht. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der feste Rückstand in 250 mL Wasser aufgenommen und vorsichtig mit 6M HCl auf pH 5-6 gebracht. Diese wässrige Lösung der Aminosäure/NaCl-Mischung wird in eine Kristallisierschale überführt und an einem gut gelüfteten Ort abgestellt. Während das Wasser verdunstet bilden sich Kristalle der freien Aminosäure, die in regelmäßigen Abständen filtriert werden, bis ein NaCl-Niederschlag auftritt. Die Kristalle der Aminosäure lassen sich leicht von den kubischen Kristallen des NaCl unterscheiden. Die aus dem Filtrat gewonnene NaCl-haltige Fraktion der Aminosäure kann für die Acetylierung von **21** genutzt werden (Abschnitt 11.22).

Ausbeute: 57.1 g (72 %)

Elementaranalyse:

ber. für  $C_9H_{12}FNO_3$ : C 59.01 % H 5.50 % N 7.65 %

gef.: C 58.85 % H 5.22 % N 7.30 %

### 11.21 Synthese von $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)-alaninmethylester-Hydrochlorid 22:

Zu 100 mL Methanol werden über 30 min. unter Eiskühlung 30.2 g (254 mmol) Thionylchlorid getropft und diese Lösung weitere 30 min. gerührt. Nach Erwärmen der Lösung auf RT werden 15.5 g (84.6 mmol) der neutralen Aminosäure als Feststoff in den Reaktionskolben überführt und die Reaktionsmischung 4 Tage bei 20 °C gerührt. Nach vollständiger Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende farblose Feststoff mit 2 x 200 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 19.4 g (95 %)

Elementaranalyse:

ber. für  $C_{10}H_{13}ClFNO_2 \cdot 0.5 H_2O$ : C 49.49 % H 5.81 % N 5.77 %

gef.: C 49.25 % H 5.42 % N 5.64 %

### 11.22 Synthese von N-Acetyl- $\alpha$ -(2-fluorphenyl)-alanin 23:

Zu einer Suspension von 9.17 g (109 mmol)  $NaHCO_3$  in 300 mL eines 1:1 Wasser-Dioxan-Gemisches werden 10.0 g (54.6 mmol) **21** und 7.24 g (71.0 mmol) Acetanhydrid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei 50 °C gerührt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer abgezogen, der verbliebene Rückstand in 200 mL Wasser aufgenommen und mit 200 mL 2M Salzsäure versetzt. Das als farbloses Pulver anfallende N-Acetyl- $\alpha$ -(2-fluorphenyl)-alanin **23** wird filtriert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 10.8 g (88 %)

Elementaranalyse:

ber. für  $C_{11}H_{12}FNO_3$ : C 58.66 % H 5.37 % N 6.22 %

gef.: C 58.49 % H 5.65 % N 6.11 %

### 11.23 Racematspaltung von (*R,S*)-**24**, (*S,R*)-**24** und Freisetzung der enantiomerenreinen Aminosäure (*R*)-**21** bzw. (*S*)-**21**:

#### 11.23.1 Fraktionierte Kristallisation von (*R,S*)-**24**, (*S,R*)-**24**:

Zu einer Suspension von 16.53 g (73.4 mmol) racemischen **23** in 110 mL Aceton werden 7.42 g (73.4 mmol) (*S*)-( $\alpha$ )-2-Hydroxymethylpyrrolidin ((*S*)-Prolinol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird zum Sieden gebracht, bis alle festen Bestandteile gelöst sind. Nach 24h wird der abgeschiedene kristalline Feststoff filtriert. Nach Einengen des Filtrats auf ein Volumen von 50 mL wird auf  $-10$  °C gekühlt und nach 12h abermals filtriert. Das andere Enantiomer wird analog durch Einsatz von (*R*)-Prolinol erhalten.

Ausbeute: 8.41 g (35 %)

(*R,S*)-**24**  $[\alpha]_{20}^D = +2.3^\circ$  ( $c = 1.0$ , Aceton), (*S,R*)-**24**  $[\alpha]_{20}^D = -2.3^\circ$  ( $c = 1.0$ , Aceton)

Elementaranalyse:

ber. für  $C_{16}H_{23}FN_2O_4$ : C 58.88 % H 7.10 % N 8.58 %

gef.: C 58.89 % H 7.06 % N 8.47 %

#### 11.23.2 Spaltung der Prolinolumsalze (*R,S*)-**24**, (*S,R*)-**24**:

Die nach der vorherigen Vorschrift erhaltenen Prolinolumsalze werden in 40 mL Wasser suspendiert. Diese Suspension wird mit halbkonzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 1-2 gebracht. Der ausgefallenen Feststoff (**23**) wird filtriert, mehrmals mit 1M Salzsäure und Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.57 g (96 %).

(*S*)-**23**  $[\alpha]_{20}^D = 31.2^\circ$  ( $c = 1.1$ ,  $CH_3OH$ ). (*R*)-**23**  $[\alpha]_{20}^D = -30.9^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $CH_3OH$ )

Elementaranalyse:

ber. für  $C_9H_{10}FNO_2$ : C 59.01 % H 5.50 % F 10.37 % N 7.65 %

gef.: C 58.66 % H 5.67 % F 10.24 % N 7.43 %

#### 11.23.3 Hydrolyse der N-Acetyl-Aminosäure (*S*)-**23** bzw. (*R*)-**23**:

Die N-Acetyl-Aminosäure (*S*)-**23** oder (*R*)-**23** wird in konz. Salzsäure suspendiert und 4h auf 70 °C erwärmt. Nachdem der Feststoff vollständig aufgelöst ist, werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen, der farblose Feststoff in Wasser aufgenommen und die Lösung des Aminosäure-Hydrochlorides mit 2M Natronlauge neutralisiert. Die Isolierung der freien Aminosäure erfolgt wie in Abschnitt 11.20 beschrieben.

(*R*)-**21**  $[\alpha]_{20}^D = -41.7^\circ$  ( $c = 1.0$   $H_2O$ ). (*S*)-**21**  $[\alpha]_{20}^D = 41.6^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $H_2O$ )

### 11.24 Synthese der (2-Diphenylarsanyl)-phenyllessigsäure 27b:

Zu einer Lösung von 1.00 g (4.35 mmol) Ph<sub>2</sub>AsH in 20 mL DME werden 0.17 g (4.35 mmol) Kalium gegeben und die Lösung gerührt, bis das Kalium vollständig aufgelöst ist. Nach Zugabe von 0.84 g (4.35 mmol) Kalium-2-Fluorphenylacetat wird das Reaktionsgemisch 12 h auf 80 °C erhitzt. Nach vollständiger Entfärbung der tiefroten Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der feste Rückstand in 10 mL Wasser aufgenommen und diese Lösung mit 1M Salzsäure auf pH 1 gebracht. Der ausgefallenen Feststoff wird filtriert und aus Wasser/Methanol kristallisiert.

Ausbeute: 1.24 g (89 %)

MS m/z (%) [Fragment]: 364 (66) [M<sup>+</sup>], 306 (65) [AsPh<sub>3</sub><sup>+</sup>], 287 (47) [M<sup>+</sup> - Ph], 241 (30) [M<sup>+</sup> - Ph, -2H, -CO<sub>2</sub>H], 227 (73) [M<sup>+</sup> - Ph, -C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>], 152 (100) [C<sub>12</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>]

Elementaranalyse:

ber. für C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>AsO<sub>2</sub>: C 65.94 % H 4.70 %

gef.: C 65.66 % H 4.79 %

### 11.25 Synthese von (2-Diphenylarsanyl)-benzylamin 28b:

Zu einer Lösung von 1.00 g (4.35 mmol) Ph<sub>2</sub>AsH in 20 mL DME werden 0.17 g (4.35 mmol) Kalium gegeben und die Lösung gerührt, bis das Kalium vollständig aufgelöst ist. Nach Zugabe von 0.54 g (4.35 mmol) 2-Fluorbenzylamin wird die Lösung 12 h auf 80 °C erhitzt. Nach vollständiger Entfärbung der tiefroten Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der feste Rückstand wird in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und diese Lösung mit dreimal 20 mL Wasser gewaschen. Die so erhaltene Lösung wird mit 10 mL 2M Salzsäure versetzt, die wässrige Phase dreimal mit 10 mL Diethylether gewaschen, anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und 24 h im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.08 g (76 %)

MS m/z (%) [Fragment]: 334 (23) [M<sup>+</sup> - H], 306 (5) [AsPh<sub>3</sub><sup>+</sup>], 258 (92) [M<sup>+</sup> - Ph], 241 (30) [M<sup>+</sup> - Ph, -2H, -NH<sub>2</sub>], 227 (73) [M<sup>+</sup> - Ph, -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N], 180 (100) [M<sup>+</sup> - 2 Ph], 152 (22) [C<sub>12</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>]

Elementaranalyse:

ber. für C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ClAsN: C 61.39 % H 5.15 % N 3.77 %

gef.: C 61.02 % H 5.40 % N 3.62 %

### 11.26 Synthese von α-(2-Diphenylarsanyl)-phenylglycin 29b:

2.00 g (11.8 mmol) α-(2-Fluorphenyl)-glycin werden mit 1.46 g (13.0 mmol) KO<sup>t</sup>Bu in 20 mL Methanol gelöst, 10-15 min. gerührt und anschließend von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der farblose Feststoff wird 12h im Vakuum getrocknet (40 °C; 0.1 mbar). Das so erhaltene Kalium-Salz des (R)-α-(2-Fluorphenyl)-glycins wird in 20 mL DME suspendiert, 1.40 g (12.5 mmol) KO<sup>t</sup>Bu und 3.76 g (10.9 mmol) Ph<sub>2</sub>AsH zugegeben. Die tiefrote Reaktionslösung wird 24 h bei 80 °C gerührt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen, der Rückstand in Wasser aufgenommen und durch Zugabe von 1M Salzsäure ein

pH-Wert von 3-5 eingestellt. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und aus Methanol/Wasser (1/1) kristallisiert.

