

Asymmetrisch substituierte 1,1'-Binaphthyle

- Synthese, Komplexe und enantioselektive Katalyse -

Dissertation zur Erlangung
des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät - Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von
Matthias Weber
aus Roding

2002

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. H. Brunner

Promotionsgesuch eingereicht am: 27. August 2002

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Oktober 2002

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Liefländer

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. H. Brunner

Prof. Dr. J. Sauer

Prof. Dr. N. Korber

Ersatzprüfer: Prof. Dr. A. Pfitzner

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 1999 bis August 2002 am Lehrstuhl von Prof. Dr. H. Brunner, Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg und in der Zeit von September 2001 bis Dezember 2001 am Institut von Prof. Dr. L. A. Oro und Dr. D. Carmona, ICMA (Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón), Universität Saragossa - CSIC, Spanien.

Meinem hochgeschätzten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Henri Brunner

danke ich an dieser Stelle sehr herzlich für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, für viele Anregungen und seine stete Bereitschaft zur Diskussion.

Für Susi und meine Eltern

Argument reaches a conclusion and compels us to admit it, but it neither makes us certain nor so annihilates doubt that the mind rests calm in the intuition of truth, unless it finds this certitude by way of experience. Thus many have arguments toward attainable facts, but because they have not experienced them, they overlook them and neither avoid a harmful nor follow a beneficial course.

(Opus maius - On Experimental Science, Roger Bacon 1268)

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1	Chiralität	1
1.2	Enantioselektive Katalyse	3
1.3	Zielsetzung	6
2	SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER LIGANDEN	8
2.1	Einführung	8
2.2	Der Grundbaustein 2-Amino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl	11
2.3	Synthese der Schiff-Basen und Amine	21
2.4	Derivatisierung von NOBIN	24
2.5	Von NOBIN abgeleitete 1,1'-Binaphthyle	26
3	OPTISCH AKTIVE RUTHENIUM(II)-HALBSANDWICH-KOMPLEXE	34
3.1	Einführung	34
3.2	$[(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-11-H}^+)\text{Cl}]\text{Cl}$ 29	39
3.3	$[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-12})\text{Cl}]\text{Cl}$ 30	45
3.4	$[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-13})\text{Cl}]\text{Cl}$ 31	49
3.5	$[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-15})\text{Cl}]\text{Cl}$ 32	51
3.6	$[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-16})\text{Cl}]\text{Cl}$ 33	56
3.7	$[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-17})\text{Cl}]\text{Cl}$ 34	58
3.8	Versuche zur Koordination der OH-Gruppe der Komplexe 32 und 34	63
3.9	Übersicht und Vergleich der Komplexe	67
4	KATALYSEN	69
4.1	Einführung	69

4.2 Hydrosilylierung	70
4.2.1 Einführung	70
4.2.2 Hydrosilylierung mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ als Prokatalysator	72
4.3 Transferhydrierung	77
4.3.1 Einführung	77
4.3.2 Transferhydrierung mit Ruthenium-Komplexen	81
4.3.3 <i>In situ</i> -Katalysen mit dem Prokatalysator $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$	83
4.3.4 Genauere Untersuchung der Liganden (S)-15 und (S)-17	87
4.4 Diels-Alder-Reaktion	91
4.4.1 Einführung	91
4.4.2 <i>Diels-Alder</i> -Reaktion mit Ruthenium- <i>Lewis</i> -Säuren	94
4.5 Zusammenfassung der Katalyseergebnisse	99
5 EIN CHIRALER HETERO-METALLKOMPLEX	101
5.1 Einführung	101
5.2 Der chirale Metallligand $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\{(-)\text{-diop}\}_2]$ 36	103
5.3 Der chirale Hetero-Metallkomplex $[\text{Pt}_2\text{Rh}(\mu_3\text{-S})_2\{(-)\text{-diop}\}_2\text{-}(\text{cod})\text{Cl}$ 37	106
5.4 Katalysen	110
5.4.1 Hydrosilylierung	110
5.4.2 Hydrierung von Ketopantolacton	112
6 EXPERIMENTELLER TEIL	114
6.1 Allgemeines	114
6.1.1 Synthesebedingungen	114
6.1.2 Analytik	114
6.2 Synthese von (S)-2-Amino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl (S)-7	117
6.2.1 1-Brom-2-methoxynaphthalin 1	117
6.2.2 1-Methoxy-2-naphthalincarbonsäuremethylester 2	118
6.2.3 1-(-)-Menthoxycarbonsäure(-)-menthylester 3	119
6.2.4 (S)-2-(-)-Menthoxycarbonyl-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl (S)-4	120
6.2.5 (S)-2-Carboxy-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl (S)-5	121
6.2.6 (S)-2-Amino-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl (S)-6	123
6.2.7 (S)-2-Amino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl (S)-7	124

6.3	Synthese der Liganden	126
6.3.1	Alkylierte Amine	126
6.3.1.1	(<i>S</i>)-2-Dimethylamino-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl (S)- 8	126
6.3.1.2	(<i>S</i>)-2-Dimethylamino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl (S)- 9	127
6.3.1.3	(<i>S</i>)- <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,1'-binaphthyl-2,2'-diamin (S)- 10	128
6.3.2	Schiff-Basen	130
6.3.2.1	(<i>S</i>)-2-Methoxy-2'-(2-hydroxybenzylidenamino)-1,1'-binaphthyl (S)- 11	130
6.3.2.2	(<i>S</i>)-2-Methoxy-2'-(2-pyridinylmethylenamino)-1,1'-binaphthyl (S)- 12	131
6.3.2.3	(<i>S</i>)-2-Methoxy-2'-(2-diphenylphosphanylbenzylidenamino)- 1,1'-binaphthyl (S)- 13	132
6.3.2.4	(<i>S</i>)-2-Hydroxy-2'-(2-hydroxybenzylidenamino)-1,1'-binaphthyl (S)- 14	134
6.3.2.5	(<i>S</i>)-2-Hydroxy-2'-(2-pyridinylmethylenamino)-1,1'-binaphthyl (S)- 15	135
6.3.2.6	2-Hydroxy-2'-(2-pyridinylmethylenamino)-1,1'-binaphthyl <i>rac</i> - 15	136
6.3.3	Hydrierte Schiff-Basen	136
6.3.3.1	(<i>S</i>)-2-Methoxy-2'-(2-pyridinylmethylenamino)-1,1'-binaphthyl (S)- 16	136
6.3.3.2	(<i>S</i>)-2-Hydroxy-2'-(2-pyridinylmethylenamino)-1,1'-binaphthyl (S)- 17	138
6.3.4	Synthese eines Oxazolin-Liganden	139
6.3.4.1	(<i>S</i>)-2-Methoxy-2'-(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)aminocarbonyl- 1,1'-binaphthyl (S)- 18	139
6.3.4.2	(<i>S</i>)-2-Methoxy-2'-(4,4-dimethyloxazol-2-yl)-1,1'-binaphthyl (S)- 19	141
6.3.5	Von NOBIN abgeleitete 1,1'-Binaphthyle	142
6.3.5.1	(<i>S</i>)-2-Acetamino-2'-acetoxo-1,1'-binaphthyl (S)- 20	142
6.3.5.2	(<i>S</i>)-2-Acetamino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl (S)- 21	143
6.3.5.3	(<i>S</i>)-2-Acetamino-2'-trifluormethansulfonyloxy-1,1'-binaphthyl (S)- 22	144
6.3.5.4	(<i>S</i>)-2-Acetamino-2'-cyan-1,1'-binaphthyl (S)- 23	145
6.3.5.5	(<i>S</i>)-2-Acetamino-2'-carbamoyl-1,1'-binaphthyl (S)- 24	147
6.3.5.6	(<i>S</i>)-2-Amino-2'-carbamoyl-1,1'-binaphthyl (S)- 25	148
6.3.5.7	(<i>S</i>)-2-Dimethylamino-2'-trifluormethansulfonyloxy-1,1'-binaphthyl (S)- 26	149
6.3.5.8	(<i>S</i>)-2-Dimethylamino-2'-cyan-1,1'-binaphthyl (S)- 27	150
6.3.5.9	(<i>S</i>)-2-Dimethylamino-2'-carbamoyl-1,1'-binaphthyl (S)- 28	151
6.4	Ruthenium-Komplexe	153
6.4.1	$[(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-11-H}^+)\text{Cl}]$ 29	153
6.4.2	$[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-12})\text{Cl}]\text{Cl}$ 30	154
6.4.3	$[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-13})\text{Cl}]\text{Cl}$ 31	156
6.4.4	$[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-15})\text{Cl}]\text{Cl}$ 32	157

6.4.5	$[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-}16)\text{Cl}]\text{Cl}$	33	158
6.4.6	$[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-}17)\text{Cl}]\text{Cl}$	34	160
6.5	$[\text{Pt}_2\text{Rh}(\mu_3\text{-}S)_2\{(-)\text{-diop}\}_2(\text{cod})]\text{Cl}$	37	161
6.5.1	$[\text{PtCl}_2\{(-)\text{-diop}\}]$	35	161
6.5.2	$[\text{Pt}_2(\mu\text{-}S)_2\{(-)\text{-diop}\}_2]$	36	162
6.5.3	$[\text{Pt}_2\text{Rh}(\mu_3\text{-}S)_2\{(-)\text{-diop}\}_2(\text{cod})]\text{Cl}$	37	163
6.6	Katalysen		165
6.6.1	Hydrosilylierung		165
6.6.1.1	Standardkatalyseansatz		165
6.6.1.2	Analytik		165
6.6.2	Transferhydrierung		166
6.6.2.1	Standardkatalyseansatz		166
6.6.2.2	Analytik		167
6.6.3	<i>Diels-Alder</i> -Reaktion		167
6.6.3.1	Standardkatalyseansatz		167
6.6.3.2	Analytik		168
6.6.4	Ketopantolacton-Hydrierung		169
6.6.4.1	Standardkatalyseansatz		169
6.6.4.2	Analytik		169
7	ZUSAMMENFASSUNG		171
8	ANHANG		177
8.1	Kristallographische Daten		177
8.1.1	Kristallstrukturdaten von (S)-4		177
8.1.2	Kristallstrukturdaten von 29 · C ₆ H ₁₄		178
8.1.3	Kristallstrukturdaten von 30 · CHCl ₃		178
8.1.4	Kristallstrukturdaten von 32 · CHCl ₃		179
8.1.5	Kristallstrukturdaten von 34 · 1.5 CH ₃ OH		180
8.1.6	Kristallstrukturdaten von 37		180
8.2	Abkürzungen		181
8.3	Formeltafel		183
9	LITERATURVERZEICHNIS		187

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

1.1 Chiralität¹

Betrachtet man einen Gegenstand oder eine Person im Spiegel, so sieht man nicht die Wirklichkeit, sondern ein spiegelverkehrtes Abbild. Bei genauerer Untersuchung erkennt man, dass zahlreiche alltägliche Objekte nicht mit ihrem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden können. Auch auf molekularer Ebene kann man die Ungleichheit zweier Stoffe beobachten, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Für dieses Phänomen führte 1884 *William Thomson* (nach seiner Erhebung in den Adelsstand *Lord Kelvin*) den Begriff Chiralität ein, der sich von dem griechischen Wort „χειρ“ für Hand ableitet. Die geometrische Bedingung für Chiralität ist das Fehlen einer Drehspiegelachse, wobei eine oder mehrere Drehachsen vorkommen dürfen. Nicht nur die menschliche Hand ist chiral, sondern die ganze belebte Natur besteht aus chiralen Teilchen und Molekülen. Bei der Entstehung des Lebens entschied sich die Natur sehr früh für eine enantiomere Form chiraler Moleküle. Aus diesem Grund sind alle Menschen, Tiere und Pflanzen aus L-Aminosäuren und D-Zuckern aufgebaut.

Bild und Spiegelbild eines chiralen Moleküls besitzen dieselben skalaren Eigenschaften (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit, Farbe, usw.). Jedoch unterscheiden sie sich in ihren vektoriellen Eigenschaften (Drehwert, Circular dichroismus, usw.). In der Natur wird streng zwischen den Enantiomeren einer Verbindung differenziert. Biologische Vorgänge sind eng mit Enzymen, den so genannten Biokatalysatoren, verbunden. Diese besitzen eine hohe Substratspezifität, durch die der Organismus die Enantiomere einer Verbindung eindeutig unterscheiden kann. Im Falle von Medikamenten, Geschmacks- oder Riechstoffen führt dies immer wieder zu überraschenden Beobachtungen (Abbildung 1-1).² Eine Sensibilisierung für den Einsatz von enantiomerenreinen Arzneimitteln begann 1962 mit dem Verbot von Contergan. Beide Enantiomere zeigen die gewünschte sedative Wirkung, die (S)-Form aber wirkt zusätzlich teratogen.

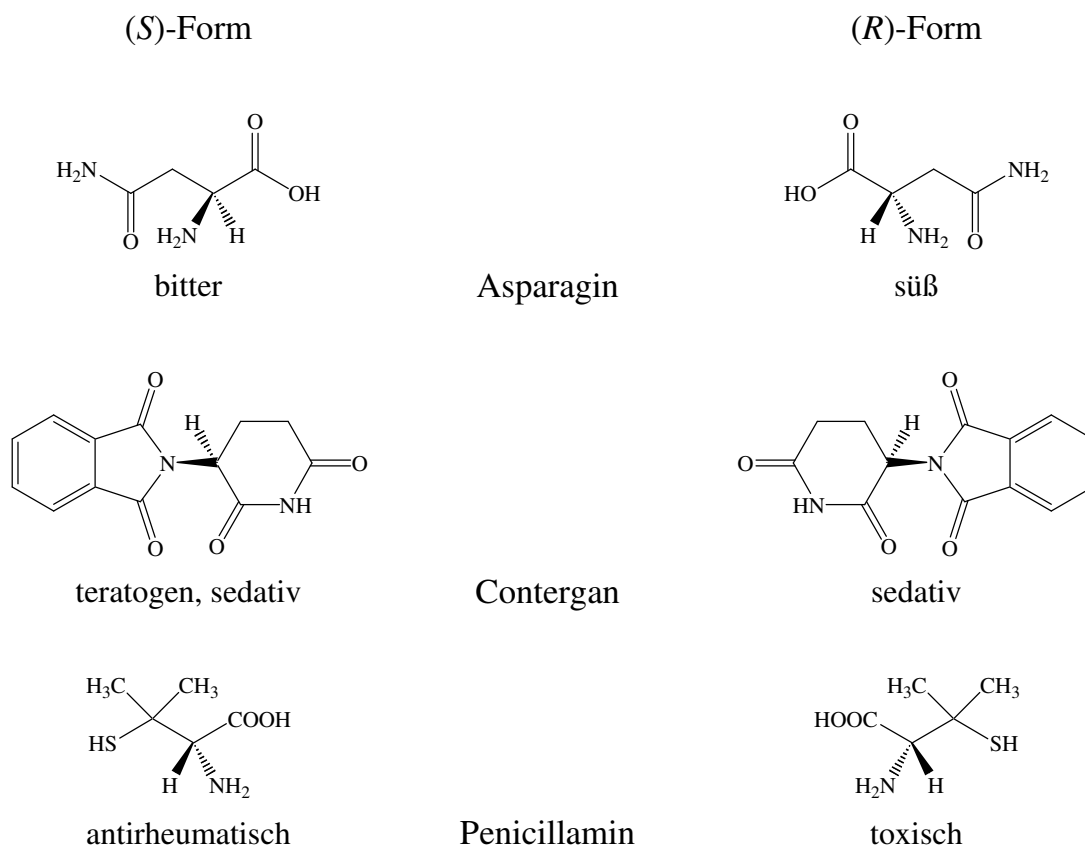


Abbildung 1-1: Beispiele für die unterschiedlichen physiologischen Wirkungen von Enantiomeren

Die Synthese enantiomerenreiner Medikamente, Nahrungsmittelzusätze, Geschmacks- und Riechstoffe, Insektizide, Fungizide und Herbizide stellt die chemische Forschung vor eine große Herausforderung. Die ökologischen Ansprüche der Allgemeinheit stehen im Gegensatz zu den ökonomischen Zwängen der Industrie.³ Einen Ausweg bietet die enantioselektive Katalyse, die eine einfache und kostengünstige enantiomerenreine Darstellung dieser Stoffe erlaubt. Die Multiplikation der im Katalysator enthaltenen Chiralität ermöglicht die Synthese einer großen Menge eines optisch aktiven Produkts mit einer kleinen Menge Katalysator.⁴ In den vergangenen 40 Jahren wurde diese Herausforderung angenommen und in vielen Fällen sehr erfolgreich gelöst.

1.2 Enantioselektive Katalyse⁵

Die Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoessigester war 1966 die erste homogene enantioselektive Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen. Der chirale Katalysator war ein Salen-Kupfer(II)-Komplex, der maximal 10 % *ee* erreichte.⁶ Mit diesem Ergebnis wurden die Möglichkeiten der enantioselektiven Katalyse erstmals vorgeführt. Die Kombination des Wilkinson-Katalysators mit chiralen Phosphanen ergab 1968 die erste enantioselektive katalytische Hydrierung von Olefinen.⁷ Der Durchbruch und die Etablierung der enantioselektiven Katalyse als ein neues Forschungsgebiet gelang 1971 mit der Veröffentlichung des zweizähligen, chiralen Phosphans Diop.⁸ Zahlreiche weitere chelatbildende Diphosphan-Liganden folgten (Abbildung 1-2).⁹

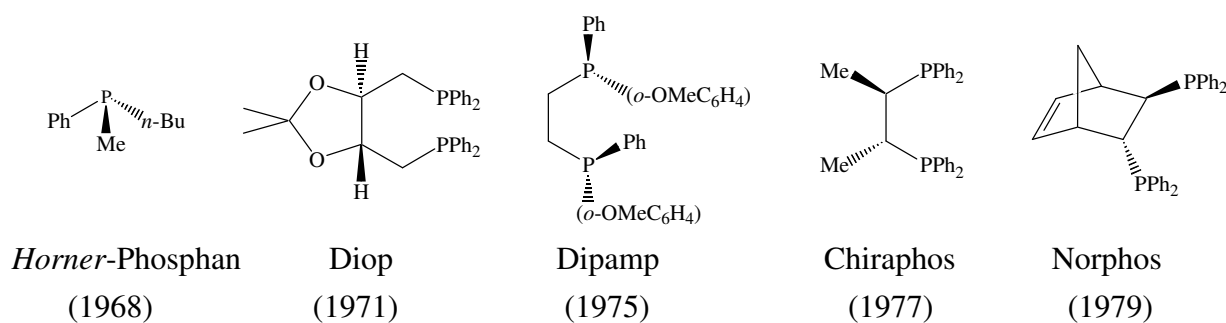
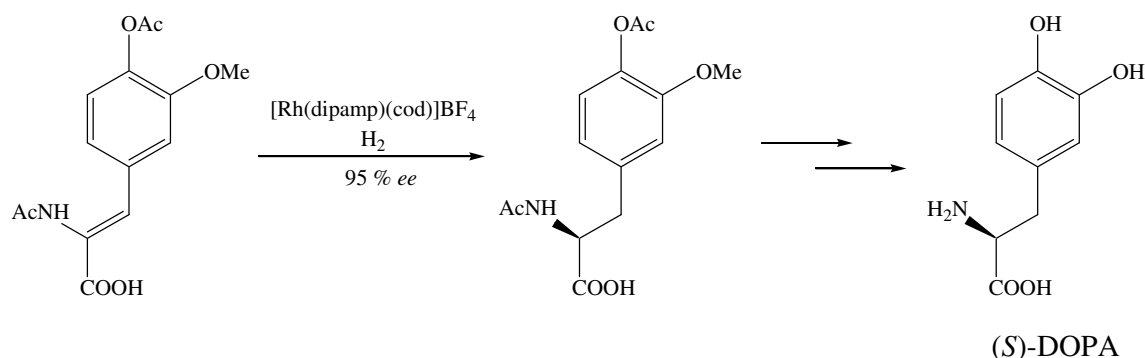


Abbildung 1-2: Chirale Phosphan-Liganden aus den Anfängen der enantioselektiven Katalyse

Mit Dipamp gelang 1975 die asymmetrische Hydrierung von Dehydroaminosäuren in einer Enantioselektivität von bis zu 95 % *ee*. Dieser Ligand führte zur ersten industriellen Anwendung der enantioselektiven Katalyse (Schema 1-1).¹⁰



Schema 1-1: Monsanto-Aminosäure-Prozess zur asymmetrischen Synthese von (S)-DOPA, ein Medikament gegen Schüttellähmung

Ein weiterer Meilenstein in der enantioselektiven Katalyse war die Entdeckung von 2,2'-Diphenylphosphanyl-1,1'-binaphthyl (BINAP) (Abbildung 1-3).¹¹ Mit diesem axial chiralen Ligand werden in der asymmetrischen Hydrierung ungesättigter Substrate und der Isomerisierung von Allylaminen herausragende Ergebnisse erreicht (Schema 1-2).¹²

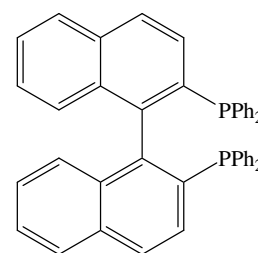
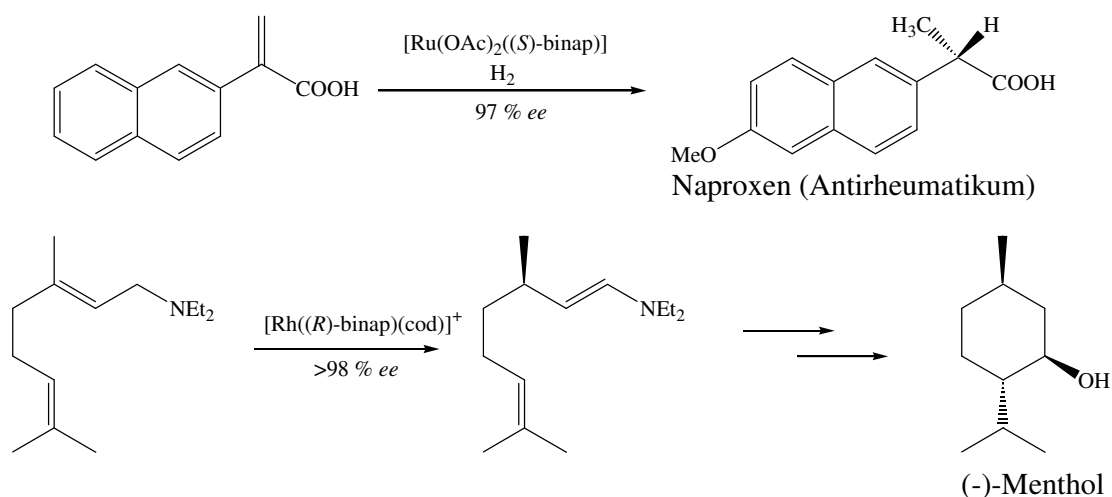


Abbildung 1-3: BINAP



Schema 1-2: Herausragende Beispiele für enantioselektive Katalysen mit BINAP

Ein besonderes Problem war die enantioselektive Hydrierung nichtfunktionalisierter Ketone. Neue Generationen chiraler Katalysatoren können auch auf nichtfunktionalisierte prochirale Substrate angewendet werden. Während die ersten Erfolge der enantioselektiven Katalyse auf einer direkten Koordination des Substrats an den Katalysator basierten, erfordert die nichtklassische Katalyse mit Ligand/Metall-Difunktionalität keine direkte Bindung des Substrats an das Metallatom. Die Addition der Wasserstoffatome erfolgt in einem einzigen Schritt und geschieht in der äußeren Koordinationssphäre des Katalysators (Abbildung 1-4).¹³ Dadurch können die unterschiedlichsten Ketone enantioselektiv zu Alkoholen hydriert werden.

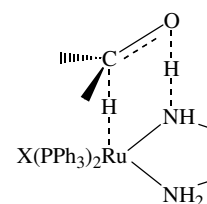


Abbildung 1-4: Übergangszustand der nichtklassischen Katalyse mit Metall/Ligand-Difunktionalität

Hohe Enantioselektivitäten sind jedoch nicht das einzige Ziel, das es bei der Suche nach neuen Katalysesystemen zu verfolgen gilt. Das Verhältnis von Katalysator zu Substrat und die Reaktivität entscheiden ebenso über den Erfolg eines Katalysators. Das Herbizid Metolachlor (>10000 t/a) wird durch die asymmetrische Hydrierung des Imins von 1-Methoxy-2-propanol hergestellt. Der verwendete Iridium-Xyliphos-Katalysator erreicht eine Reaktivität von 500 Mol Substrat pro Sekunde bei einem Katalysator zu Substrat Verhältnis von $1/10^6$ (Abbildung 1-5). Die hohe Reaktivität gleicht bei diesem System die verminderte Enantioselektivität des Katalysators aus (Schema 1-3).¹⁴

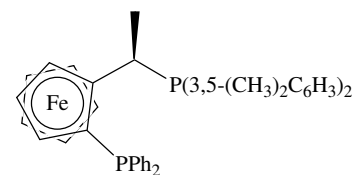
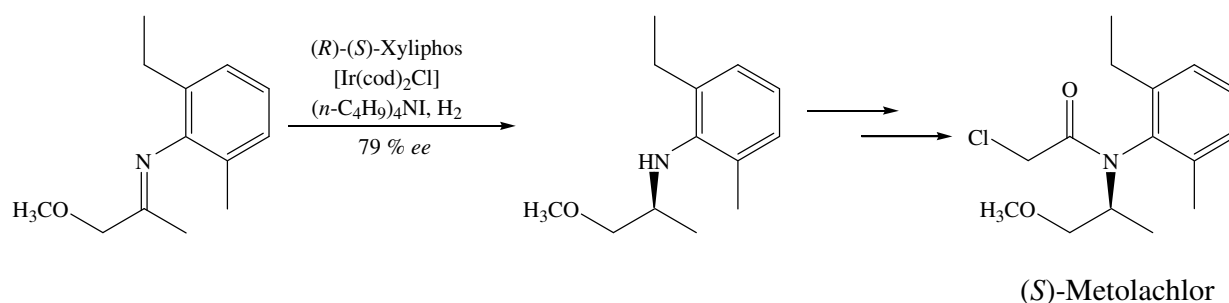


Abbildung 1-5: Xyliphos



Schema 1-3: Synthese des Herbizids (*S*)-Metolachlor durch enantioselective Katalyse

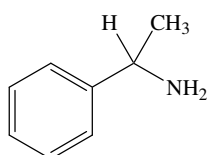
Die junge Forschungsdisziplin der enantioselectiven Katalyse erreichte innerhalb der vergangenen Jahre Erstaunliches, wenn man die Leistung am industriellen Erfolg misst. Die Messlatte für die Bewertung der bekannten Systeme sollten jedoch natürliche Enzyme darstellen. Die Nachahmung dieser hochreaktiven und äußerst selektiven Biokatalysatoren mit einfachen metallorganischen Komplexen ist das Ziel der asymmetrischen Katalysatorforschung.

1.3 Zielsetzung

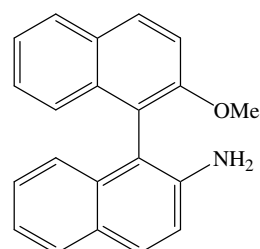
Der ungeheure Fortschritt im Bereich der enantioselektiven Katalyse führte zu einer großen Zahl an enantioselektiven Katalysatoren, einer Fülle an chiralen Liganden und einer Vielfalt der unterschiedlichsten Reaktionen. Ständig werden neue Systeme entdeckt oder die bestehenden Rekorde übertroffen. Die Suche nach neuen Leitstrukturen, die Untersuchung bisher vernachlässigter Übergangsmetalle und der Bedarf der chemischen Industrie an neuen sowohl ökonomisch als auch ökologisch verbesserten Synthesemöglichkeiten bilden den Nährboden für die Forschung auf dem Gebiet der enantioselektiven Katalyse.

Lange Zeit schrieb man C_2 -symmetrischen Liganden besondere Vorteile in der enantioselektiven Katalyse zu. In den letzten Jahren konnten jedoch in ausgewählten Katalysen mit C_1 -symmetrischen Liganden bessere Ergebnisse erreicht werden. Das führte zu neuen Konzepten bei der Untersuchung chiraler Liganden. Das derzeitige Interesse richtet sich vor allem auf die Suche nach drei- und mehrzähligen Liganden, was sicherlich in den nächsten Jahren zu einer weiteren Steigerung der Katalysatorreaktivität und -selektivität führen wird.

Die bekannten, von 1-Phenylethylamin abgeleiteten Schiff-Basen Pepyra, Pesa und Iminphos (Kapitel 4.2) bergen das Risiko der Racemisierung am α -C-Atom des chiralen Grundbausteins. Tauscht man 1-Phenylethylamin gegen das aromatische axial chirale 2-Amino-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl (NOMBIN) aus, erhält man durch Schiff-Basenkondensation vergleichbare konfigurationsstabile Liganden (Abbildung 1-6).



aliphatisches, zentral chirales Amin



aromatisches, axial chirales Amin

Abbildung 1-6: Vergleich von 1-Phenylethylamin und NOMBIN

Ziel dieser Arbeit ist es, C_1 -symmetrische 1,1'-Binaphthyle als Liganden für die enantioselektive Katalyse darzustellen und in etablierten Standardkatalysesystemen zu untersuchen.

Die dargestellten Liganden werden zu Halbsandwich-Ruthenium-Komplexen umgesetzt und die Struktur und Konfigurationsstabilität dieser Koordinationsverbindungen untersucht.

Die Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen werden in den Standardkatalysesystemen der Hydrosilylierung, der Transferhydrierung und der *Diels-Alder*-Reaktion getestet.

Ein chiraler Metallligand soll durch den Austausch der Phosphansubstituenten von $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{PPh}_3)_4]$ mit Diop dargestellt werden. Die Komplexierung dieses Fragments mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ führt zu einem chiralen Hetero-Metallkomplex. Diese Verbindung wird in der Hydrosilylierung von Acetophenon und der Hydrierung von Ketopantolacton untersucht.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in vier Abschnitte: die Synthese der Liganden, die Darstellung optisch aktiver Ruthenium-Komplexe, die Untersuchung der dargestellten Verbindungen in der enantioselektiven Katalyse und einem eigenständigen Abschnitt über einen chiralen Hetero-Metallkomplex. Jedes Kapitel beginnt mit einer kurzen Einführung, die den Bezug zu den anderen Bereichen herstellt.

2 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER LIGANDEN

2.1 Einführung

Die optische Aktivität des 1,1'-Binaphthylsystems beruht auf der eingeschränkten Drehbarkeit um die verbindende Einfachbindung. Die Rotationsbarriere für 1,1'-Binaphthyl (95 kJ/mol)¹⁵ kann durch Substituenten in 2- und 2'-Position so weit erhöht werden, dass eine Trennung der beiden Enantiomere bei Raumtemperatur möglich ist (Abbildung 2-1). Beispielsweise wird für 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl selbst nach 15 Stunden bei 250 °C keine Racemisierung beobachtet.¹⁶

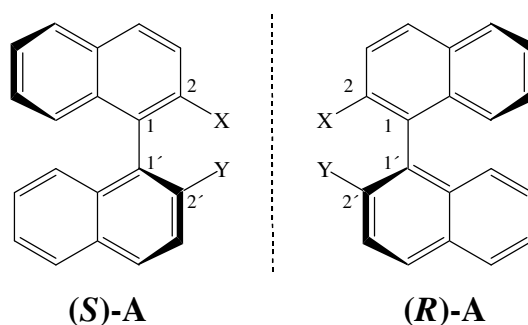


Abbildung 2-1: Enantiomerenpaar von 1,1'-Binaphthyl mit den Substituenten X und Y

Bei chemischen Transformationen von 1,1'-Binaphthyl ist lediglich bei einem Austausch der Atome, die direkt an das Binaphthylgerüst gebunden sind, Racemisierung zu beobachten. Derivatisierungen dieser Substituenten können generell ohne Verlust der Enantiomerenreinheit durchgeführt werden.

In dieser Arbeit wird zur Bezeichnung der axial chiralen 1,1'-Binaphthyle die *R/S*-Nomenklatur verwendet (Abbildung 2-2).¹⁷ Als chirale Achse wird die C-C-Bindung zwischen den Naphthalinringen angenommen. Die Prioritäten der gekennzeichneten C-Atome werden anhand der *Cahn-Ingold-Prelog*-Regel zuerst in einem, dann im anderen Naphthalinring vergeben. Ordnet man diese Kohlenstoffatome in einem Tetraeder an und dreht das Atom mit der niedrigsten Priorität (d) nach hinten, erhält man eine steigende Reihenfolge (abc) im Uhrzeigersinn (*S*) oder gegen den Uhrzeigersinn (*R*).

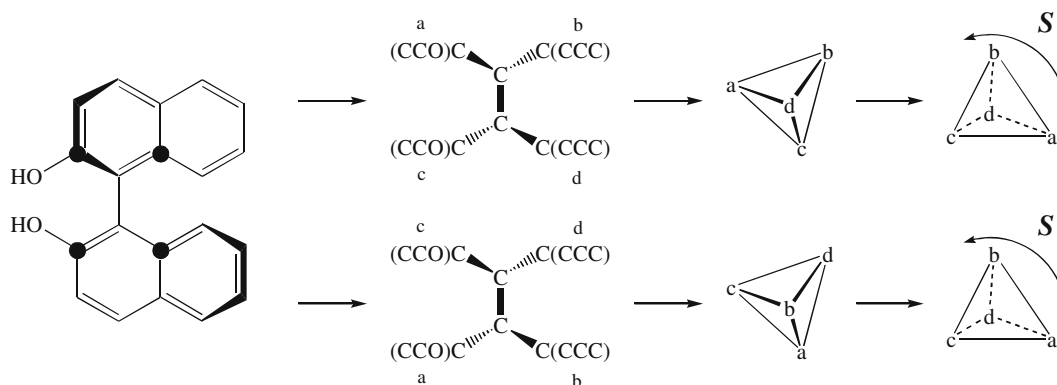


Abbildung 2-2: Die *R/S*-Nomenklatur am Beispiel von 1,1'-Binaphthol (X,Y: OH)

Zahlreiche Anwendungen atropisomerer Binaphthyle unterstreichen deren Fähigkeit, chirale Informationen in chemischen Reaktionen oder innerhalb von Molekülverbänden zu übertragen.¹⁸ Die Möglichkeiten erstrecken sich von der enantioselektiven Katalyse über die molekulare Erkennung bis zu Anwendungen in der Materialwissenschaft.¹⁹

Insbesondere im Bereich der enantioselektiven Katalyse werden chirale 1,1'-Binaphthyle mit großem Erfolg verwendet, was auch deren Einsatz in zahlreichen industriellen Prozessen belegt. Der flexible Winkel zwischen den Naphthalineinheiten erlaubt Koordination an eine Vielzahl von Metallzentren (Torsionswinkel von 45° bis zu 115° sind bekannt). Aus der Reihe symmetrischer 1,1'-Binaphthyl-Liganden²⁰ ist 2,2'-Diphenylphosphanyl-1,1'-binaphthyl **B** (Binap)¹¹ besonders hervorzuheben (Abbildung 2-3). Dieser Ligand ermöglicht in vielen großtechnischen Prozessen eine hohe Wertschöpfung und gilt als Musterbeispiel für die Möglichkeiten der enantioselektiven Katalyse.

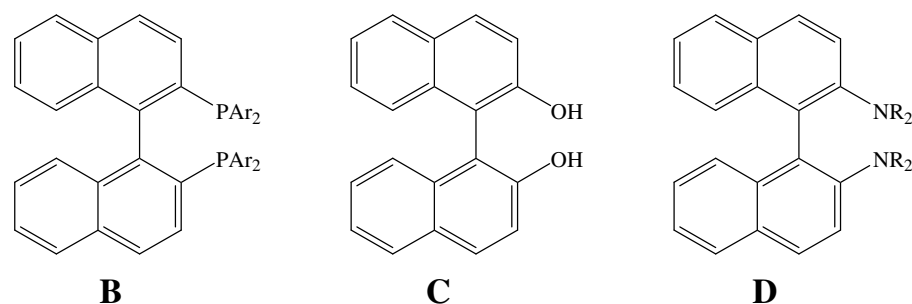


Abbildung 2-3: Die C_2 -symmetrischen 1,1'-Binaphthyle BINAP **B**, BINOL **C** und BINAM **D**

Die Isomerisierung von *N,N*-Diethylgeranylamin und *N,N*-Diethylnerylamin zu *N,N*-Diethylcitronellalenamin in einer Ausbeute von 99 % und einer Enantioselektivität von 98 % *ee* mit $[\text{Rh}(\text{binap})(\text{cod})]^+$ ermöglicht die großtechnische Synthese chiraler

Terpenverbindungen (*Takasago*-Prozess). Seit 1983 wird auf diesem Weg v. a. (-)-Menthol in einer Tonnage von über 1000 t/a hergestellt (Schema 1-2). Da es viele Beispiele für die Verwendung von BINAP und dessen Derivaten gibt, wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.¹²

Trotz der Diskussion über die Vorteile C_2 -symmetrischer Liganden (geringere Zahl an Diastereomeren im katalytisch aktiven Übergangszustand)^{18b} gibt es vor allem in der aktuelleren Literatur viele Beispiele von Auxiliaren mit C_1 -Symmetrie. Auch bei chiralen 1,1'-Binaphthylen wird durch unterschiedliche Substituenten in 2- und 2'-Position die Symmetrie erniedrigt und so versucht, neue Ansätze für die Synthese chiraler Liganden zu finden (Abbildung 2-4 und Kapitel 2.5).²¹ Neben sterischen Aspekten für die räumliche Anordnung des Liganden im Komplex, Eintritt des Substrats und Abspaltung des Produkts werden auch zunehmend asymmetrische elektronische Effekte diskutiert und in der Entwicklung neuer Liganden berücksichtigt.²²

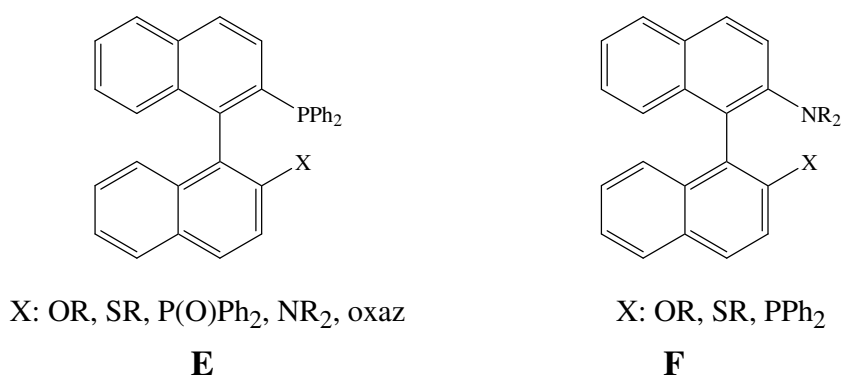


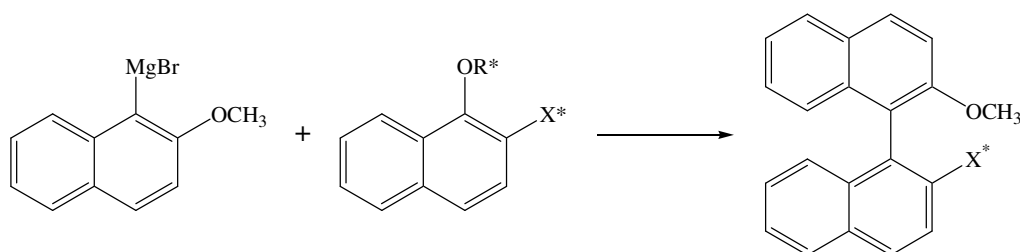
Abbildung 2-4: Beispiele von C_1 -symmetrischen 1,1'-Binaphthylen, die in der enantioselektiven Katalyse Anwendung finden.