Ausbeute: 3.40 g (76 %)

MS m/z (%) [Fragment]: 379 (4) [ $M^+$ ], 334 (12) [ $M^+ - CO_2H$ ], 302 (8) [ $M^+ - Ph$ ], 257 (100) [ $M^+ - Ph, -CO_2H$ ], 241 (30) [ $M^+ - Ph, -2H, -NH_2, -CO_2H$ ], 227 (73) [ $M^+ - Ph, -2H, -NH_2CH-CO_2H$ ], 152 (27) [ $C_{12}H_8^+$ ]

Elementaranalyse:

ber. für  $C_{20}H_{18}AsNO_2 \cdot 2H_2O$ : C 57.84 % H 5.34 % N 3.37 %

gef.: C 57.82 % H 4.98 % N 3.23 %

## 11.27 Synthese von $\alpha$ -(2-Diphenylphosphanyl)-phenylalanin

### (*S*)-**30a** und (*R*)-**30a**:

Zur Darstellung von **30a** wird aus 2.00 g (10.7 mmol)  $Ph_2PH$  und 0.42 g (10.7 mmol) Kalium eine  $KPh_2$ -Lösung in 40 mL DME bereitet. Nach Zugabe von 2.32 g des Kaliumsalzes von (*S*)-**21** bzw. (*R*)-**21** (10.5 mmol) wird das Reaktionsgemisch 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der verbliebene Rückstand in 40 mL Wasser gelöst und mit 1M Salzsäure ein pH-Wert von 6-7 eingestellt. Das Produkt wird filtriert, mehrfach mit Wasser gewaschen und aus Methanol/Wasser 5:1 kristallisiert.

Ausbeute: 2.86 g (78 %)

(*R*)-**30a**  $[\alpha]_{20}^D = -20.5$  ( $c = 1.1$ ,  $CH_3OH$ ), (*S*)-**30a**  $[\alpha]_{20}^D = 20.1$  ( $c = 1.1$ ,  $CH_3OH$ )

MS m/z (%) [Fragment]: 349 (22) [ $M^+$ ], 304 (100) [ $M^+ - CO_2H$ ], 288 (55) [ $M^+ - Ph, -NH_2, -CO_2H$ ], 272 (76) [ $M^+ - Ph$ ], 227 (43) [ $M^+ - Ph, -CO_2H$ ], 184 (66) [ $M^+ - Ph, -2H, -NH_2C(CH_3)-CO_2H$ ], 152 (26) [ $C_{12}H_8^+$ ]

Elementaranalyse:

ber. für  $C_{21}H_{20}PNO_2 \cdot H_2O$ : C 67.01 % H 6.16 % N 3.74 %

gef.: (*R*)-**30a** C 66.87 % H 5.81 % N 3.82 %

(*S*)-**30a** C 67.23 % H 5.65 % N 3.59 %

## 11.28 Synthese von $\alpha$ -(2-Diphenylarsanyl)-phenylalanin (*S*)-**30b** und (*R*)-**30b**:

2.00 g (10.9 mmol) (*R*)- $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)-alanin werden mit 1.40 g (12.5 mmol)  $KOtBu$  in Methanol gelöst, 10-15 min. gerührt, von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und anschließend im Vakuum getrocknet 12h (40 °C; 0,1 mbar). Der so erhaltene Feststoff wird in 20 mL DME suspendiert, 1.40 g (12.5 mmol)  $KOtBu$  zugegeben und 3.76 g (10.9 mmol)  $Ph_2AsH$  zugetropft. Die tiefrote Reaktionsmischung wird 24h bei 80 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen, der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und durch Zugabe von 1M Salzsäure ein pH-Wert von 4-6 eingestellt. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und aus Methanol/Wasser kristallisiert.

Ausbeute: 3.07g (81 %)

(*R*)-**30b**  $[\alpha]_{20}^D = -36.8.1$  ( $c = 1.1$ ,  $CH_3OH$ ), (*S*)-**30b**  $[\alpha]_{20}^D = 37.1$  ( $c = 1.1$ ,  $CH_3OH$ )

MS m/z (%) [Fragment]: 393 (14) [ $M^+$ ], 348 (9) [ $M^+ - CO_2H$ ], 315 (76) [ $M^+ - Ph$ ], 270 (100) [ $M^+ - Ph, -CO_2H$ ], 255 (55) [ $M^+ - Ph, -2H, -NH_2, -CO_2H$ ], 227 (69) [ $M^+ - Ph, -2H, -NH_2C(CH_3)CO_2H$ ], 152 (64) [ $C_{12}H_8^+$ ]

Elementaranalyse:

ber.:  $C_{21}H_{20}AsNO_2 \cdot H_2O$       C 61.32 % H 5.39 % N 3.41 %

gef.:            (*R,R*)-**30b**      C 61.22 % H 5.30 % N 3.40 %

                  (*S,R*)-**30b**      C 61.03 % H 5.12 % N 3.71 %

## 11.29 Synthese der Diolefin-Rhodium-(I)-Komplexe des DuPHAMINS

### (*S,RR*)-**31**, **32** und (*R,RR*)-**31**, **32**:

Zu einer Lösung von 93.7 mg bzw. 87.6 mg (0.19 mmol)  $[CODRhCl]_2$  bzw.  $[NBDRhCl]_2$  in 5 mL  $CH_2Cl_2$  werden 0.10 g (0.38 mmol) (*S,RR*)-**6** bzw. (*R,RR*)-**6** über eine Spritze zugetropft. Nach 20 min. Rühren wird jeweils eine Lösung von 105 mg (0.57 mmol)  $KPF_6$  in 5 mL Wasser zugetropft und nach 1 h heftigem Rühren die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wird jeweils zweimal mit 5 mL Wasser gewaschen und mit der 2- bis 4-fachen Menge Diethylether überschichtet, worauf sich die Rhodium-Komplexe als rote feinkristalline Feststoffe abscheiden. Nach Filtration und Trocknen im Vakuum werden die Komplexe in 90 bis 95 % Ausbeute erhalten. Einkristalle der  $Rh(COD)$ -Komplexe (*S,RR*)-**31** und (*R,RR*)-**31** werden durch langsames Verdampfen einer Lösung des jeweiligen Komplexes in  $CH_2Cl_2$  durch ein Kautschukseptum erhalten.