Zahlreiche Beispiele dieser unsymmetrischen 1,1'-Binaphthyle bauen auf dem Grundbaustein 2-Amino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl (NOBIN) auf oder werden ausgehend von diesem dargestellt. Die Synthese dieses Grundkörpers in großen Mengen (>10 g) mit vertretbarem synthetischem Aufwand wird im Folgenden vorgestellt (Kapitel 2.2). Ein effizienter Zugang zu enantiomerenreinem NOBIN ist essentiell für die genauere Untersuchung asymmetrischer 1,1'-Binaphthyl-Liganden (Kapitel 2.3 und 2.4). Die unterschiedliche Reaktivität der Hydroxy- und der Aminofunktion ermöglicht die Synthese einer Vielzahl unsymmetrischer 1,1'-Binaphthyl-derivate (Kapitel 2.5).

2.2 Der Grundbaustein 2-Amino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl

In 2- und 2'-Position substituierte 1,1'-Binaphthyle²³ sind durch oxidative Kupplung der Naphthalinvorstufen und anschließende Racematspaltung zugänglich. Die Umsetzung erfolgt durch Reaktion mit Eisen(III)-²⁴ oder Kupfer(II)-salzen²⁵. Auf diese Weise können z. B. 2,2'-Dihydroxy- (BINOL), 2-Amino-2'-hydroxy- (NOBIN) und 2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl (BINAM) dargestellt werden. Die Enantiomerentrennung erfolgt im Allgemeinen durch die Bildung von Einschlusskomplexen (z. B. mit *N*-Benzylcinchonidiniumchlorid).²⁶ Außerdem ermöglicht der Einsatz chiraler Amine (z. B. Amphetamin oder Spartein) in Gegenwart von Kupfer(II)-salzen die stereoselektive Kupplung.²⁷ Grundsätzlich ist bei derartigen oxidativen Kupplungen zu bedenken, dass v. a. bei der Synthese unsymmetrischer Binaphthyle eine erhebliche Menge an symmetrischen Nebenprodukten anfällt. Zudem werden für die stereoselektive Kupplung oder die Enantiomerentrennung chirale Hilfsreagenzien benötigt. Für die Synthese von NOBIN und BINAM ist zusätzlich zu berücksichtigen, dass sehr carcinogenes Naphthylamin eingesetzt wird.²⁸ Diese Nachteile legen es nahe, für die Darstellung von 2-Amino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl eine Alternative zu suchen.

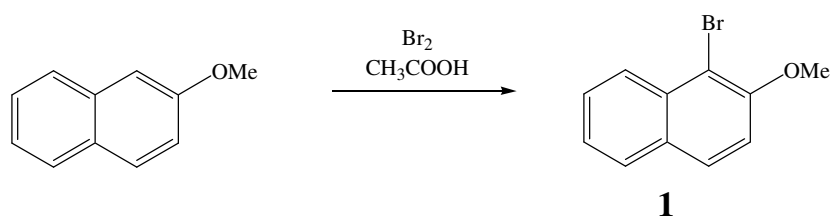
Einen gänzlich anderen Ansatz für die Synthese unsymmetrischer 1,1'-Binaphthyle stellt die nucleophile Substitution von 1-Alkoxynaphthalinen durch Naphthyl-*Grignard*-Reagenzien dar. Dabei ist es möglich, durch chirale Substituenten (R* und/oder X*) in 1- oder 2-Position der Kupplungskomponente die Stereochemie der Reaktion zu beeinflussen (Schema 2-1).^{29,30}



Schema 2-1: Synthese axial chiraler 1,1'-Binaphthyle durch *Grignard*-Reaktion

Zwei chirale Hilfssubstituenten führen zur stereospezifischen *Grignard*-Kupplung von 1-(-)-Menthoxy-2-naphthalincarbonsäure-(-)-menthylester **3** mit 1-Brom-2-methoxynaphthalin **1** unter Bildung von (*S*)-2'-Methoxy-1,1'-binaphthyl-2-carbonsäure-(-)-menthylester (*S*)-**4**.³¹

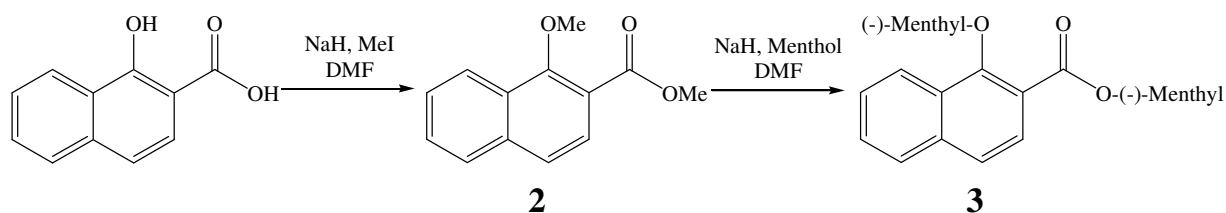
Die Umsetzung von Brom in Essigsäure unter Lichtausschluss mit 2-Methoxynaphthalin ergibt stereoselektiv 1-Brom-2-methoxynaphthalin **1** in 90%iger Ausbeute (Schema 2-2).³²



Schema 2-2: Bromierung von 2-Methoxynaphthalin zu 1-Brom-2-methoxynaphthalin **1**

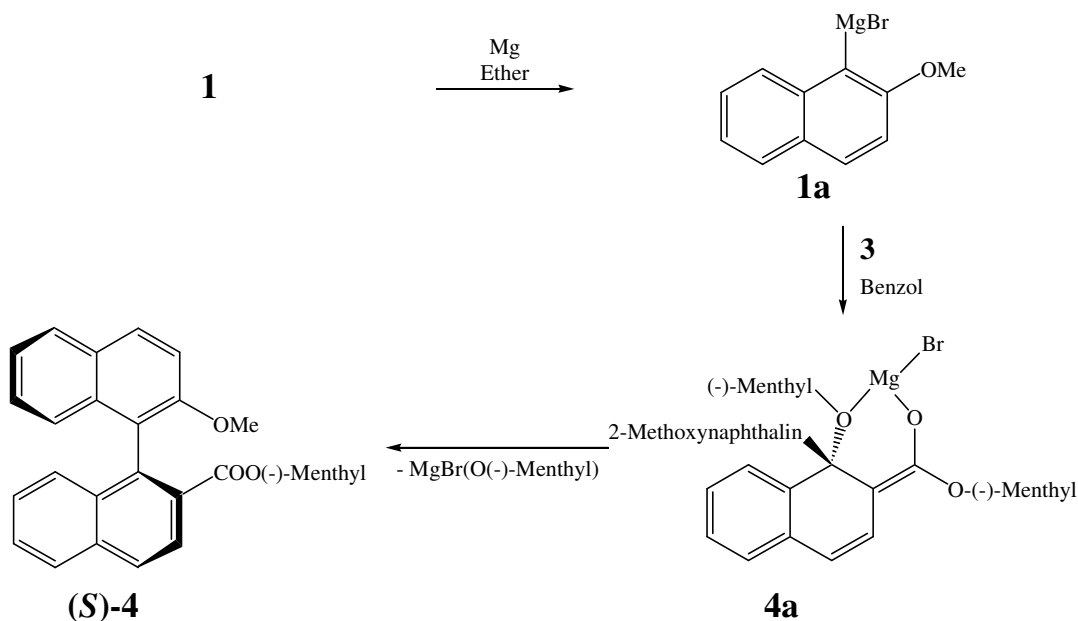
Der Methoxyrest in 2-Stellung dirigiert als +M-Substituent in ortho oder para Position. Durch die Stabilisierung des Übergangszustands greift der benachbarte Benzolring ebenfalls steuernd ein. Dabei wird eine electrophile Substitution in 1 und 4 Stellung durch zusätzliche mesomere Grenzstrukturen stabilisiert. Beide Gruppen aktivieren eine electrophile aromatische Substitution in 1-Position des Naphthalinrings.

Um 1-Methoxy-2-naphthalincarbonsäuremethylester **2** zu erhalten, wird 1-Hydroxy-2-naphthoesäure in DMF mit 2 Äquivalenten Natriumhydrid deprotoniert und mit Methyljodid alkyliert. Die Substitution der Methylgruppen erfolgt durch die Umsetzung von 3 Äquivalenten (-)-Menthol mit Natriumhydrid und einer Lösung von **2** in DMF. Dabei wird die Methoxygruppe durch eine (-)-Menthoxygruppe nucleophil substituiert und der Methylcarbonsäureester durch Alkoholyse zum (-)-Menthylester umgesetzt. Durch einen Überschuss an (-)-Menthylat wird das Gleichgewicht der Umesterung auf die Produktseite verschoben (Schema 2-3).³¹



Schema 2-3: Synthese vom 1-Methoxy-2-naphthalencarbonsäuremethylester **2** und Umsetzung zum 1-(-)-Menthoxo-2-naphthalencarbonsäure(-)-menthylester **3**

Durch Ultraschall und Dibromethan aktivierte Magnesiumspäne werden mit **1** zum *Grignard*-Reagenz **1a** umgesetzt. Die Kupplung erfolgt durch Zutropfen von **1a** zu einer Lösung von **3** in Benzol. Der sterisch anspruchsvolle Menthylester verhindert einen Angriff der *Grignard*-Verbindung **1a** an der Carbonylgruppe und bildet gleichzeitig eine chirale Umgebung für den nucleophilen Angriff an der (-)-Menthoxo-Gruppe in 1-Stellung des Naphthalinrings. Durch die steuernden (-)-Menthylsubstituenten verläuft diese Reaktion mit >98 % *ee* stereospezifisch (Schema 2-4).³¹



Schema 2-4: Stereospezifische *Grignard*-Kupplung von **1** und **3** zu (*S*)-2-(-)-Menthoxo-carbonyl-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl (*S*)-**4**

Diese Kupplung, auch *Meyers*-Reaktion genannt, verläuft über einen Sechsring, bei dem das Magnesium an die Sauerstoffatome der Carbonsäure und des Ethers koordiniert. In dieser Zwischenstufe wird die Stereochemie des nucleophil angreifenden Naphthalinrings bestimmt. Die Methoxygruppe von **1** besitzt dabei nur einen

untergeordneten Einfluss, da auch 1-Bromnaphthalin mit **3** in 76 % *ee* das entsprechende (*S*)-1,1'-Binaphthyl ergibt. Die Kupplung vom 1-(-)-Menthoxy-2-naphthalincarbonsäurepropylester mit **1** ergibt ebenfalls das (*S*)-Produkt in einer Enantiomerenreinheit von 97 % *ee*.³¹ Diese Beispiele zeigen, dass die (-)-Menthylethergruppe von **3** die entscheidende chirale Information in der Zwischenstufe **4a** einbringt. Die Menthoxygruppe kann vereinfacht als ein chirales Kohlenstoffatom mit drei verschieden großen Resten betrachtet werden (Abbildung 2-5). Dieses chirale Zentrum befindet sich in direkter Nachbarschaft zum Reaktionszentrum und zum Sechsring des Übergangszustandes **4a**. Durch unterschiedlich starke sterische Abstoßung beim Angriff des Nucleophils wird eine bestimmte Orientierung bevorzugt und führt zur beobachteten stereospezifischen Reaktion.

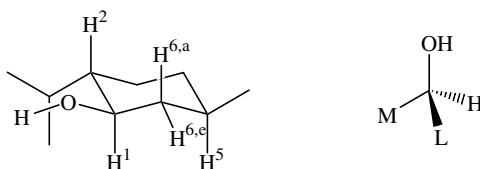


Abbildung 2-5: Valenzstrichformel von (1*R*,2*S*,5*R*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexanol ((-)-Menthol)

Das ¹H-NMR-Spektrum von (*S*)-**4** zeigt ein stark hochfeldverschobenes Dublett vom Dublett bei -0.22 ppm, wobei das Integral genau einem Wasserstoffatom entspricht. In der verwendeten Literatur³¹ wird dieses auffällige Signal nicht erwähnt. Deshalb wird im Folgenden eine genaue Zuordnung dieses Protons durchgeführt.

Dieses Dublett vom Dublett besitzt zwei Kopplungskonstanten von 11.1 und 11.9 Hz. Die Größe dieser Kopplungen lässt auf zwei axial,axial-Kopplungen im Cyclohexyrling schließen ${}^3J(\text{H}^{\text{axial}}, \text{H}^{\text{axial}}) = 10\text{-}13 \text{ Hz}$, ${}^3J(\text{H}^{\text{äquatorial}}, \text{H}^{\text{äquatorial}}) = 2\text{-}5 \text{ Hz}$, ${}^3J(\text{H}^{\text{äquatorial}}, \text{H}^{\text{axial}}) = 2\text{-}5 \text{ Hz}$, ${}^2J(\text{H}^{\text{äquatorial}}, \text{H}^{\text{axial}}) = 2\text{-}5 \text{ Hz}$.³³ Ein COSY-Experiment zeigt, dass die hochfeldverschobene Gruppe mit dem Proton H¹ und mit zwei weiteren H-Atomen bei etwa 1.35 ppm und 1.22 ppm koppelt. Dies grenzt die Möglichkeiten auf die axial ständigen Protonen H² und H^{6,a} ein. Würde es sich um das Proton H² handeln, müsste eine zusätzliche vierte Kopplung zur CH-Gruppe des Isopropylrests zu beobachten sein, welche wiederum mit den beiden Methylgruppen koppeln würde (¹³C-¹H-Korrelation von Menthol siehe Lit.³⁴). Aus dieser fehlenden Kopplung kann gefolgert werden, dass es sich bei dem Signal bei -0.22 ppm um das axial ständige

Proton $H^{6,a}$ handelt. Die Kopplung zum äquatorialen $H^{6,e}$ wird nicht direkt beobachtet. Sie ist jedoch aus einem schwachen Kreuzpeak bei 1.22 ppm und einer Linienverbreiterung von 3 Hz ersichtlich. Bei dem Kreuzpeak im Bereich von 1.35 ppm handelt es sich um die Kopplung mit dem Proton H^5 (Abbildung 2-6).

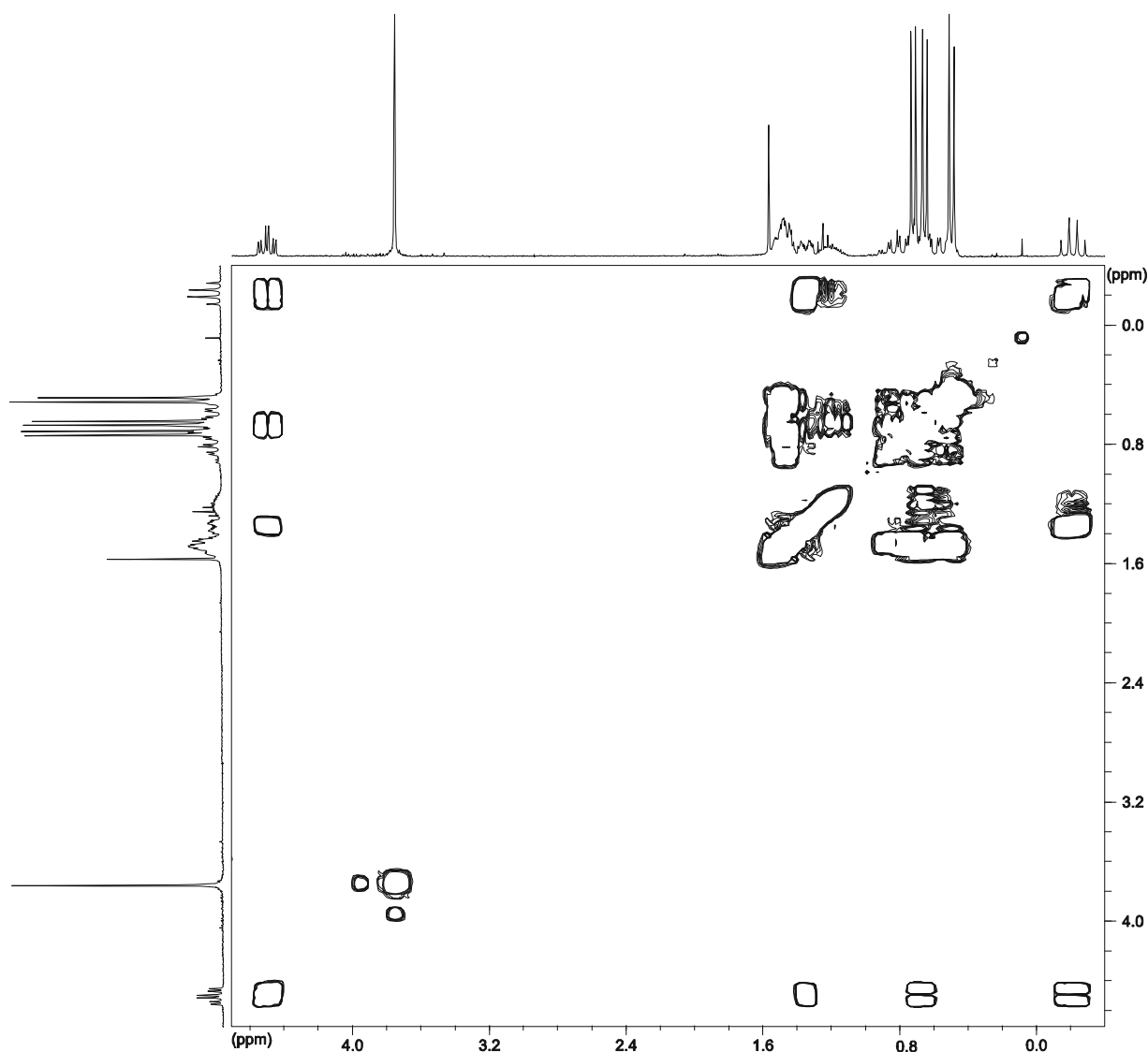


Abbildung 2-6: Ausschnitt aus dem COSY-Spektrum von (*S*)-4 mit den Projektionen der 1H -NMR-Spektren (250 MHz, $CDCl_3$, 21 °C)

Als Erklärung für die Hochfeldverschiebung dieses Protons wird angenommen, dass die (-)-Methylgruppe in den Einflussbereich des Ringstromeffekts eines der beiden nahezu senkrecht aufeinander stehenden Naphthalinringe ragt. Während Wasserstoffatome in der Ringebene von Aromaten eine Entschirmung erfahren, werden Protonen, die über oder unter der Ringebene liegen, abgeschirmt. Diese Abschirmung führt zu einer Hochfeldverschiebung des betroffenen Signals.^{33,35} Durch Kristallisation aus Ethanol

konnten Einkristalle des Mentylesters (**S**)-**4** erhalten werden, mit denen eine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt wurde (Abbildung 2-7).

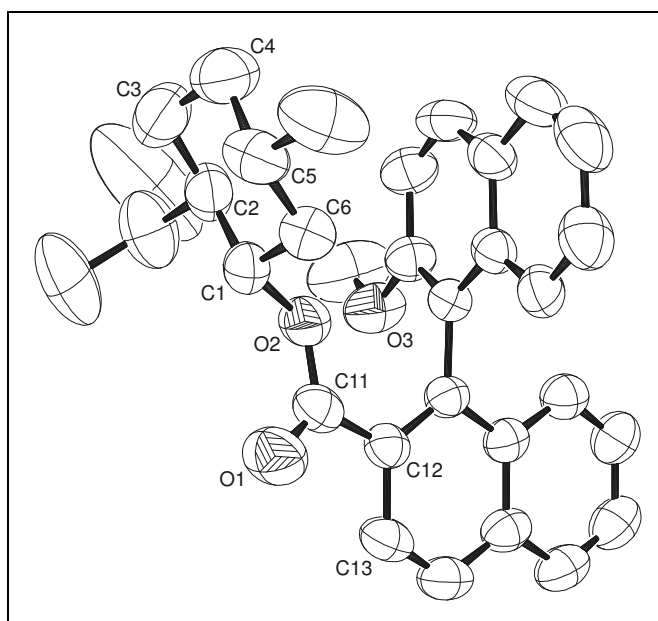


Abbildung 2-7: Molekülstruktur von (*S*)-2-(-)-Menthoxycarbonyl-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl (**S**)-**4** (ORTEP-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Soweit ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Daten von (**S**)-**4** in Lösung mit der Molekülstruktur im Kristall zulässig ist, wird die Geometrie des Carbonsäureesters in Bezug auf die Hochfeldverschiebung eines Protons interpretiert (Abbildung 2-8).

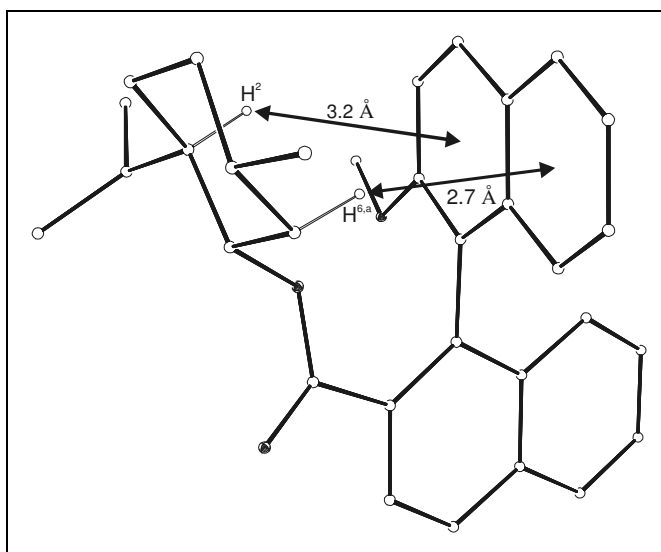


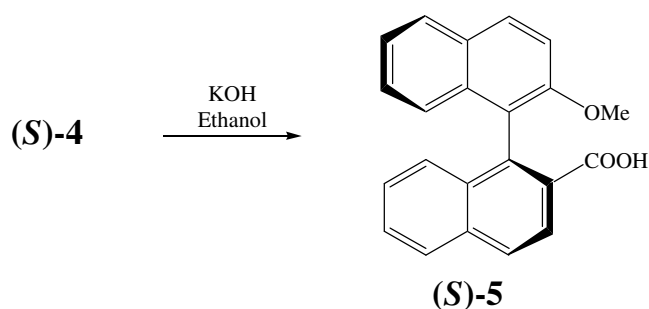
Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Struktur von (**S**)-**4** mit eingezeichneten Abständen der Protonen H^2 und $\text{H}^{6,a}$ vom benachbarten aromatischen System

Aus den Abständen der Protonen H^{6,a} und H² vom Mittelpunkt der delokalisierten Ringsysteme in Abbildung 2-8 wird ersichtlich, dass sich v. a. das axial ständige Proton H^{6,a} im Einflussbereich des aromatischen Ringstroms befindet. Die Molekülstruktur bestätigt, dass das hochfeldverschobene Signal bei -0.22 ppm dem axial ständigen Proton H^{6,a} zugeordnet werden kann.

Die beiden Naphthalinringe sind um einen Winkel von 98.1 ° gegeneinander verdreht und stehen nahezu senkrecht aufeinander in einer transoiden Konformation. Sind die Substituenten in 2,2'-Position klein oder sind diese zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt, wird ein Torsionswinkel unter 90 ° beobachtet. Man spricht dann von einer cisoiden, im umgekehrten Fall (siehe (S)-4) von einer transoiden Konformation. Der Torsionswinkel C13-C12-C11-O1 beträgt 14.4 °. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁ (a = 12.1914(15) Å, b = 8.5075(5) Å, c = 13.8950(17) Å, β = 115.978(9) °).

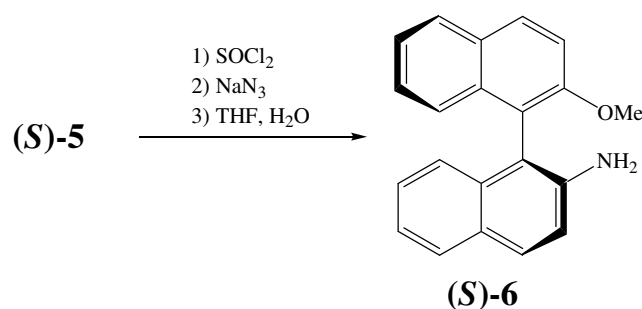
Miyano et al. berichten, dass Verbindung (S)-4, aus Hexan kristallisiert, in der Elementarzelle in zwei unterschiedlichen Konformationen vorliegt.³⁶ Die beiden Formen unterscheiden sich in der Verdrehung der Naphthalinringe, die mit 89.0 ° und 97.8 ° angegeben werden und dem Torsionswinkel C13-C12-C11-O1, der in einem Fall 1.1 ° und im anderen 10.5 ° beträgt. Die Elementarzelle besitzt die orthorhombische Raumgruppe P2₁2₁2₁ (a = 16.852(3) Å, b = 22.307(4) Å, c = 14.047(2) Å).

Die freie Carbonsäure (S)-5 erhält man durch basische Spaltung des Esters (S)-4 mit Kaliumhydroxid in Ethanol (Schema 2-5).³¹



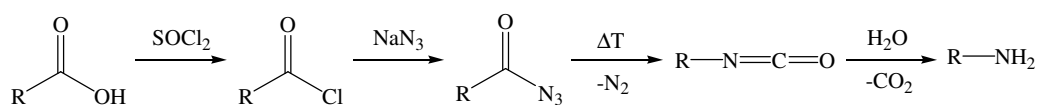
Schema 2-5: Basische Spaltung des (-)-Menthylesters (S)-4 zur freien Carbonsäure (S)-5

Die Umwandlung von (S)-5 in ein Amin wird in der Literatur über einen Curtius-Abbau der Carbonsäurefunktion beschrieben (Schema 2-6).³⁷



Schema 2-6: Curtius-Abbau der Carbonsäure (*S*)-5 zum Amin (*S*)-6

Zuerst wird das Carbonsäurechlorid durch Kochen am Rückfluss in Thionylchlorid gebildet. Anschließend wird durch Umsetzung mit Natriumazid das Carbonsäureazid erhalten. Durch Pyrolyse lagert sich das Azid unter Stickstofffreisetzung in das Isocyanat um. Bei Anwesenheit von Wasser entsteht sofort die instabile Carbamidsäure, die zu Kohlendioxid und dem Amin (*S*)-6 zerfällt. Bei dieser Reaktion werden je Mol eingesetzter Carbonsäure 2 Mol Gas frei, das in einer pneumatischen Wanne aufgefangen und als Maß für den Fortgang der Umsetzung herangezogen wird (Schema 2-7).

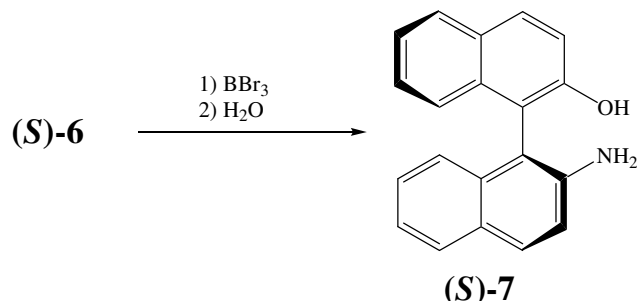


Schema 2-7: Curtius-Abbau

Bei der nucleophilen 1,2-Umlagerung im entscheidenden Schritt dieser Reaktionsfolge wird allgemein davon ausgegangen, dass die Umlagerung der Gruppe R und die Abspaltung von Stickstoff konzertiert verlaufen. Wäre dies nicht der Fall, müsste ein intermediär gebildetes Nitren nachgewiesen werden können, was jedoch bisher bei dieser oder ähnlichen Reaktionen nicht gelang. Aus diesem Grund kann die Erhaltung der Konfiguration der Naphthalinringe auch bei Veränderung eines Substituenten in 2-Position als gesichert angesehen werden. Zahlreiche Beispiele in der Literatur belegen diese These und beschreiben die thermische Umlagerung von Carbonsäureaziden unter Retention.³⁸

Anhand einer HPLC-Analyse an einer chiralen Säule wurde für das *N*-Acetaminoderivat von (*S*)-6 gezeigt, dass bei dieser Reaktionsfolge keine Racemisierung, d. h. Änderung der Atropisomerie, auftritt.³⁷

Der Methylether (**(S)**-6) wird mit Bortribromid gespalten und man erhält (**(S)**-2-Amino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl ((**(S)**-NOBIN) (**(S)**-7) in enantiomerenreiner Form (Schema 2-8).³⁹



Schema 2-8: Spaltung des Methylethers (**(S)**-6) mit Bortribromid zu (**(S)**-7)

Die starke *Lewis*-Säure Bortribromid koordiniert an den Sauerstoff der Methoxygruppe und spaltet diese in Methylbromid und ein Alkoxyboran, das mit Wasser zum Alkohol hydrolysiert wird.

Zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit von (**(S)**-7) wurde racemisches NOBIN *rac*-7 im Vergleich zu dem dargestellten (**(S)**-NOBIN (**(S)**-7) untersucht.⁴⁰

Anhand der Trennung von *rac*-7 und (**(S)**-7) durch HPLC-Chromatographie an einer Cellulose-tris-Säule wurde die Enantiomerenreinheit von (**(S)**-7) nachgewiesen. Während die racemische Probe eine exakte 1:1 Aufspaltung der Peakintegrale ergibt, wird für die (**(S)**-Form lediglich ein Signal beobachtet (Abbildung 2-9). Die kleineren Signale sind auf geringfügige Verunreinigungen zurückzuführen. Anhand der UV-Spektren können die Peaks von *rac*-7 und (**(S)**-7) eindeutig korreliert werden. Das Signal bei 41.5 min im unteren Bild ist nicht (**(R)**-7, da dessen UV-Spektrum nicht mit dem von NOBIN übereinstimmt. Es handelt sich um ein Nebenprodukt, das bei den gewählten Bedingungen zufällig kurz vor (**(S)**-7) eluiert. Wird kein Lösungsmittelgradient, sondern ein konstantes Gemisch von Acetonitril und Wasser (40:60) verwendet, verbleibt diese Verunreinigung auf der Säule.

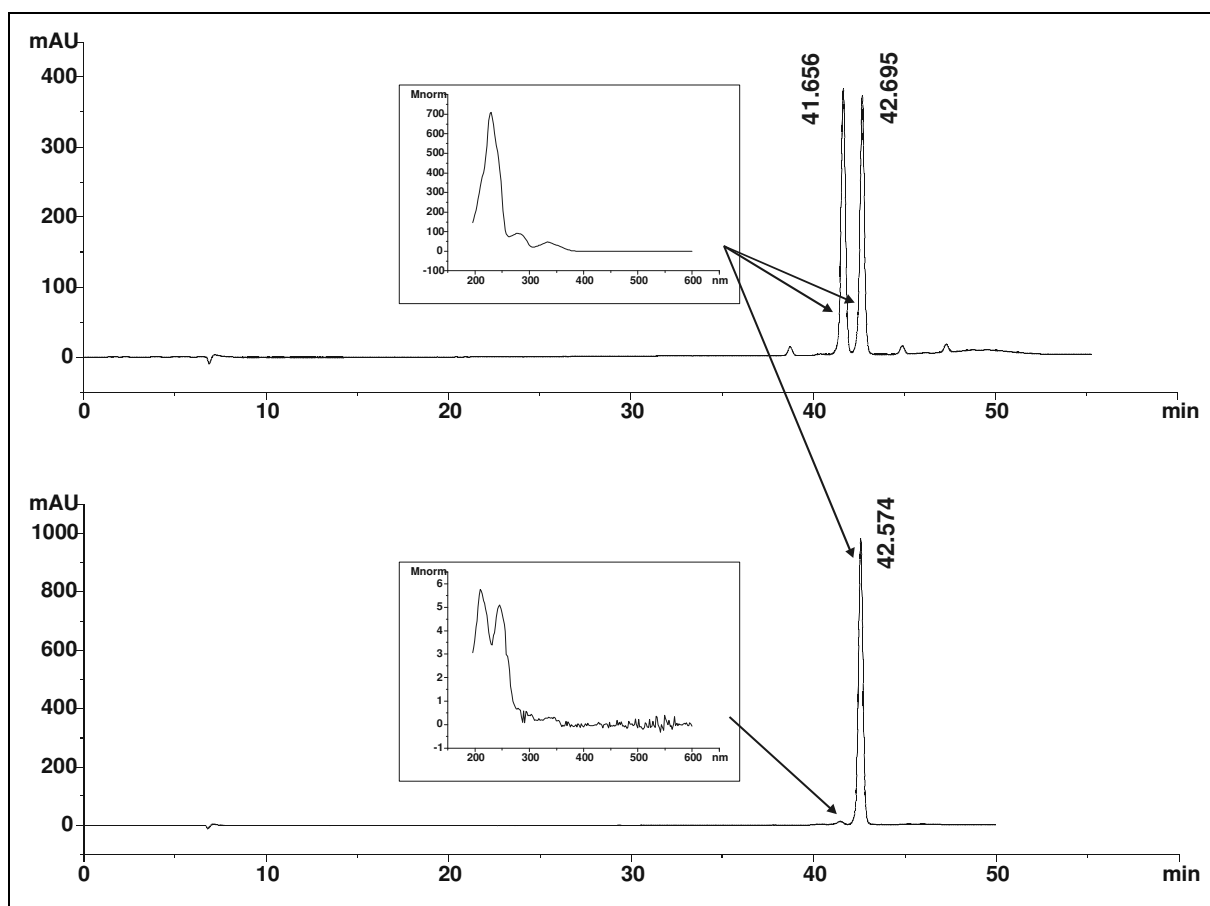


Abbildung 2-9: HPLC-Chromatogramm der Trennung von racemischem (*rac*-7, oben) und enantiomerenreinem ((*S*)-7, unten) NOBIN auf einer chiralen Säule; die zugehörigen UV-Spektren sind verkleinert abgebildet.

Der Vergleich von racemischem und dem dargestellten NOBIN durch Enantiomertrennung auf einer chiralen HPLC-Säule bestätigt, dass durch die gewählte Synthese enantiomerenreines (*S*)-NOBIN synthetisiert wird. Der Fehler dieser Bestimmungsmethode kann auf unter 1 % abgeschätzt werden. Dies bedeutet, dass man (*S*)-NOBIN in einer Enantiomerenreinheit von >99 % *ee* erhält.

Mit dem hier vorgestellten Syntheseweg wurde eine neue Möglichkeit geschaffen, stereoselektiv enantiomerenreines (*S*)-NOBIN (**S**-7) darzustellen. Diese alternative Route verläuft über insgesamt 7 Stufen bei einer Gesamtausbeute von isolierten 18 % Endprodukt (d. h. 75 % je Umsetzung). Die Aufarbeitung der Reaktionsansätze erfolgt durch Umkristallisation oder Destillation. Das eingesetzte Menthol kann durch Destillation zu etwa 85 % zurückgewonnen werden. Mit den chiralen Aminen (**S**-6 und (**S**-7) werden zwei aromatische Grundkörper erhalten, die auf verschiedenste Art derivatisiert werden können.

2.3 Synthese der Schiff-Basen und Amine

In der Literatur gibt es einige Beispiele für den Einsatz C_1 -symmetrischer chiraler 1,1'-Binaphthylimine in der enantioselektiven Katalyse (Abbildung 2-10).⁴¹

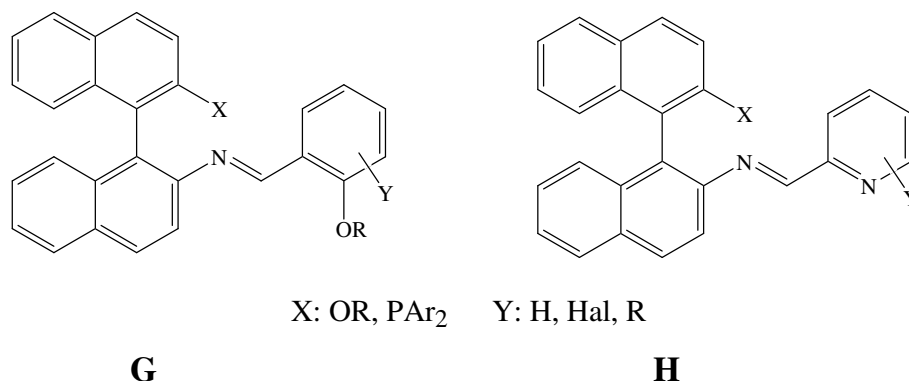


Abbildung 2-10: In der Literatur beschriebene von NOBIN abgeleitete Schiff-Basen

Aus einem Salicylaldimin, Titan-tetraisopropylat und 3,5-Di-*tert*-butylsalicylsäure entsteht der *Carreira*-Katalysator **I** (Abbildung 2-11). Komplex **I** katalysiert die asymmetrische Aldoladdition von Ketensilylacetalen mit einer Vielzahl an Aldehyden zu den entsprechenden β -Hydroxyestern in hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten (bis zu 99 % *ee*) (Schema 2-9).⁴² Der chirale Ligand ist einfach durch Schiff-Basenkondensation von NOBIN und einem Salicylaldehydderivat zugänglich.

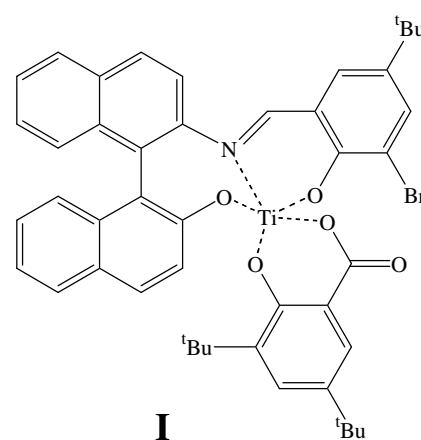
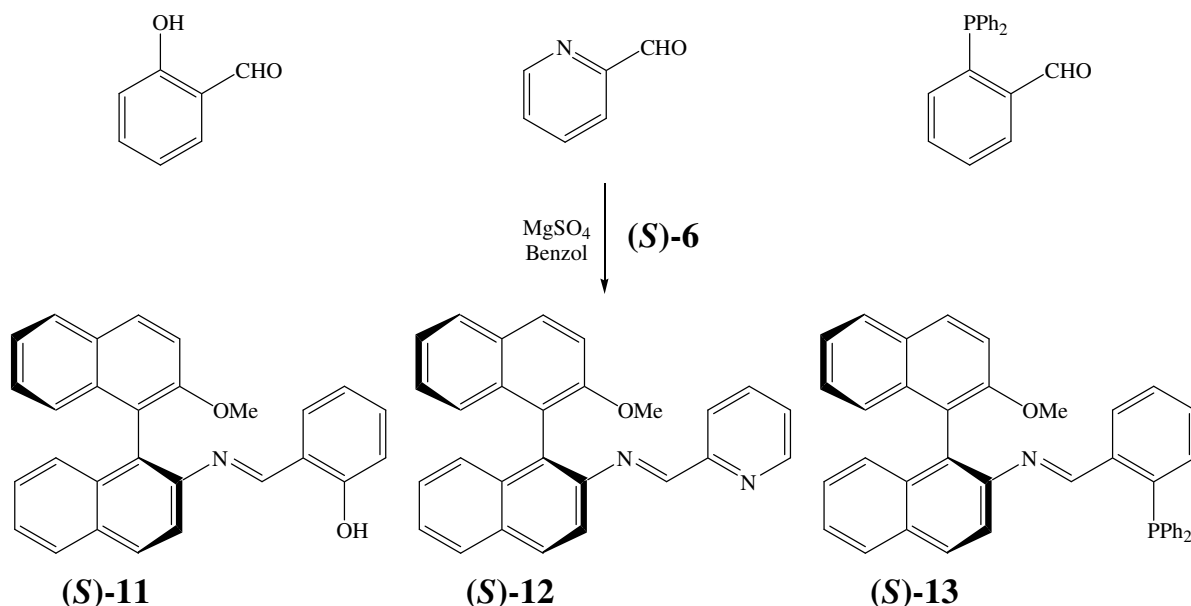


Abbildung 2-11: *Carreira*-Katalysator



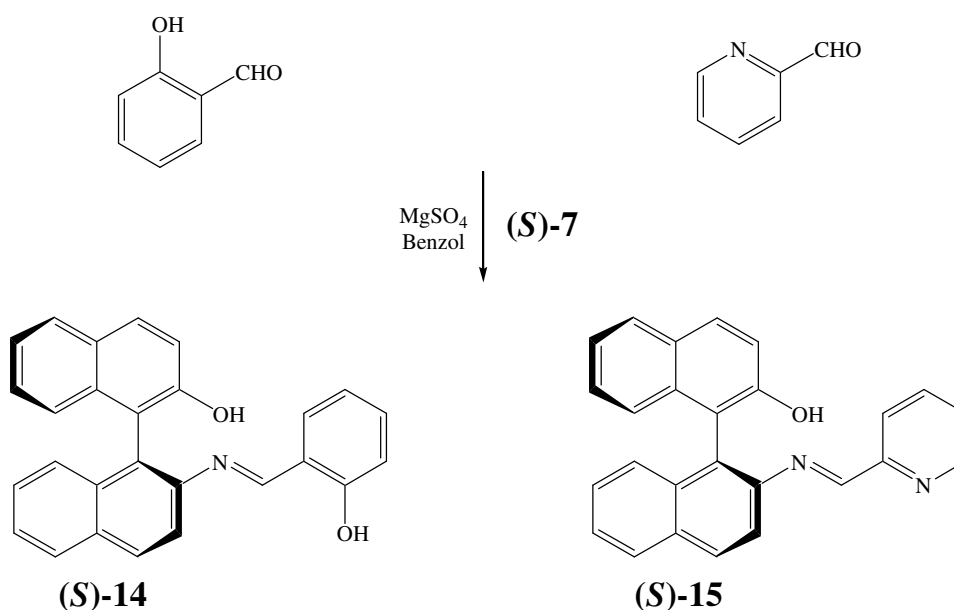
Schema 2-9: Asymmetrische Aldoladdition zu den entsprechenden β -Hydroxyestern

Durch Kondensation von (*S*)-**6** mit Salicylaldehyd, 2-Pyridinaldehyd oder (2-Formylphenyl)diphenylphosphan erhält man die zweizähligen Schiff-Basen (*S*)-**11**, (*S*)-**12** und (*S*)-**13** (Schema 2-10).



Schema 2-10: Synthese der Schiff-Basen (*S*)-**11**, (*S*)-**12** und (*S*)-**13**

Aus (*S*)-**7** und Salicylaldehyd oder 2-Pyridinaldehyd werden unter Wasserabspaltung die Imine (*S*)-**14** und (*S*)-**15** dargestellt (Schema 2-11). Die Reaktion von (*S*)-**7** und (2-Formylphenyl)diphenylphosphan führt mit etwa 60 % Umsatz zur gewünschten Schiff-Base (bestimmt aus den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren). Diese konnte jedoch nicht von den Edukten und Nebenprodukten abgetrennt werden.

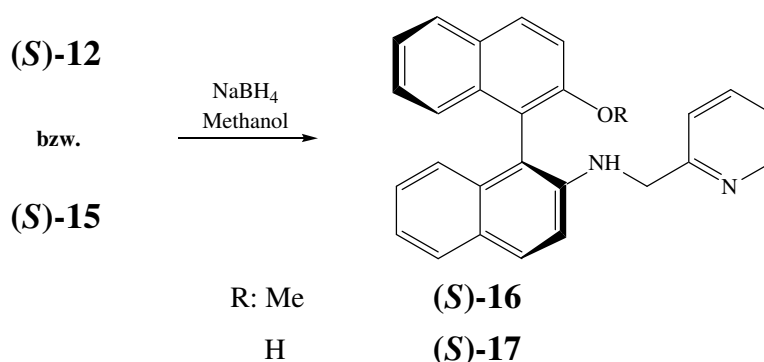


Schema 2-11: Darstellung der von (*S*)-NOBIN (*S*)-**7** abgeleiteten Imine (*S*)-**14** und (*S*)-**15**

Die Kondensation erfolgt durch Rühren bei Raumtemperatur in Benzol unter Zusatz von wasserfreiem Magnesiumsulfat. Bei der Umsetzung stellt sich ein Gleichgewicht ein, wobei die Abtrennung des feuchtigkeitsempfindlichen Produkts Schwierigkeiten bereitet. Die Isolierung der Schiff-Basen gelingt nur durch Kristallisation oder Extraktion mit absoluten Lösungsmitteln. Verbindung **(S)-12** wurde durch Sublimation in einer Kugelrohrapparatur bei 165 °C im Hochvakuum gereinigt. Spuren von Säuren oder Basen fördern den Zerfall der Schiff-Basen in die Edukte und müssen deshalb vermieden werden. Bei im Vakuum flüchtigen Aldehyden werden diese im Überschuss eingesetzt, um so das Gleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben. Die Imine **(S)-11** – **(S)-15** sind bei erhöhter Temperatur stabil und in den gängigen organischen Solventien löslich.⁴³

Da Ligand **(S)-15** vor allem in der enantioselektiven Transferhydrierung von Acetophenon eine gute katalytische Aktivität bei sehr hohen Enantiomerenüberschüssen zeigt (Kapitel 4.3), wurde zusätzlich der racemische Ligand *rac*-**15** aus *rac*-**7** und Pyridinaldehyd synthetisiert. Dadurch konnten Untersuchungen auf nichtlineare Effekte in der Katalyse durchgeführt werden.

Die Imine **(S)-12** und **(S)-15** werden mit Natriumborhydrid zu den Aminen **(S)-16** und **(S)-17** reduziert (Schema 2-12). Durch den Vergleich der Imine **(S)-12** und **(S)-15** mit den Aminen **(S)-16** und **(S)-17** in der enantioselektiven Katalyse konnte eine genauere Untersuchung der Katalysesysteme durchgeführt werden.



Schema 2-12: Reduktion der Imine **(S)-12** und **(S)-15** zu den Aminen **(S)-16** und **(S)-17**

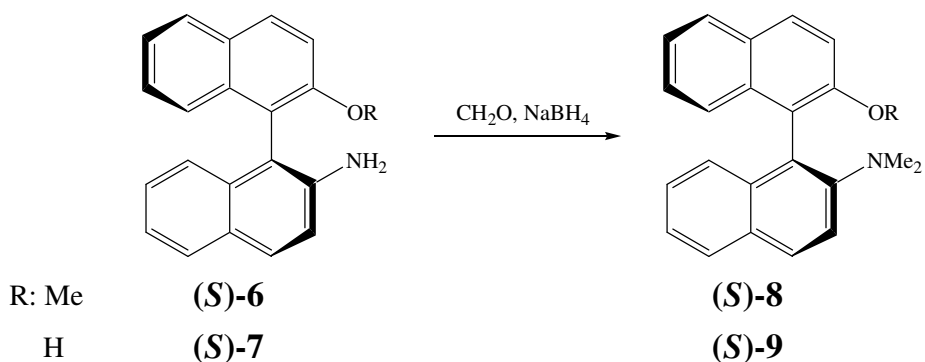
Im Gegensatz zu den empfindlichen Iminen können die korrespondierenden Amine gut durch Chromatographie ohne Zersetzung isoliert werden.

Durch einfache Schiff-Basenkondensation wurden fünf zum Teil bisher unbekannte Schiff-Basen synthetisiert und charakterisiert. Die Amine **(S)-16** und **(S)-17** wurden durch Umsetzung mit Natriumborhydrid erhalten. Diese einfachen Derivatisierungen von NOMBIN **(S)-6** und NOBIN **(S)-7** liefern axial chirale zwei- und dreizählige Liganden, die in unterschiedlichen Standardkatalysesystemen getestet werden. Die chelatbildenden Liganden werden zur Darstellung chiraler Halbsandwich-Ruthenium-Komplexe eingesetzt. Diese Komplexe werden auf die Diastereoselektivität am Metallatom und deren Eignung für die enantioselective Katalyse untersucht (Kapitel 3 und 4).

2.4 Derivatisierung von NOBIN

Für manche Katalysen sind Liganden ohne protische Gruppen besser geeignet, da diese mit dem Substrat reagieren können. Vor allem für Alkylierungen und Umsetzungen z. B. mit Diphenylsilan sind freie OH- bzw. NH₂-Gruppen von Nachteil.

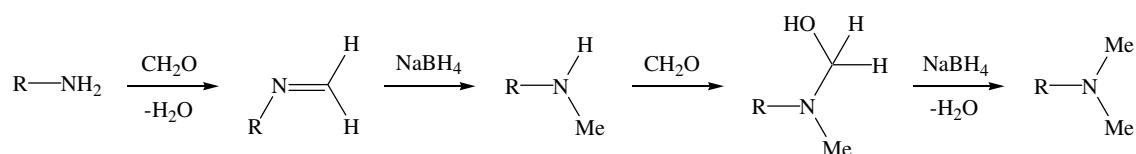
Die Umsetzung der Amine **(S)-6** und **(S)-7** mit Formaldehyd und Natriumborhydrid führt zu den Liganden **(S)-8** und **(S)-9** (Schema 2-13).⁴⁴



Schema 2-13: Reduktive Methylierung der Amine **(S)-6** und **(S)-7**

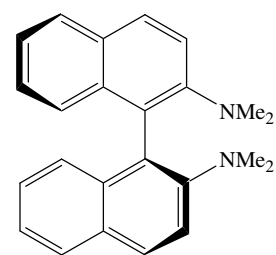
Die reductive Methylierung mit Formaldehyd wird als *Eschweiler-Clark-Reaktion* bezeichnet. Analog der Schiff-Basenkondensation reagiert Formaldehyd mit dem Amin zu einem Imin, das durch Reduktion mit Natriumborhydrid zum sekundären Amin reduziert wird. Ein weiteres Molekül Formaldehyd greift das sekundäre Amin an und es bildet sich ein Alkohol als Zwischenstufe. Da kein β -Wasserstoffatom abgespalten werden kann, entsteht durch Dehydroxylierung der OH-Gruppe mit Natriumborhydrid

das Dimethylamin als Endprodukt. Die hohe Reaktivität des Aldehyds führt dazu, dass die Reaktion bis zum tertiären Amin verläuft (Schema 2-14).



Schema 2-14: Eschweiler-Clark-Reaktion

Zum Vergleich in der enantioselektiven Katalyse wurde aus (*S*)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl ebenfalls durch reduktive Alkylierung die Tetramethylverbindung (**S**)-**10** dargestellt (Abbildung 2-12).⁴⁵ Dieser Ligand wird mit vergleichbaren alkylierten NOBIN-Derivaten in verschiedenen enantioselektiven Katalysesystemen getestet.

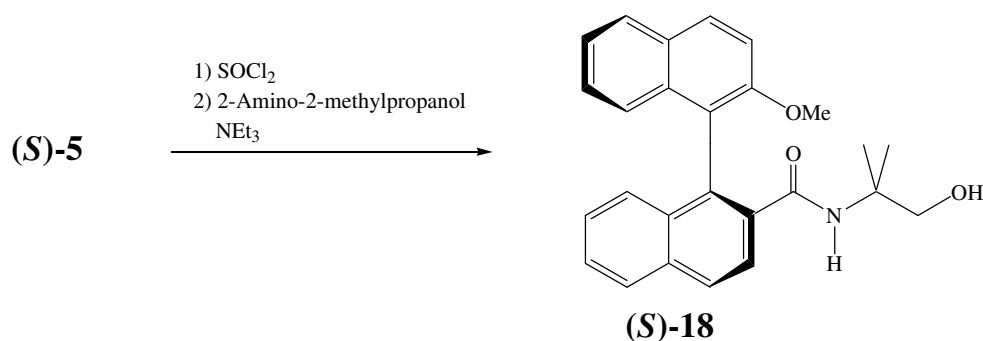


(S)-10

Abbildung 2-12: Tetramethyldiamin (**S**)-**10**

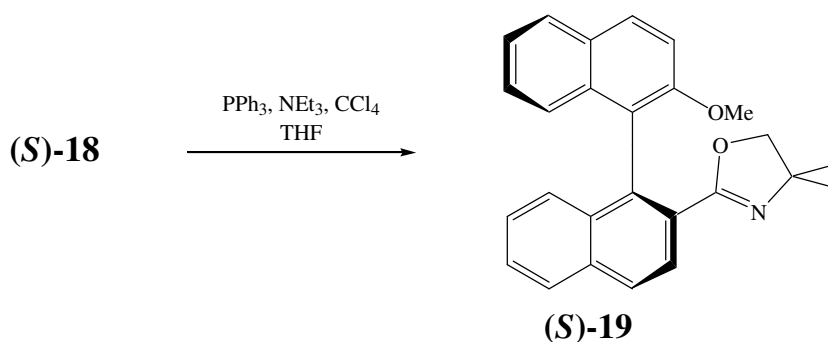
In der Literatur sind zahlreiche Beispiele von Liganden mit Bisoxazolingruppen zu finden. Aus den ersten unsymmetrischen Verbindungen (Pymox)⁴⁶ wurden von *Nishiyama* die erfolgreichen C₂-symmetrischen Pybox-Systeme entwickelt (Abbildung 4-1).⁴⁷ Ausgehend von der Carbonsäure (**S**)-**5** kann über das Carbonsäurechlorid und der offenkettigen Vorstufe (**S**)-**18** der Oxazolin-Ligand (**S**)-**19** synthetisiert werden. Um ein weiteres Chiralitätszentrum im Molekül zu vermeiden, wird der Heterozyklus mit achiralem 2-Amino-2-methylpropanol aufgebaut.

Im ersten Schritt wird die Carbonsäure (**S**)-**5** mit Thionylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt. Nach Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids wird das reaktive Säurechlorid mit 2-Amino-2-methylpropanol versetzt. Dabei entsteht Salzsäure, die durch Zusatz von Triethylamin gebunden wird. Der Aminoalkohol reagiert spezifisch an der Aminofunktion zum Amid (**S**)-**18** (Schema 2-15).⁴⁸ Anhand des ¹H-NMR-Spektrums kann man eindeutig eine Amid- von einer Esterfunktion durch die Integration des Amidsignals bei 5.87 ppm unterscheiden (1H bezogen auf 3H der Methoxygruppe bei 3.80 ppm).



Schema 2-15: Kondensation des Säurechlorids der Carbonsäure (S)-5 mit 2-Amino-2-methylpropanol

Die Vorstufe (S)-18 zyklisiert zum Oxazolin (S)-19 unter Zugabe von Triphenylphosphan, Triethylamin und Tetrachlorkohlenstoff in siedendem THF (Schema 2-16).^{48,49}



Schema 2-16: Ringschluss des Amids (S)-18 zum Oxazolin (S)-19

Die Alkylierung von NOBIN (S)-7 an der Hydroxy- und/oder Aminofunktion liefert eine Reihe unterschiedlicher 1,1'-Binaphthyl-derivate, die in verschiedenen Standardkatalysesystemen getestet werden. Verbindung (S)-19 wurde aus der Carbonsäure (S)-5 über das Amid (S)-18 dargestellt. Dieses Oxazolin wird zum ersten Mal in der enantioselektiven Katalyse untersucht.

2.5 Von NOBIN abgeleitete 1,1'-Binaphthyle

Vielfach wird NOBIN in der Literatur als Ausgangsverbindung für die Synthese von Binaphthyl-Liganden verwendet. Durch die unterschiedliche Chemie der Hydroxy- und der Aminofunktion ist es möglich, die Substituenten in 2- und 2'-Stellung gezielt auszutauschen oder zu derivatisieren und auf diese Art neue Liganden zu erhalten.⁴¹

Diese Substitutionsreaktionen verlaufen stets unter Retention. Durch HPLC-Trennung an chiralen Säulen oder Korrelation mit bereits bekannten Verbindungen konnte dies nachgewiesen werden. Auch die Derivatisierung mit MTPA (Mosher'säure, 1-Methoxy-1-trifluormethylphenylacessigsäure) liefert Informationen über eine Konfigurationserhaltung.⁵⁰ Abbildung 2-13 zeigt Verbindungen, die durch Alkylierung desamins⁵¹ (**J**) oder durch Austausch der Hydroxyfunktion gegen Diphenylphosphan^{26a,52} (**K**) oder ein Thiol⁵³ (**L**) erhalten werden. Die unterschiedlichen Koordinationsstellen NO, NP und NS schaffen ideale Voraussetzungen für eine Anpassung an verschiedene Katalysesysteme.

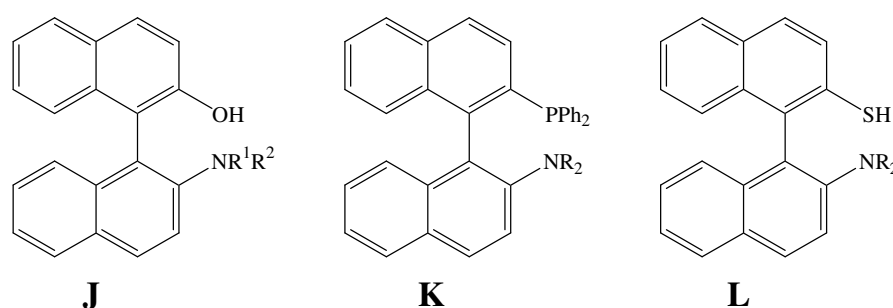
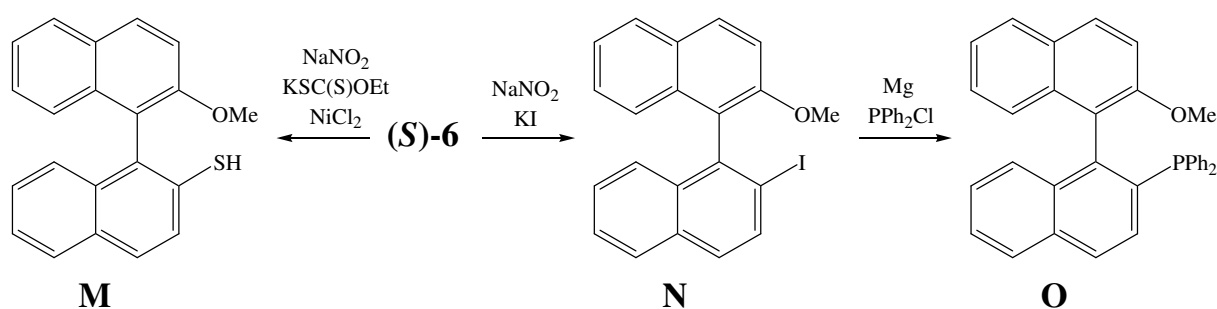


Abbildung 2-13: Chirale 1,1'-Binaphthyl-Liganden, bei denen die Aminogruppe von NOBIN erhalten bleibt.

Die Substitution der NH_2 -Gruppe ist mittels einer *Sandmeyer*-Reaktion möglich. Auf diesem Wege wurden aus dem Amin (**S**)-6 das Thiol **M**, das Iodid **N** und in einer Folgereaktion das Phosphan **O** synthetisiert. Bei allen Reaktionsschritten wurde Retention nachgewiesen (Schema 2-17).^{37a,54}

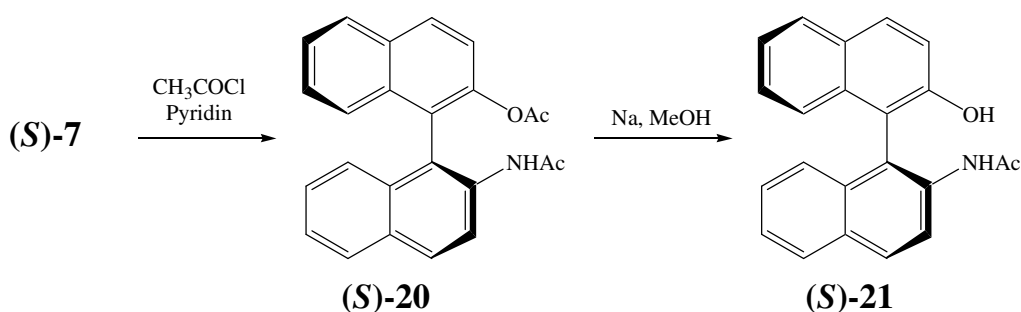


Schema 2-17: 1,1'-Binaphthyl-Liganden, synthetisiert aus dem Grundkörper NOMBIN (**S**)-6 durch Substitution der NH_2 -Gruppe

Anhand dieser Beispiele soll gezeigt werden, dass ausgehend von enantiomerenreinem NOMBIN (**S**)-**6** bzw. NOBIN (**S**)-**7** eine große Fülle unterschiedlicher 2,2'-substituierter 1,1'-Binaphthyle ohne Racemisierung dargestellt werden kann.

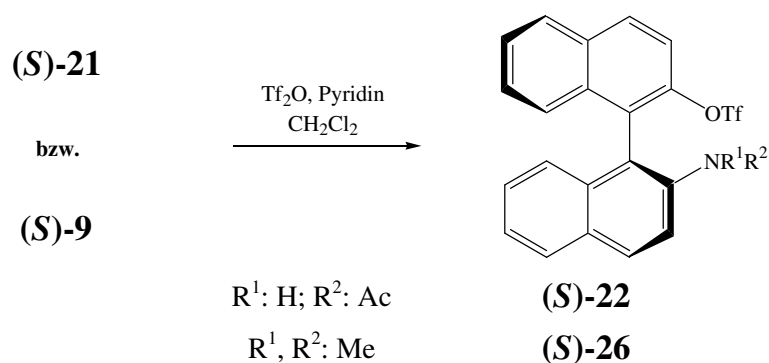
Um die Alkoholfunktion von NOBIN gegen andere Substituenten auszutauschen, muss das Amin durch geeignete Reste geschützt werden. Dies gelingt durch Einführen einer Acetylschutzgruppe oder reduktive Methylierung der NH₂-Gruppe. Eine Acetylgruppe besitzt den Vorteil, dass die Aminofunktion wieder hergestellt werden kann. Dies kann jedoch im Verlauf der Reaktionsfolge zu Problemen führen. Im Folgenden werden beide Ansätze verfolgt, da eine Acetylschutzgruppe leicht abgespalten werden kann, während ein Dimethylamin unempfindlich gegenüber Säuren oder Basen ist.

Bei der Umsetzung von NOBIN (**S**)-**7** mit Essigsäurechlorid werden sowohl die Hydroxy- als auch die Aminofunktion acetyliert ((**S**)-**20**). Die O-Acetylgruppe kann mit einer katalytischen Menge Natriummethanolat selektiv abgespalten werden und man erhält das geschützte Amin (**S**)-**21** (Schema 2-18).⁵⁵



Schema 2-18: Darstellung des geschützten Amins (**S**)-**21**

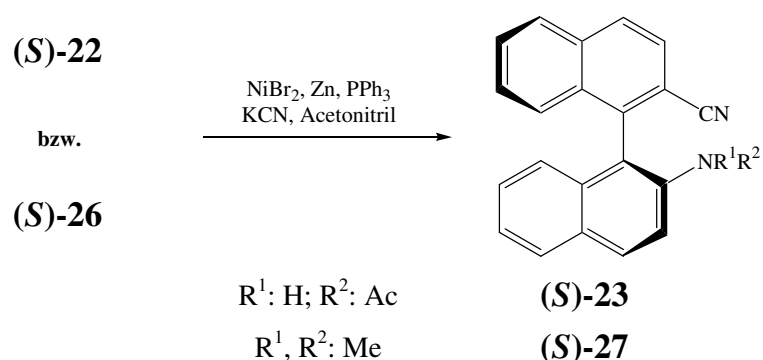
Die Alkoholfunktion der 1,1'-Binaphthyle (**S**)-**9** und (**S**)-**21** wird durch Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in die gute Abgangsgruppe Triflat (-OTf \equiv -OS(O)₂CF₃) umgewandelt. Die Zugabe von 3 Äquivalenten Pyridin erhöht die Reaktivität der Sulfonsäure durch Bildung eines Pyridiniumsalzes, das die Veresterung der Sulfonsäure beschleunigt und zudem das freiwerdende Proton des Alkohols als Base bindet.⁵⁵ Die erhaltenen Triflate (**S**)-**22** und (**S**)-**26** sind an Luft stabil und können durch Chromatographie in hohen Ausbeuten isoliert werden (Schema 2-19).



Schema 2-19: Umsetzung von (S)-9 und (S)-21 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid

Bei literaturbekannten Synthesen werden die Triflate (S)-22 und (S)-26 mit Diphenylphosphan oder Diphenylphosphanoxid zu den entsprechenden Phosphorverbindungen umgesetzt.^{26a,52} In dieser Arbeit wird eine neue Strategie verfolgt, um an Stelle des Triflats andere Substituenten einzuführen. Die Verwendung von Cyanid ist ein Erfolg versprechender, bisher nicht erprobter Ansatz. Ausgehend von einem Carbonitril sind zahlreiche Derivate denkbar, bei denen das am Metall koordinierende Heteroatom vom Binaphthylgrundgerüst durch ein Kohlenstoffatom getrennt ist (-CH₂-X oder -C(O)-X).

Die Substitution des Triflats durch Cyanid erfolgt Nickel(0)-katalysiert, wobei der Katalysator *in situ* durch Umsetzung von Zinkpulver und Triphenylphosphan mit Nickelbromid generiert wird. In Acetonitril erhält man durch einen 10fachen Überschuss an Kaliumcyanid eine quantitative Substitution des Triflats, die zu den Verbindungen (S)-23 und (S)-27 führt (Schema 2-20).⁵⁶

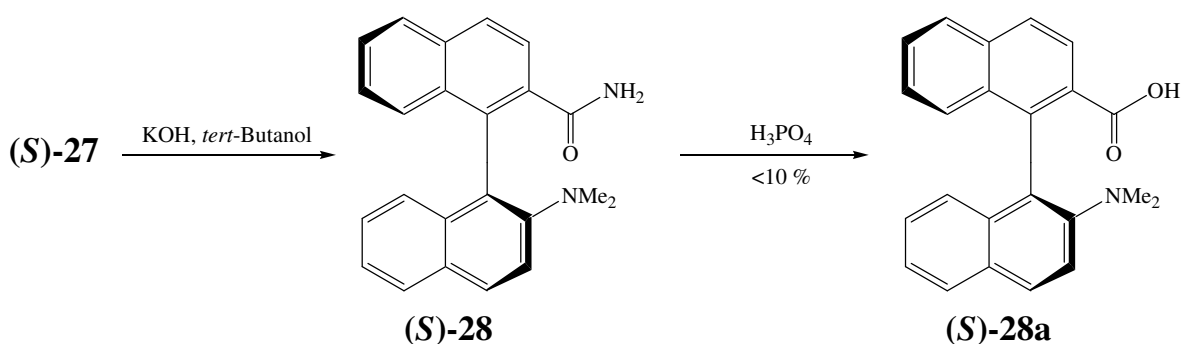


Schema 2-20: Synthese der Carbonitrile (S)-23 und (S)-27 aus den Triflaten (S)-22 und (S)-26

In der Literatur sind zahlreiche Methoden beschrieben, um ein Carbonitril mit einem Aminoalkohol in ein Oxazolin umzusetzen. Dazu wurde versucht, aus den Carbonitrilen

(S)-23 und (S)-27 mit Natriummethanolat⁵⁷ oder durch Einleiten von Salzsäure (Pinner-Synthese)⁵⁸ die Iminoester (oder deren Hydrochloride) zu bilden. Doch von beiden Verbindungen konnten bei diesen Umsetzungen lediglich die Edukte zurückisoliert werden. Auch Methoden mit Zinkchlorid⁵⁹ oder Kaliumcarbonat⁶⁰, bei denen das Oxazolin direkt aus einem Nitril und 2-Methyl-2-aminopropanol gebildet wird, schlugen fehl. Aus diesem Grund wurde versucht, (S)-23 und (S)-27 durch Umsetzung mit Kaliumhydroxid zum Amid oder zur Carbonsäure zu hydrolysieren, um die in diesen Fällen inerte Nitrilgruppe zu aktivieren.

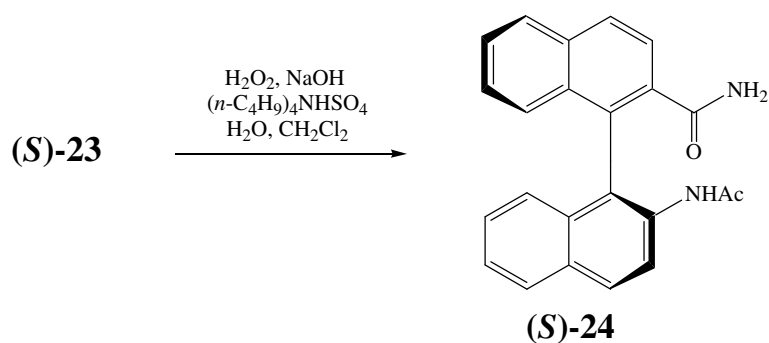
Die Umsetzung von (S)-23 mit Kaliumhydroxid in *tert*-Butanol am Rückfluss liefert eine Reihe schwerlöslicher, nicht charakterisierbarer Verbindungen. Dagegen wurde die CN-Gruppe der Verbindung (S)-27 durch Erhitzen über Nacht zum Amid (S)-28 hydrolysiert (Schema 2-21).⁶¹



Schema 2-21: Umsetzung von (S)-27 zum Amid (S)-28 und Syntheseversuch der Carbonsäure (S)-28a

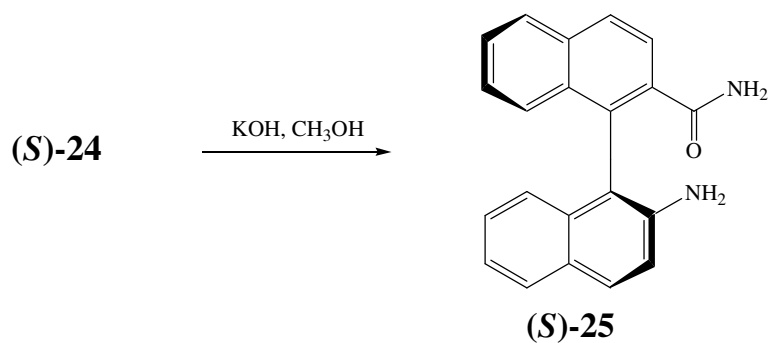
Der Versuch, (S)-28 mit 85%iger Phosphorsäure am Rückfluss weiter zu hydrolysieren, ergab in einer Ausbeute von unter 10 % die freie Carbonsäure (S)-28a, etwa 50 % nicht umgesetztes Amid und zahlreiche Nebenprodukte. Die Carbonsäure wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Petrolether und Ethylacetat (1:1) abgetrennt und durch Massen- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Da nur wenig Produkt isoliert werden konnte, wurde diese Strategie nicht weiter verfolgt.

Verbindung (S)-23 kann unter milden Bedingungen mit Wasserstoffperoxid, Natronlauge und Tetrabutylammoniumhydrogensulfat als Phasentransferkatalysator bei Raumtemperatur zum Amid (S)-24 unter Erhaltung der Acetylschutzgruppe hydrolysiert werden (Schema 2-22).⁶²



Schema 2-22: Hydrolyse von (S)-23 unter Erhaltung der Schutzgruppe

Die Schutzgruppe der Verbindung (S)-24 wird durch Erhitzen mit Kaliumhydroxid in Methanol abgespalten und so das freie Amin (S)-25 isoliert und charakterisiert (Schema 2-23).



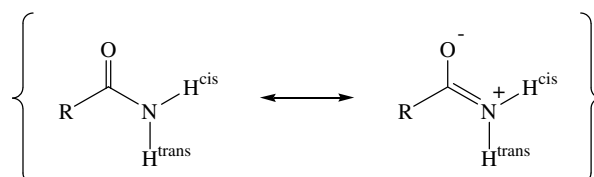
Schema 2-23: Abspaltung der Acetylschutzgruppe durch Rückflusskochen in methanolischer Kaliumhydroxidlösung

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen die Amidprotonen der Verbindungen (S)-24, (S)-25 und (S)-28 zwei verbreiterte Singulets, die den zur Carbonylgruppe cis- und trans-ständigen Wasserstoffatomen zugeordnet werden können (Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1: Chemische Verschiebungen der Amin- und der Amidprotonen (250 MHz, CDCl_3 , 21 °C)

δ [ppm]	N-H bzw. NH_2	NH^{cis}	NH^{trans}
(S)-24	8.16-7.86 (br)	5.37	6.00
(S)-25	3.67	5.32	6.17
(S)-28	-	5.42	6.84

Die unterschiedliche chemische Verschiebung vermeintlich äquivalenter Kerne ist in der Behinderung der freien Drehbarkeit um die Amidbindung begründet. Der Doppelbindungscharakter zwischen dem Carbonylkohlenstoff und dem Stickstoffatom bewirkt im Zeitfenster der NMR-Messung, dass beide Wasserstoffatome bei Raumtemperatur eine unterschiedliche chemische Umgebung besitzen. Dies kann durch die Formulierung mesomerer Grenzstrukturen veranschaulicht werden (Schema 2-24).

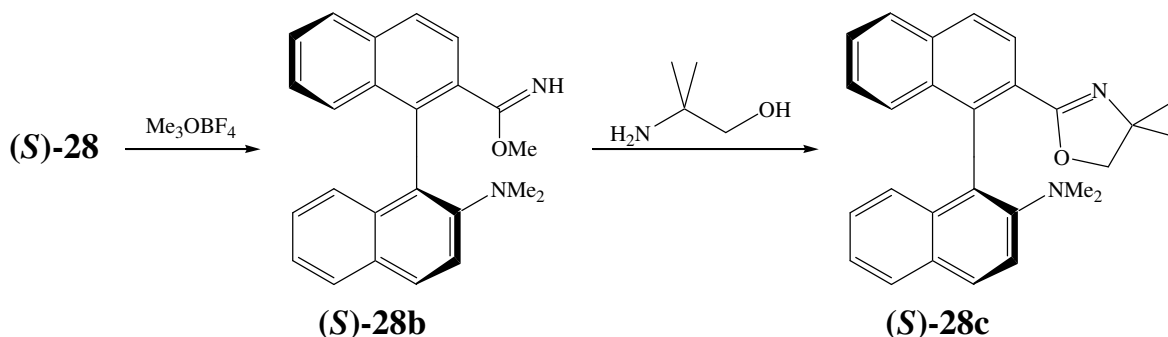


Schema 2-24: Mesomere Grenzstrukturen eines Amids

Für eine qualitative Aussage, welches der beiden Protonen eine größere chemische Verschiebung besitzt, kann der Doppelbindungscharakter der C-N-Bindung näherungsweise vernachlässigt werden. Unter dieser Vereinfachung bildet die Carbonylgruppe einen magnetischen Anisotropiekegel, d. h., Protonen in Richtung der Doppelbindung erfahren Entschirmung (vergleichbar mit Protonen am Aromaten), Protonen seitlich der Doppelbindung dagegen erfahren Abschirmung (vergleichbar mit Protonen über/unter einem aromatischen System). Da beide Protonen der Amidgruppe seitlich zu der C-O-Doppelbindung stehen, erfahren beide Abschirmung (d. h. Hochfeldverschiebung). Das cis-ständige Proton jedoch in stärkerem Maße (da es näher an der Carbonylgruppe steht) als das andere. Daraus kann gefolgert werden, dass das cis-Proton bei einer kleineren chemischen Verschiebung als das trans-Proton gefunden wird.⁶³ Ein Vergleich mit literaturbekannten Amiden (z. B. Formamid) bestätigt dieses Ergebnis.⁶⁴

Die Umsetzung von Carbonsäureamiden zu Iminoestern kann durch Umsetzung mit Trialkyloxoniumsalzen erfolgen.⁶⁵ Die Reaktion von (*S*)-**28** mit Trimethyloxoniumtetrafluorborat verläuft teilweise zum Iminomethylester (*S*)-**28b**, der durch Chromatographie an Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch aus Petrolether und Ethylacetat (1:1) von zahlreichen Nebenprodukten abgetrennt und durch Massen- und ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte. Die Umsetzung mit 2-Methyl-2-aminopropanol in Chlorbenzol ergab ein Produkt-/Eduktgemisch, aus dem keine Verbindung gezielt abgetrennt werden konnte. In einem Massenspektrum einer durch Chromatographie vorgereinigten Produktfraktion konnte das Signal des

gesuchten Oxazolins (**(S)**-28c nachgewiesen werden (Schema 2-25). Versuche, die Reaktionsparameter zu optimieren, brachten jedoch keine Verbesserung der unspezifischen Produktverteilung.



Schema 2-25: Syntheseversuch der Oxazolin-Verbindung (**(S)**-28c

Die geringe Reaktivität der Nitril- bzw. Amidfunktion in 2-Position der untersuchten 1,1'-Binaphthyle gestaltet die Derivatisierung dieser Gruppe sehr schwierig. Eine Reihe weiterer Reaktionen (z. B. Reduktion oder Schiff-Basenkondensation) sind bei diesen Verbindungen denkbar und ermöglichen ausgehend von den Vorarbeiten eine große Bandbreite neuer Liganden für die enantioselektive Katalyse.

Ziel dieses Syntheseabschnitts war es, ausgehend von NOBIN (**(S)**-7 neue Synthesemöglichkeiten zu eröffnen. In diesem Zusammenhang ist es gelungen, eine Carbonitrilgruppe in das Binaphthylgerüst einzuführen und zum Amid zu hydrolysieren. Die Verwendung der Acetylschutzgruppe erlaubt es, weitere Umsetzungen ohne Verlust der direkt an das Grundgerüst geknüpften unsubstituierten Aminofunktion durchzuführen.

3 OPTISCH AKTIVE RUTHENIUM(II)-HALBSANDWICH-KOMPLEXE

3.1 Einführung

Betrachtet man den η^6 -Aren-Substituenten eines Ruthenium(II)-Halbsandwich-Komplexes als einen Liganden, verringert sich vereinfacht die Zahl der Koordinationsstellen am Metall von sechs (Oktaeder) auf vier (Tetraeder). Diese pseudo-tetraedrische Struktur kann mit einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom verglichen werden. Besetzt man die verbleibenden drei Koordinationsstellen am Metallatom mit unterschiedlichen Liganden (L^1 , L^2 und L^3), erhält man einen formal tetraedrischen Komplex, dessen Bild und Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden können (Abbildung 3-1). Das Prinzip eines chiralen Kohlenstoffatoms mit vier verschiedenen Resten kann demnach auch auf einen tetraedrischen Metallkomplex übertragen werden.