(*R,RR*)-**31**: Ausbeute: 109 mg (93 %); (*S,RR*)-**31**: Ausbeute: 112 mg (95 %)

(*R,RR*)-**32**: Ausbeute: 105 mg (92 %); (*S,RR*)-**32**: Ausbeute: 104 mg (91 %)

(*R,RR*)-**31**:  $[\alpha]_{20}^D = 13.7^\circ$  (c = 1.1,  $CH_2Cl_2$ ); (*S,RR*)-**31**:  $[\alpha]_{20}^D = 21.5^\circ$  (c = 1.0,  $CH_2Cl_2$ )

(*R,RR*)-**32**:  $[\alpha]_{20}^D = -78.1^\circ$  (c = 1.1,  $CH_2Cl_2$ ); (*S,RR*)-**32**:  $[\alpha]_{20}^D = -100.3^\circ$  (c = 1.1,  $CH_2Cl_2$ )

Elementaranalysen:

ber. für  $C_{24}H_{38}F_6NP_2Rh$ :      C 46.54 % H 6.18 % N 2.26 % P 10.00 %

gef.:            (*R,RR*)-**31**      C 46.55 % H 6.11 % N 2.37 % P 10.36 %

                  (*S,RR*)-**31**      C 46.70 % H 6.32 % N 2.39 % P 10.38 %

ber. für  $C_{23}H_{34}F_6NP_2Rh$ :      C 45.78 % H 5.68 % N 2.32 % P 10.27 %

gef.:            (*R,RR*)-**32**      C 45.56 % H 5.85 % N 2.35 % P 10.17 %

                  (*S,RR*)-**32**      C 45.60 % H 5.59 % N 2.30 % P 10.05 %

## 11.30 Synthese der $\eta^3$ -Allyl-Palladium-(II)-DuPHAMIN-Komplexe

### (*S,RR*)-**33** und (*R,RR*)-**33**:

Zu einer Lösung von 50 mg (0.14 mmol)  $[(C_3H_5)_2PdCl]_2$  in 3 mL  $CH_2Cl_2$  werden 72 mg (0.28 mmol) (*S,RR*)-**6** bzw. (*R,RR*)-**6** getropft. Nach 30 min. Rühren gibt man eine Lösung von 46.8 mg (0.14 mmol)  $AgPF_6$  in 2 mL Wasser zu und rührt weitere 30 min. Nach Filtration wird die organische Phase separiert und mit 6 mL Diethylether überschichtet. Die Komplexe kristallisieren nach 24h aus dieser Lösung. Durch Filtration werden die Komplexe als farblose kristal-



line Feststoffe erhalten, eine leichte Gelbfärbung des Produktes lässt auf geringe Mengen Chlorids schließen, das durch abermalige Behandlung einer Lösung von **34** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{AgPF}_6$  entfernt werden kann.

(*R,RR*)-**33**: Ausbeute: 140 mg (92 %); (*S,RR*)-**33**: Ausbeute: 135 mg (89 %)

(*R,RR*)-**33**:  $[\alpha]_{20}^{\text{D}} = -11.9^\circ$  (  $c = 1.6$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (*S,RR*)-**33**:  $[\alpha]_{20}^{\text{D}} = -85.5^\circ$  (  $c = 1.0$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Elementaranalyse:

ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{NP}_2\text{Pd}$     C 40.98 % H 5.79 % N 2.52 % P 11.13 %

gef.:                    (*R,RR*)-**33**    C 40.73 % H 5.51 % N 2.33 % P 10.85 %

                          (*S,RR*)-**33**    C 40.66 % H 5.69 % N 2.58 % P 11.33 %

### 11.31 Synthese der Palladiumdichloro-Komplexe des DuPHAMINs

#### (*S,RR*)-**34** und (*R,RR*)-**34**:

Zu einer Suspension von 131 mg (0.40 mmol)  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 105 mg (0.40 mmol) (*S,RR*)-**6** bzw. (*R,RR*)-**6** getropft und die Reaktionsmischung 4 h gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der verbleibende Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und diese Lösung mit der dreifachen Menge Diethylether überschichtet. Nach 1-2 Tagen fallen die Komplexe als gelbe kristalline Feststoffe an.

(*R,RR*)-**34**: Ausbeute: 132 mg (75 %); (*S,RR*)-**34**: Ausbeute: 145 mg (82 %);

(*R,RR*)-**34**:  $[\alpha]_{20}^{\text{D}} = 80.9^\circ$  (  $c = 1.1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (*S,RR*)-**34**:  $[\alpha]_{20}^{\text{D}} = -68.9^\circ$  (  $c = 1.5$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Elementaranalyse:

ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{NPPd}$     C 43.61 % H 5.95 % N 3.18 % P 7.03 %

gef.:                    (*R,RR*)-**34**    C 43.23 % H 5.71 % N 2.97 % P 6.85 %

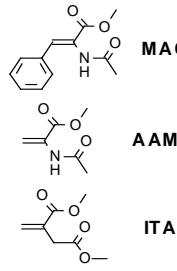
                          (*S,RR*)-**34**    C 43.19 % H 5.55 % N 2.86 % P 6.66 %

### 11.32 Durchführung der Hydrierungsreaktionen:

In einem Autoklaven werden 2.0 mmol des jeweiligen Olefins in 15 mL Methanol gelöst. Zur Verdrängung der Luft wird das Reaktionsgefäß mehrmals mit Wasserstoff (5 bar) gespült. Anschließend wird 1 mol % des Katalysator zugegeben, der Autoklav verschlossen und ein Wasserstoffdruck von 5 bar angelegt. Nach vollständigem Umsatz wird die Reaktionslösung von allen flüchtigen Bestandteilen befreit, in 2 mL Chloroform aufgenommen und zur Entfernung des Rhodiums über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgt durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie unter Verwendung von  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und mittels HPLC unter Verwendung einer chiralen Säule (Chiracel-OD, Heptan/*i*Propanol (9/1), 0.8 mL/min., UV-Detektor (230 nm)).

**Tabelle 60:** Ergebnisse der Rhodium-katalysierten Hydrierung mit den beiden Diastereomeren des DuPHAMINs. (1 mol% Katalysator, Methanol, 5 bar H<sub>2</sub>)

Katalysator	Olefin	Temperatur(°C)	Zeit(h)	Umsatz (%)	ee (%)	
( <i>R,R</i> )- <b>31</b>	MAC	20	12	100	95	<i>R</i>
( <i>R,R</i> )- <b>31</b>	AAM	20	12	100	30	<i>R</i>
( <i>R,R</i> )- <b>31</b>	ITA	20	11	100	41	<i>S</i>
( <i>R,R</i> )- <b>32</b>	MAC	20	10	100	96	<i>R</i>
( <i>S,RR</i> )- <b>31</b>	MAC	60	12	100	60	<i>R</i>
( <i>S,RR</i> )- <b>32</b>	MAC	20	10	100	60	<i>R</i>
( <i>S,RR</i> )- <b>32</b>	AAM	20	10	100	25	<i>R</i>
( <i>S,RR</i> )- <b>32</b>	ITA	20	12	100	43	<i>S</i>



MAC

AAM

ITA

### 11.33 Durchführung der Palladium-katalysierten allylischen Substitution von 1,3-Diphenylallylacetat:

Zu einer Lösung von 10.0 mg (0.011 mmol) Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> in 10 mL THF werden 5.8 mg (0.022 mmol) Ligand (**6**) zugegeben und die tiefrote Lösung bei 20 °C gerührt. Nach 30 min. werden zu der nunmehr schwachgelben Lösung 251 mg (1.0 mmol) 1,3-Diphenylallylacetat gegeben und weitere 30 min. gerührt. In einem separaten Reaktionsgefäß werden 1.2 mmol des Malonsäureesters und 28.8 mg (1.2 mmol) Natriumhydrid in 5 mL THF gelöst und diese Lösung nach beendeter Gasentwicklung zu der zuvor präparierten palladiumhaltigen Lösung gegeben. Diese vereinigten Lösungen werden dann bei RT gerührt. Nach vollständiger Reaktion wird die Reaktionslösung im Vakuum eingengt, der zurückbleibende Feststoff in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und mehrfach mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung der organischen Phase mit Natriumsulfat werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgt durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie unter Verwendung von Eu(hfc)<sub>3</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) und mittels HPLC unter Verwendung einer chiralen Säule (Chiracel-OD, Heptan/*i*Propanol (90/1), 0.8 mL/min., UV-Detektor (230 nm)).

**Tabelle 61:** Ergebnisse der Palladium-katalysierten allylischen Substitution mit den beiden Diastereomeren des DuPHAMINs. (Lösungsmittel: THF, T = 20 °C)

Katalysator	R''	Zeit (h)	Umsatz (%)	ee (%)	
( <i>R,RR</i> )- <b>33</b>	Me	12	100	63	<i>R</i>
( <i>R,RR</i> )- <b>33</b>	Et	12	100	33	<i>R</i>
( <i>S,RR</i> )- <b>33</b>	Me	12	100	52	<i>R</i>
( <i>S,RR</i> )- <b>33</b>	Et	10	100	25	<i>R</i>

### 11.34 NMR-Spektroskopische Untersuchung der DuPHAMIN-Rhodium-(I)-Substratkomplexe (*R,RR*)-**35b**:

Eine Lösung von 0.02-0.01 mmol (*R,RR*)-**31** in 0.5 mL CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 0.05 mL CD<sub>3</sub>OD wird in einem Schlenkrohr mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Das gekühlte Schlenkrohr wird evakuiert und anschließend mit 3 bar Wasserstoff gefüllt. Nach Erwärmen auf RT wird die Lö-