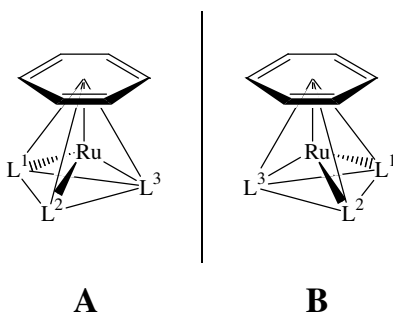
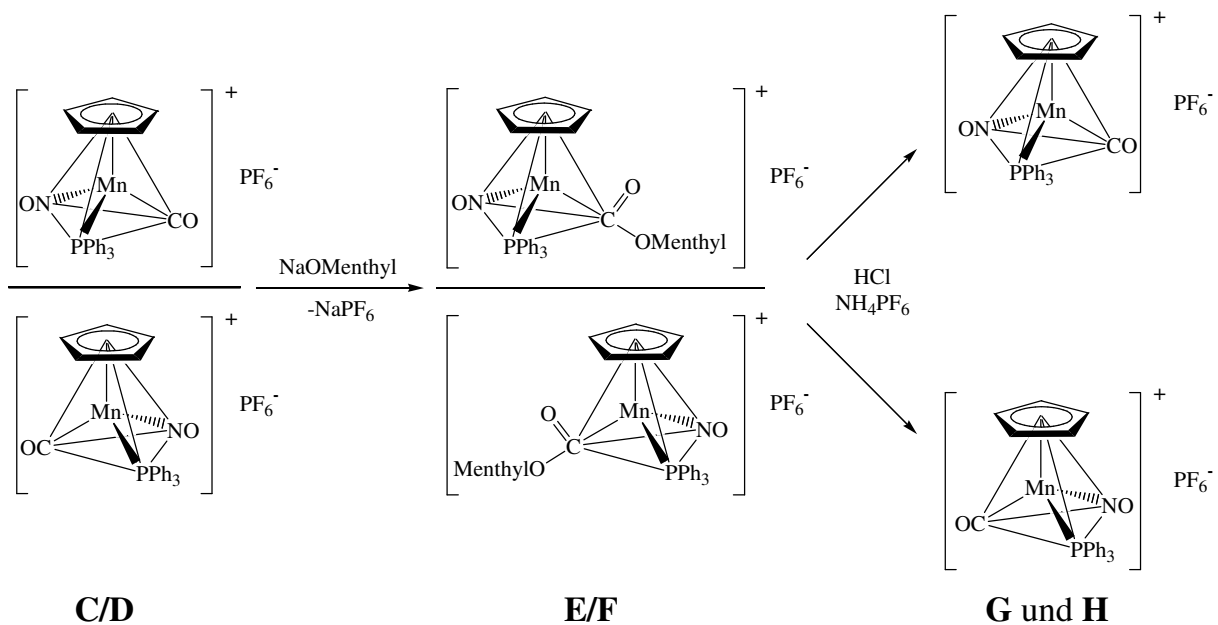


Abbildung 3-1: Bild und Spiegelbild eines Halbsandwich-Komplexes mit drei unterschiedlichen Liganden (L^1 , L^2 und L^3)

In Lösung verhalten sich diese am Metall chiralen Verbindungen sehr unterschiedlich. Während einige sich als konfigurationsstabil erweisen, d. h., die Anordnung der Liganden am Metall ändert sich auch bei erhöhter Temperatur nicht, sind andere in Bezug auf die Konfiguration des Metallatoms labil und es wird ein Gleichgewicht beobachtet.⁶⁶ Die Komplexe **A** und **B** stellen ein Enantiomerenpaar dar und unterscheiden sich nur in ihren vektorialen (z. B. Circular dichroismus, ORD,

Drehwert), jedoch nicht in ihren skalaren Eigenschaften (z. B. Schmelzpunkt, IR-, UV-, NMR-Spektren). Der erste pseudo-tetraedrische, am Metall chirale Komplex wurde 1969 in die Enantiomere gespalten, womit bewiesen wurde, dass derartige Metallkomplexe konfigurationsstabil sein können. Durch Einführen von Menthol wurde das Racemat **C/D** in die Diastereomere **E/F** überführt. Diese konnten durch Unterschiede in ihrer Löslichkeit getrennt werden. Die Abspaltung der chiralen Hilfsgruppe mit Salzsäure und der Austausch des Gegenions ergaben die enantiomerenreinen Komplexe **G** und **H** (Schema 3-1).⁶⁷



Schema 3-1: Erste Trennung eines pseudo-tetraedrischen, am Metall chiralen Übergangsmetallkomplexes

Mit diesen Entdeckungen wurde es notwendig, eine Nomenklatur für stereogene Metallatome analog der *R/S*-Nomenklatur für chirale Kohlenstoffatome einzuführen. Dabei verwendet man die Sequenzregeln von *Cahn, Ingold* und *Prelog* und erweitert sie auf π -gebundene Liganden.⁶⁸ Nach diesem System werden polyhapto-gebundene Liganden als Pseudoatome mit einer formalen Ordnungszahl gleich der Summe der Ordnungszahlen der am Metall koordinierenden Atome bewertet (z. B.: (η^6 -C₆H₆) entspricht der Ordnungszahl 36).

Die Koordination zweizähliger racemischer Liganden in Halbsandwich-Metallkomplexen ergibt ein Gemisch aus vier Diastereomeren. Davon verhalten sich jeweils zwei zueinander enantiomer, d. h. wie Bild und Spiegelbild (Abbildung 3-2).

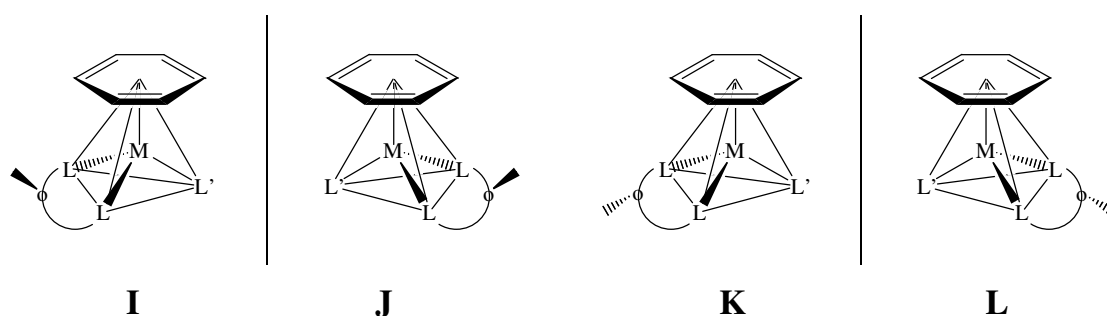


Abbildung 3-2: Koordination eines zweizähligen chiralen Liganden in einem pseudo-tetraedrischen Halbsandwich-Komplex

Keine der Verbindungen **I**, **J**, **K** und **L** kann mit einer anderen zur Deckung gebracht werden. **I** und **J** sind genauso wie **K** und **L** zueinander spiegelbildlich. Wird der chirale Ligand enantiomerenrein eingesetzt, erhält man lediglich zwei Produkte (**I** und **L** oder **J** und **K**), die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten, sondern zueinander diastereomer oder epimer sind. Das bedeutet, dass diese Komplexe unterschiedliche physikalische Eigenschaften besitzen, die zur Charakterisierung (z. B. NMR-Spektroskopie) oder sogar zur Trennung (z. B. Löslichkeitsunterschiede) der beiden Formen ausgenutzt werden können. In Lösung wird bei labilen Komplexen ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Konfigurationen beobachtet. Die Lage des Gleichgewichts ist abhängig von Solvatationseffekten und intramolekularen Wechselwirkungen.

Der Beweis, ob es sich beim beobachteten Verhältnis um ein Gleichgewicht oder um die Bildung eines Produktgemischs aufgrund kinetischer Kontrolle handelt, kann durch Kristallisation und Beobachtung der Epimerisierung eines reinen Diastereomers erfolgen. Die unerwartete Labilität der Konfiguration am Metallatom führte zu zahlreichen Fehlinterpretationen in der Literatur.⁶⁹ Eine genauere Untersuchung der Konfigurationsstabilität wurde später mittels Tieftemperatur NMR-Messungen durchgeführt und falsche Schlussfolgerungen wurden korrigiert.^{66,70}

Meist wird im Kristall von konfigurationslabilen Komplexen nur eine diastereomere Form gefunden. Dabei handelt es sich in der Regel um das in Lösung dominierende Diastereomer. In seltenen Fällen kristallisieren diese Verbindungen auch als Quasiracemat, d. h., im Kristall erhält man eine paarweise Anordnung der beiden Epimere. Wird ein diastereomerenreiner Komplex bei tiefer Temperatur gelöst und diese Lösung langsam erwärmt, kann mittels chiroptischer Methoden oder

NMR-Spektroskopie dessen Epimerisierung verfolgt werden. Eine kinetische Messung der Gleichgewichtseinstellung bei konstanter Temperatur gibt Aufschluss über den Mechanismus der Epimerisierung.^{70a} In den meisten Fällen wird eine Konfigurationsänderung nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung beobachtet. Die Auswertung der experimentellen Daten liefert die Halbwertszeit und die Aktivierungsenergie der Epimerisierung.

Verschiedene Reaktionsmechanismen werden für die Konfigurationsänderung des Metallatoms diskutiert. Generell wird zwischen intramolekularen und intermolekularen Mechanismen unterschieden.⁷¹ Intramolekulare Inversion erfolgt über einen planaren Übergangszustand (in dem das Metallatom seine Chiralität verliert) oder durch Öffnung des Chelatrings, Inversion der Konfiguration und nachfolgender Schließung des Chelatrings. Intermolekulare Mechanismen verlaufen entweder unter Dissoziation des einzähnigen Liganden (meist Halogenidion), Änderung der Konfiguration und Rekoordination des Liganden oder über die Assoziation eines weiteren Liganden unter Änderung der Haptizität des Aren-Liganden ($\eta^6 \rightarrow \eta^4$).

Für die enantioselektive Katalyse ist Chiralität am Metallatom, also dem Zentrum, an dem Bindungen gebildet und/oder gespalten werden, von entscheidender Bedeutung.^{66,72} Zahlreiche Versuche wurden unternommen, um die Chiralität am Metallatom durch geeignete Liganden zu fixieren und dadurch eine definierte Orientierung des Substrats am Katalysezentrum zu erzwingen.⁷³ Untersuchungen konzentrieren sich derzeit vor allem auf Aren-Komplexe, in denen im Katalysezyklus der Aren-Ligand nicht abgespalten wird (Kapitel 4). Eindeutige Beweise für einen steuernden Einfluss der Metallchiralität konnten (noch) nicht gefunden werden, da entweder die Komplexe als Katalysatoren nicht geeignet waren oder die benötigte Reaktivität für einen Einsatz in der Katalyse zu gering war. Im Verlauf des Katalysezyklus wird durch die Koordination des Substrats eine bestimmte Konfiguration am Metall eingeführt, die bei der abschließenden reduktiven Eliminierung wieder aufgehoben wird. Beim Eintritt eines neuen Substrateilchens in den Komplex beginnt dieser Kreislauf erneut.

Chirale Aren-Ruthenium-Komplexe⁷⁴ wurden in den letzten 20 Jahren vermehrt auf ihre Eignung in der enantioselektiven Katalyse untersucht und es wurden zahlreiche sehr erfolgreiche Systeme entdeckt, die das Potenzial dieser Verbindungsklasse unterstreichen. Der Einsatz chiraler Halbsandwich-Ruthenium-Komplexe führt z. B. bei

der Transferhydrierung prochiraler Ketone zu sehr guten Umsätzen und hohen Enantioselektivitäten. Eine Übersicht über die katalytischen Eigenschaften chiraler Halbsandwich-Ruthenium-Komplexe wird in Kapitel 4 gegeben.

Der dimere η^6 -Aren-Ruthenium-Komplex $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ eignet sich als Vorstufe für die Darstellung von pseudo-tetraedrischen Ruthenium(II)-Komplexen (Abbildung 3-3). Ein chelatbildender chiraler Ligand (L–L') bindet durch Substitution der Halogenidionen an das Metall. Dadurch erhält man epimere Komplexe, die sich in der Metallkonfiguration unterscheiden.

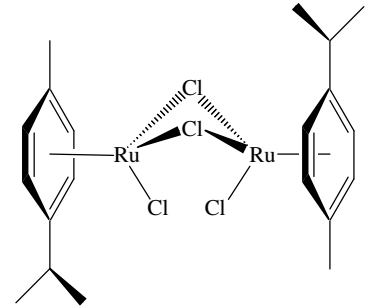
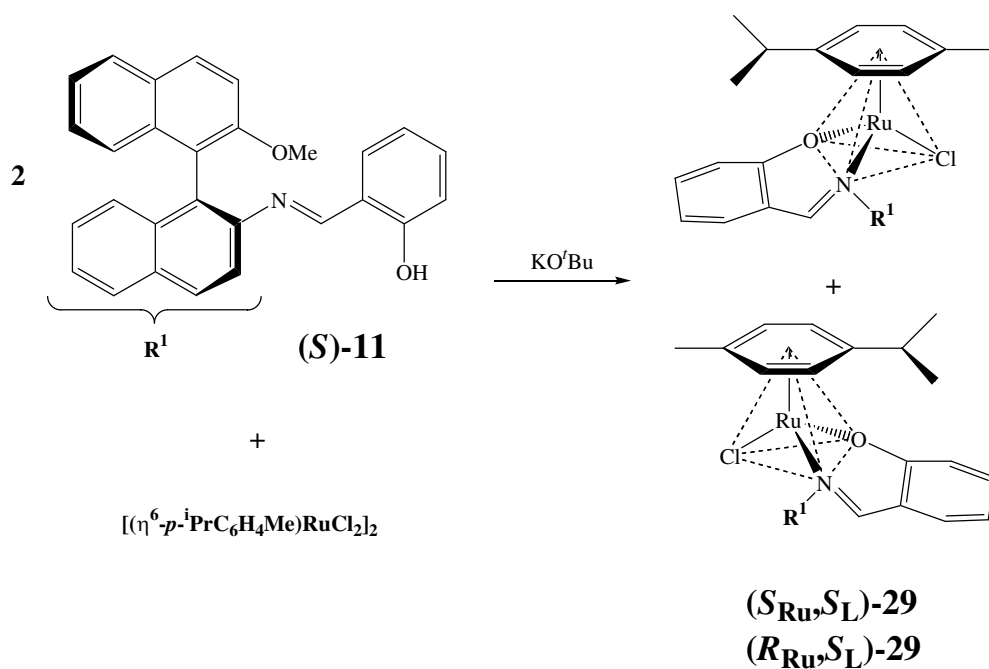


Abbildung 3-3: $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$

Die in Kapitel 2.3 synthetisierten Liganden wurden zur Darstellung von pseudo-tetraedrischen $\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me}$ -Ruthenium-Komplexen eingesetzt. Die axiale Chiralität der Binaphthyl-Liganden führt zur Bildung diastereomerer Komplexe. Es werden grundlegende Fragen zur Koordination der Schiff-Basen (S)-11, (S)-12, (S)-13 und (S)-15 beantwortet und es wird ein Vergleich mit den Komplexen der Amine (S)-16 und (S)-17 durchgeführt. Die gewonnenen Daten werden in Bezug auf eine mögliche Erklärung der Katalyseergebnisse in Kapitel 4 aufbereitet.

3.2 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-11-H}^+)\text{Cl}] \mathbf{29}$

Deprotonierung der Schiff-Base $(S)\text{-11}$ mit Kalium-*tert*-butanolat in Methylenchlorid führt zu einem Phenolat, das mit der Rutheniumvorstufe $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ zum luftstabilen Komplex $\mathbf{29}$ reagiert (Schema 3-2).⁷⁵



Schema 3-2: Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-11-H}^+)\text{Cl}] \mathbf{29}$

Der Ligand koordiniert zweizählig über den Stickstoff der Iminbindung und den Sauerstoff der Salicylgruppe. Bei der Bildung des Komplexes wird die eingesetzte dimere Rutheniumvorstufe gespalten und ein Chloridion verdrängt. Dabei fällt Kaliumchlorid aus. Der Komplex ist neutral, das Rutheniumatom besitzt Edelgaskonfiguration und liegt in der Oxidationsstufe II vor. Die axiale Chiralität des Binaphthyls führt zur Bildung von Epimeren, deren Verhältnis aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt werden kann. Es liegt in *d*-Chloroform (21 °C) bei 59:41. Die Integration von mindestens vier unterschiedlichen Protonengruppen beider Diastereomere und die Mittelwertbildung dieser Integrale ergibt das Verhältnis der beiden diastereomeren Formen von $\mathbf{29}$ (Abbildung 3-4).

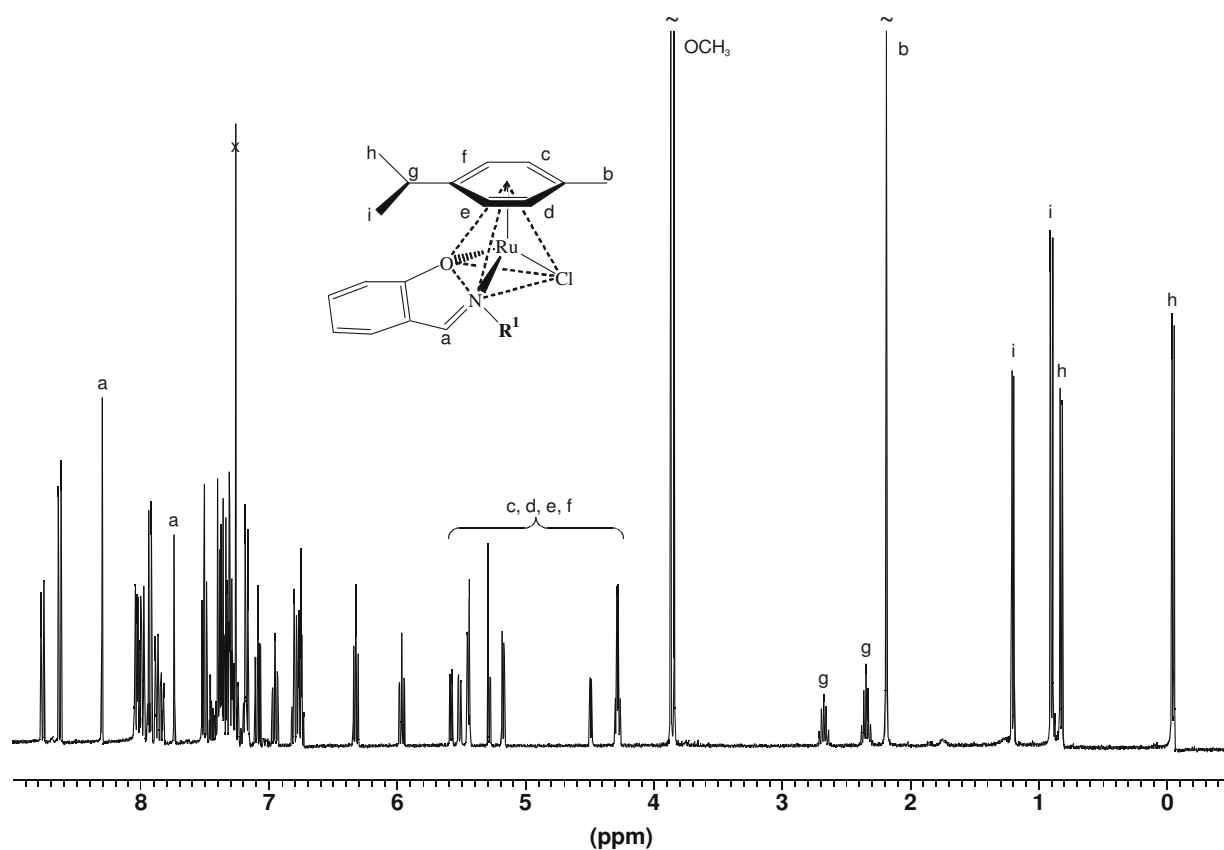


Abbildung 3-4: ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **29** (400 MHz, CDCl₃, 21 °C)

Kristallisation durch Eindiffundieren von Hexan/Diethylether (1:1) in eine Lösung von **29** in Chloroform ergibt hellrote Kristallnadeln. Werden diese Kristalle bei -78 °C in *d*-Methylenchlorid aufgelöst, zeigt das ¹H-NMR-Spektrum ein exaktes 1:1-Verhältnis der Epimere. Wird die Probe auf -35 °C erwärmt, verändert sich dieses Verhältnis auf 54:46. Nach 24 h bei Raumtemperatur ergibt sich das ursprüngliche Verhältnis von 59:41. Dies kann bedeuten, dass beide Diastereomere getrennt voneinander kristallisieren oder sich paarweise als Quasiracemat im Kristallgitter anordnen. Grundsätzlich befinden sich die beiden Epimere in einem Gleichgewicht, das durch die Änderung der Zusammensetzung beim Erwärmen auf Raumtemperatur belegt wird.

Eine Röntgenstrukturuntersuchung zeigt, dass in der Elementarzelle (*R*_{Ru},*S*_L)-**29** und (*S*_{Ru},*S*_L)-**29** paarweise vorliegen (Abbildung 3-5). Beim Komplex **29** wird also der seltene Fall eines Quasiracemats beobachtet. Meist kristallisieren zwei Diastereomere nur dann in einem Kristallgitter, wenn sie sich nur geringfügig unterscheiden. Die axiale Chiralität des Binaphthyl-Liganden sollte aber eine gravierende Störung bei der Anordnung der Moleküle im Kristall darstellen.⁷⁶

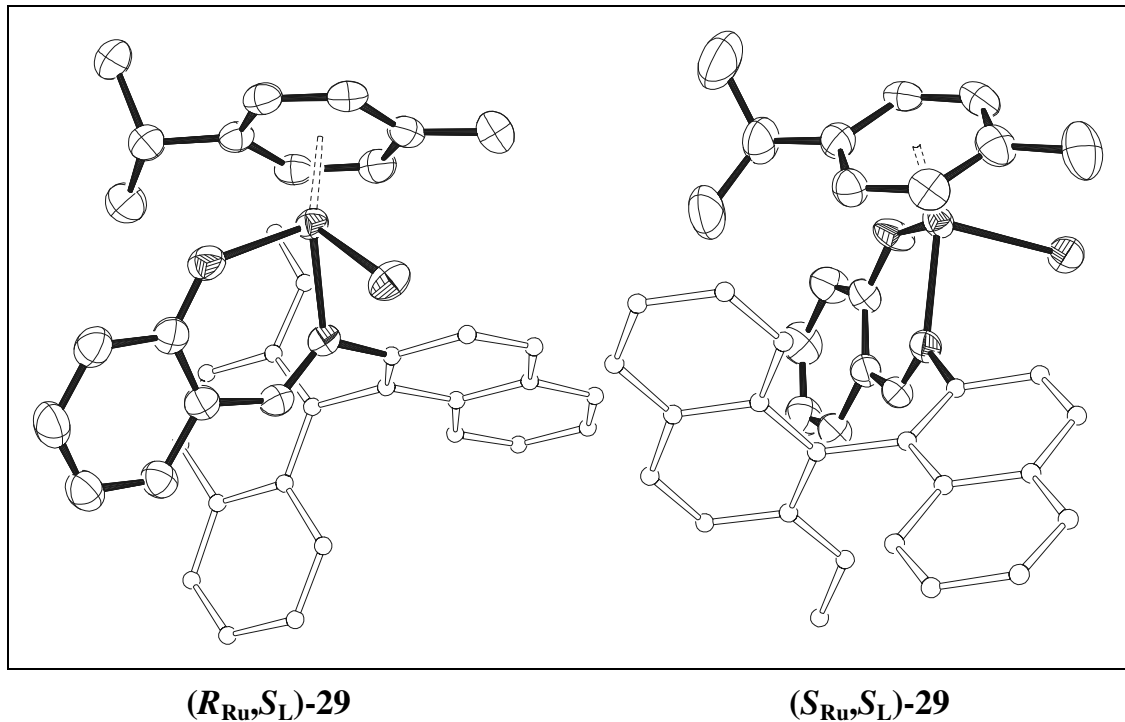


Abbildung 3-5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **29**; die beiden Epimere liegen paarweise in der Elementarzelle vor (vereinfachte ORTEP-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Einige Beispiele von Quasiracematen werden in der Literatur genannt.^{71c,77} Erklärungen, warum Diastereomere sich in demselben Kristallgitter anordnen, sind schwer zu finden. In manchen Fällen ordnen sich die beiden Epimere paarweise an und bilden im Kristall ein Translationsgitter. Eine Schlussfolgerung aus dem Verhältnis der Diastereomere in Lösung auf das Auftreten eines Quasiracemats kann nicht getroffen werden. Komplex **M** kristallisiert ebenfalls als Quasiracemat, besitzt jedoch eine hohe Konfigurationslabilität am Metallzentrum und in Lösung ein Gleichgewichtsverhältnis von 91:9 (CD_2Cl_2 , 21 °C). In Lösung zeigt Verbindung **N** ein Diastereomerenverhältnis von 50:50 ($CDCl_3$, 21 °C) und kristallisiert ebenfalls als Quasiracemat (Abbildung 3-6).^{77c}

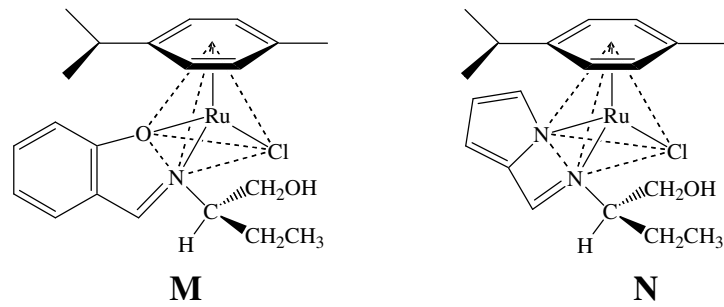


Abbildung 3-6: Die Komplexe **M** und **N** kristallisieren als Quasiracemat.

Die Komplexe (S_{Ru}, S_L) -**29** und (R_{Ru}, S_L) -**29** besitzen spiegelbildliche Konfiguration am Metall (Abbildung 3-7). Zur Bestimmung der Metallkonfiguration ergibt sich folgende Reihenfolge der Ligandenprioritäten : $(\eta^6-p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me}) > \text{Cl} > \text{O} > \text{N}$.

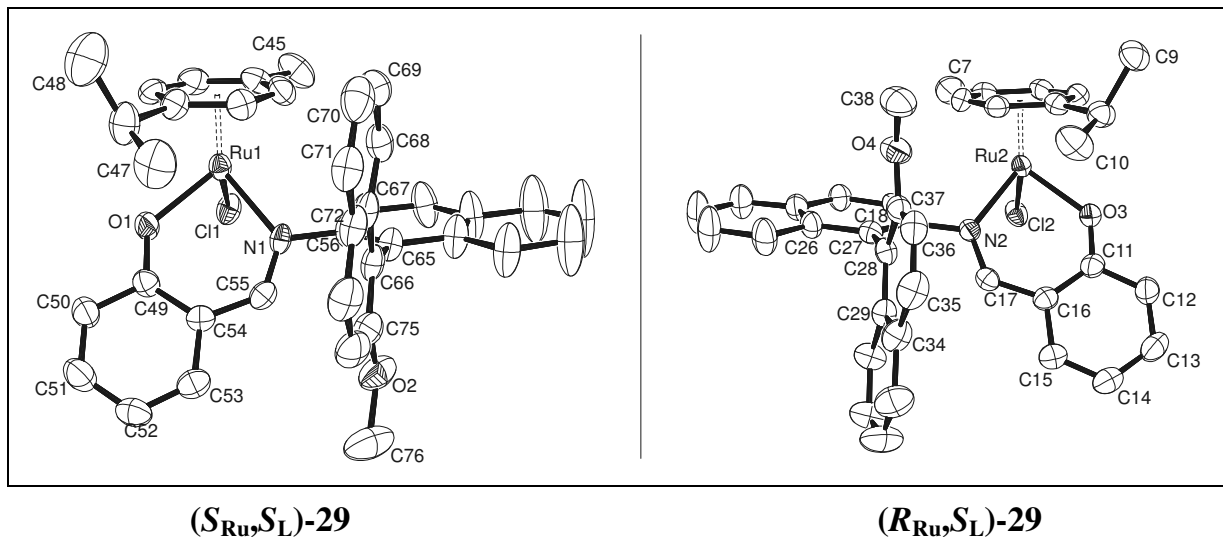


Abbildung 3-7: (S_{Ru}, S_L) -**29** und (R_{Ru}, S_L) -**29** besitzen spiegelbildliche Konfiguration am Rutheniumatom (ORTEP-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 3-1: Ausgewählte Strukturdaten von (S_{Ru}, S_L) -**29**

a) Bindungsabstände [Å]	b) Bindungswinkel [°]	c) Torsionswinkel [°]			
Ru1 - C(g)	1.666	N1 - Ru1 - O1	88.60	C56 - C65 - C66 - C75	95.5
Ru1 - Cl1	2.433	N1 - Ru1 - Cl1	84.77	N1 - Ru1 - O1 - C49	7.5
Ru1 - N1	2.115	O1 - Ru1 - Cl1	86.65	O1 - Ru1 - N1 - C55	-0.7
Ru1 - O1	2.056	Ru1 - N1 - C55	124.28	C55 - N1 - C56 - C65	-57.2
C65 - C66	1.496	N1 - C55 - C54	128.24		
N1 - C55	1.303	C55 - C54 - C49	124.86		
C55 - C54	1.419	C54 - C49 - O1	124.60		
C54 - C49	1.407	C49 - O1 - Ru1	128.73		
C49 - O1	1.312				

Tabelle 3-2: Ausgewählte Strukturdaten von (R_{Ru,S_L})-**29**

a) Bindungsabstände [Å]	b) Bindungswinkel [°]	c) Torsionswinkel [°]			
Ru2 - C(g)	1.664	N2 - Ru2 - O3	89.35	C18 - C27 - C28 - C37	88.9
Ru2 - Cl2	2.449	N2 - Ru2 - Cl2	85.32	N2 - Ru2 - O3 - C11	-3.3
Ru2 - N2	2.103	O3 - Ru2 - Cl2	84.68	O3 - Ru2 - N2 - C17	-1.2
Ru2 - O3	2.069	Ru2 - N2 - C17	124.07	C17 - N2 - C18 - C27	55.7
C27 - C28	1.490	N2 - C17 - C16	128.57		
N2 - C17	1.292	C17 - C16 - C11	124.26		
C17 - C16	1.442	C16 - C11 - O3	125.59		
C16 - C11	1.404	C11 - O3 - Ru2	127.92		
C11 - O3	1.301				

Der Chelatring und der Cymol-Ligand sind in den Komplexen (S_{Ru,S_L})-**29** und (R_{Ru,S_L})-**29** nahezu spiegelbildlich angeordnet. Die Isopropylgruppe des Aren-Substituenten orientiert sich ungewöhnlich nahe zum aromatischen Ringsystem des Binaphthyl-Liganden. Ein Naphthalinring ordnet sich parallel zum Cymol-Liganden an. Die Auswertung dieser π - π -Stapelung erfolgt für alle Komplexe gemeinsam in Abschnitt 3.9. Besonders auffällig sind die Torsionswinkel C55-N1-C56-C65 in Komplex (S_{Ru,S_L})-**29** mit -57.2° und C17-N2-C18-C27 in Komplex (R_{Ru,S_L})-**29** mit 55.7° . In Abbildung 3-7 sind diese stark abweichenden Torsionswinkel an der Stellung der Methoxygruppe in 2'-Position am Binaphthylgerüst zu erkennen. In Verbindung (S_{Ru,S_L})-**29** befindet sich die Methoxygruppe vom Metallzentrum abgewendet. In Komplex (R_{Ru,S_L})-**29** ist die Chiralität am Metallatom spiegelbildlich, dadurch befindet sich die Methoxygruppe in der Nähe des Metallatoms (Abbildung 3-8).

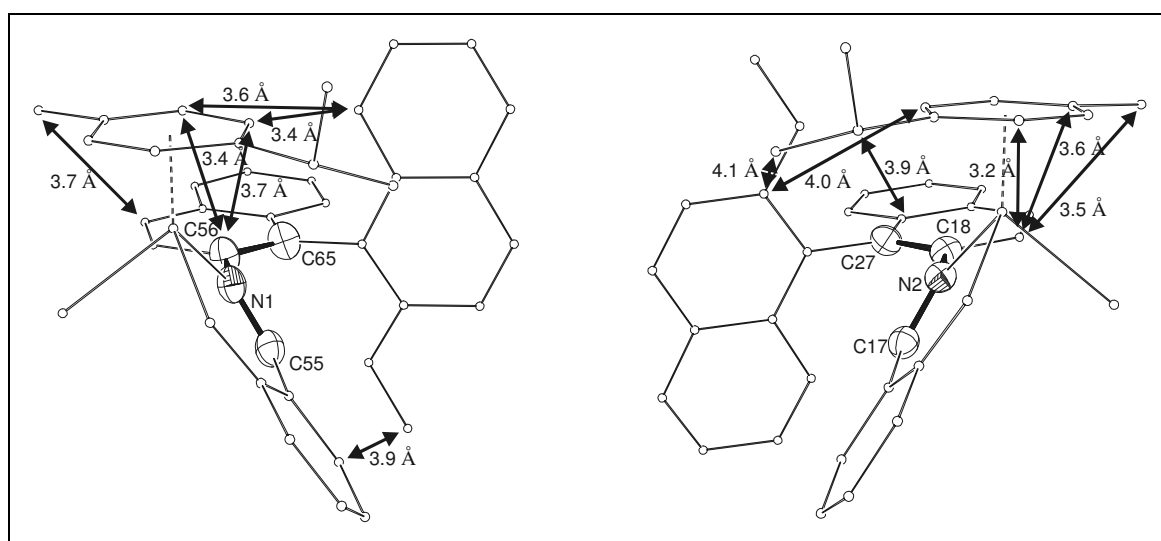


Abbildung 3-8: Blick entlang der Bindung N1-C56 von (S_{Ru,S_L})-**29** und N2-C18 von (R_{Ru,S_L})-**29**, besonders kurze C-C-Abstände sind eingezeichnet.

Durch die freie Drehbarkeit um die C-N-Bindung bilden sich die Konformationen aus, die eine größtmögliche Stabilisierung der Molekülstruktur erlauben. Dabei müssen abstoßende (sterische) und anziehende (elektronische) Wechselwirkungen diskutiert werden. In Komplexen dieser Art wird häufig ein stabilisierender β -Phenyleffekt (d. h. CH/ π -Wechselwirkungen) beobachtet.⁷⁸ In diesem Fall handelt es sich zwar um einen α -Phenyleffekt, jedoch die Art der Wechselwirkung ist dieselbe: Eine CH-Gruppe nähert sich an ein π -System an und es bildet sich eine stabilisierende Wechselwirkung aus.⁷⁹ Bindungsabstände kleiner als die Summe der *Van-der-Waals*-Radien der einzelnen Atome können in der Molekülstruktur Hinweise auf eine derartige stabilisierende Wechselwirkung geben. Dabei können sowohl kurze C-H- als auch C-C-Abstände als Kriterien für das Auftreten von Wechselwirkungen herangezogen werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur C-C-Abstände angegeben. Von diesen können leicht die entsprechenden C-H-Abstände abgeleitet werden.

In Abbildung 3-8 wurden sämtliche C-C-Abstände von **29** unter 4 Å eingezeichnet. Es wird angenommen, dass sich an diesen Stellen stabilisierende Wechselwirkungen ausbilden, die für die Struktur dieser Komplexe im Kristall verantwortlich sind. Ein Nachweis dieser attraktiven Wechselwirkungen kann aus den ¹H-NMR-Daten erfolgen. Im Bereich der Anisotropie von π -Systemen verschieben sich die Resonanzsignale der Protonen zu höherem Feld. Die Größe der Hochfeldverschiebung steht in direktem Zusammenhang mit der Größe der Wechselwirkung, die das Proton erfährt. In Tabelle 3-3 werden einige Signale der beiden Diastereomere (*S*_{Ru},*S*_L)-**29** und (*R*_{Ru},*S*_L)-**29** im Vergleich zueinander aufgelistet. Es ist zu beachten, dass die Summe aller Wechselwirkungen über das Verhältnis der beiden Konfigurationen entscheidet. So müssen in Lösung unter anderem Solvatationseffekte berücksichtigt werden.

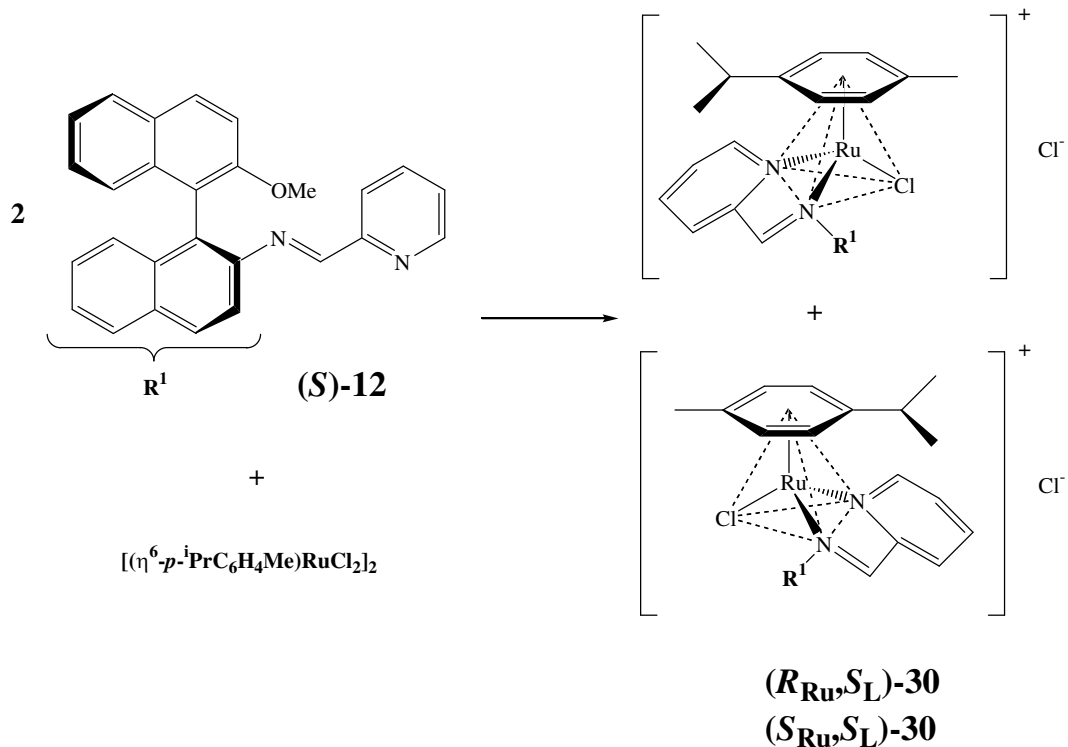
Tabelle 3-3: Charakteristische Signale aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **29**
(400 MHz, CDCl₃, 21 °C)

	(<i>S</i> _{Ru} , <i>S</i> _L)- 29 ^a	:	(<i>R</i> _{Ru} , <i>S</i> _L)- 29 ^a	$\Delta\delta^a$
Diastereomerenverteilung	59	:	41	
CH(CH ₃) ₂	-0.05, 0.90		0.82, 1.20	0.87, 0.30
CH(CH ₃) ₂	2.34		2.68	0.34
CH ₃	2.18		2.18	-
OCH ₃	3.87		3.84	-0.03
N=CH	8.30		7.74	-0.56

^a δ [ppm]

3.3 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-}12)\text{Cl}]\text{Cl } 30$

Die Umsetzung der Schiff-Base **(S)-12** mit dem Rutheniumvorläufer $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ in Methylenchlorid ergibt den luftstabilen Halbsandwich-Komplex **30** (Schema 3-3).



Schema 3-3: Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-}12)\text{Cl}]\text{Cl } 30$

Ligand **(S)-12** koordiniert zweizählig über die Stickstoffatome der Iminbindung und des Pyridins. Ein vom Rutheniumvorläufer abgespaltenes Chloridion bildet das Gegenion zu dem einfach geladenen Komplex. Die Chiralität des Liganden führt zur Bildung von Epimeren, deren Verhältnis bei Raumtemperatur in $d\text{-Cl}_2$ bei 96:4 und in $d_4\text{-MeOH}$ bei 91:9 liegt. Es dominiert in Lösung das Diastereomer mit einer stark hochfeldverschobenen Methylgruppe (Abbildung 3-9).

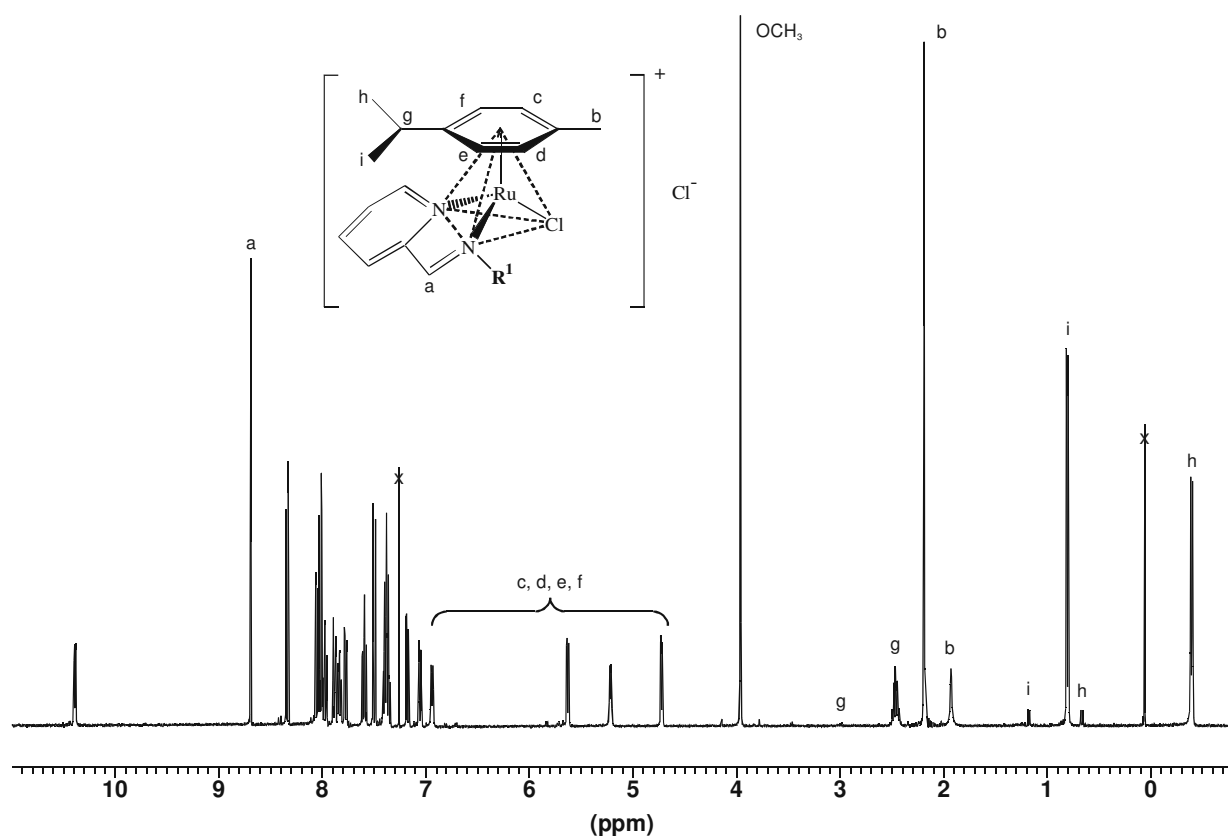


Abbildung 3-9: ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **30** (400 MHz, CDCl₃, 21 °C)

Überschichtet man vorsichtig eine verdünnte Lösung von **30** in Chloroform mit Hexan, erhält man nach einiger Zeit nadelförmige, orange Kristalle. Löst man diese bei tiefer Temperatur (-78 °C) in d-Methylenchlorid auf, kann im ¹H-NMR-Spektrum bei -65 °C ein Verhältnis von 90:10 gefunden werden. Beim Erwärmen der Probe auf Raumtemperatur zeigt sich keine Veränderung der Mengenanteile. Das Kristallisieren epimerer Komplexe ist ein kinetischer Vorgang, bei dem nicht immer eine diastereomerenreine kristalline Probe erhalten wird. Eine Abschätzung der Konfigurationsstabilität von Komplex **30** erfolgt im Vergleich zu **32**. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich nur in der Methoxy- bzw. Hydroxygruppe in 2-Position am 1,1'-Binaphthyl-Liganden (Abschnitt 3.5).

Die Molekülstruktur von **30** konnte mittels einer Röntgenstrukturuntersuchung gelöst werden (Abbildung 3-10). Zur Bestimmung der Metallkonfiguration ergibt sich folgende Reihenfolge der Ligandenprioritäten: (η^6 -*p*-ⁱPrC₆H₄Me) > Cl > N2 > N1.

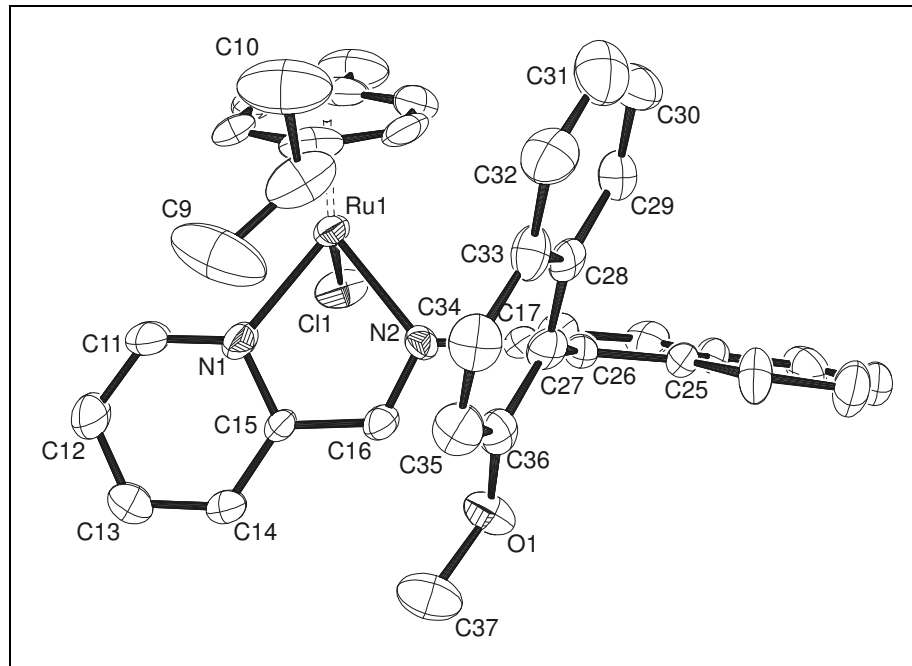


Abbildung 3-10: Molekülstruktur von (R_{Ru}, S_L)-30 (ORTEP-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Tabelle 3-4: Ausgewählte Strukturdaten von (R_{Ru}, S_L)-30

a) Bindungsabstände [Å]	b) Bindungswinkel [°]	c) Torsionswinkel [°]			
Ru1 - C(g)	1.690	N1 - Ru1 - N2	76.92	C17 - C26 - C27 - C36	76.1
Ru1 - Cl1	2.403	N1 - Ru1 - Cl1	83.38	N1 - Ru1 - N2 - C16	7.2
Ru1 - N1	2.073	N2 - Ru1 - Cl1	85.20	N2 - Ru1 - N1 - C15	-4.0
Ru1 - N2	2.119	Ru1 - N1 - C15	115.30	C16 - N2 - C17 - C26	-81.9
C26 - C27	1.492	N1 - C15 - C16	114.08		
N1 - C15	1.362	C15 - C16 - N2	118.63		
C15 - C16	1.434	C16 - N2 - Ru1	114.39		
C16 - N2	1.276				

Die unterschiedliche Stabilität beider Diastereomere kann mit dem Auftreten zusätzlicher stabilisierender Wechselwirkungen erklärt werden.^{78,79} In Abbildung 3-11 werden alle C-C-Abstände unter 4 Å dargestellt. Die Ausbildung von CH/ π -Wechselwirkungen wird durch die Anordnung des Liganden und einer bestimmten Konfiguration am Rutheniumatom begünstigt.

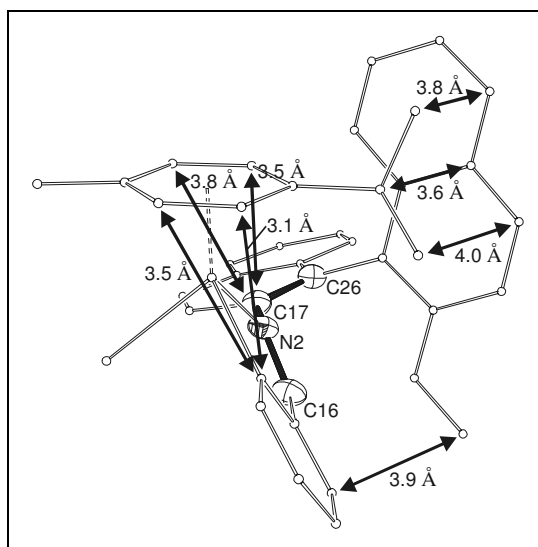


Abbildung 3-11: Blick entlang der Bindung N2-C17 von (R_{Ru},S_L)-**30**, besonders kurze Abstände sind eingezeichnet.

Zahlreiche kurze CH/ π -Abstände sind in der Molekülstruktur zu erkennen und führen zur Hochfeldverschiebung verschiedener Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Das Verhältnis der beiden Diastereomere wird entscheidend von diesen anziehenden Wechselwirkungen bestimmt (Tabelle 3-5).

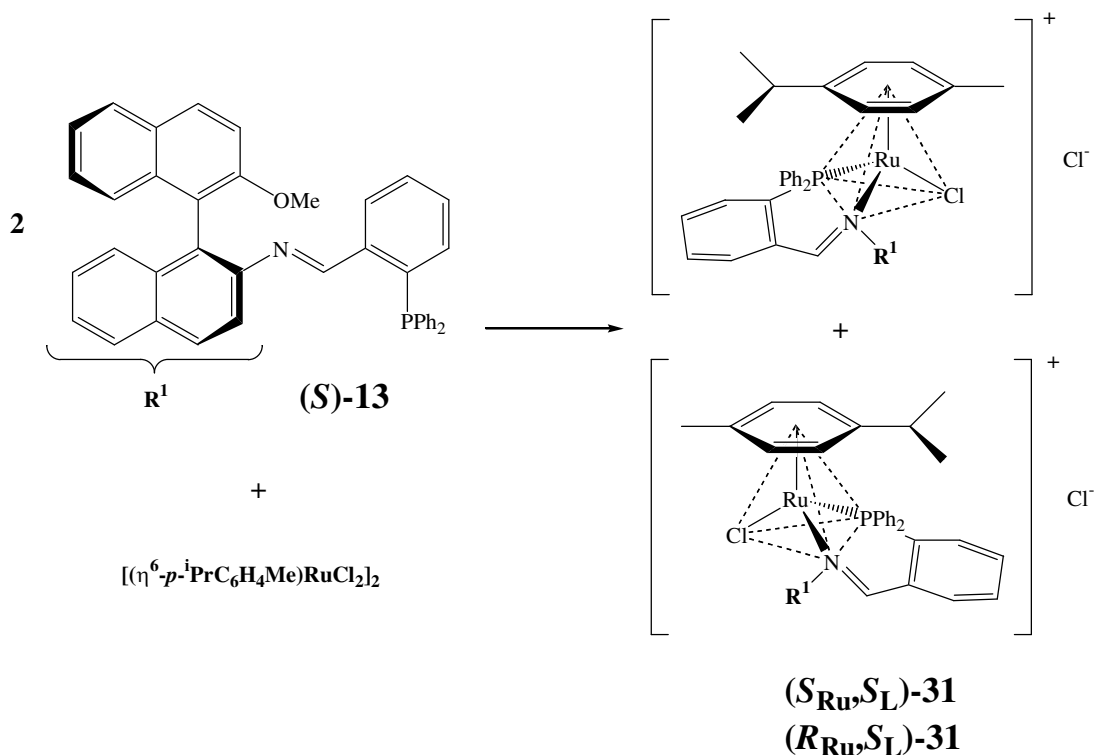
Tabelle 3-5: Chemische Verschiebungen charakteristischer Signale von Komplex **30**, die auf intramolekulare Wechselwirkungen hinweisen (400 MHz, CDCl_3 , 21 °C).

	(R_{Ru},S_L) - 30 ^a		(S_{Ru},S_L) - 30 ^a	$\Delta\delta^a$
Diastereomerenverteilung	96	:	4	
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-0.39, 0.80		0.67, 1.18	1.06, 0.38
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2.45		3.01	0.34
CH_3	2.19		2.19	-
OCH_3	3.96		3.83	-0.13
$\text{N}=\text{CH}$	8.69		8.91	0.22

^a δ [ppm]

3.4 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-}13)\text{Cl}]\text{Cl}$ **31**

In Ethylacetat bildet sich aus der Schiff-Base **(S)-13** und der Rutheniumvorstufe $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ innerhalb einiger Stunden ein apricotfarbener, luftempfindlicher Niederschlag **31** (Schema 3-4).



Schema 3-4: Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-}13)\text{Cl}]\text{Cl}$ **31**

Der Ligand koordiniert am Rutheniumatom sowohl über den Iminstickstoff als auch über das Phosphoratom. Ein aus der dimeren Rutheniumvorstufe abgespaltenes Chloridion bildet das Gegenion zum einfach geladenen Komplex. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes kann das Verhältnis der Epimere in Lösung bestimmt werden. Bei Raumtemperatur stellt sich in d-Methylenchlorid ein Gleichgewichtsverhältnis von 66:34 ein (Abbildung 3-12).

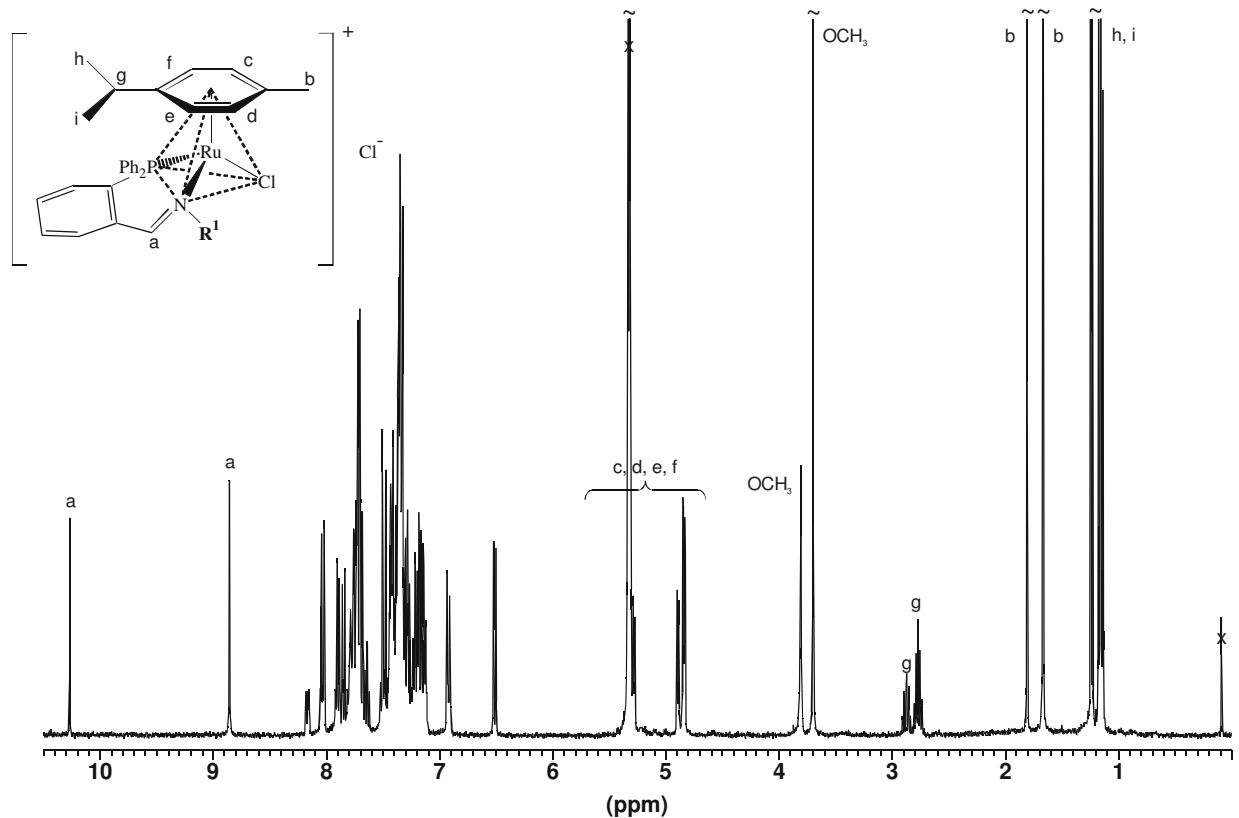
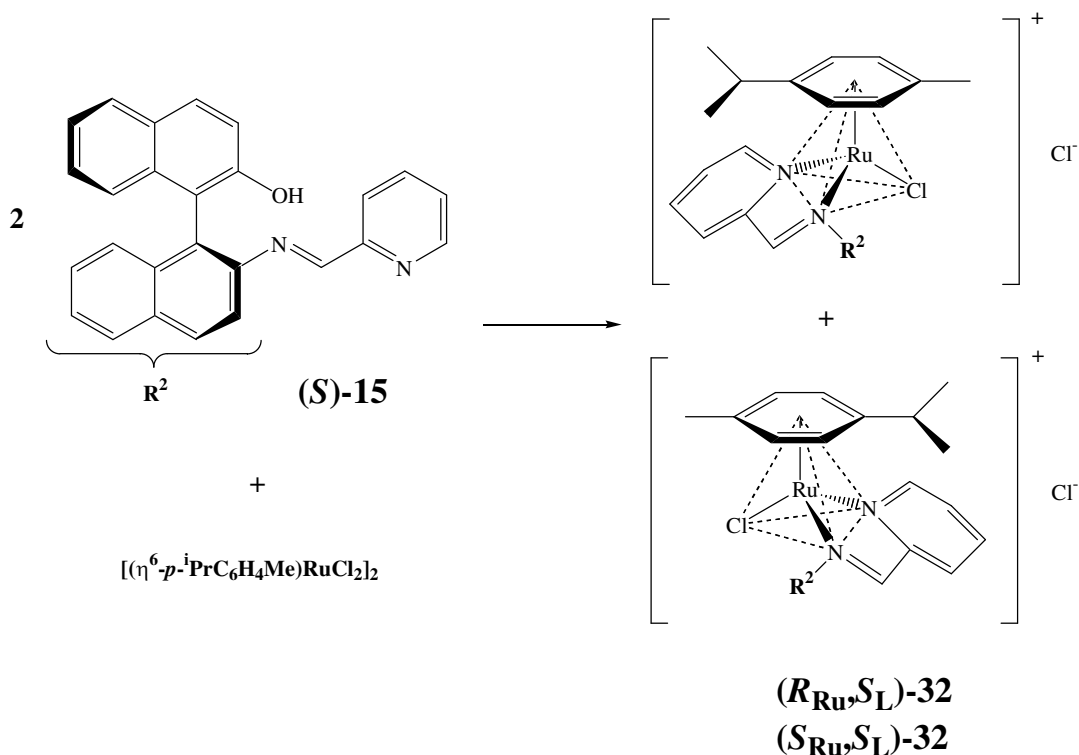


Abbildung 3-12: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **31** (400 MHz, CD_2Cl_2 , 24°C)

Kristallisation durch Eindiffundieren von Hexan/Diethylether (1:1) in eine verdünnte Lösung von **31** in Chloroform ergab kristallines Material, das jedoch nicht für eine Strukturuntersuchung geeignet war. Auflösen dieser Kristalle bei -78°C in *d*-Methylenchlorid und Aufnehmen eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ergibt nur die Signale eines Diastereomers. Langsames Erwärmen über 0°C zeigt die Bildung eines zweiten Diastereomers, das im Gleichgewichtszustand bei Raumtemperatur die weniger begünstigte Konfiguration am Rutheniumatom besitzt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der beiden Epimere nur geringfügig. Nur für das Iminproton des dominierenden Diastereomers beobachtet man eine deutliche Hochfeldverschiebung.^{78,79}

3.5 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-}15)\text{Cl}]\text{Cl}$ **32**

Die Umsetzung der Schiff-Base **(S)-15** mit dem Ruthenium-Komplex $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ in Methylenchlorid ergibt einen intensiv orangen, luftstabilen Niederschlag **32**. Verbindung **32** besitzt in Chloroform geringe und in Methanol gute Löslichkeit (Schema 3-5).



Schema 3-5: Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-}15)\text{Cl}]\text{Cl}$ **32**

Die Umsetzung wird ohne Zusatz einer Base durchgeführt und so bindet der Ligand **(S)-15** über die beiden Stickstoffatome an das Rutheniumatom. Bei der Spaltung der dimeren Rutheniumvorstufe wird ein Chloridion frei, das als Gegenion des einfach positiv geladenen Komplexes **32** dient. In d_4 -Methanol stehen die beiden Epimere bei Raumtemperatur in einem Verhältnis von 68:32 zueinander (Abbildung 3-13).

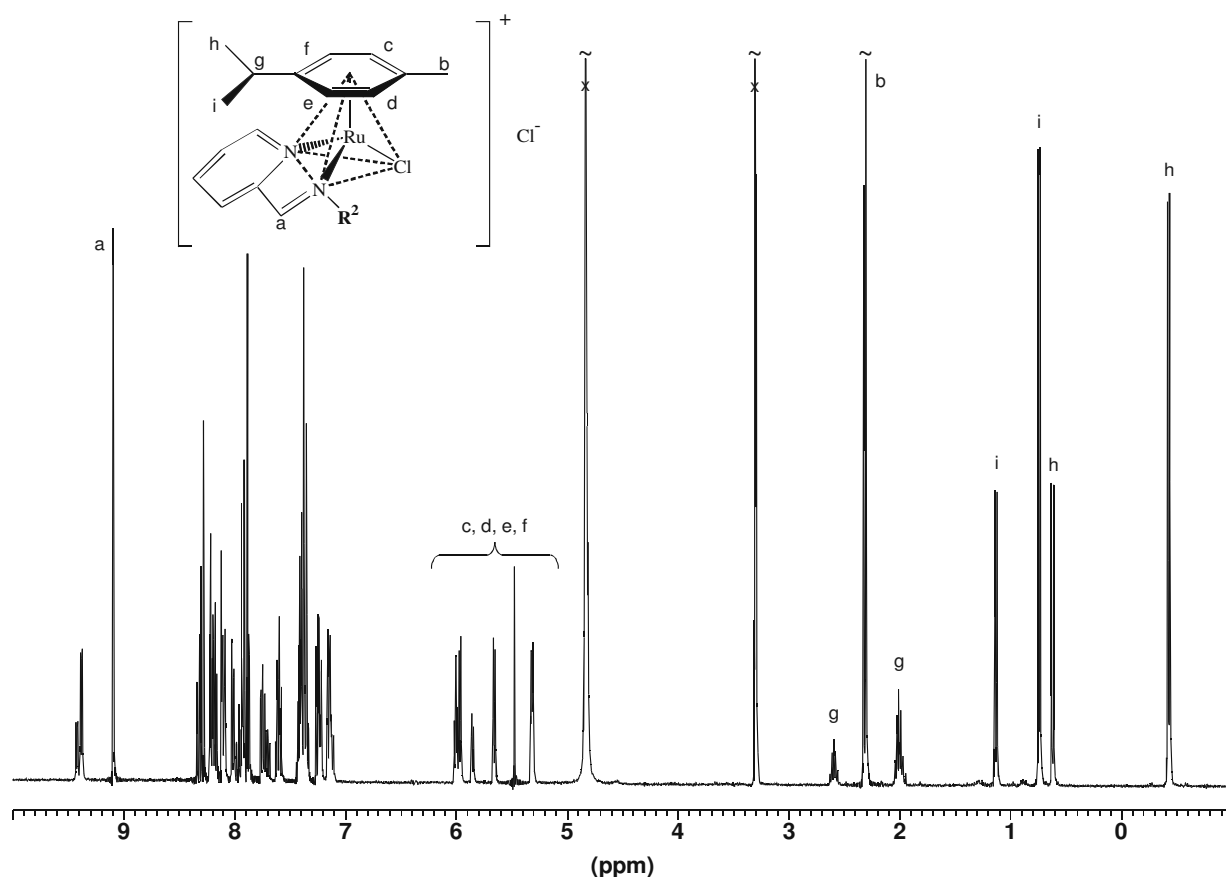


Abbildung 3-13: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **32** (400 MHz, CD_3OD , $21\text{ }^\circ\text{C}$)

Langsames Verdampfen einer Lösung von **32** in Chloroform ergibt plättchenförmige, orange Kristalle. Werden diese bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in d_4 -Methanol aufgelöst und wird ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen, findet man lediglich ein Diastereomer. Erst ab etwa $15\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Bildung des zweiten Epimers beobachtet. Dies beweist, dass die gebildeten Kristalle nur aus einem Diastereomer bestehen und dass beide Diastereomere bei Raumtemperatur im Gleichgewicht vorliegen. Eine vollständige Gleichgewichtseinstellung bei Raumtemperatur erfolgt erst innerhalb einiger Stunden (Abbildung 3-14).

Die Liganden von Komplex **30** und **32** unterscheiden sich nur in der Hydroxy- oder Methoxygruppe am chiralen Liganden. Beide Verbindungen besitzen aber dieselbe Koordinationsumgebung am Metall. Der Substituent in 2-Position am 1,1'-Binaphthylgerüst nimmt keinen Einfluss auf die Konfigurationsstabilität der Komplexe. Bei beiden Komplexen wird eine verhältnismäßig hohe Barriere für eine Konfigurationsumkehr am Metallatom beobachtet.

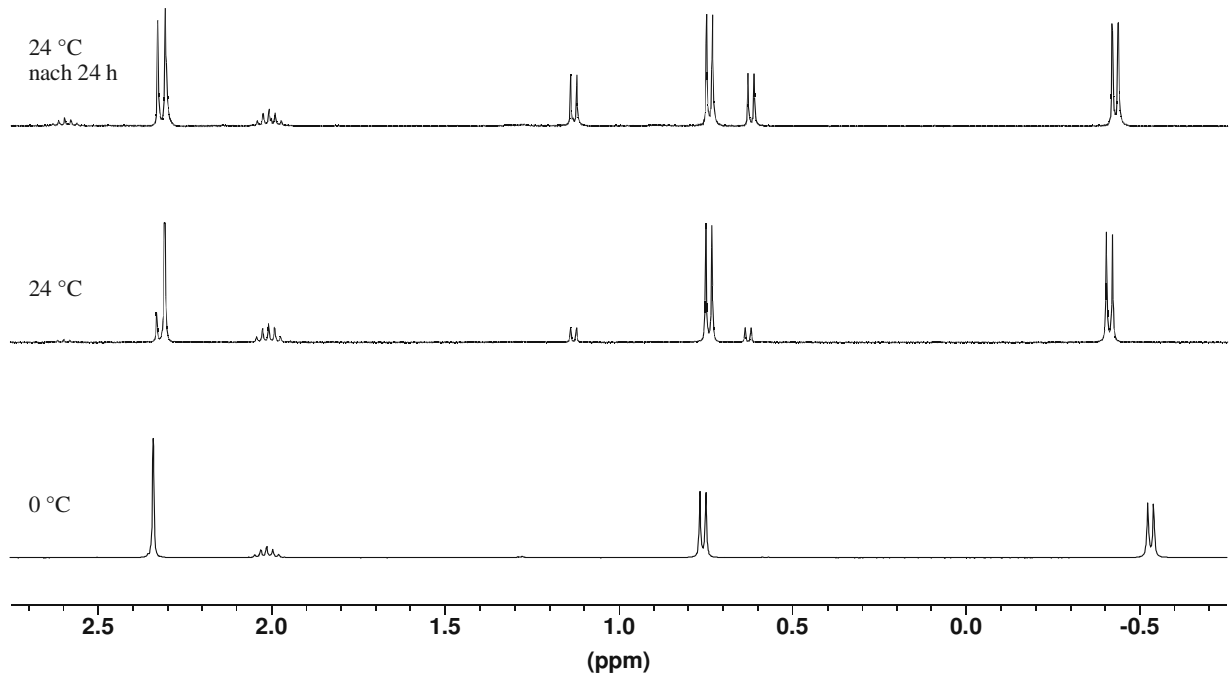


Abbildung 3-14: Tieftemperatur ^1H -NMR-Spektren von Komplex **32** (400 MHz, CD_3OD)

Die Struktur von **32** konnte mittels einer Röntgenstrukturuntersuchung ermittelt werden (Abbildung 3-15). Zur Bestimmung der Metallkonfiguration ergibt sich folgende Reihenfolge der Ligandenprioritäten: $(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me}) > \text{Cl} > \text{N}2 > \text{N}1$.

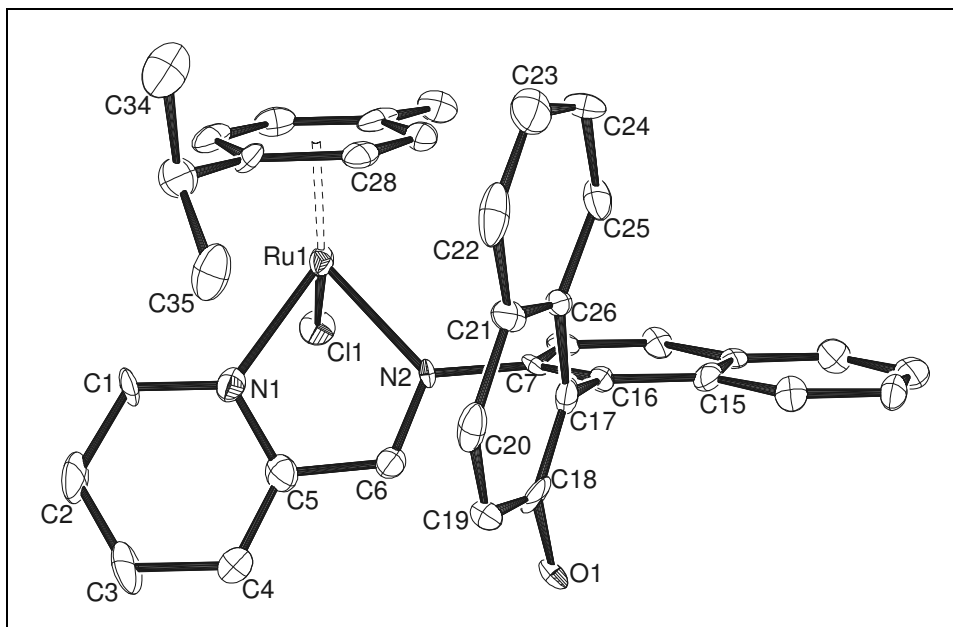


Abbildung 3-15: Struktur von $(R_{\text{Ru}},S_{\text{L}})$ -**32** im Kristall (ORTEP-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Tabelle 3-6: Ausgewählte Strukturdaten von (R_{Ru},S_L)-**32**

a) Bindungsabstände [Å]	b) Bindungswinkel [°]	c) Torsionswinkel [°]			
Ru1 - C(g)	1.683	N1 - Ru1 - N2	77.11	C7 - C16 - C17 - C18	83.2
Ru1 - C11	2.377	N1 - Ru1 - C11	83.61	N1 - Ru1 - N2 - C6	4.0
Ru1 - N1	2.093	N2 - Ru1 - C11	84.72	N2 - Ru1 - N1 - C5	-3.4
Ru1 - N2	2.094	Ru1 - N1 - C5	115.29	C6 - N2 - C7 - C16	-69.7
C20 - C21	1.495	N1 - C5 - C6	114.02		
N1 - C5	1.357	C5 - C6 - N2	117.89		
C5 - C6	1.450	C6 - N2 - Ru1	115.50		
C6 - N2	1.296				

Ein Naphthalinring ordnet sich parallel zum Cymol-Liganden an. Die Auswertung dieser π - π -Stapelung erfolgt für alle Komplexe gemeinsam in Abschnitt 3.9. Die Drehbarkeit um die N2-C7-Bindung erlaubt eine freie Anordnung der Binaphthylgruppe. Aufgrund sterischer Abstoßung und stabilisierender Wechselwirkungen orientiert sich die Hydroxyfunktion vom Metallatom abgewendet (vgl. **29** und **30**). Einen Hinweis auf intramolekulare Wechselwirkungen erhält man aus auffällig kurzen C-C-Abständen in der Molekülstruktur von (R_{Ru},S_L)-**32** (Abbildung 3-16).

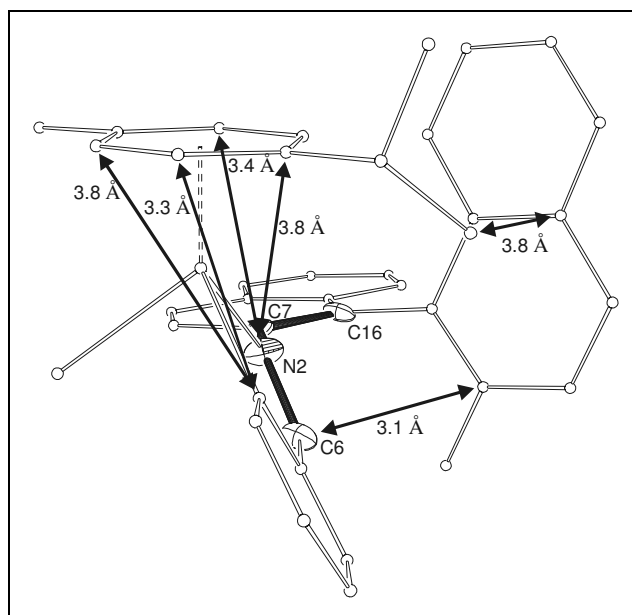


Abbildung 3-16: Molekülstruktur von (R_{Ru},S_L)-**32** entlang der N2-C7-Bindung betrachtet, mit interessanten kurzen C-C-Abständen.

Die Verschiebungen einiger Signale im ^1H -NMR-Spektrum lassen auf unterschiedlich starke intramolekulare Wechselwirkungen der beiden Diastereomere mit

entgegengesetzter Metallkonfiguration schließen (Tabelle 3-7).^{78,79} Dies lässt Rückschlüsse auf den Einfluss von schwachen Wechselwirkungen zur Stabilisierung des bevorzugten Diastereomers zu. Entscheidend für das Verhältnis beider Diastereomere ist jedoch die Summe aller auftretenden Wechselwirkungen.

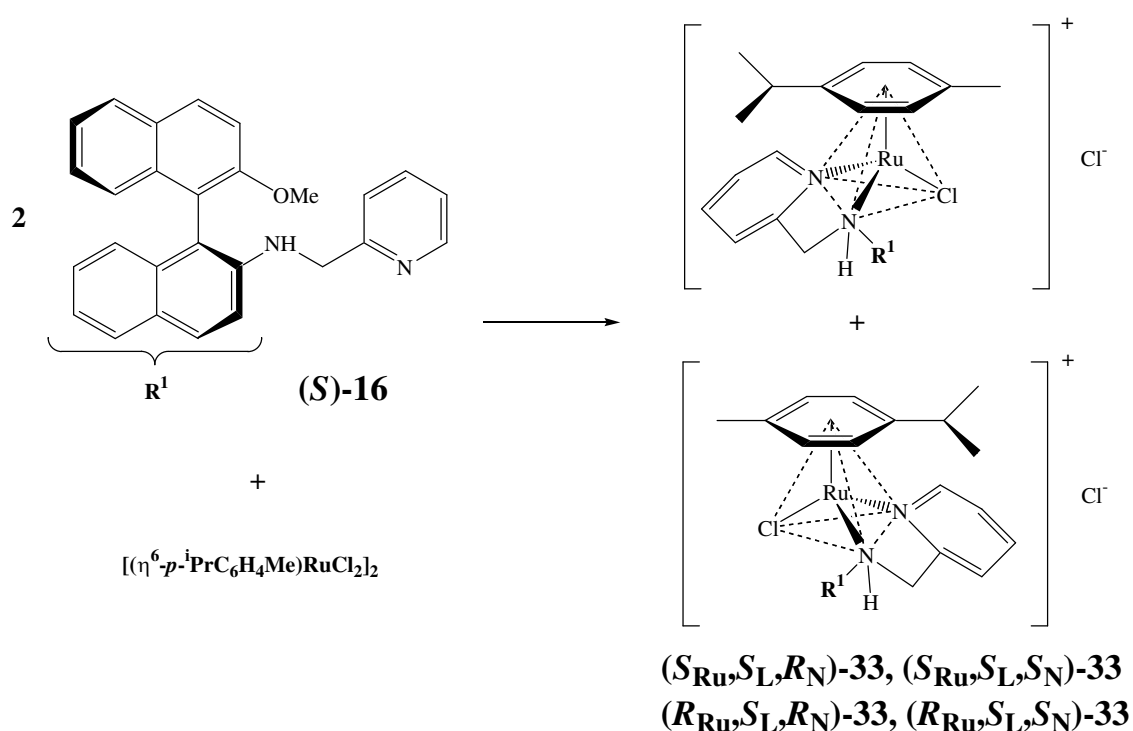
Tabelle 3-7: Vergleich charakteristischer ¹H-NMR Verschiebungen von (*R*_{Ru},*S*_L)-**32** und (*S*_{Ru},*S*_L)-**32** (400 MHz, CD₃OD, 24 °C)

	(<i>R</i> _{Ru} , <i>S</i> _L)- 32 ^a	:	(<i>S</i> _{Ru} , <i>S</i> _L)- 32 ^a	$\Delta\delta^a$
Diastereomerenverteilung	68	:	32	
CH(CH ₃) ₂	-0.42, 0.74		0.62, 1.13	1.20, 0.39
CH(CH ₃) ₂	2.01		2.59	0.58
CH ₃	2.30		2.33	0.03
N=CH	9.09		9.09	-

^a δ [ppm]

3.6 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-}16)\text{Cl}]\text{Cl}$ **33**

Die Reaktion des Amins **(S)-16** mit dem dimeren Ruthenium-Komplex $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ in Methylenchlorid ergibt Verbindung **33**. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt in Chloroform aufgenommen und durch Eindiffundieren der gleichen Menge Hexan in Form eines flockigen Niederschlags ausgefällt (Schema 3-6).