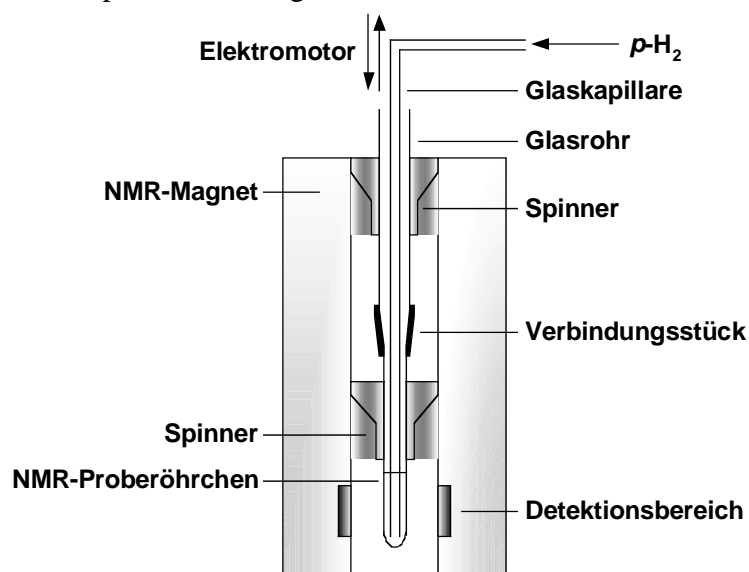
sung 5 h gerührt, worauf sich der Solvens-Komplex (*R,RR*)-**35a** bildet. Anschließend wird der Wasserstoff durch Argon ersetzt und 0.02 bis 0.1 mmol **MAC** zugegeben und diese Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

### 11.35 *Para*-Wasserstoff-Anreicherung:

Wasserstoff wird durch eine Anreicherungsanlage der Firma OXFORD geleitet. In dieser Anlage befindet sich Aktivkohle, die auf 35 K abgekühlt wird. Nach einer Verweilzeit von ca. 1 Stunde kann ein kontinuierlicher Strom von angereichertem *Para*-Wasserstoff (99 % *Para*-Wasserstoff ca. 0.3 mL s<sup>-1</sup>) entnommen werden.

### 11.36 Hydrierung unter PASADENA-Bedingungen:

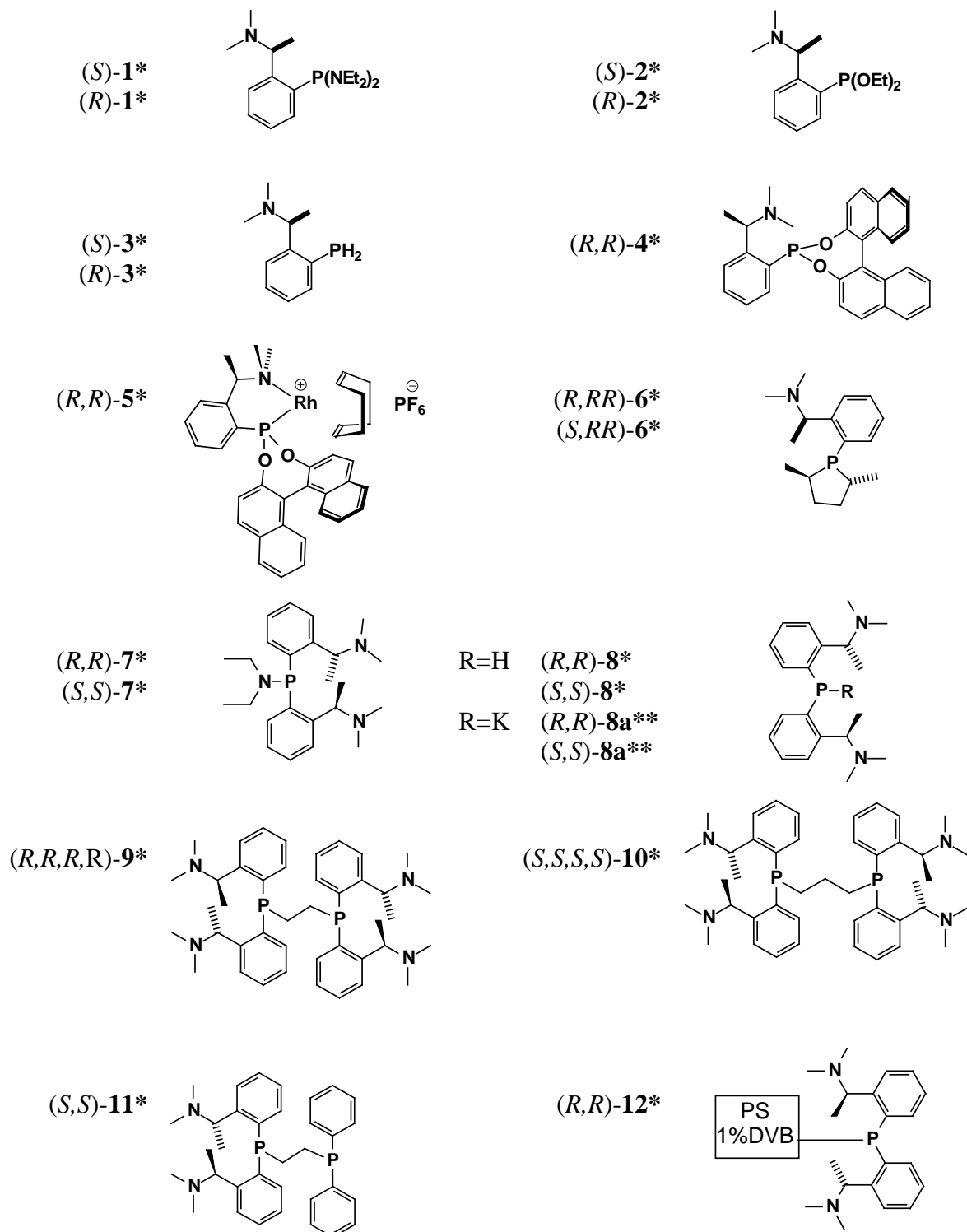
Abbildung 54 zeigt die schematische Darstellung des NMR-Spektrometers zur Durchführung der PASADENA-Experimente. Für die *in situ* Hydrierung mit *Para*-Wasserstoff im temperierten Probenkopf des NMR-Spektrometers wird Probelösung in einem 5 mm NMR-Proberöhrchen, an dessen Öffnung ein ca. 60 cm langes Glasrohr befestigt ist, in den Probenkopf eingeführt. Der *Para*-Wasserstoff wird über eine Glaskapillare in die Lösung geleitet. Die Glaskapillare wird mittels eines Elektromotors für die Dauer der Hydrierung in die Reaktionslösung eingetaucht und zur Aufnahme der PHIP-NMR-Spektren aus der Lösung herausgezogen. Die Aufnahme des Spektrums erfolgt ohne Rotation der Probe.

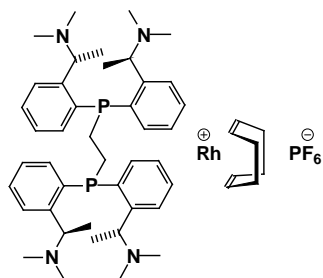
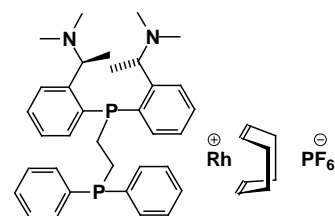
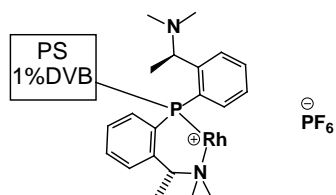
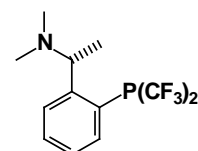
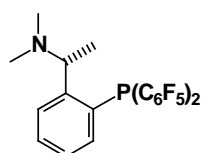
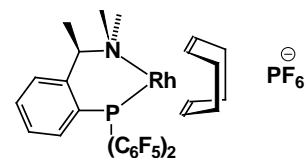
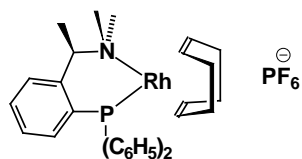
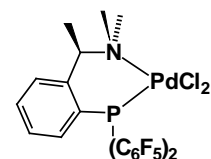
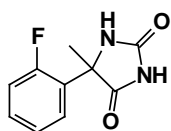
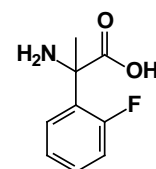
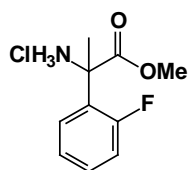
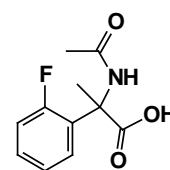
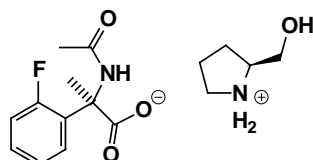
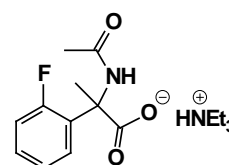


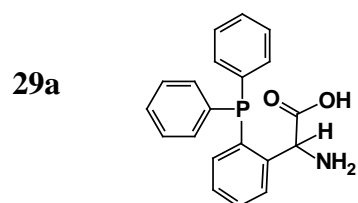
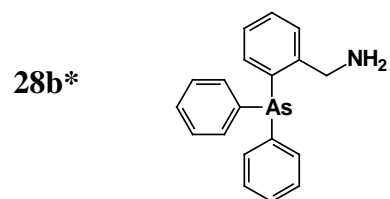
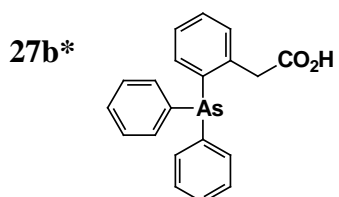
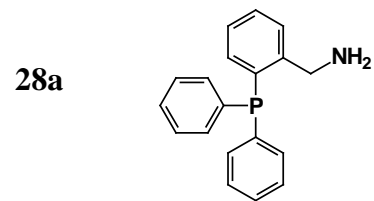
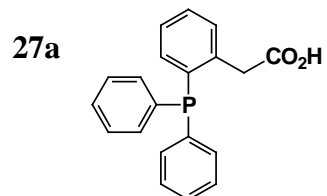
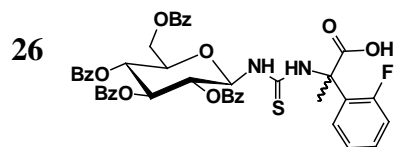
**Abbildung 54:** Schematische Darstellung des NMR-Spektrometers zur Durchführung von PASADENA-Experimenten (Diese Abbildung wurde freundlicherweise von Herrn P. Mashayekhi, Universität Bonn zur Verfügung gestellt.).

## 12 Liste der Verbindungen:

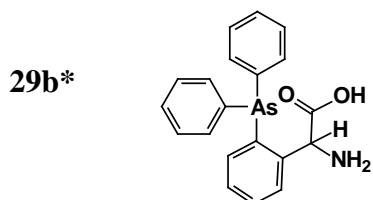
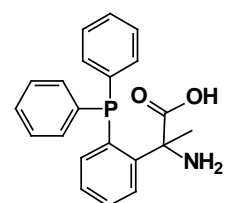
\*:neue isolierte Verbindung, \*\*: neue spektroskopisch identifizierte Verbindung



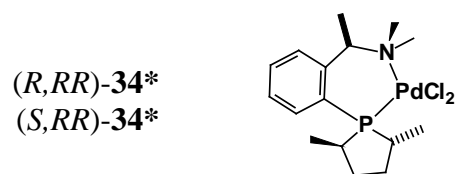
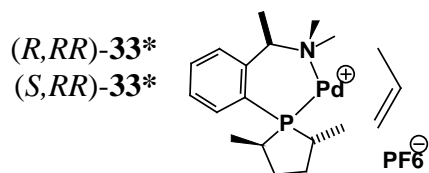
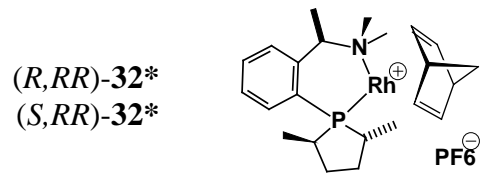
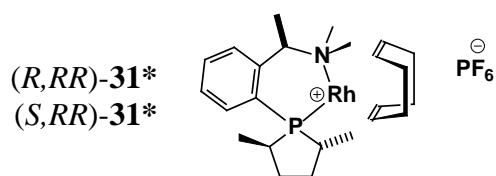
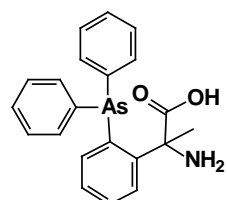
**(R,R,R,R)-13\*****(S,S)-14\*\*****(R,R)-15\*****(R)-16\*\*****(R)-17\*****(R)-18\*****(R)-18a\*****(R)-19\*****20****(R)-21\*****(S)-21\*****22\*****(R)-23\*****(S)-23\*****(R,S)-24\*****(S,R)-24\*****25\***

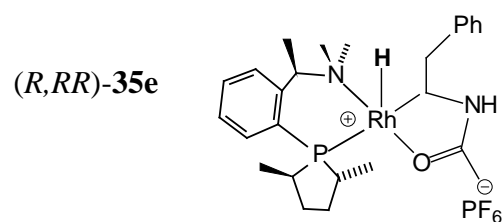
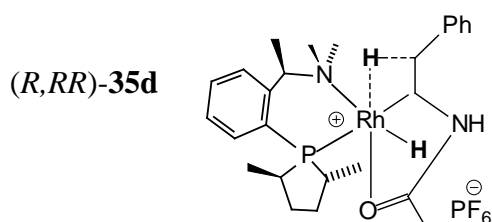
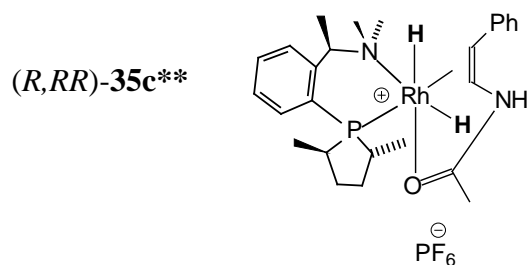
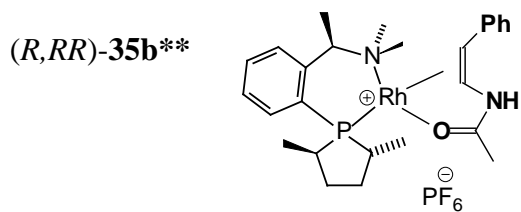
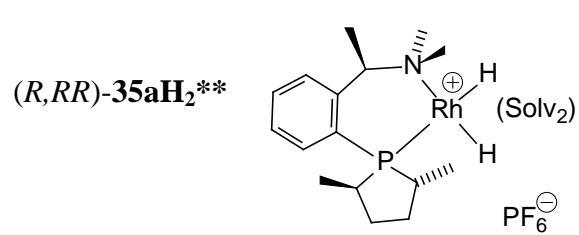
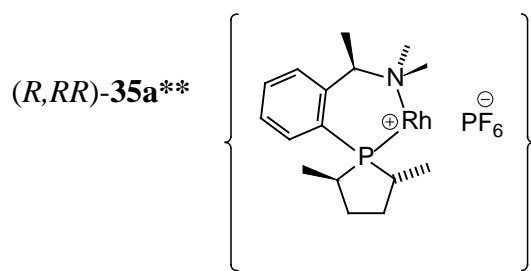


(*R*)-30a\*  
(*S*)-30a\*



(*R*)-30b\*  
(*S*)-30b\*





### 13 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

AAM	$\alpha$ -Acetamido-Acrylsäuremethylester
Ac	Acetyl-
Ar	Aryl-
arom.	aromatisch
ax	axial
BGIT	2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl- $\beta$ -D-glucopranosyl-isothiocyanat
BNOH	2,2'-Binaphtol
Boc	<i>t</i> Buthyloxycarbonyl-
br	breit (NMR-Signale)
Bz	Benzoyl-
COD	1,5-Cyclooctadien
COSY	Correlation Spectroscopy <sup>230</sup>
d	Dublett
dba	1,3-Dibenzylidenaceton
DME	1,2-Dimethoxyethan
dppe	1,2-Bisdiphenylphosphanylethan
EA	Elementaranalyse
eq	equatorial
EXSY	2D-Austauschspektroskopie <sup>152</sup>
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation Spectroscopy <sup>231,232</sup>
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation Spectroscopy <sup>232,233</sup>
ITA	Itaconsäuredimethylester
KTE	Kinetischer <i>trans</i> -Effekt ( <i>trans</i> -Effekt)
L	einzähniges Phosphan (z.B.: PPh <sub>3</sub> )
L <sub>2</sub>	zweizähniges Phosphan (z.B.: dppe)
m	Multipllett
M	Metall (in Struktur- und Summenformeln von Verbindungen)
MAC	( <i>Z</i> )- $\alpha$ -Acetamido-Zimtsäuremethylester
min.	Minuten
NBD	Norbonadien
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effect
NOESY	2D-NOE Spectroscopy <sup>153,234</sup>
olef.	olefinisch
PHIP	Para-Hydrogen-Induced-Polarisation
PS 1%DVB	Polystyrolharz mit 1 % Divinylbenzol vernetzt
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
STE	Struktureller <i>trans</i> -Effekt ( <i>trans</i> -Einfluss)
Solv	Lösungsmittel (als Ligand)
t	Tripllett
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N-Tetramethylethylendiamin
W <sub>1/2</sub>	Halbwertsbreite