Schema 3-6: Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-}16)\text{Cl}]\text{Cl}$ **33**

Das Amin **(S)-16**, das durch Reduktion der Schiff-Base **(S)-12** dargestellt wird, koordiniert über beide Stickstoffatome an das Metallatom. Dabei wird das Aminproton nicht abgespalten. Ein Chloridion bildet das Gegenion zu dem einfach positiv geladenen Komplex. Das Aminstickstoffatom wird bei Koordination an das Metallatom in einer Konfiguration fixiert und so zu einem weiteren Chiralitätszentrum. In Verbindung **33** liegen also drei stereogene Zentren vor, von denen zwei bei der Komplexierung des Liganden **(S)-16** neu gebildet werden. Die Integration geeigneter Signale im ^1H -NMR-Spektrum ergibt ein Verhältnis der auftretenden Diastereomere in d-Chloroform bei Raumtemperatur von 48:48:2:2 (Abbildung 3-17).

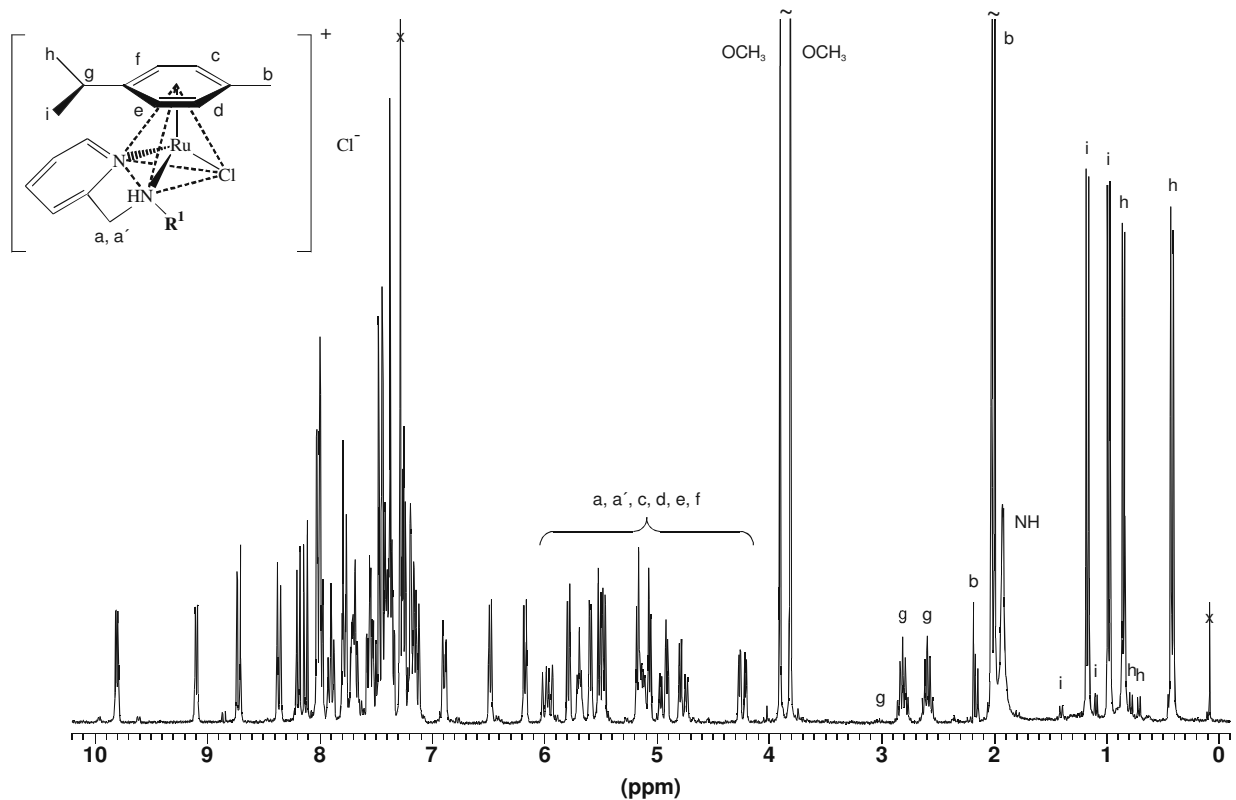


Abbildung 3-17: ^1H -NMR-Spektrum von **33** (400 MHz, CDCl_3 , 21 °C)

Unterschiedliche Versuche, Einkristalle von **33** zu erhalten, schlugen fehl. Löst man das erhaltene Produkt in Methylenchlorid bei -78 °C auf, beobachtet man auch bei -65 °C eine Diastereomerenverteilung von 48:48:2:2. Es wird keine Veränderung dieser Mengenverteilung beim Erwärmen auf Raumtemperatur beobachtet. Eine Aussage, um welche Stereoisomere es sich bei den favorisierten Konfigurationen handelt, kann nicht getroffen werden.

Abstoßende und anziehende Wechselwirkungen bestimmen die Verteilung der verschiedenen Diastereomere. Im ^1H -NMR-Spektrum ist eine unterschiedliche chemische Verschiebung der Protonen zu beobachten (Tabelle 3-8). Dies weist auf die räumliche Nähe von Protonen zu π -Systemen und das Auftreten von stabilisierenden schwachen Wechselwirkungen hin.^{78,79}

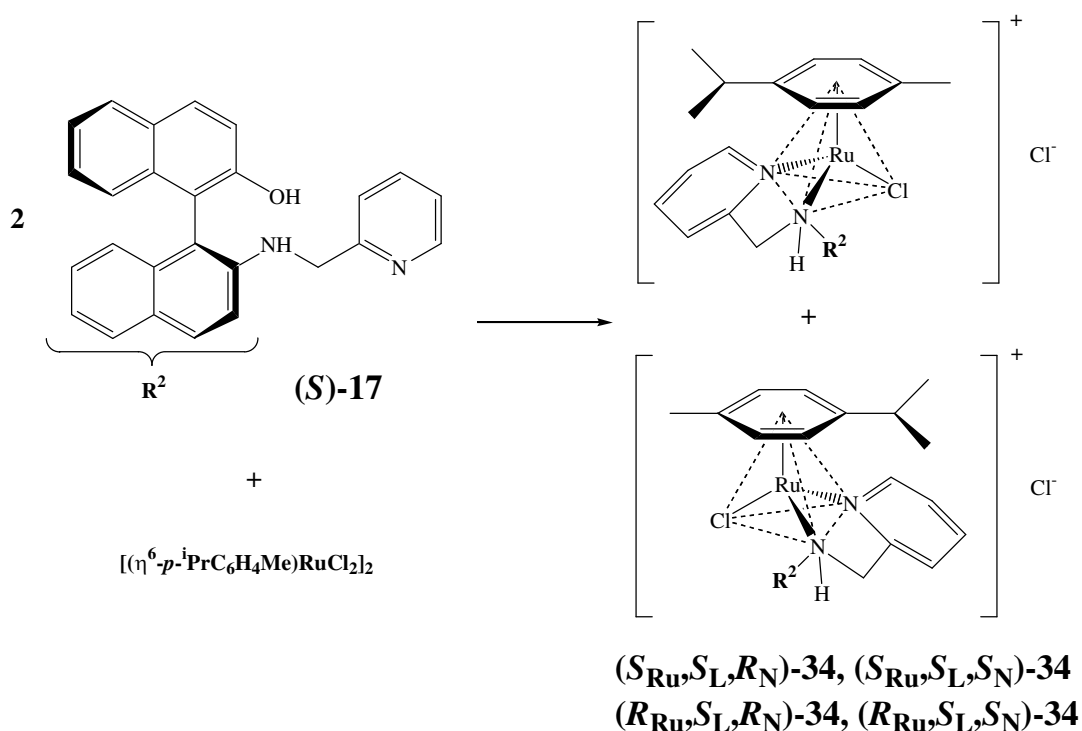
Tabelle 3-8: Vergleich der chemischen Verschiebungen der unterschiedlichen Diastereomere von **33** (400 MHz, CD₃OD, 24 °C)

	33a ^a		33b ^a		33c ^a		33d ^a
Diastereomerenverteilung	48	:	48	:	2	:	2
CH(CH ₃) ₂	0.42, 0.98		0.85, 1.17		0.71, 1.09		0.78, 1.40
CH(CH ₃) ₂	2.58		2.81		3.02		-
CH ₃	2.00		2.02		-		-
OCH ₃	3.81		3.90		4.01		-

^aδ [ppm]

3.7 [(η⁶-*p*-ⁱPrC₆H₄Me)Ru((*S*)-**17**)Cl]Cl **34**

Die Umsetzung der reduzierten Schiff-Base (*S*)-**17** mit [(η⁶-*p*-ⁱPrC₆H₄Me)RuCl₂]₂ in Methylenchlorid ergibt Komplex **34** als gelben Niederschlag (Schema 3-7).



Schema 3-7: Synthese von [(η⁶-*p*-ⁱPrC₆H₄Me)Ru((*S*)-**17**)Cl]Cl **34**

Analog zum vorhergehenden Komplex **33** koordinieren die Stickstoffatome des sekundären Amins und des Pyridins am Rutheniumatom. Dieser Komplex ist ebenfalls einfach positiv geladen und ein Chloridion bildet das Gegenion.

Die Komplexierung des Liganden (*S*)-**17** führt zur Bildung von Chiralitätszentren am Metallatom und am Aminstickstoffatom. Bei der Synthese von **34** entstehen vier Diastereomere in unterschiedlichen Verhältnissen und liegen in Lösung in einem Gleichgewicht vor. In d_4 -Methanol bei Raumtemperatur liegt das Verhältnis der vier möglichen Verbindungen bei 49:34:10:7 (Abbildung 3-18).

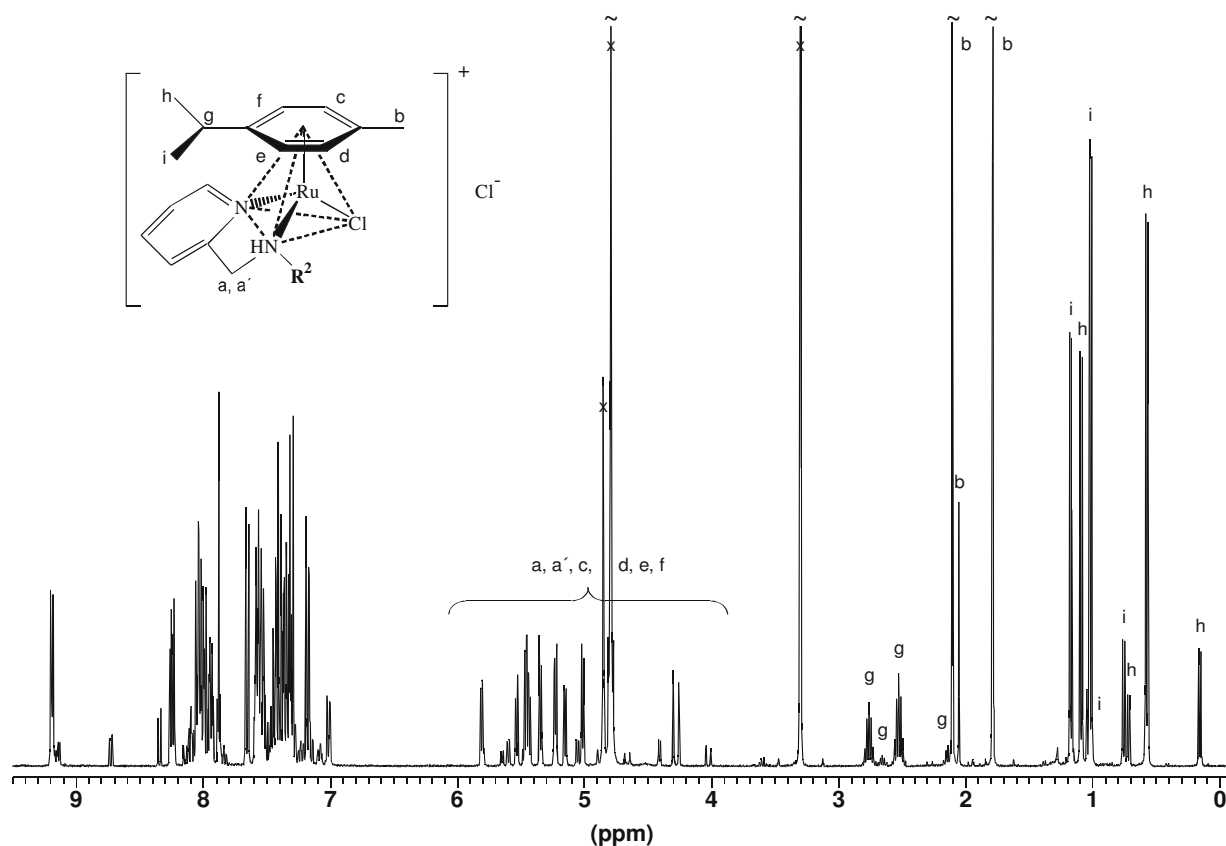


Abbildung 3-18: ¹H-NMR-Spektrum des Diastereomergemischs von **34** (400 MHz, CD₃OD, 21 °C)

Kristalle von Verbindung **34** können durch langsames Verdampfen einer methanolischen Lösung an Luft erhalten werden. Löst man diese in d_4 -Methanol bei -78 °C auf und nimmt bei -65 °C ein ¹H-NMR-Spektrum auf, erhält man ein Verhältnis von 6:33:51:10. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur beobachtet man eine Veränderung der Zusammensetzung auf 9:33:50:8 bei -35 °C und 30:46:17:7 bei 0°C. Bei Raumtemperatur ergibt sich ein Gleichgewichtsverhältnis von 49:34:10:7 (Abbildung 3-19). Das Kristallisieren eines epimeren Komplexes stellt einen kinetischen Vorgang dar. Nicht immer erhält man eine diastereomerenreine kristalline Substanz.

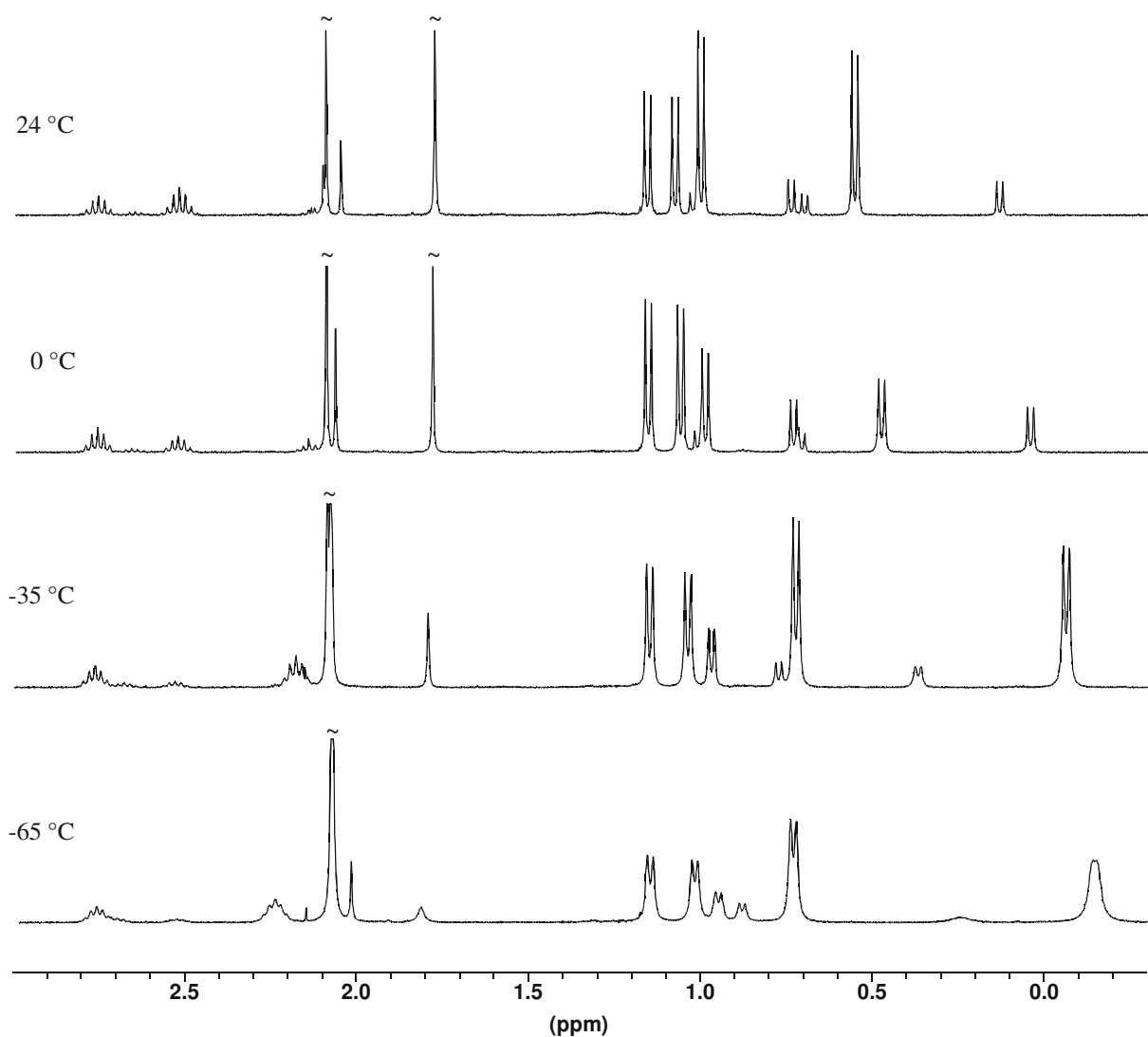


Abbildung 3-19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **34** bei -65, -35, 0 und 24 °C (400 MHz, CD_3OD)

Man erkennt, dass in der kristallinen Probe ein anderes Diastereomer dominiert als in Lösung bei Raumtemperatur. Die Umwandlung der vorherrschenden Metallkonfiguration in der kristallinen Probe erfolgt nicht direkt in das bei 24 °C in Lösung dominierende Diastereomer, sondern über eine Zwischenstufe, die bei etwa 0 °C überwiegt (Tabelle 3-9).

Tabelle 3-9: Diastereomerenverteilung von **34** bei Auflösen einer kristallinen Probe in d_4 -Methanol und langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur.

Temperatur [°C]	Diastereomerenverteilung						
	34a		34b		34c^a		34d
-65	6	:	33	:	51	:	10
-35	9	:	33	:	50	:	8
0	30	:	46	:	17	:	7
24	49	:	34	:	10	:	7

^a(S_{Ru}, S_L, R_N)-**34**

Die Struktur von **34** konnte mittels einer Röntgenstrukturuntersuchung ermittelt werden (Abbildung 3-20). Zur Bestimmung der Metallkonfiguration ergibt sich folgende Reihenfolge der Ligandenprioritäten: (η^6 -*p*-ⁱPrC₆H₄Me) > Cl > N2 > N1.

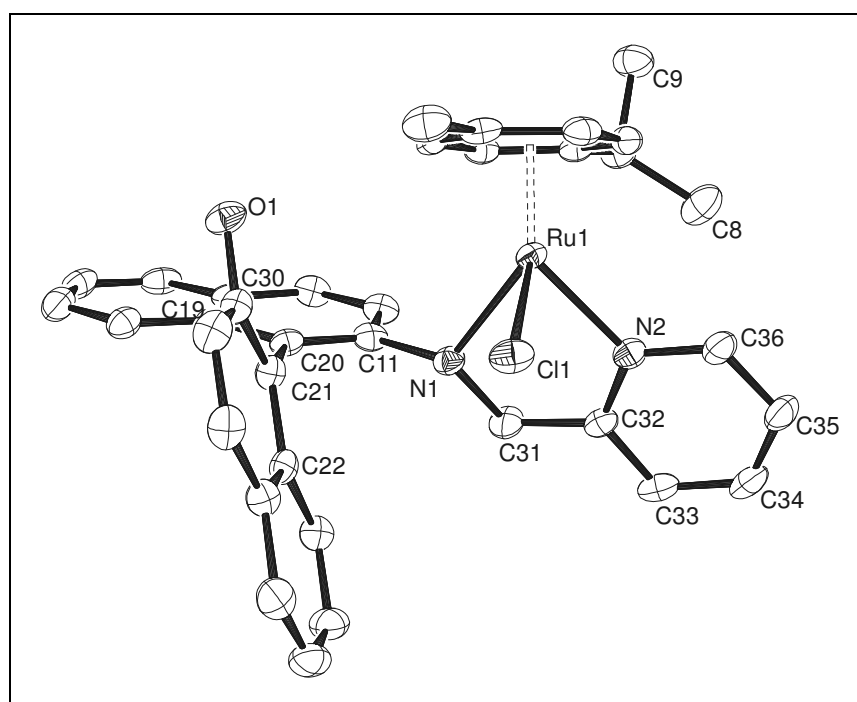


Abbildung 3-20: Struktur von (S_{Ru}, S_L, R_N)-**34** (ORTEP-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Tabelle 3-10: Ausgewählte Strukturdaten von (*S*_{Ru},*S*_L,*R*_N)-**34**

a) Bindungsabstände [Å]	b) Bindungswinkel [°]	c) Torsionswinkel [°]			
Ru1 - C(g)	1.685	N1 - Ru1 - N2	78.63	C11 - C20 - C21 - C30	111.6
Ru1 - C11	2.423	N1 - Ru1 - C11	82.16	N1 - Ru1 - N2 - C32	6.7
Ru1 - N1	2.184	N2 - Ru1 - C11	82.61	N2 - Ru1 - N1 - C31	-15.1
Ru1 - N2	2.097	Ru1 - N1 - C31	110.54	C31 - N1 - C11 - C20	130.3
C20 - C21	1.495	N1 - C31 - C32	112.38		
N1 - C31	1.491	C31 - C32 - N2	117.26		
C31 - C32	1.496	C32 - N2 - Ru1	117.45		
C32 - N2	1.346				

Die Konfiguration am Aminstickstoff ist (*R*) (Ru > C11 > C31 > H). Der Torsionswinkel der beiden Naphthalinringe ist im Vergleich zu den vorhergehenden Komplexen um mehr als 20 ° aufgeweitet. In diesem Fall orientiert sich die Hydroxygruppe zum Metallatom (Abbildung 3-21).

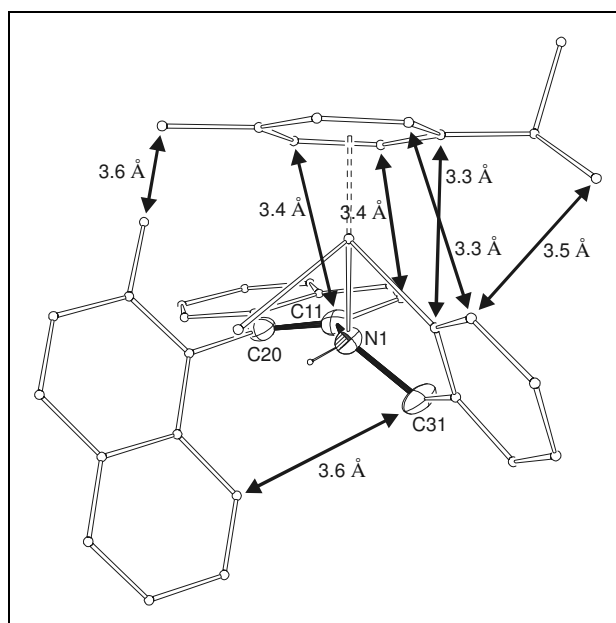


Abbildung 3-21: Blick entlang der N1-C11-Bindung von **34**, auffällige, kurze C-C-Abstände unter 4 Å sind eingezeichnet.

Die Diastereomerenverteilung wird von abstoßenden und anziehenden Wechselwirkungen bestimmt. Vor allem schwache CH/ π -Wechselwirkungen sind aufgrund kurzer Abstände und charakteristischer Hochfeldverschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **34** zu finden.^{78,79} Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand eines COSY-Spektrums.

Tabelle 3-11: Unterschiedliche chemische Verschiebungen charakteristischer Signale von **34** (400 MHz, CD₃OD, 24 °C)

	34a ^a		34b ^a		34c ^{a,b}		34d ^a
Diastereomerenverteilung	49	:	34	:	10	:	7
CH(CH ₃) ₂	0.57, 1.02		1.09, 1.17		0.16, 0.76		0.72, 1.04
CH(CH ₃) ₂	2.53		2.76		2.65		2.14
CH ₃	1.79		2.10		2.05		2.11

^aδ [ppm]; ^b(S_{Ru},S_L,R_N)-**34**

In Lösung entscheidet die Summe aller Wechselwirkungen über die Diastereomerenverteilung. Im Gegensatz zu allen vorher diskutierten Komplexen findet man bei Verbindung **34** unterschiedliche dominierende Diastereomere in der kristallinen Probe und in Lösung. **34a** bildet das stabilste Diastereomer in Lösung, während in der kristallinen Probe **34c** ((S_{Ru},S_L,R_N)-**34**) überwiegt. Eine Zuordnung aus dem ¹H-NMR-Spektrum, welche Diastereomere zueinander epimer sind, ist nicht möglich.

3.8 Versuche zur Koordination der OH-Gruppe der Komplexe **32** und **34**

Werden die Koordinationsstellen eines Halbsandwich-Ruthenium-Komplexes von einem dreizähligen chiralen Liganden besetzt, wird von diesem die Konfiguration am Metallatom bestimmt. Die Anordnung kann nur auf eine durch die Struktur des Liganden vorgegebene Art und Weise erfolgen (Abbildung 3-22).

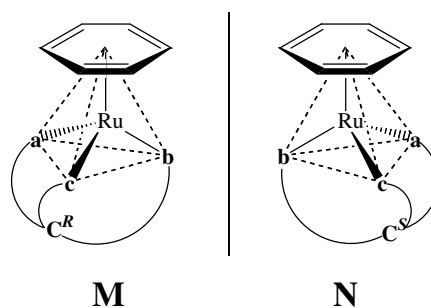
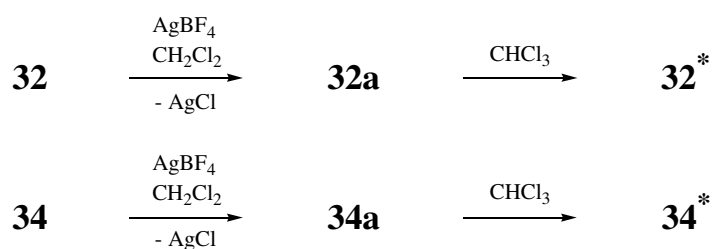


Abbildung 3-22: Ein dreizähliger chiraler Ligand (C^R(abc) oder C^S(abc)) lässt nur eine Konfiguration am Metall zu.

Die Liganden **(S)-15** und **(S)-17** besitzen drei Donoratome, die an das Metallatom koordinieren können. Ohne Zusatz von Base binden lediglich die Stickstoffatome an das Rutheniumatom und die Hydroxygruppe bleibt unbeteiligt. Eine dreizählige Koordination dieser Liganden würde eine definierte Metallkonfiguration festlegen. Die Lage der Methoxy- bzw. Hydroxygruppe in den Komplexen **29** und **34** legt eine mögliche Bindung der OH-Funktion an das Metallatom nahe. Die Umsetzung von **32** oder **34** mit Basen führt zur Bildung von Phenolationen, die in der Lage sein sollten, die an das Metall gebundenen Chloridionen zu substituieren. Eine andere Möglichkeit stellt der Austausch der Chloridionen im Komplex durch nichtkoordinierende Anionen dar. Dies führt zu freien Koordinationsstellen am Metall, die unter Protonenabspaltung von der Hydroxyfunktion besetzt werden können.

Die Umsetzung beider Komplexe in Methylenchlorid mit den Basen Kalium-*tert*-butanolat, DBU oder Kaliumcarbonat führt zu Zersetzung unter Farbänderung und Ausfällung von elementarem Ruthenium.

Gibt man zu einer Suspension der Komplexe **32** oder **34** in Methylenchlorid zwei Äquivalente Silbertetrafluorborat, so bildet sich über Nacht ein farbloser, flockiger Niederschlag, der von der orangen oder gelben Lösung abgetrennt wird. Einengen dieser Lösungen ergibt **32a** oder **34a** als orangen bzw. gelben Feststoff (Schema 3-8).



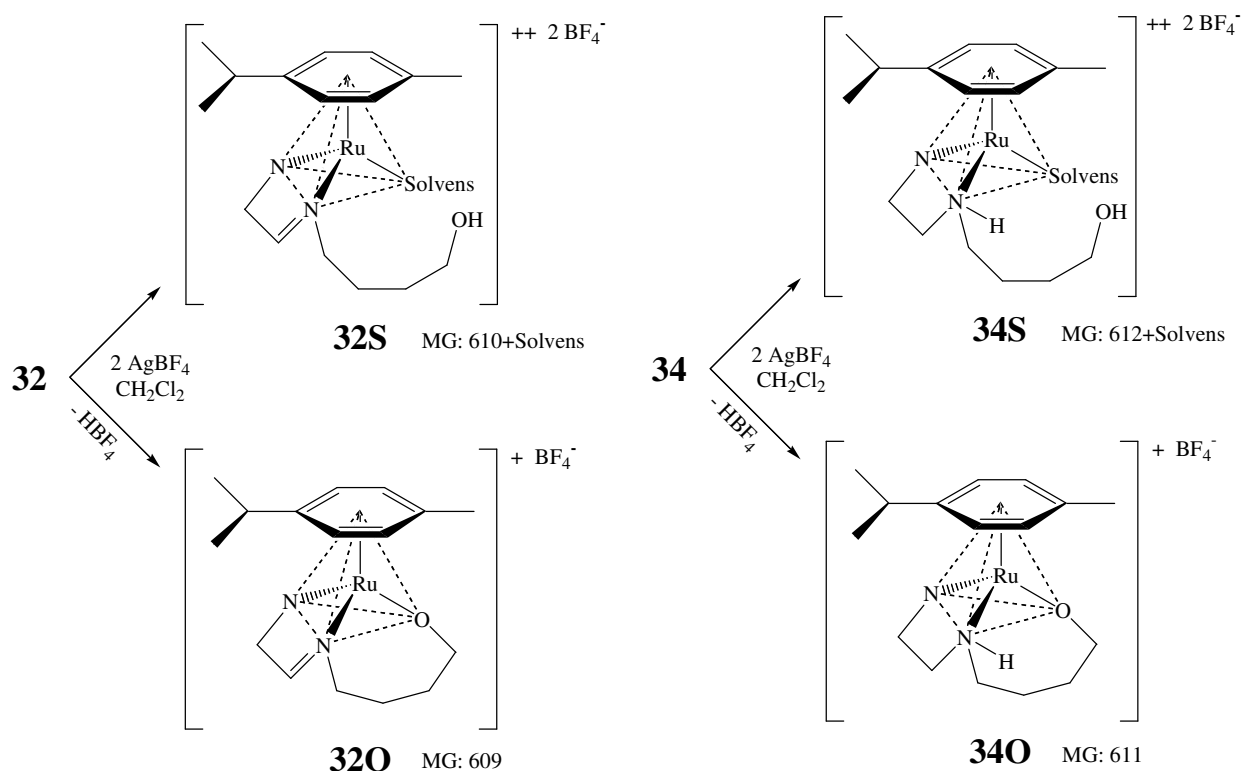
Schema 3-8: Umsetzung von **32** und **34** mit 2 Äquivalenten AgBF_4 zu **32a** und **34a** und anschließendes Auflösen in Chloroform (${}^*\text{BF}_4^-$ -Salz)

Bei dieser Reaktion wird das Gegenion und das am Metall koordinierende Chloridion ausgefällt. Die Produkte lösen sich im Gegensatz zu den Edukten in Methylenchlorid und Chloroform. Die Abspaltung des Chloridions führt zu einer freien Koordinationsstelle am Metall, die von einem Solvensteilchen oder der Hydroxygruppe unter Protonenabspaltung besetzt wird. Um diese oder vergleichbare Halbsandwich-Ruthenium-Komplexe für die *Diels-Alder*-Reaktion (Kapitel 4.4) zu aktivieren, wird

dieselbe Reaktion durchgeführt. Die entsprechenden Solvenskomplexe werden als chirale *Lewis*-Säuren für die Reaktion von Methacrolein und Cyclopentadien eingesetzt.

Werden die von Chloridionen befreiten Komplexe **32a** und **34a** in Chloroform gelöst, so bildet sich innerhalb weniger Stunden ein kristalliner Niederschlag von **32*** und **34***. Analytische Untersuchungen zeigen, dass **32a** und **34a** zurück zu den in Chloroform unlöslichen Ausgangskomplexen reagieren (Schema 3-8).

Im Folgenden gilt es zu beurteilen, auf welche Art die am Metallatom freigewordene Koordinationsstelle abgesättigt wird. Aufgrund der hohen Instabilität von **32a** und **34a** können aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe keine eindeutigen Aussagen gemacht werden. In Schema 3-9 werden alle Möglichkeiten vorgestellt, die die bisherigen Beobachtungen stützen.



Schema 3-9: Schematische Darstellung der möglichen Strukturen von **32a** und **34a**

Man erkennt, dass die Solvenskomplexe **32S** und **34S** zweifach positiv geladen sind und zwei Tetrafluorborat-Gegenionen enthalten. Die Abspaltung eines Protons und Koordination der Hydroxyfunktion ergibt die einfach positiv geladenen Komplexe **32O** und **34O**. Einen Hinweis zur Unterscheidung der beiden Vorschläge findet man im

Massenspektrum der Komplexe. Die Ionisierung erfolgt durch *Electron Spray Ionisation* (ESI) unter Zusatz von Ammoniumacetat. Bei dieser Methode werden durch Protonierung einfach oder mehrfach geladene Kationen gebildet. Mehrfach geladene Teilchen werden bei einem Quotienten aus Masse und Ladung (m/z) detektiert. So wäre für **32S** und **34S** durch die doppelte Ladung ein Signal bei der halben Masse zu erwarten.

Im Massenspektrum werden bei beiden Verbindungen lediglich Signale bei m/z 609 bzw. 611 gefunden. Von den Verbindungen **32S** und **34S** können keine Peaks beobachtet werden. Die gemessene Isotopenverteilung der Verbindungen **32a** und **34a** wird in Abbildung 3-23 mit den simulierten Spektren für **32O** ($C_{36}H_{31}N_2ORu$, 608.7 g/mol) und **34O** ($C_{36}H_{33}N_2ORu$, 610.7 g/mol) verglichen.

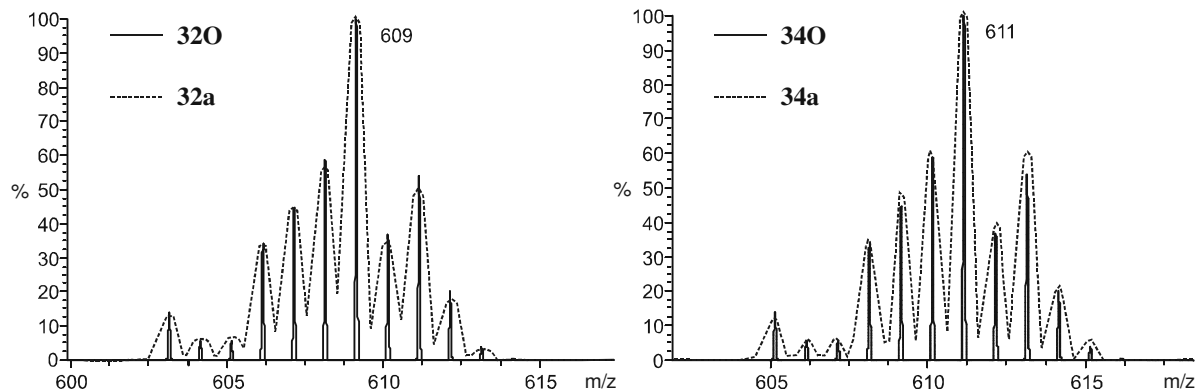


Abbildung 3-23: Massenspektrum von **32a** bzw. **34a** und simuliertes Spektrum für die Summenformel von **32O** bzw. **34O**

Es wird eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen und der simulierten Isotopenverteilungen gefunden. Nur geringe Mengen anderer Verbindungen werden detektiert, unter anderem tritt Fragmentierung unter Abspaltung des Cymol-Liganden ein.

Bei Verbindung **32** und **34** kann der Ligand eine dritte Koordinationsstelle am Metall über ein Phenolation besetzen. Einige Indizien wurden gesammelt, die eine schwache Koordination des Sauerstoffatoms bei Umsetzung mit zwei Äquivalenten Silbertetrafluorborat nahe legen. Die Labilität der Produkte dieser Umsetzung erlaubt keine direkte Beobachtung in Lösung, jedoch konnten die vermuteten Komplexe **32O** und **34O** im Massenspektrum eindeutig identifiziert werden.

3.9 Übersicht und Vergleich der Komplexe

Die Umsetzung der Schiff-Basen (**S**)-11, (**S**)-12, (**S**)-13 und (**S**)-15 sowie der beiden Amine (**S**)-16 und (**S**)-17 mit $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ führt zur Bildung von Chelatkomplexen. Diese Koordinationsverbindungen wurden charakterisiert und auf ihr Diastereomerenverhältnis untersucht. Außerdem wurde durch Auflösen einer kristallinen Probe bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließendes Erwärmen auf Raumtemperatur eine Labilität der Metallkonfiguration durch $^1\text{H-NMR}$ -Messungen nachgewiesen.

Von den Komplexen **29**, **30**, **32** und **34** konnten die Strukturen bestimmt werden. Alle Verbindungen zeigen unerwartet hochfeldverschobene $^1\text{H-NMR}$ -Signale v. a. für die Isopropylgruppe des Cymol-Substituenten. Diese chemischen Verschiebungen wurden mit auffällig kurzen C-C-Abständen korreliert und auf CH/ π -Wechselwirkungen zurückgeführt.

Ein Naphthalinring der Liganden ordnet sich in allen Komplexen annähernd parallel zu den Cymol-Substituenten an. Tabelle 3-12 und Abbildung 3-24 geben eine Übersicht über die Abstände der beiden π -Systeme.