## 14 Literaturverzeichnis:

- 1 A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1985)
- 2 N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford (1984).
- 3 K. C. Nicolaou, E. J. Sørensen, *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, p. 343 ff. 358 ff. (1996)
- 4 H. Lindlar, R. Dubuis, *Org. Synth.* **V**, 880 (1973)
- 5 P. Pino, R. Mühlhaupt, *Angew. Chem.* **92**, 869 (1980)
- 6 H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **107**, 1255 (1995)
- 7 J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1711 (1966)
- 8 W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **16**, 106 (1983)
- 9 W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **114**, 2097 (2002)
- 10 H. Brunner, in *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. **1**, 463 (1996), Wiley-VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, Hrsg. B. Cornils, W. A. Herrmann
- 11 H. B. Kagan, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. **8**, 201 (1982), Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, Hrsg. S. G. Wilkinson, F. Gordon, A. Stone, E. W. Abel
- 12 R. Noyori, *Angew. Chem.* **114**, 2108 (2002)
- 13 R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* **113**, 40 (2001)
- 14 R. Noyori, *Chem. Soc. Rev.* **18**, 187 (1989)
- 15 B. M. Trost, D. L. van Vranken, *Chem. Rev.* **96**, 395 (1996)
- 16 S. Gladioli, L. Pinna, *Tetrahedron Asym.* **2**, 623 (1991)
- 17 H. Brunner, A. Winter, J. Breu, *J. Organomet. Chem.* **553**, 285 (1998)
- 18 R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **23**, 345 (1990)
- 19 M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 10125 (1993)
- 20 T. D. Appleton, W. R. Cullen, S. V. Evans, T. J. Kim, J. Trotter, *J. Organomet. Chem.* **279**, 2 (1985)
- 21 W. R. Cullen, J. D. Woolins, *Can. J. Chem.* **60**, 1793 (1982)
- 22 G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **33**, 336 (2000)
- 23 O. Loiseleur, M. C. Elliott, P. von Matt, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **80**, 2287 (2000)
- 24 K. N. Gavrilov, A. I. Polosukhin, *Russ. Chem. Rev.* **69**, 661 (2000)
- 25 A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* **106**, 517 (1994)
- 26 H. C. L. Abbenhuis, U. Burckhardt, V. Gramlich, A. Martelletti, J. Spencer, I. Steiner, A. Togni, *Organometallics* **15**, 1614 (1996)
- 27 F. Fache, E. Schulz, M. L. Tommasino, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **100**, 2159 (2000)
- 28 P. E. Blöchel, A. Togni, *Organometallics* **15**, 4125 (1996)
- 29 T. R. Ward, *Organometallics* **15**, 2836 (1996)
- 30 G. Helmchen, *J. Organomet. Chem.* **576**, 203 (1999)
- 31 B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **111**, 2648 (1999)
- 32 A. M. Porte, J. Reibenspies, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 9180 (1998)
- 33 L. Horner, G. Simons, *Phosphorus and Sulfur*, **19**, 65 (1984)
- 34 I. K. Dunina, E. B. Golovan, N. S. Gulyukina, Y. K. Grishin, I. P. Beletskaya, *Russ. Chem. Bull.* **46**, 1331 (1997)
- 35 N. C. Payne, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **21**, 182 (1982)
- 36 I. Yamada, M. Yamaguchi, T. Yamagishi, *Tetrahedron Asym.* **7**, 3339 (1996)
- 37 I. Yamada, M. Ohkouchi, M. Yamaguchi, T. Yamagishi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1869 (1997)
- 38 I. Yamada, N. Yamazaki, M. Yamaguchi, T. Yamagishi, *J. Mol. Catal.* **120**, L13, (1997)

- 
- 39 V. M. Dem'yanovich, I. N. Shishkina, K. A. Potekhin, E. V. Balashova, Y. T. Struchkov, N. S. Zefirov, *Doklady Chem.* **360**, 102 (1998)
- 40 A. Kinting, H.J. Kreuzfeld, H. P. Abicht, *J. Organomet. Chem.* **370**, 343 (1989)
- 41 A. Ashimori, B. Bachand, L. E. Overman, D. J. Poon, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6477 (1998)
- 42 H. J. Kreuzfeld, C. Döbler, H. P. Abicht, *J. Organomet. Chem.* **336**, 287 (1987)
- 43 M. Swamura, Y. Ito, *Chem. Rev.* **92**, 857 (1992)
- 44 D. K. MacFarland, C. R. Landis, *Organometallics* **15**, 483 (1996)
- 45 A. Yamazaki, A. Achiwa, *Tetrahedron Asym.* **6**, 51 (1995)
- 46 T. Miura, H. Yamada, S.-I. Kikuchi, T. Imamoto, *J. Org. Chem.* **65**, 1877 (2000)
- 47 M. Al-Masum, G. Kumaraswamy, T. Livinghouse, *J. Org. Chem.* **65**, 4776 (2000)
- 48 S. Jugé, M. Stephan, J. A. Laffitte, J. P. Genêt, *Tetrahedron Lett.* **31**, 6357 (1990)
- 49 U. Nettekoven, P. C. J. Kamer, M. Widhalm, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **19**, 4596 (2000)
- 50 G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, *Tetrahedron*, **45**, 569 (1989)
- 51 R. Ewalds, E. B. Eggeling, A. C. Hewat, P. C. J. Kamer, P. W. M. N. van Leeuwen, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **6**, 1496 (2000)
- 52 A. Martorell, C. Claver, E. Fernandez, *Inorg. Chem. Commun.* **3**, 132 (2000)
- 53 B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **33**, 346 (2000)
- 54 K. Nozaki, N. Sato, Y. Tonomura, M. Yasutomi, H. Takaya, T. Hiyama, T. Matsubara, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12779 (1997)
- 55 M. T. Reetz, A. Gosberg, R. Goddard, S. H. Kyung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2077 (1998)
- 56 T. L. Schull, D. A. Knight, *Tetrahedron Asym.* **10**, 207 (1999)
- 57 G. Pacchioni, P. S. Bagus, *Inorg. Chem.* **31**, 4391 (1992)
- 58 V. M. S. Gil, W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.* **27**, 409 (1989)
- 59 R. H. Contreras, J. E. Peralta, *Prog. NMR Spec.* **37**, 321 (2000)
- 60 F. Carre, C. Chuit, R. J. P. Corriu, P. Monforte, N. K. Nayyar, C. Reye, *J. Organomet. Chem.* **499**, 147 (1995)
- 61 A. Chandrasekaran, N. V. Timosheva, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **39**, 1338 (2000)
- 62 D. J. Brauer, K. Kottsieper, S. Roßenbach, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1748 (2003)
- 63 B. H. Aw, S. Selvaratnam, P. H. Leung, N. H. Rees, W. McFarlane, *Tetrahedron Asym.* **7**, 1753 (1996)
- 64 N. C. Payne, G. R. Tobin, *Acta Cryst.* **C48**, 45 (1992)
- 65 N. C. Payne, I. D. McKay, *Acta Cryst.* **C42**, 304 (1986)
- 66 N. C. Payne, I. D. McKay, *Can. J. Chem.* **64**, 1930 (1986)
- 67 A. Takenaka, Y. Sasada, K. Yamamoto, J. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. J.* **50**, 3177 (1977)
- 68 W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, C. H. Huang, A. C. Willis, E. S. Yeh, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 988 (1980)
- 69 M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *Organometallics* **9**, 2653 (1990)
- 70 M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *Tetrahedron Asym.* **2**, 569 (1991)
- 71 M. J. Burk, T. Gregory, P. Harper, C. S. Kalberg, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 4423 (1995)
- 72 M. J. Burk, M. F. Gross, T. G. Harper, C. S. Kahlberg, J. R. Lee, J. P. Martinez, *Pure & Appl. Chem.* **68**, 37 (1996)
- 73 Y. Gao, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7538 (1988)
- 74 Die Simulationen und Iterationen wurden mit gnmr 3.6 und gnmr 4.0 durchgeführt. Die Linien des experimentellen Spektrums wurden manuell den Linien des simulierten Spektrums zugeordnet. Übergänge innerhalb eines Bereiches von 0.1 Hz wurden zu einer Linie zusammengefasst.
- 75 P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem.* **113**, 703 (2001)
- 76 Y. Jiang, Q. Jiang, G. Zhu, W. Zhang, *Tetrahedron Asym.* **9**, 3371 (1998)
- 77 P. Braunstein, F. Naud, A. Dedieu, M. M. Rohmer, A. DeCian, S. J. Rettig, *Organometallics* **20**, 2966 (2001)
- 78 P. Braunstein, F. Naud, A. Pfaltz, A. J. Rettig, *Organometallics* **19**, 2676 (2000)

- 
- 79 M. Gómez, S. Jansat, G. Muller, D. Panyella, P. W. N. M. van Leeuwen, P.C.J. Kramer, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **18**, 4970 (1999)
- 80 L. Horner, G. Simons, *Phosphorus and Sulfur*, **19**, 65 (1984)
- 81 A. R. Vaino K. D. Janda, *J. Comb. Chem.* **2**, 579 (2000)
- 82 Y. A. Kabachii, L. M. Bronstein, M. Y. Bol'shakova, P. M. Valetsky, *Polymer*, **40**, 6679 (1999)
- 83 R. D. Adams, A. Davison, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7232 (1979)
- 84 E. de Wolf, G. van Koten, B. J. Deelman, *Chem. Soc. Rev.* **28**, 37 (1999)
- 85 S. Kainz, A. Brinkmann, W. Leitner, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 6421 (1999)
- 86 N. Shezad, R. S. Oakes, A. A. Clifford, C. M. Rayner, *Tetrahedron Lett.* **40**, 2221 (1999)
- 87 K. D. Wagner, N. Dahmen, E. Dinjus, *J. Chem. Eng. Data*, **45**, 672 (2000)
- 88 E. G. Hope, A. M. Stuart, *J. Fluor. Chem.* **100**, 75 (1999)
- 89 R. Wursche, T. Debaerdemaeker, M. Klinga, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2063 (2000)
- 90 R. Prétôt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **110**, 337 (1998)
- 91 R. Prétôt, G. C. Lloyd-Jones, A. Pfaltz, *Pure & Appl. Chem.* **70**, 1035 (1998)
- 92 O. Loiseleur, Dissertation Universität Basel (1996)
- 93 B. L. Bennett, D. M. Roddick, *Inorg. Chem.* **35**, 4703 (1996)
- 94 M. F. Ernst, D. M. Roddick, *Inorg. Chem.* **28**, 1624 (1989)
- 95 A. C. Ontko, J. F. Houllis, R. C. Schnabel, D. M. Roddick, T. P. Fong, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **17**, 5467 (1998)
- 96 M. F. Ernst, D. M. Roddick, *Organometallics* **9**, 1586 (1990)
- 97 M. F. Ernst, D. M. Roddick, *Inorg. Chem.* **29**, 3627 (1990)
- 98 R. C. Schnabel, R. S. Carroll, D. M. Roddick, *Organometallics* **15**, 655 (1996)
- 99 R. L. Cook, J. G. Morse, *Inorg. Chem.* **21**, 4103 (1982)
- 100 J. H. Holloway, E. G. Hope, D. R. Russel, G. C. Saunders, M. J. Atherton, *Polyhedron*, **15**, 173 (1996)
- 101 J. B. Docherty, D.S. Rycroft, D. W. Sharp, G. A. Webb, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 336 (1979)
- 102 D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354 (1975)  
Die Analyse wurde mit dem Programm PLATON durchgeführt,  
A. L. Spek, *Acta. Cryst.* **A46**, C34 (1990)
- 103 E. Bye, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5893 (1982)
- 104 D. W. Price, M. G. B. Drew, K. K. Hii, J. M. Brown, *Chem. Eur. J.* **6**, 4587 (2000)
- 105 D. Quinonero, C. Garau, C. Rotger, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, P. M. Dey, *Angew. Chem.* **114**, 3541(2002)
- 106 Z. Guo, P. J. Sadler, *Angew. Chem.* **111**, 1610 (1999)
- 107 A. Y. Louie, T. J. Meade, *Chem. Rev.* **99**, 2711 (1999)
- 108 A Habtemariam, J. A. Parkinson, N. Margiotta, T. W. Hambley, S. Parsons, P. J. Sadler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 362 (2001)
- 109 A. Habtemariam, N. Watchman, B. S. Potter, R. Palmer, S. Parsons, A. Parkin, P. J. Sadler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1306 (2001)
- 110 S. R. Gilbertson, X. Wang, *J. Org. Chem.* **61**, 434 (1996)
- 111 S. R. Gilbertson, G. W. Starkey, *J. Org. Chem.* **61**, 2922 (1996)
- 112 S. R. Gilbertson, X. Wang, G. S. Hoge, C. A. Klug, J. Schaefer, *Organometallics* **15**, 4678 (1996)
- 113 S. R. Gilbertson, G. Chen, J. Kao, A. Beatty, C. F. Campana, *J. Org. Chem.* **62**, 5557 (1997)
- 114 C. Meyer, H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **109**, 2576 (1997)
- 115 M. Tepper, O. Stelzer, T. Häusler, W. S. Sheldrick, *Tetrahedron Lett.* **38**, 2257 (1997)
- 116 D. J. Brauer, K. Kottsieper, S. Schenk, O. Stelzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627**, 1151, (2001)
- 117 M. Tepper, Dissertation BUGH-Wuppertal (2000)
- 118 C. Meyer, Dissertation ETH-Zürich (1998)

- 
- 119 E. Ware, *Chem. Rev.* **46**, 403 (1950)
- 120 J. Taillades, A. Rousset, M. Lasperas, A. Commeyras, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 650 (1986)
- 121 S. N. Rastogi, J. S. Bindra, N. Anand, *Indian J. Chem.* 1175 (1971)
- 122 D. Obrecht, C. Spiegler, P. Schönholzer, K. Müller, H. Heimgartner, F. Stierli, *Helv. Chim. Acta* **75**, 1666 (1992)
- 123 D. Obrecht, H. Karajiannis, C. Lehmann, P. Schönholzer, C. Spiegler, K. Müller, *Helv. Chim. Acta* **78**, 703 (1995)
- 124 R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **11**, 654. (1958)
- 125 J. H. Burns, E. W. Hagaman, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **49**, 1393 (1993)
- 126 F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, S1 (1987)
- 127 J. D. Dunitz, R. Taylor, *Chem. Eur. J.* **3**, 89 (1997)
- 128 D. Klamann (Hrsg.), Houben-Weyl, Stickstoffverbindungen IV, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, p. 406 ff. (1992)
- 129 E. Fischer, *Ber.* **38**, 2451 (1899)
- 130 J. Jacques, A. Collet, S. H. Willen, *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, Wiley, New York, (1981)
- 131 A. Liese, Dissertation Universität Bonn (1998)
- 132 R. A. Sheldon, *Chirotechnology-industrial Synthesis of optically active Compounds*, Marcel Dekker Inc. New York, (1993)
- 133 J. Brauer, S. Roßenbach, S. Schenk, M. Tepper, O. Stelzer, Thomas Häusler, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **598**, 116 (2000)
- 134 (R)-Prolinol wurde in einer dreistufigen Synthese ausgehend von R-Glutaminsäure synthetisiert: E. Cesarotti. L. Pratti, A. Sironi, G. Ciani, C. White, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 1149 (1987)
- 135 D. Parker, *Chem. Rev.* **91**, 1441 (1991)
- 136 G. R. Sullivan, *Top. Stereochem.* **10**, 288 (1978)
- 137 W. Pirkle, D. Hover *Top. Stereochem.* **13**, 263 (1982)
- 138 M. Lobell, M. Schneider, *J. Chromatogr.* **633**, 287 (1993)
- 139 O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **475**, 99 (1994)
- 140 F. Bitterer, O. Herd, A. Heßler, M. Kühnel, K. Rettig, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, S. Nagel, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **35**, 4103 (1996)
- 141 P. Machnitzki, T. Nickel, O. Stelzer, C. Landgräfe, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1029 (1998)
- 142 K. Issleib, H. Tzschach, H. U. Bock, *Chem. Ber.* **101**, 2931 (1968)
- 143 M. Tepper, Diplomarbeit FB 9 Chemie, BUGH-Wuppertal (1994)
- 144 M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* 73 (1998)
- 145 R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **11**, 654 (1958)
- 146 P. G. Jönsson, A. Kvik, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **28**, 1827 (1972)
- 147 A. N. Sobolev, V. K. Belsky, N. Y. Chernikova, F. Y. Akhmandulina, *J. Organomet. Chem.* **244**, 129, (1983)
- 148 J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* 3799 (1964)
- 149 B. J. Dunne, A. G. Orpen, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **47**, 345 (1991)
- 150 P. S. Pregosin, R. Salzman, *Coord. Chem. Rev.* **155**, 35 (1996)
- 151 P. S. Pregosin, G. Trabesinger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 727 (1998)
- 152 C. L. Perrin, T. J. Dwyer, *Chem. Rev.* **90**, 936 (1990)
- 153 J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **71**, 4546 (1979)
- 154 R. S. Stranne, J. L. Vasse, C. Moberg, *Org. Lett.* **3**, 2525 (2001)
- 155 R. R. Schrock, J. A. Osborne, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2397 (1971)
- 156 T. V. Rajanbabu, B. Radetich, K. K. You, T. A. Ayers, A. L. Casanuovo, J. C. Calabrese, *J. Org. Chem.* **64**, 3429 (1999)