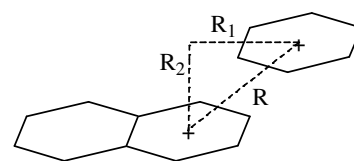


Abbildung 3-24: Geometrie des Cymol-Liganden und eines Naphthalinrings

Tabelle 3-12: Abstände der parallel angeordneten aromatischen Ringe in den Strukturen der Komplexen **29**, **30**, **32** und **34**

	($S_{\text{Ru}}, S_{\text{L}}$)- 29	($R_{\text{Ru}}, S_{\text{L}}$)- 29	($R_{\text{Ru}}, S_{\text{L}}$)- 30	($R_{\text{Ru}}, S_{\text{L}}$)- 32	($S_{\text{Ru}}, S_{\text{L}}, R_{\text{N}}$)- 34
R [Å]	5.06	4.89	5.32	5.22	4.96
R ₁ [Å]	3.18	2.94	3.35	3.29	3.59
R ₂ [Å]	3.94	3.91	4.13	4.05	3.42

Die parallele Annäherung von zwei aromatischen Systemen führt zu π - π -Wechselwirkungen. Der energetische Beitrag dieser intramolekularen Stapelung zur Stabilisierung der Komplexstrukturen kann auf 0.5-1 kcal/mol abgeschätzt werden.⁸⁰

Die Koordination der Amine (**S**)-**16** und (**S**)-**17** erfolgt unter Ausbildung eines weiteren Chiralitätszentrums am Aminstickstoffatom. Alle vier möglichen Diastereomere liegen in einem Gleichgewicht vor und im Falle von **34** konnte anhand einer Strukturanalyse die Konfiguration im Kristall zugeordnet werden. Überraschenderweise dominiert in Lösung ein anderes Diastereomer als im Kristall gefunden wird.

Freie Drehbarkeit um die C-N-Bindung zwischen Binaphthylrest und Iminstickstoff erlaubt zwei unterschiedliche Konformationen. Komplex **29** kristallisiert als Quasiracemat, wobei die Diastereomere sich nicht nur in der Metallkonfiguration, sondern auch in der Konformation des Binaphthylrests unterscheiden.

Besonders interessant für eine mögliche Fixierung der Metallchiralität ist eine dreizählige Bindung der Liganden (**S**)-**15** und (**S**)-**17**. Die Stellung der Methoxy- bzw. Hydroxygruppe in den Strukturen von **29** und **34** legt eine mögliche Koordination der Hydroxyfunktion als Phenolat nahe. Die Umsetzung von **32** und **34** mit Silbertetrafluorborat liefert Indizien, die auf eine dreizählige Koordination des Liganden hinweisen.

4 KATALYSEN

4.1 Einführung

Die Untersuchung chiraler Liganden in der enantioselektiven Katalyse wird meist in Standardsystemen durchgeführt. Dabei wird aufgrund standardisierter Katalysebedingungen die Möglichkeit geschaffen, die Ergebnisse verschiedenster Katalysatoren miteinander zu vergleichen.

Bei der Suche nach neuen Ligandenstrukturen wird die homogene enantioselektive Katalyse bevorzugt, da verschiedene Parameter in einfacher Weise variiert werden können. Dabei besitzt die Reproduzierbarkeit der Katalyseergebnisse eine entscheidende Rolle. Doppelbestimmungen und mehrfache Verifizierung herausragender Resultate gehören deshalb zur unabdingbaren Notwendigkeit. Besondere Aufmerksamkeit sollte der Aufarbeitung der Katalyseansätze und den Methoden der Ergebnisfindung zukommen. Ein ständiger Vergleich mit bekannten, mehrfach bestätigten Standardkatalysen kann Fehler in diesen Bereichen vermeiden.

Bei der Testung neuer Liganden und Katalysatoren werden die Ausbeute und der Enantiomerenüberschuss des Reaktionsprodukts bestimmt. Ein erfolgreicher Katalysator muss zwei Anforderungen erfüllen: eine hohe Reaktivität und eine sehr gute Enantioselektivität. Zahlreiche aktive Katalysatoren sind zwar für eine Vielzahl von Reaktionen bekannt, nur deren Selektivität ist häufig gering. Der Aufwand bei der Synthese chiraler Liganden und deren Einsatz in der Katalyse muss gezielt zur asymmetrischen Differenzierung der gebildeten Produkte führen, denn sonst wird chirale Information nicht katalytisch verstärkt, sondern vergeudet.

Die Entscheidung, ob ein chiraler Ligand mit einem Metallvorläufer *in situ* oder als synthetisierter Metallkomplex getestet wird, hängt von der Verfügbarkeit geeigneter aktiver Katalysatoren und der Reproduzierbarkeit der Katalyseergebnisse ab. Häufig können katalytisch aktive Komplexe nur unzureichend isoliert und charakterisiert

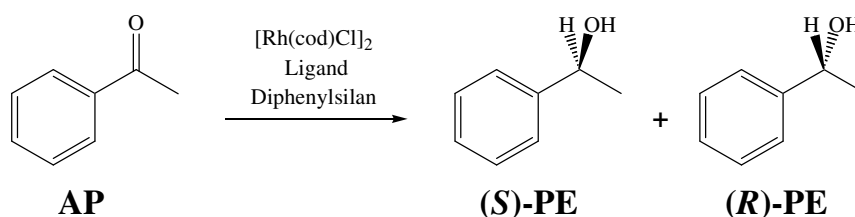
werden. In diesem Fall wird eine *in situ*-Katalyse mit einer geeigneten Metallvorstufe bevorzugt.

Zahlreiche Literaturbeispiele (Kapitel 2.1) veranschaulichen die Fähigkeit axial chiraler Binaphthyle, Chiralität in der enantioselektiven Katalyse zu übertragen. Im Folgenden werden die in Kapitel 2 beschriebenen Liganden mit geeigneten Metallvorläufern auf ihre katalytischen Eigenschaften in verschiedenen Standardsystemen untersucht. Dadurch wird eine Aussage über deren katalytische Aktivität und deren Enantioselektivität erhalten. Die chiralen Liganden werden in der Rhodium(I)-katalysierten Hydrosilylierung und in der Ruthenium(II)-katalysierten Transferhydrierung von Acetophenon untersucht. Die in Kapitel 3 beschriebenen chiralen Ruthenium Halbsandwich-Komplexe werden als Katalysatoren in der *Diels-Alder*-Reaktion und ebenfalls in der Transferhydrierung von Acetophenon geprüft. Ein Vergleich dieser Resultate mit erfolgreichen Katalysatoren aus der Literatur ermöglicht die Bewertung der untersuchten Katalysesysteme.

4.2 Hydrosilylierung

4.2.1 Einführung

Die enantioselektive Hydrosilylierung prochiraler Ketone mit Hydrosilanen ist eine einfache Methode zur Darstellung enantiomerenreiner Alkohole. Bei dieser katalytischen Hydrierung der CO-Doppelbindung wird weder unter Druck noch mit elementarem Wasserstoff gearbeitet. Zahlreiche Katalysatoren wurden in der Reduktion von Acetophenon **AP** mit Diphenylsilan zu (*S*)- und (*R*)-1-Phenylethanol ((*S*)-**PE**, (*R*)-**PE**) untersucht (Schema 4-1).⁸¹



Schema 4-1: Katalytische enantioselektive Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan

Vor 1982 wurden ausnahmslos optisch aktive Phosphane als Liganden in der enantioselektiven Hydrosilylierung eingesetzt. Die Schiff-Base Pepyra (57 % *ee*) lieferte einen entscheidenden Impuls und bewies, dass auch Stickstoff-Liganden in der enantioselektiven Katalyse eingesetzt werden können.⁸² Dabei waren zwar hohe Überschüsse der Liganden im Vergleich zur Rhodiumvorstufe $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ vonnöten, doch waren diese Leitstrukturen richtungsweisend für die weitere Forschung. Eine Erhöhung der Enantioselektivität auf 87 % *ee* erreichte das Pyridinthiazolidin Pythia.^{82c,e,83} Das Pyridin-2-oxazolin Pymox zeigt in der enantioselektiven Hydrosilylierung von Acetophenon mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ einen Enantiomerenüberschuss von 83-91 % *ee*.^{46,84} Den Höhepunkt der bisherigen Entwicklung stellt das C_2 -symmetrische 2,6-Bis(oxazolinyl)pyridin Pybox dar. In Gegenwart eines vierfachen Überschuss an Ligand erreicht der Rhodium-Komplex $[\text{RhCl}_3(\text{pybox-}i\text{pr})]$ eine hohe Reaktivität und Enantioselektivität (bis zu 95 % *ee*) (Abbildung 4-1).⁴⁷

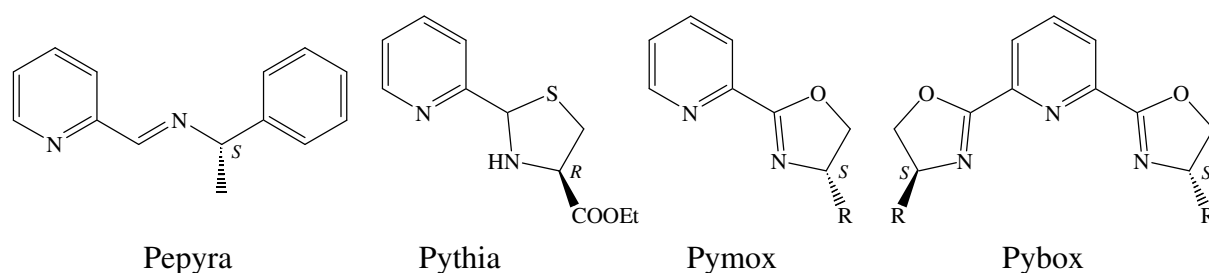
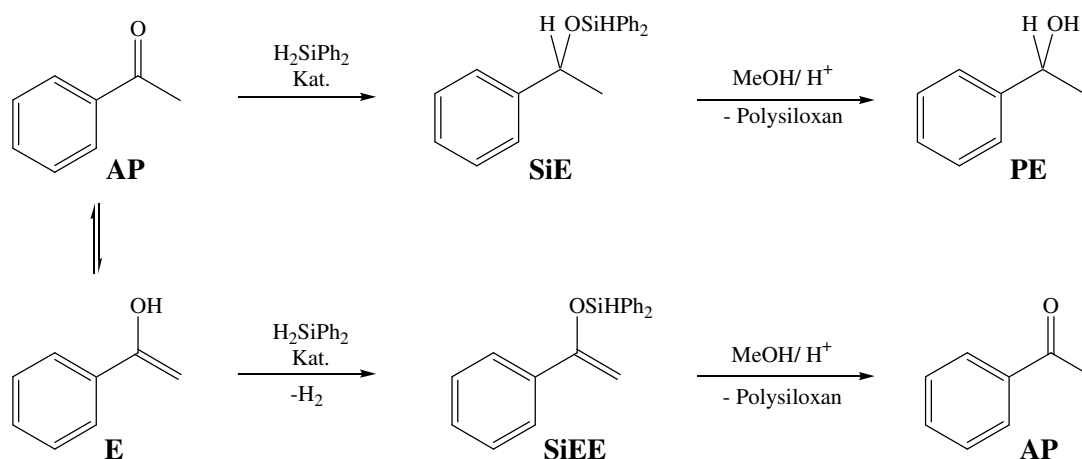


Abbildung 4-1: Entwicklung stickstoffhaltiger Liganden für die enantioselektive Hydrosilylierung prochiraler Ketone

Als Produkte der Katalyse werden der Silylether **SiE** und Silylenolether **SiEE** gebildet, da Acetophenon **AP** im Gleichgewicht mit dem Enol **E** vorliegt. Die Reaktion des Silylethers mit Methanol ergibt den optisch aktiven Alkohol 1-Phenylethanol **PE**. Dagegen führt die Umsetzung von Methanol mit dem Silylenolether **SiE** zu Acetophenon **AP** (Schema 4-2).



Schema 4-2: Hydrosilylierung von Acetophenon und anschließende Umsetzung mit Methanol

4.2.2 Hydrosilylierung mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ als Prokatalysator

Die in Kapitel 2 synthetisierten Liganden wurden unter Standardbedingungen in der enantioselektiven Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan untersucht. Der aktive Katalysator wird *in situ* hergestellt. Dazu wird bei Raumtemperatur eine Lösung des Liganden und $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in Acetophenon (1.1:1:200) eine Stunde gerührt. Innerhalb dieses Zeitraumes bildet sich der aktive Katalysatorkomplex, was an einer Farbvertiefung zu erkennen ist. Nach Abkühlen der Lösung auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine äquimolare Menge Diphenylsilan zugegeben und man lässt den Ansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 24 Stunden löst man zwei Tropfen der Reaktionsmischung in *d*-Chloroform zur Bestimmung der Produktverteilung aus einem ^1H -NMR-Spektrum. Durch Zugabe von 10 ml Methanol und einer Spatelspitze Toluolsulfonsäure werden die gebildeten Produkte aufgearbeitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden Acetophenon und 1-Phenylethanol durch Kugelrohrdestillation unter vermindertem Druck abgetrennt. Die Enantiomerenverteilung des Produkts wird durch gaschromatographische Trennung über eine Chirasil-Säule bestimmt.

Als Referenzsysteme wurden die Katalysen von (-)-Diop und $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ⁸⁵ und der durch AgBF_4 aktivierte Katalysator $[\text{RhCl}_3(\text{pybox-}^i\text{pr})]$ ^{47b} verwendet (Tabelle 4-1). Eine Beurteilung der Reaktivität der *in situ*-Systeme kann nur durch einen Vergleich mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ohne Zugabe eines Liganden erfolgen.

Tabelle 4-1: Referenzsysteme für die Hydrosilylierung von Acetophenon

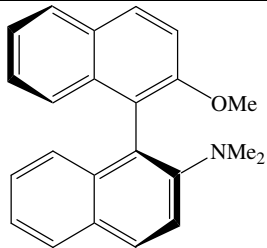
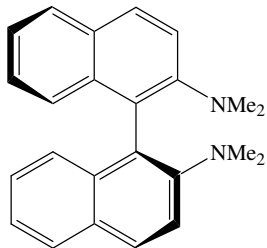
Nr.	Katalysator ^a	Ausbeute [%]	
		AP/SiEE/SiE	ee [%]
1	(-)-Diop, [Rh(cod)Cl] ₂ [Literatur]	8.7/0.9/90.4	24.3 (<i>R</i>)
		7/< 1/93	25 (<i>S</i>) ^b
2	[RhCl ₃ (pybox- ⁱ pr)], 2 AgBF ₄ ^c [Literatur]	11.7/0.8/87.5	77.0 (<i>S</i>)
		<14/< 5/86	83 (<i>S</i>) ^d
3	[Rh(cod)Cl] ₂ , ohne Ligand	5.1/46.3/48.6	-

^a0 °C → RT, [Rh(cod)Cl]₂/(-)-Diop/**AP**/H₂SiPh₂: 1/1.1/200/200, 24 h; ^bRT, [Rh(C₂H₄)₂Cl]₂/ (+)-Diop/**AP**/H₂SiPh₂: 1/1/50/75, Benzol, 24 h; ^c0 °C, 6 h; ^d0 °C, 6 h, RhCl₃(pybox-ⁱpr)/ AgBF₄/ **AP**/H₂SiPh₂: 1/2/100/160.

Die gewonnenen Ergebnisse stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen gut überein. Ohne Zugabe eines Liganden zeigt [Rh(cod)Cl]₂ bereits eine hohe Reaktivität. Der Silylierungsgrad beträgt über 95 %, jedoch werden Silylether und Silylenolether in gleichen Mengen erhalten. Dies vermindert die Ausbeute an 1-Phenylethanol auf 49 %. Der Einsatz eines Liganden dient einmal der gezielten Silylierung von Acetophenon, um so eine hohe Ausbeute an Alkohol zu erhalten, und zum anderen der optischen Induktion, um die Bildung eines der beiden Enantiomeren von 1-Phenylethanol zu begünstigen.

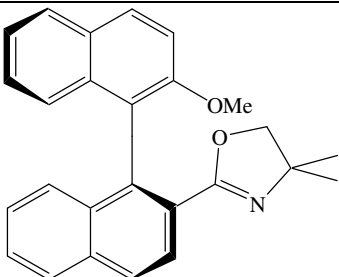
Die Katalysatoren aus den alkylierten Aminien (**S**-**8** oder (**S**)-**10** und [Rh(cod)Cl]₂ zeigen hohe Silylierungsausbeuten, jedoch eine geringe Selektivität bei der Unterscheidung von Acetophenon **AP** und der Enolverbindung **EE**. Die Ausbeute an 1-Phenylethanol **PE** beträgt 56-59 %, wobei man keine optische Induktion erhält (Tabelle 4-2).

Tabelle 4-2: Katalyseergebnisse der alkylierten Amine (**S**)-**8** und (**S**)-**10** mit [Rh(cod)Cl]

Nr.	Ligand	Ausbeute [%] AP/SiEE/SiE	ee [%]
4		8.5/34.9/56.6	rac.
		4.4/36.9/58.7	rac.
5		6.0/34.8/59.2	rac.
		8.1/35.9/56.0	rac.

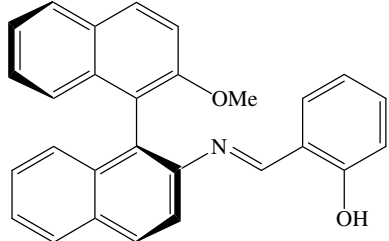
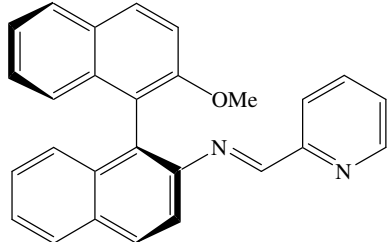
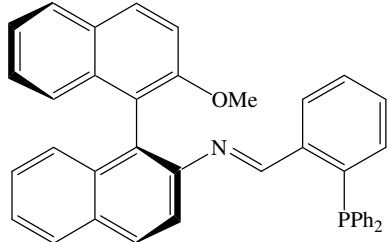
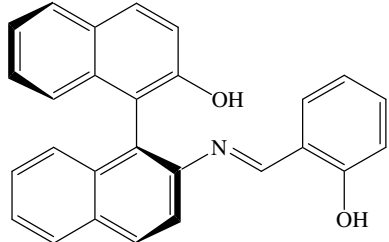
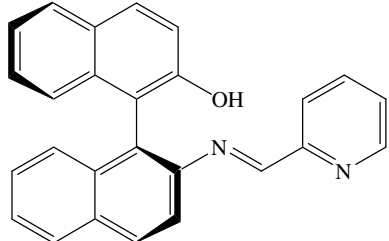
Der einzähnige Oxazolin-Ligand (**S**)-**19** zeigt bei Standardbedingungen eine moderate katalytische Aktivität und keine optische Induktion (Tabelle 4-3).

Tabelle 4-3: *In situ*-Katalyse von [Rh(cod)Cl]₂ und Oxazolin (**S**)-**19**

Nr.	Ligand	Ausbeute [%] AP/SiEE/SiE	ee [%]
6		66.6/5.8/27.6	rac.
		66.5/6.3/27.2	rac.

In Analogie zu den von Phenylethylamin abgeleiteten Schiff-Basen Pepyra, Pesa und Iminphos wurden die Imine (**S**)-**11** – (**S**)-**15** in der enantioselektiven Hydrosilylierung von Acetophenon untersucht (Tabelle 4-4).

Tabelle 4-4: Ergebnisse der Schiff-Basen (**S**)-11 – (**S**)-15 in der Rhodium-katalysierten Hydrosilylierung

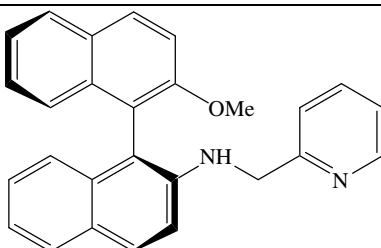
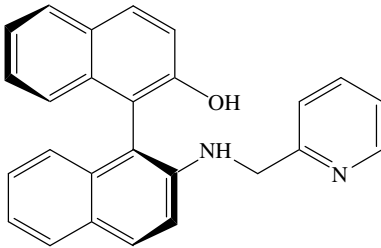
Nr.	Ligand	Ausbeute [%] AP/SiEE/SiE	ee [%]
7		33.2/22.6/44.2	rac.
		36.9/17.5/45.6	rac.
8		17.3/37.1/45.6	rac.
		21.5/36.9/41.6	rac.
9		11.0/1.9/87.1	3.2 (<i>R</i>)
		10.2/1.8/88.0	3.1 (<i>R</i>)
10		70.9/6.3/22.8	0.4 (<i>R</i>)
		71.1/5.2/23.7	0.3 (<i>R</i>)
11		66.9/7.1/26.0	0.2 (<i>R</i>)
		68.9/6.9/24.2	0.1 (<i>R</i>)

Die Imine (**S**)-13, (**S**)-14 und (**S**)-15 verhindern die unerwünschte Silylierung des Enols (2-7 %). Die Ausbeuten betragen für die Liganden (**S**)-14 und (**S**)-15 23-26 %, die gefundenen Enantiomerenüberschüsse können vernachlässigt werden. Auffallend aus der Reihe der Schiff-Basen ist das Iminphosphan (**S**)-13, das eine hohe Ausbeute an 1-Phenylethanol (88 %) und eine messbare optische Induktion von 3 % *ee* erreicht.

Grundsätzlich bleiben die Ergebnisse hinter den Erwartungen zurück, was zum einen an dem sterisch anspruchsvollen Binaphthylrest, aber auch an der schwachen Koordination der Stickstoff-Liganden liegen könnte.

In manchen Fällen zeigen die reduzierten Formen von Schiff-Basen eine höhere Reaktivität und auch eine größere optische Induktion als die entsprechenden Imine.^{68f} Die Untersuchung der Amine **(S)-16** und **(S)-17** in der enantioselektiven Hydrosilylierung ergab keine entscheidende Unterschiede im Vergleich zu den korrespondierenden Iminen (Tabelle 4-5).

Tabelle 4-5: Die Amine **(S)-16** und **(S)-17** in der enantioselektiven Hydrosilylierung

Nr.	Ligand	Ausbeute [%]		<i>ee</i> [%]
		AP/SiEE/SiE		
12		15.0/42.3/42.7	0.2 (<i>S</i>)	
		18.1/39.0/42.9	0.3 (<i>S</i>)	
13		54.9/18.6/26.5	rac.	
		63.5/10.6/25.9	rac.	

Die untersuchten Liganden sind in Verbindung mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ nicht geeignet für die enantioselektive Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan. Die mit der Schiff-Base Pepyra vergleichbaren Imine können deren Ergebnisse nicht erreichen und besitzen nur eine geringe katalytische Aktivität, schwache Selektivität der Unterscheidung von Keto- und Enolform und keine optische Induktion im Katalyseverlauf. Erwähnenswert ist lediglich der hohe Umsatz des NP-Liganden **(S)-13**, der aber nur eine geringe optische Induktion von 3 % *ee* ergibt. Auch Liganden, bei denen die CN-Doppelbindung zum Amin hydriert wurde, erreichen keine höhere Reaktivität oder Enantioselektivität.

Bei den getesteten Liganden stellt sich aufgrund der unspezifischen Silylierung die Frage, ob der Ligand überhaupt an das Metallatom koordiniert, oder ob nicht unkoordiniertes $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ für die Reaktivität und den hohen Anteil an Silylenolether verantwortlich ist.

4.3 Transferhydrierung

4.3.1 Einführung

Die enantiomerenreine Hydrierung prochiraler Ketone zu sekundären Alkoholen stellt eine wichtige Methode für die Synthese chiraler Verbindungen dar. Die Reaktion mit Wasserstoffdonoren vermeidet die Handhabung von Wasserstoff und die Notwendigkeit spezieller Hochdruckapparaturen. Für die Transferhydrierung werden 2-Propanol oder Ameisensäure als Wasserstoffdonoren verwendet. Sie ermöglichen die unkomplizierte Hydrierung prochiraler Ketone in kleinen und mittleren Ansätzen. Diese Vorteile initiierten die Suche nach geeigneten Katalysatoren für die enantioselektive Transferhydrierung von Ketonen.⁸⁶

Die Reduktion von Ketonen mit 2-Propanol oder anderen einfachen Alkoholen, bekannt als die *Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion* (MPV), erfordert den Zusatz von Metallalkoxiden (z. B. Aluminium-2-propanolat). Über einen sechsgliedrigen Übergangszustand wird das Wasserstoffatom von 2-Propanol direkt auf das Keton übertragen (Abbildung 4-2). Während früher eine stöchiometrische Menge des Metallalkoxids benötigt wurde, berichten aktuelle Literaturstellen von Lanthan- und Aluminium-Komplexen, die in katalytischer Menge eingesetzt werden können.⁸⁷

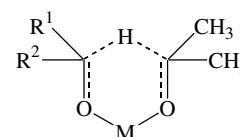


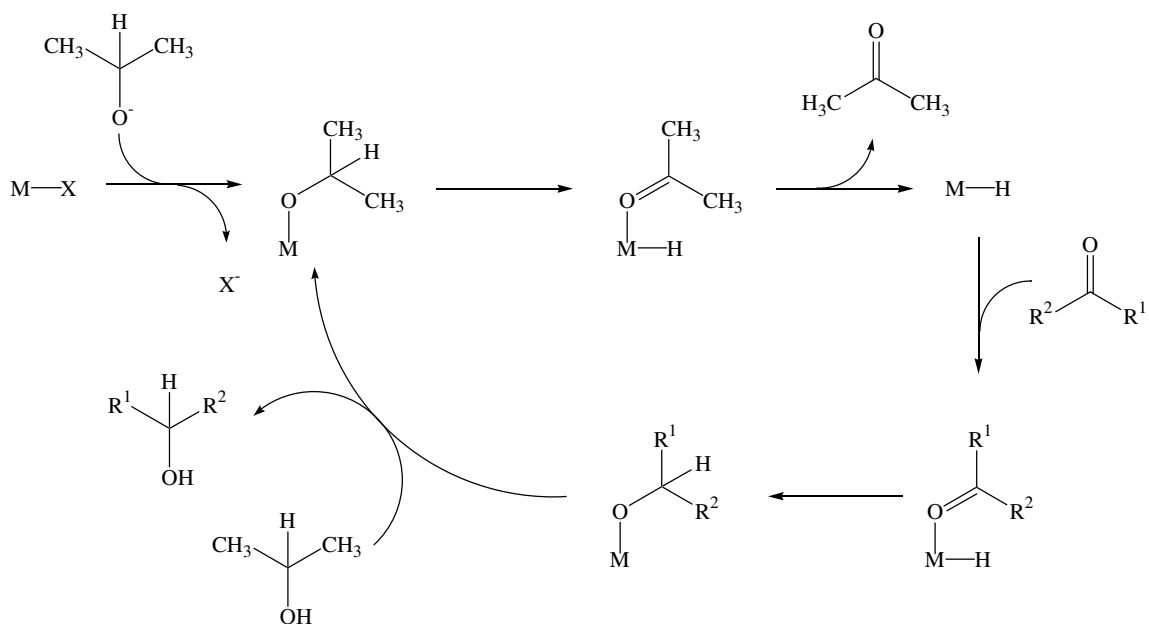
Abbildung 4-2: Direkte Hydridübertragung

Die asymmetrische Transferhydrierung einfacher prochiraler Ketone mit chiralen Rhodium-, Iridium- und Ruthenium-Komplexen wird intensiv untersucht. Während in der asymmetrischen Hydrierung mit Wasserstoff vor allem chirale Phosphan-Liganden eine hohe Reaktivität und Enantioselektivität erreichen, werden in der Transferhydrierung mit chiralen Stickstoff-Liganden die besten Ergebnisse erzielt.⁸⁸

Die katalytische Transferhydrierung erfordert den Zusatz einer starken Base wie Kaliumhydroxid, Kalium-isopropanolat oder Kalium-*tert*-butanolat als Kokatalysator. Als Standardsystem hat sich die Reduktion von Acetophenon zu 1-Phenylethanol in 2-Propanol oder Ameisensäure als Wasserstoffdonoren etabliert. Die Reaktion mit Ameisensäure ist irreversibel, da gasförmiges Kohlendioxid gebildet wird, wodurch eine Rückreaktion des Alkohols zum Keton verhindert wird.

Obwohl Aceton ($E_0 = 129 \text{ mV}$) ein stärkeres Oxidationsmittel als Acetophenon ($E_0 = 118 \text{ mV}$) ist,⁸⁹ kann das Gleichgewicht der Reaktion durch die Verwendung von 2-Propanol in großem Überschuss auf die Produktseite verschoben werden.⁹⁰

Im Gegensatz zur direkten Hydridübertragung in der *Meerwein-Ponndorf-Verley*-Reduktion verläuft die übergangsmetallkatalysierte Transferhydrierung von Ketonen über einen mehrstufigen hydridischen Weg (Schema 4-3).



Schema 4-3: Mechanismus der katalytischen Transferhydrierung über ein Metallhydrid

Ein labiler Ligand X wird durch 2-Propanolat substituiert und anschließende β -Eliminierung führt zu einem Hydrid-Komplex. Das Substrat verdrängt Aceton aus dem Komplex und im folgenden Schritt wandert das Hydrid vom Metall zur Carbonylgruppe. Der entstehende Alkohol wird durch den hohen Überschuss an 2-Propanol verdrängt und der Katalysezyklus beginnt von neuem. Ob der Mechanismus über eine direkte Hydridübertragung (*MPV*-Reduktion) oder ein Metallhydrid verläuft,

hängt von der Neigung des Katalysators ab, bevorzugt Hydrid- oder Alkoxid-Komplexe zu bilden.

Der Durchbruch bei der Suche nach Katalysatoren, die eine gute Reaktivität und eine hohe Enantioselektivität zeigen, gelang 1995 *Noyori et al.* mit dem Komplex $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}((S,S)\text{-TsDPEN})\text{Cl}]$.^{90a,91} Genauere Untersuchungen an diesem Katalysator führten zu einem neuen Mechanismus der katalytischen Transferhydrierung, der Metall/Ligand-difunktionalen Katalyse. Die Abspaltung des Liganden X zusammen mit einem

Proton der Aminogruppe ergibt einen aktiven 16-Elektronen-Katalysator. Diese Zwischenstufe abstrahiert Wasserstoff von 2-Propanol und bildet auf diese Weise einen 18-Elektronen-Hydrid-Komplex. In einem sechsgliedrigen Übergangszustand wird konzentriert der hydridische Wasserstoff und ein Aminproton auf das Substrat übertragen (Schema 4-4).⁹²

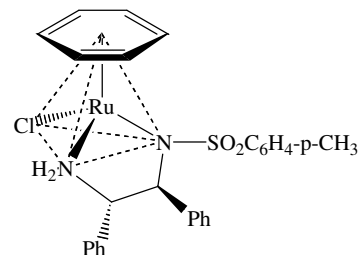
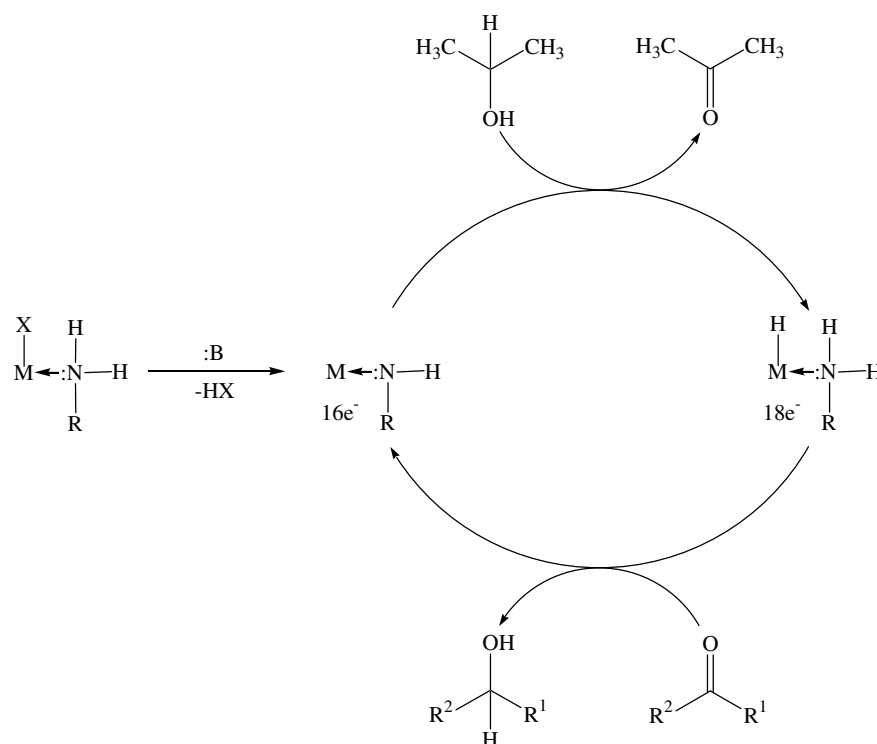


Abbildung 4-3: $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}((S,S)\text{-TsDPEN})\text{Cl}]$



Schema 4-4: *Noyori*-Mechanismus, Metall/Ligand-difunktionelle Katalyse⁹²

Die Isolierung der 16- und 18-Elektronen-Zwischenstufen und die Bestimmung ihrer Molekülstrukturen bestätigte neben zahlreichen kinetischen Untersuchungen diesen

Katalyseverlauf.⁹³ Auch theoretische Berechnungen untermauern den vorgeschlagenen Mechanismus.^{78f,92b,c} In Abbildung 4-4 wird die Hydridübertragung der drei vorgestellten Mechanismen nebeneinander dargestellt.

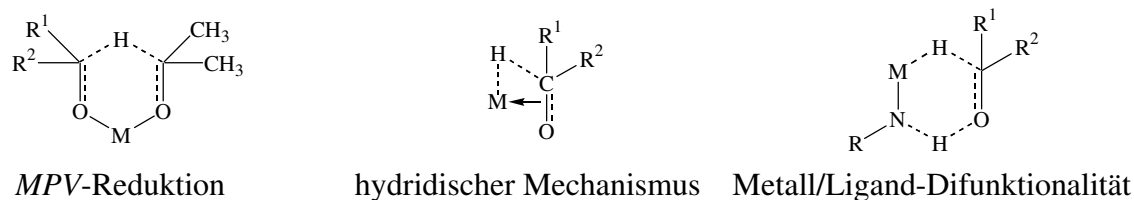


Abbildung 4-4: Drei mögliche Mechanismen der metallkatalysierten Transferhydrierung

Vor allem Diamine und Aminoalkohole eignen sich als Liganden in der Ruthenium-katalysierten enantioselektiven Transferhydrierung von Acetophenon in 2-Propanol. Außerdem nimmt das Substitutionsmuster des Aren-Liganden Einfluss auf die Reaktivität und Selektivität des Katalysators.⁹⁴ Aber nicht nur Halbsandwich-Komplexe können eingesetzt werden, sondern auch oktaedrische Ruthenium-Komplexe katalysieren die enantioselektive Transferhydrierung.⁹⁵ In Übereinstimmung mit der Metall/Ligand-Difunktionalität (NH-Effekt) beobachtet man für den Diamino-Komplex **A** eine wesentlich höhere Reaktivität und Selektivität in der Transferhydrierung von Acetophenon in 2-Propanol als für das Diimin-Komplex **B** (Abbildung 4-5).⁹⁶

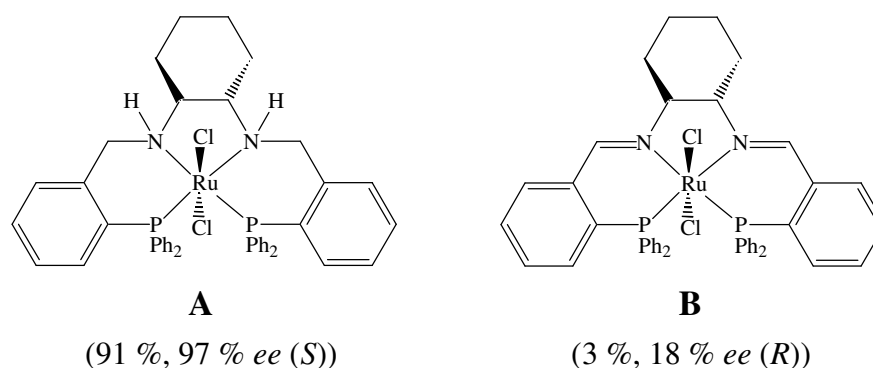


Abbildung 4-5: Diamino-Komplex **A** und Diimin-Komplex **B**, Vergleich in der enantioselektiven Transferhydrierung von Acetophenon

Für die durchgeführten Katalysen wurden Standardbedingungen gewählt, die einen bestmöglichen Vergleich der Systeme untereinander und mit der Literatur erlauben. In einem bei 28 °C thermostatisierten Reaktionsgefäß wird der Ligand in 2-Propanol gelöst und mit einem Äquivalent Kalium-*tert*-butanolat je acids Proton des Liganden versetzt. Anschließend gibt man eine Lösung von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ in 2-Propanol zu.

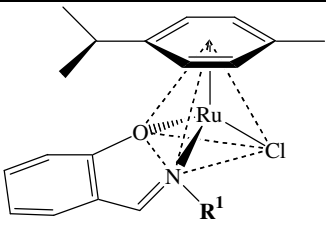
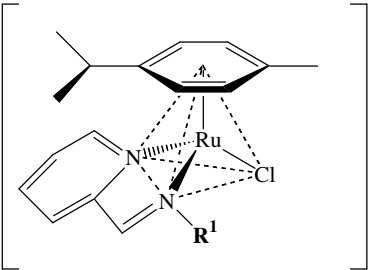
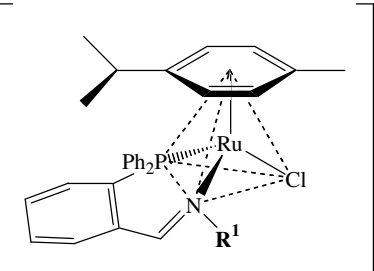
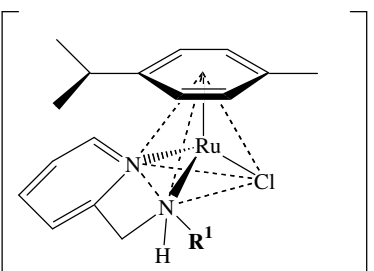
Nach 1.5 Stunden Rühren bei 28 °C startet man die Katalyse durch Zugabe von Acetophenon und einem Äquivalent Base bezogen auf die Stoffmenge des Metallvorläufers. Die Substratkonzentration darf aus thermodynamischen Gründen eine Konzentration von 0.1 mol/l nicht überschreiten. Nach 15 Stunden wird der Ansatz durch Kugelrohrdestillation aufgearbeitet. Ausbeute und Enantiomerenverhältnis werden durch Gaschromatographie unter Verwendung von Biphenyl als internem Standard bestimmt. Als Referenzsystem wurde der *Noyori*-Katalysator $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S,S)\text{-TsDPEN})\text{Cl}]$ verwendet. Mit diesem Katalysator wurde eine Ausbeute von 85 % und ein Enantiomerenüberschuss von 94 % *ee* erhalten. In der Literatur werden für dieses System eine Ausbeute von 98 % und ein Enantiomerenüberschuss von 97 % *ee* angegeben.^{90a,93a}

4.3.2 Transferhydrierung mit Ruthenium-Komplexen

In Kapitel 3 wurden aus den Schiff-Basen (**S**)-11, (**S**)-12, (**S**)-13 und (**S**)-15 die pseudo-tetraedrischen Halbsandwich-Komplexe **29** – **32** synthetisiert und charakterisiert. Außerdem wurden die Amine (**S**)-16 und (**S**)-17 ebenfalls zu den entsprechenden Koordinationsverbindungen **33** und **34** umgesetzt. Aufgrund der Ähnlichkeit mit den Halbsandwich-Ruthenium-Komplexen von *Noyori* et al. wurden diese Komplexe in der Transferhydrierung von Acetophenon in 2-Propanol unter Standardbedingungen untersucht.