- 
- 157 E. Fernandez, A. Gillon, K. Heslop, E. Horwood, D. J. Hyett, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Chem. Commun.* (2000) 1663
- 158 G. M. Kapteijn, M. P. R. Spee, D. M. Grove, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **15**, 1405 (1996)
- 159 B. J. Coe, S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.* **203**, 5 (2000)
- 160 P. Kapoor, K. Lövquist, Å. Oskarsson, *J. Mol. Struct.* **470**, 39 (1998)
- 161 M. J. Burk, A. Pizzano, J. A. Martin, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Organometallics* **19**, 250 (2000)
- 162 S. K. Armstrong, J. M. Brown, M. J. Burk, *Tetrahedron Lett.* **34**, 879 (1993)
- 163 B. F. M. Kimmich, E. Somsook, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 10115 (1998)
- 164 E. P. Kyba, R. E. Davis, P.N. Juri, K.R. Shirley, *Inorg. Chem.*, **20**, 3616 (1981)
- 165 J. W. Faller, H. L. Stokes-Huby, M. A. Albrizzio, *Helv. Chim. Acta* **84**, 3031 (2001)
- 166 D. Heller, K. Kortus, R. Selke, *Liebig. Ann.* 575 (1995)
- 167 D. Heller, S. Borns, W. Baumann, R. Selke, *Chem. Ber.* **129**, 85 (1996)
- 168 A. Börner, D. Heller, *Tetrahedron Lett.* **42**, 223 (2001)
- 169 C. Amatore, S. Gamez, A. Jutand, *Chem. Eur. J.* **7**, 1273 (2001)
- 170 S. Roßenbach, Diplomarbeit, FB 9 Chemie BUGH-Wuppertal (1998)
- 171 A. Togni, U. Burckhardt, V. Gramlich, P. S. Pregosin, R. Salzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 1031 (1996)
- 172 J. Junker, B. Reif, H. Steinhagen, B. Junker, I. C. Felli, M. Reggelin, C. Griesinger, *Chem. Eur. J.* **6**, 3281 (2000)
- 173 G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **100**, 717 (2000)
- 174 T. A. Albright, *Acc. Chem. Res.* **15**, 149 (1982)
- 175 T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3801 (1979)
- 176 T. A. Albright, R. Hoffmann, Y. Tse, T. D'Ottavio, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3812 (1979)
- 177 T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7546 (1977)
- 178 J. R. Shapley, J. A. Osborne, *Acc. Chem. Res.* **6**, 305 (1973)
- 179 G. Aullon, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **35**, 3137 (1996)
- 180 D. M. Heinekey, W. J. Oldham, *Chem. Rev.* **93**, 913 (1993)
- 181 H. C. Volger, M. M. P. Gaasbeek, H. Hogeveen, K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta* **3**, 145 (1969)
- 182 K. Vrieze, H. C. Volger, A. P. Praat, *J. Organomet. Chem.* **14**, 185 (1968)
- 183 J. W. Faller, H. L. Stokes-Huby, M. A. Albrizzio, *Helv. Chim. Acta* **84**, 3031 (2001)
- 184 R. Malet, M. Moreno-Manas, T. Parella, R. Pleixats, *J. Org. Chem.* **61**, 758 (1996)
- 185 N. Solin, K. J. Szabó, *Organometallics* **20**, 5464 (2001)  
K. J. Szabó *Organometallics* **15**, 1128 (1996)
- 186 S. Aizawa, T. Iida, S. Funahashi, *Inorg. Chem.* **35**, 5163 (1996)
- 187 L. Barloy, S. Ramdeehul, J. A. Osborn, C. Carlotti, F. Taulelle, A. D. Cian, J. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2523 (2000)
- 188 J. Cooper, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **41**, 6614 (2002)
- 189 K. Fagnou, M. Lautens, *Angew. Chem.* **114**, 26 (2002)
- 190 R. Fernández-Galán, F. A. Jalón, B. R. Manzano, J. R. de la Fuente, M. Vrahami, B. Jedlicka, W. Weissensteiner, G. Jögl, *Organometallics* **16**, 3758 (1997)
- 191 J. Halpern, *Science*, **217**, 401 (1982)
- 192 C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1746 (1987)
- 193 J. M. Brown, *Chem. Soc. Rev.* 25 (1991)
- 194 K. Rossen, *Angew. Chem.* **113**, 4747 (2001)
- 195 I. D. Gridnev, N. Higashi, K. Asakura, T. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 7183 (2000)
- 196 J. Natterer, J. Bargon, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spec.* **31**, 293 (1997)
- 197 A. Harthun, R. Kadyrov, R. Selke, J. Bargon, *Angew. Chem.* **109**, 1155 (1997)

- 
- 198 R. Giernoth, H. Heinrich, N. J. Adams, R. J. Deeth, J. Bargon, J. M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 12381 (2000)
- 199 Steven Feldgus, Clark R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 12714 (2000)
- 200 J. M. Brown, D. Parker, *Organometallics* **1**, 950 (1982)
- 201 J. M. Brown, D. Parker, *J. Org. Chem.* **47**, 2722 (1982)
- 202 I. D. Gridnev, Y. Yamanoi, N. Higashi, H. Tsuruta, M. Yasutake, T. Imamoto, *Adv. Synth. Catal.* **343**, 118 (2001)
- 203 D. Heller, H. J. Drexler, A. Spannenberg, B. Heller, J. You, W. Baumann, *Angew. Chem.* **114**, 814 (2002)
- 204 G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 760 (1979)
- 205 D.P. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **39**, 163 (1980)
- 206 O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **51**, 477 (1983)
- 207 M. R. Bendall, D. M. Doddrell, D. T. Pegg, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4603 (1981)
- 208 C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2645 (1986)
- 209 C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5541 (1987)
- 210 M. G. Pravica, D. P. Weitekamp, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 255 (1988)
- 211 R. U. Kirss, R. Eisenberg, *J. Organomet. Chem.* **359**, C22-C26 (1989)
- 212 A. Harthun, J. Bargon, R. Selke, *Tetrahedron Lett.* **35**, 7755 (1994)
- 213 R. U. Kirss, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **28**, 3372 (1989)
- 214 S. B. Duckett, C. J. Sleight, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spec.* **34**, 71 (1999)
- 215 S. B. Duckett, C. L. Newell, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10548 (1994)
- 216 C. Deibele, A. B. Permin, V. S. Petrosyan, J. Bargon, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1915 (1998)
- 217 R. Giernoth, P. Hübler, J. Bargon, *Angew. Chem.* **110**, 2649 (1998)
- 218 S. B. Duckett, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 5292 (1993)
- 219 S. B. Duckett, R. Eisenberg, A. S. Goldman *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1185 (1993)
- 220 S. B. Duckett, G. K. Barlow, M. G. Partridge, B. A. Messerle, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 3427 (1995)
- 221 P. D. Morran, S. A. Colebrooke, S. B. Duckett, J. A. B. Lohman, R. Eisenberg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3363 (1998)
- 222 A. Koch, C. Ulrich, J. Bargon, *Tetrahedron*, **56**, 3177 (2000)
- 223 C. Ulrich, A. Permin, V. Petrosyan, J. Bargon, *Eur. J. Inorg. Chem.* 889, (2000)
- 224 J. M. Brown, P. J. Maddox, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1278 (1987)
- 225 R. N. Icke, B. B. Wisegarver, „*Organic Synthesis*“ *Collect. Vol. III*, Wiley, New York, p. 723 (1962)
- 226 W. A. Hart, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **3**, 617 (1964)
- 227 R. Rabinovitz, J. Pellon, *J. Org. Synth.* **26**, 4623 (1961)
- 228 N. K. Roberts, S. B. Wild, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6254 (1979)
- 229 A. M. Aguiar, T. G. Archibald, *J. Org. Chem.* **32**, 96 (1967)
- 230 R. E. Hurd, *J. Magn. Reson.* **87**, 422 (1990)
- 231 A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2093 (1986)
- 232 a) W. Wilker, D. Leibfritz, R. Kerssebaum, W. Bermel, *Magn. Res. Chem.* **31**, 287 (1993); b) J. Ruiz-Cabelle G. W. Vuister, C. T. W. Moonen, P. van Gelderen, J. S. Cohen, P. C. M. van Zijl, *J. Magn. Reson.* **100**, 282 (1992)
- 233 R. E. Hurd, B. K. John, *J. Magn. Reson.* **91**, 648 (1991)
- 234 R. Wagner, S. Berger, *J. Magn. Reson. Ser. A*, **123**, 119 (1996)