Die Komplexe **29**, **30** und **31** katalysieren die Transferhydrierung von Acetophenon in 2-Propanol nur in geringen Ausbeuten und vernachlässigbaren Enantioselektivitäten. Auch Komplex **33** mit dem Aminligand (**S**)-16 erreicht keine Verbesserung der Ergebnisse (Tabelle 4-6).

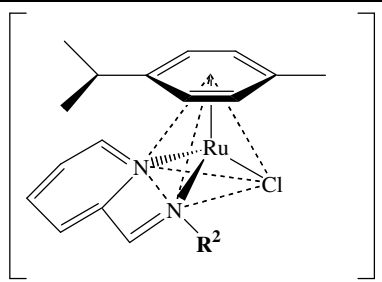
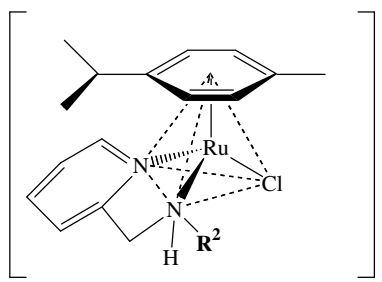
Tabelle 4-6: Transferhydrierung von Acetophenon mit den Komplexen **29**, **30**, **31** und **33**

Nr.	Katalysator ^a	Ausbeute [%]	ee [%]
1	 29	5.6	rac.
2	 30	12.9	4.5 (<i>R</i>)
3	 31	3.2 3.4	rac. rac.
4	 33	14.5 31.2	3.5 (<i>R</i>) 2.9 (<i>R</i>)

^aRu/Base/Substrat: 1/1/200

In Tabelle 4-7 werden die Katalyseergebnisse der Komplexe **32** und **34** vorgestellt, die beide eine freie Hydroxygruppe tragen. Die ermittelten Ausbeuten und Selektivitäten sind sehr gering und bleiben hinter den Erwartungen zurück.

Tabelle 4-7: Ergebnisse der Transferhydrierung mit den Komplexen **32** und **34**

Nr.	Katalysator ^a	Ausbeute [%]	ee [%]
5	 32	2.0	3.1 (<i>R</i>)
		2.0	4.1 (<i>R</i>)
6	 34	1.5	rac.
		1.2	rac.

^aRu/Base/Substrat: 1/1/200

Aufgrund der Größe der Liganden und damit der Nähe des aromatischen Gerüsts zum Cymol-Substituenten treten in allen Komplexen anziehende und abstoßende Wechselwirkungen auf (Kapitel 3). Dies verhindert die Bildung der aktiven Hydrid-Komplexe bzw. eine Reaktion mit dem Substrat.

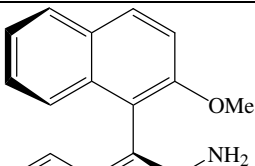
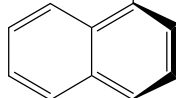
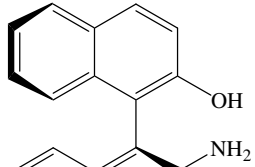
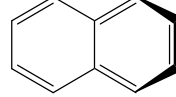
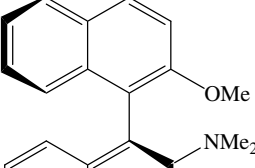
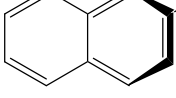
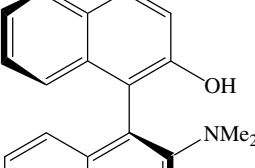
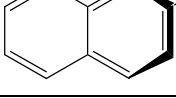
4.3.3 *In situ*-Katalysen mit dem Prokatalysator [Ru(PPh₃)₃Cl₂]

Die chiralen enantiomerenreinen Liganden aus Kapitel 2 wurden *in situ* mit der Katalysatorvorstufe [Ru(PPh₃)₃Cl₂] zu den aktiven Katalysatoren umgesetzt. Unter Standardbedingungen wurden so die unterschiedlichsten zwei- und dreizähligen Binaphthyl-Liganden untersucht. Es gilt zu beachten, dass der achirale Rutheniumvorläufer ohne Zusatz eines Liganden bei Standardbedingungen einen Umsatz von 3.5 bis 5.7 % ergibt.

Die Liganden können anhand ihrer Koordinationsstellen in mehrere Gruppen eingeteilt werden. Tabelle 4-8 zeigt die Ergebnisse der Transferhydrierung unter Standardbedingungen bei Verwendung von (*S*)-NOBIN (*S*)-**7** und der verschiedenen

methylierten Derivate (**S**)-**6**, (**S**)-**8** und (**S**)-**9**. Die Ausbeuten an 1-Phenylethanol sind nur mäßig und es sind keine Enantiomerenüberschüsse bestimmbar.

Tabelle 4-8: (**S**)-NOBIN (**S**)-**7** und die methylierten Derivate (**S**)-**6**, (**S**)-**8** und (**S**)-**9** in der Transferhydrierung

Nr.	Ligand	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%]
7		6.4	rac.
		6.4	rac.
8		3.6	rac.
		5.2	rac.
9		5.8	rac.
		8.9	rac.
10		4.0	rac.
		16.5	rac.

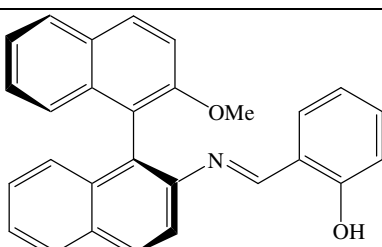
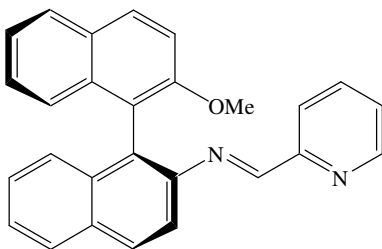
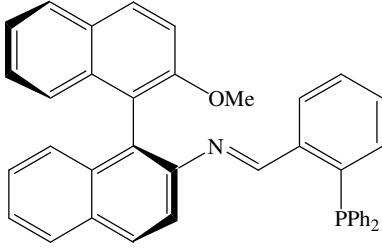
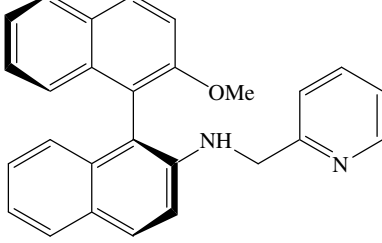
Ru/Ligand/Base/Substrat: ^a1/1.1/1/200; ^b1/1.1/2.1/200

Da sich die Ausbeuten im Bereich des Umsatzes von reinem [Ru(PPh₃)₃Cl₂] bewegen, liegt die Vermutung nahe, dass die Liganden nur schwach am Metallatom koordinieren und auf den Katalyseverlauf keinen Einfluss nehmen. Aus diesem Grund werden auch keine optischen Induktionen erhalten.

Die chelatbildenden Schiff-Basen (**S**)-**11**, (**S**)-**12** und (**S**)-**13** werden mit dem Amin (**S**)-**16** als zweizählige Liganden in einer Gruppe zusammengefasst. Tabelle 4-9 zeigt

die Ergebnisse der *in situ*-Testung der Liganden. Das Salicylimin (**S**)-**11** und das Pyridylimin (**S**)-**12** führen weder zu Umsätzen noch zu Enantioselektivitäten, was auf einen geringen Einfluss des Liganden in der Katalyse hinweist. Das Phosphanimin (**S**)-**13** besitzt in Verbindung mit dem Rutheniumvorläufer katalytische Aktivität und es ergibt sich eine geringe optische Induktion von 16 % *ee*. Im Vergleich zum Imin (**S**)-**12** zeigt das Amin (**S**)-**16** eine erhöhte Reaktivität, jedoch wird keine Enantioselektivität beobachtet.

Tabelle 4-9: Ergebnisse der zweizähligen Liganden (**S**)-**11**, (**S**)-**12**, (**S**)-**13** und (**S**)-**16** in der Transferhydrierung von Acetophenon

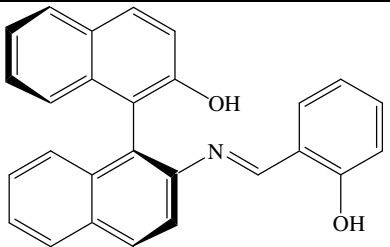
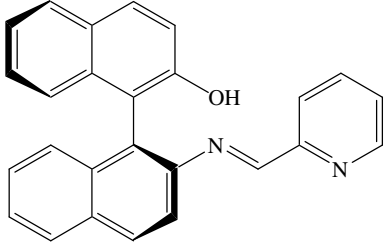
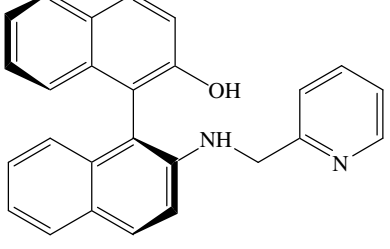
Nr.	Ligand	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%]
11		8.6	2.6 (<i>S</i>)
		4.4	4.4 (<i>S</i>)
12		2.3	rac.
		3.7	rac.
13		20.4	14.1 (<i>R</i>)
		20.8	15.9 (<i>R</i>)
14		38.2	2.4 (<i>S</i>)
		11.1	2.6 (<i>S</i>)

Ru/Ligand/Base/Substrat: ^a1/1.1/2.1/200; ^b1/1.1/1/200

Eine optische Induktion wird nur mit dem Phosphanimin (**S**-13) erzielt. Auffallend dabei ist, dass (*R*)-1-Phenylethanol mit 16 % *ee* überwiegt, während bei den bisherigen Enantiomerenüberschüssen und bei den folgenden Ergebnissen das (*S*)-Enantiomer bevorzugt gebildet wird.

Die Schiff-Basen (**S**-14) und (**S**-15) und das Amin (**S**-17) werden als mögliche dreizählige Liganden zusammengefasst. Das Salicylimin (**S**-14) führt zu keiner Aktivierung der Rutheniumvorstufe und man erhält nur racemisches Produkt. Ganz anders das Pyridylimin (**S**-15), das eine mäßige Reaktivität aber eine sehr hohe Enantioselektivität von 97 % *ee* zeigt. Das Pyridylamin (**S**-17) ergibt bei gleicher Enantioselektivität eine deutlich gesteigerte Reaktivität (Tabelle 4-10).

Tabelle 4-10: Transferhydrierung mit den dreizähligen Liganden (**S**-14), (**S**-15) und (**S**-17)

Nr.	Ligand	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%]
15		1.2	rac.
		0.8	rac.
16		22.8	97.1 (<i>S</i>)
		22.6	97.2 (<i>S</i>)
		25.1	96.6 (<i>S</i>)
17		85.7	96.3 (<i>S</i>)

Ru/Ligand/Base/Substrat: ^a1/1.1/3.1/200; ^b1/1.1/2.1/200

Bei beiden dreizähligen Pyridyl-Liganden (**S**-15) und (**S**-17) wird in einer hohen Enantioselektivität von 97 % *ee* (*S*)-1-Phenylethanol gebildet. Diese beiden Liganden heben sich von den anderen untersuchten Binaphthylverbindungen deutlich ab. Der

entscheidende Unterschied zu den unselektiven Pyridyl-Liganden **(S)-15** und **(S)-16** liegt in der freien Hydroxygruppe in 2-Position am Binaphthylgerüst begründet.

4.3.4 Genauere Untersuchung der Liganden **(S)-15** und **(S)-17**³⁹

In diesem Abschnitt werden die Bedingungen der katalytischen Transferhydrierung für die beiden Liganden **(S)-15** und **(S)-17** optimiert. Des Weiteren werden genauere Untersuchungen zum Mechanismus dieser Systeme durchgeführt.

Eine Erhöhung der Temperatur steigert die Reaktivität des Katalysators aus dem Pyridylimin **(S)-15** und $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$. Bei 50 °C wird eine nahezu quantitative Umsetzung und eine geringfügig geringere Enantioselektivität von 94 % *ee* erhalten. Wird die Reaktionstemperatur auf 83 °C erhöht sinkt die optische Induktion auf 52 % *ee* ab (Tabelle 4-11).

Tabelle 4-11: Einfluss der Temperatur auf die Reaktivität und Selektivität von **(S)-15**

Nr.	Ligand ^a	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%]
18	(S)-15	50	98.2	92.4 (<i>S</i>)
			96.4	93.8 (<i>S</i>)
19	(S)-15 ^b	83	93.5	52.0 (<i>S</i>)

^aRu/Ligand/Base/Substrat: 1/1.1/2.1/200; ^bReaktionszeit 1 h

Die Steigerung des Katalysator:Substrat-Verhältnisses führt zu einer überproportionalen Erhöhung der Reaktivität für Ligand **(S)-15** bei unveränderter Enantioselektivität (Tabelle 4-12).

Tabelle 4-12: Veränderung des Katalysator:Substrat-Verhältnisses

Nr.	Ligand	Verhältnis ^a	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%]
20	(S)-15	1/1.1/2.1/100	94.3	95.7 (<i>S</i>)
21	(S)-17	1/1.1/3.1/100	94.3	96.7 (<i>S</i>)

^aRu/Ligand/Base/Substrat

Die Reaktivität eines Katalysesystems kann in der *turnover*-Zahl (*ton*) und der *turnover*-Frequenz (*tof*) angegeben werden:

$$ton = \frac{n(\text{Substrat})}{n(\text{Katalysator})} \quad tof = \frac{ton}{t}$$

Für Ansatz 20 und 21 ergibt sich eine *turnover*-Zahl von 94 und eine *turnover*-Frequenz von 6 h⁻¹. Berücksichtigt man die Zersetzung des Katalysators und eine abnehmende Substratkonzentration, kann die *turnover*-Frequenz bei 50 % Umsatz angegeben werden. Für das Imin (**S**)-**15** ergibt sich so eine *turnover*-Frequenz von 25 h⁻¹ und für das Amin (**S**)-**17** von 10 h⁻¹ (bestimmt aus Abbildung 4-6). Der Komplex [(η⁶-mes)Ru((*S,S*)-TsDPEN)Cl] zeigt eine *turnover*-Zahl von 190 und eine *turnover*-Frequenz von 13 h⁻¹.^{90a} *Turnover*-Frequenzen von über 3000 h⁻¹ bei einer hohen Enantioselektivität werden von *Andersson et al.* beschrieben. Diese Systeme stellen bis jetzt die reaktivsten Katalysatoren für die asymmetrische Transferhydrierung dar.⁹⁷

Eine Variation der Basenmenge zeigt keine signifikanten Veränderungen der Katalyseergebnisse. Es wird ein geringer Effekt auf die Reaktivität, nicht aber auf die Enantioselektivität des Systems gefunden (Tabelle 4-13).

Tabelle 4-13: Variation der Basenmenge

Nr.	Ligand	Verhältnis ^a	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%]
22	(S)- 15	1/1.1/1.6/200	31.4	97.8 (<i>S</i>)
23	(S)- 15	1/1.1/3.1/200	37.7	97.8 (<i>S</i>)

^aRu/Ligand/Base/Substrat

Imin (**S**)-**15** und Amin (**S**)-**17** zeigen zwar eine unterschiedliche Reaktivität, jedoch erreichen beide Liganden eine sehr hohe Enantioselektivität. Nach den in der Einführung (Kapitel 4.3.1) diskutierten Mechanismen können für das Amin (**S**)-**17** sowohl ein mehrstufiger hydridischer als auch ein Metall/Ligand-difunktionaler Mechanismus in Betracht gezogen werden. Das Imin (**S**)-**15** kann nur nach einem mehrstufigen hydridischen Mechanismus reagieren. Es wäre aber auch möglich, dass die Iminbindung im Verlauf der Katalyse zum Amin hydriert wird^{86,88,98} und so ein Metall/Ligand-difunktionaler Mechanismus ermöglicht wird. Bei einer vorgelagerten

Hydrierung der Iminbindung wäre zu Beginn eine geringere Reaktivität zu beobachten, die gegen Ende der Katalyse zunimmt. Eine Untersuchung der Ausbeute und des Enantiomerenverhältnisses beider Systeme in Abhängigkeit von der Zeit soll Aufschluss über die Kinetik der beiden Katalysesysteme bringen (Abbildung 4-6).

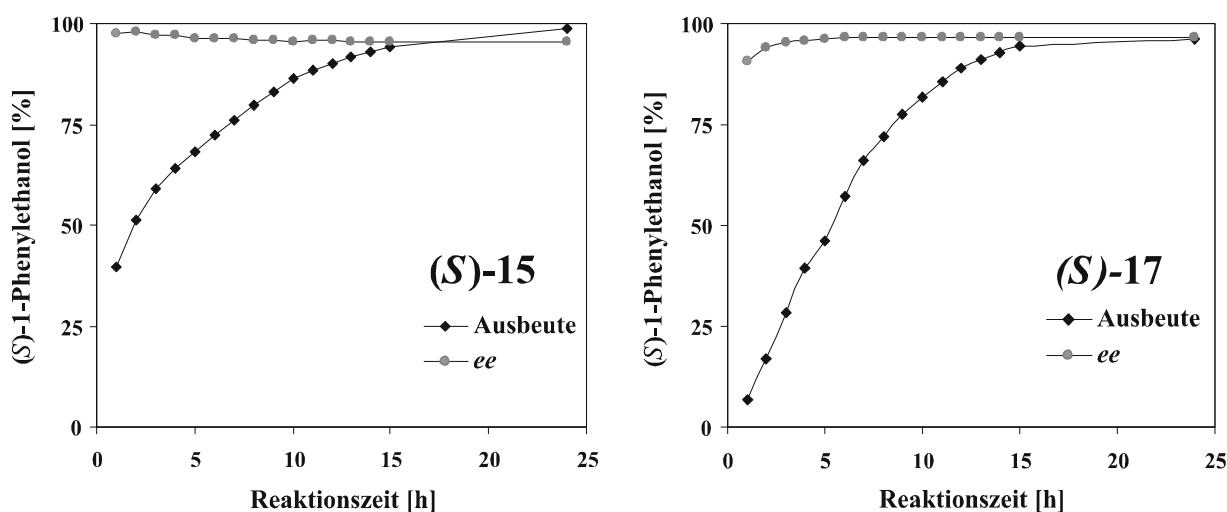


Abbildung 4-6: Kinetik der Transferhydrierung von Acetophenon mit den Liganden (S)-15 und (S)-17 (Ru/Ligand/Base/Substrat: 1/1.1/2.1/100 bzw. 1/1.1/3.1/100)

In Abbildung 4-6 erkennt man für das Imin (S)-15 zu Beginn der Katalyse eine größere Reaktivität als für das Amin (S)-17. Jedoch zeigen beide Liganden von Anfang an eine hohe Enantioselektivität. Dies steht im Widerspruch zu einer vorgelagerten Hydrierung des Imin-Liganden.⁹⁹

Um genauere Aussagen über die katalytisch aktive Spezies treffen zu können, wurde das Katalysesystem auf nichtlineare Effekte untersucht.^{100,101} Dazu setzt man Ligand 15 in unterschiedlichen Enantiomerenreinheiten in der Katalyse ein (Tabelle 4-14).

Tabelle 4-14: Versuche zur Linearität der Transferhydrierung mit Ligand 15 in unterschiedlichen Enantiomerenreinheiten

Nr.	Ligand ^a		Ausbeute [%]	ee [%]
24	(S)-15/rac-15	30:70 \equiv 30 % ee	65.5	27.8 (S)
25	(S)-15/rac-15	50:50 \equiv 50 % ee	46.7	58.5 (S)
26	(S)-15/rac-15	70:30 \equiv 70 % ee	45.6	69.6 (S)

^aRu/Ligand/Base/Substrat: 1/1.1/2.1/200

Wird ein höheres oder niedrigeres Enantiomerenverhältnis im Produkt gefunden als der eingesetzte Ligand besitzt, spricht man von einem nichtlinearen Effekt. Man erhält bei dieser Untersuchung einen linearen Zusammenhang zwischen der Enantiomerenverteilung des Produkts und des eingesetzten Liganden.

Nach welchem Mechanismus ein Katalysator aus $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ und den Liganden **(S)-15** und **(S)-17** die enantioselective Transferhydrierung von Acetophenon in 2-Propanol katalysiert, kann nicht endgültig entschieden werden. Die freie Hydroxyfunktion bildet den entscheidenden Unterschied, der zu einer hohen Reaktivität und einer erstaunlichen Enantioselectivität führt. Die OH-Gruppe könnte viele Funktionen übernehmen, die einen großen Einfluss auf den Katalyseverlauf haben:

- Man könnte einen „OH-Effekt“ diskutieren der in Analogie zum „NH-Effekt“ eine konzertierte Übertragung eines hydridischen Wasserstoffatoms und eines Protons auf das Substrat erlaubt.¹⁰²
- Die Liganden binden dreizählig an das Rutheniumatom. Dies könnte auch einen Effekt auf die Metallkonfiguration während des Katalysezyklus ausüben (siehe u. a. Kapitel 3.8).^{73d,103}
- Es ergibt sich durch Wasserstoff-Brückenbindungen mit dem Substrat eine besonders günstige räumliche Anordnung bei der Hydridübertragung auf das Keton.

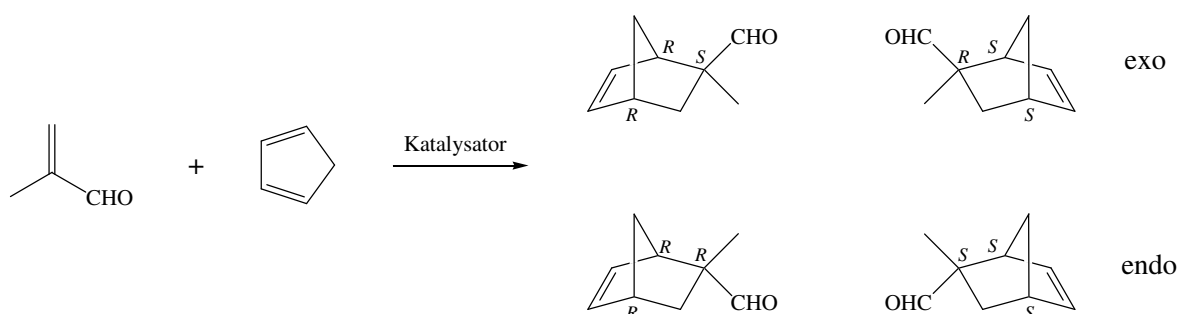
Die offensichtliche Ähnlichkeit des Imins **(S)-15** und des Amins **(S)-17** im Katalyseverlauf ist auf die entscheidende Funktion der Hydroxygruppe zurückzuführen, die beiden Liganden gemeinsam ist und die sie von allen anderen mit weniger Erfolg getesteten Liganden abgrenzt.

4.4 *Diels-Alder*-Reaktion

4.4.1 Einführung

Die Addition eines konjugierten Diens an eine Doppel- oder Dreifachbindung unter Bildung eines sechsgliedrigen Rings gehört zu den wichtigsten Ringschlussreaktionen der organischen Chemie.¹⁰⁴ Die *Diels-Alder*-Reaktion besitzt vor allem für die Synthese von Naturstoffen eine große Bedeutung.¹⁰⁵

Die asymmetrische Reaktion von Enalen und Dienen hat sich zu einer Testreaktion für chirale *Lewis*-Säuren mit einer freien Koordinationsstelle entwickelt. Bor-, Aluminium- oder Titan-Verbindungen sind für diese Systeme häufig die Katalysatoren der ersten Wahl.¹⁰⁶ Neue Entwicklungen zeigen, dass Übergangsmetall-*Lewis*-Säure-Katalysatoren vergleichbar hohe Enantioselektivitäten erreichen. Diese Übergangsmetallkomplexe ermöglichen ein besseres Verständnis des Reaktionsmechanismus und eine gezielte Optimierung der elektronischen und sterischen Eigenschaften des Katalysators. Als Standardkatalysesystem hat sich die *Diels-Alder*-Reaktion von Methacrolein und Cyclopentadien bewährt. Dabei können sich aufgrund der Prochiralität des Dienophils und der Verwendung eines zyklischen Diens vier unterschiedliche Produkte bilden (Schema 4-5).

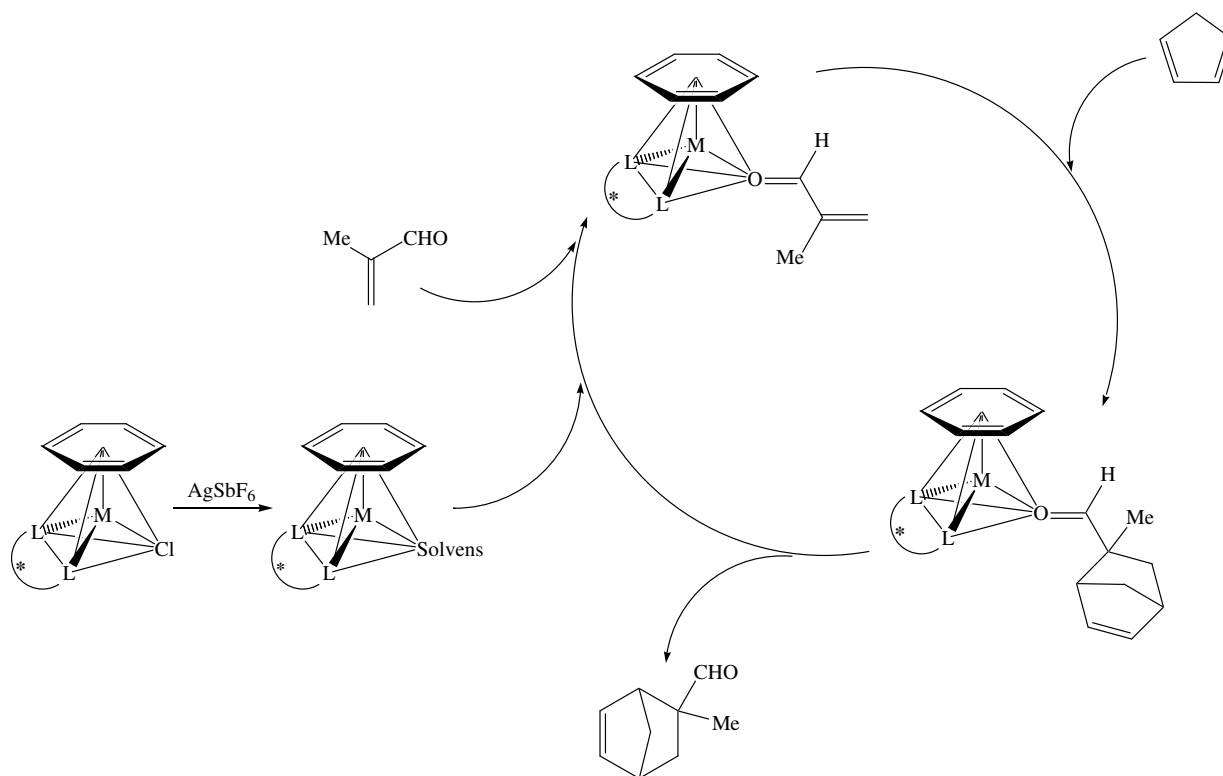


Schema 4-5: *Diels-Alder*-Reaktion von Methacrolein und Cyclopentadien

Man erhält vier Stereoisomere, die in zwei Enantiomerenpaare aufgeteilt werden können, da bei der Verknüpfung der beiden Edukte neue Chiralitätszentren gebildet

werden. Das *exo*-Produkt stellt im Vergleich zum *endo*-Addukt die thermodynamisch stabilere Form dar.

Die Untersuchung chiraler Halbsandwich-Übergangsmetallkomplexe führte zu einem neuen Konzept für die enantioselektive katalytische *Diels-Alder*-Reaktion.¹⁰⁷ Lewis-Säure-Katalysatoren müssen eine freie Koordinationsstelle für die Bindung des Substrats besitzen. Dies erreicht man durch Aktivierung der Katalysatorvorstufe mit Silbersalzen. Ein an das Metallatom gebundenes Halogenidion wird in Form seines Silbersalzes ausgefällt und Solvensteilchen stabilisieren den reaktiven Katalysator. Methacrolein verdrängt das Lösungsmittelteilchen und wird für die Addition des Diens aktiviert. Die chirale Umgebung des Metallatoms nimmt Einfluss auf den stereochemischen Verlauf der Addition von Cyclopentadien (Schema 4-6).¹⁰⁸



Schema 4-6: Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten *Diels-Alder*-Reaktion

Manchmal konnte die Katalysatorvorstufe, die durch Abspaltung des Halogenidions entsteht, isoliert und charakterisiert werden. Dabei besetzt ein Solvensmolekül (Wasser oder Aceton) die freie Koordinationsstelle.^{108a,109,110} Methacrolein verdrängt das Lösungsmittelteilchen und bindet über den Carbonylsauerstoff an das Metallatom. In seltenen Fällen konnten diese reaktiven Methacrolein-Komplexe isoliert werden.¹⁰⁸ Da

im Verlauf der Katalyse die pseudo-tetraedrische Struktur des Komplexes erhalten bleibt, ist das Metallatom während des Katalysezyklus ein Chiralitätszentrum. In welchen Diastereomerenverhältnissen die Methacrolein-Komplexe vorliegen, liefert Informationen darüber, inwiefern ein Zusammenhang zwischen der Metallchiralität und der Selektivität der Katalyse bestehen könnte.^{22a,111}

In den letzten Jahren wurden gezielt Halbsandwich-Komplexe mit zweizähligen chiralen Liganden und einem Halogenatom untersucht. Neben Rhodium- und Iridium-Verbindungen erwiesen sich vor allem Ruthenium-Komplexe als äußerst reaktive und sehr selektive Katalysatoren für die *Diels-Alder*-Reaktion. Aber auch mit Osmium-Komplexen konnten herausragende Ergebnisse erzielt werden. Tabelle 4-15 gibt die interessantesten Beispiele des Einsatzes von Halbsandwich-Übergangsmetallkatalysatoren in der *Diels-Alder*-Reaktion von Methacrolein und Cyclopentadien wieder.

Tabelle 4-15: Halbsandwich-Übergangsmetallkatalysatoren für die *Diels-Alder*-Reaktion von Methacrolein und Cyclopentadien

Katalysator ^a	Zeit [h]	Temp. [°C]	Ausbeute	exo:endo	ee [%]
[Cp* [*] Rh(<i>R</i> -prophos)(H ₂ O)]SbF ₆ ¹⁰⁹	27	-50	73	98:2	71(<i>R</i>)
[Cp* [*] Rh(^{<i>i</i>} pr-pymox)Cl]SbF ₆ ¹¹²	72	0	81	95:5	68
[Cp* [*] Ir(pepyra)Cl]SbF ₆ ¹¹³	94	-50	48	93:7	32 (<i>S</i>)
[CpRu(biphop-F)I] ^{108b}	22	-20	91	97:3	92 (<i>S</i>)
[(η ⁶ - <i>p</i> - ^{<i>i</i>} PrC ₆ H ₄ Me)Ru-(pepyra)Cl]SbF ₆ ¹¹⁴	1.3	RT	94	84:16	0
[(η ⁶ -mes)Ru(^{<i>i</i>} pr-pymox)Cl]-SbF ₆ ^{115,110}	72	-20	90	96:4	81 (<i>S</i>)
[(η ⁶ - <i>p</i> - ^{<i>i</i>} PrC ₆ H ₄ Me)Ru-(+)-indabox)Cl]SbF ₆ ¹¹⁶	16	-24	95	98:2	91 (<i>S</i>)
[(η ⁶ - <i>p</i> - ^{<i>i</i>} PrC ₆ H ₄ Me)Ru-(<i>R</i>)-quinap)Cl]SbF ₆ ¹¹¹	12	-24	100	95.5:4.5	99 (<i>S</i>)
[(η ⁶ - <i>p</i> - ^{<i>i</i>} PrC ₆ H ₄ Me)Os-(η ² -binpo, <i>p</i> , <i>o</i>)Cl]SbF ₆ ¹¹⁷	18-24	-78	100	98:2	93 (<i>S</i>)

^aDie Aktivierung des Katalysators erfolgte in allen Fällen durch Silberhexafluorantimonat.

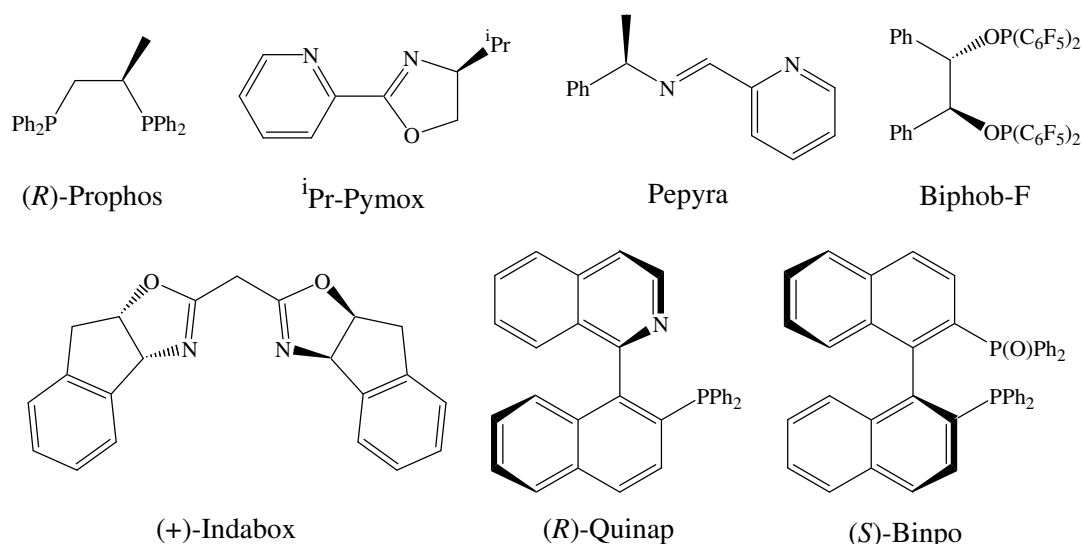


Tabelle 4-15 zeigt, dass die unterschiedlichsten Liganden in Verbindung mit geeigneten Übergangsmetallen eine hohe Reaktivität und Selektivität in der *Diels-Alder*-Reaktion von Methacrolein und Cyclopentadien erzielen.

4.4.2 *Diels-Alder*-Reaktion mit Ruthenium-*Lewis*-Säuren

Die in Kapitel 3 beschriebenen Ruthenium-Komplexe der Schiff-Basen (**S**)-11, (**S**)-12, (**S**)-13 und (**S**)-15 wurden in der *Diels-Alder*-Reaktion von Methacrolein und Cyclopentadien untersucht. Mithilfe von Silbersalzen werden die Komplexe *in situ* in die aktiven Katalysatoren umgewandelt und in der Katalyse eingesetzt. Dabei nimmt die Wahl des Lösungsmittels und des Gegenions eine entscheidende Rolle ein. Für die untersuchten Systeme wurde entweder Aceton oder Methylenchlorid verwendet, als Gegenion wurde SbF_6^- benutzt. Nach 12-18 Stunden wird das ausgefallene Silberhalogenid über Celite unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der nun als Solvenskomplex vorliegende Katalysator wird in Methylenchlorid gelöst und nach Zugabe von Methacrolein 30 min gerührt. Man startet die Katalyse, indem man einen Überschuss an Cyclopentadien zugibt. Etwa alle 30 min wird mittels Gaschromatographie der Umsatz und das *exo*-/*endo*-Verhältnis bestimmt. Wurde mehr als 90 % des ursprünglich eingesetzten Methacroleins umgesetzt, wird der Ansatz durch Chromatographie an Kieselgel aufgearbeitet. Nach Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt die Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse durch ^1H -NMR-Spektroskopie unter Zuhilfenahme von Europium-*shift*-Reagenz. Eine

Zuordnung zur absoluten Konfiguration wurde nur für das vorrangig gebildete exo-Produkt durchgeführt.

Silberionen katalysieren ebenfalls die *Diels-Alder*-Reaktion und können zu einer erheblichen Verfälschung der Ergebnisse führen. Bei Raumtemperatur findet auch ohne Zugabe eines Katalysators oder von Metallionen eine langsame Cycloaddition statt (Tabelle 4-16).

Tabelle 4-16: Umsatz der *Diels-Alder*-Reaktion ohne und mit AgSbF_6

Nr.	Katalysator	Temp.	Zeit [h]	Umsatz [%]	exo:endo	<i>ee</i> [%] ^a
1	-	24 °C	1	0.5	-	-
2	AgSbF_6	24 °C	3	66	n. b.	-

^aexo-Produkt

Die Umsetzung von Komplex **29** mit einem Äquivalent AgSbF_6 erfolgt in Aceton unter Bildung eines flockigen Niederschlags. In Methylenchlorid wird nur eine leichte Trübung beobachtet. Dies ist auf eine unvollständige Abtrennung der Chloridionen zurückzuführen. Deshalb wird für die Aktivierung von **29** Aceton als Lösungsmittel verwendet. Innerhalb von 2 Stunden verläuft die Umsetzung von Methacrolein und Cyclopentadien mit dem Katalysator **29a** nahezu quantitativ. Nach Aufarbeitung der Produkte wurde nur eine geringe, im Fehlerbereich der Bestimmungsmethode vernachlässigbare optische Induktion erhalten (Tabelle 4-17).

Tabelle 4-17: *Diels-Alder*-Reaktion mit Komplex **29a**

Nr.	Katalysator	Temp.	Zeit [h]	Umsatz [%]	exo:endo	<i>ee</i> [%] ^a
3	29 $\xrightarrow[\text{Aceton}]{\text{AgSbF}_6}$ 29a	24 °C	2	96.0	93.2:6.8	3.5 (<i>S</i>)
4	29 $\xrightarrow[\text{Aceton}]{\text{AgSbF}_6}$ 29a	24 °C	2	96.0	93.5:6.5	3.3 (<i>S</i>)

^aexo-Produkt

Für Verbindung **30** werden zwei Äquivalente AgSbF_6 zur Aktivierung des Komplexes benötigt. Dabei wird ein Äquivalent zum Austausch des Gegenions und ein weiteres zur

Abspaltung des am Metall gebundenen Chloridions benötigt. Die Umsetzung mit dem Silbersalz erfolgt nur in Methylenchlorid zufriedenstellend. Die AgCl-Fällung verläuft in Aceton nicht quantitativ, so dass beim Aufnehmen des Rückstands, nachdem filtriert wurde, in Methylenchlorid eine weitere Abscheidung von Silberchlorid beobachtet wird. Nach 2 bzw. 4 Stunden wird die Reaktion mit 87 bzw. 83 % Umsatz beendet. Die Aufarbeitung der *Diels-Alder*-Addukte zeigt eine geringe Enantioselektivität des Katalysators (Tabelle 4-18).

Tabelle 4-18: *Diels-Alder*-Reaktion mit der Katalysatorvorstufe **30**

Nr.	Katalysator	Temp.	Zeit [h]	Umsatz [%]	exo:endo	<i>ee</i> [%] ^a
5	30 $\xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2]{\text{AgSbF}_6}$ 30a	24 °C	4	86.9	88.1:11.9	4.5 (<i>S</i>)
6	30 $\xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2]{\text{AgSbF}_6}$ 30a	24 °C	2	82.8	84.2:15.8	4.4 (<i>S</i>)

^aexo-Produkt

Die Umsetzung von 2 Äquivalenten AgSbF₆ mit Komplex **31** führt sowohl in Methylenchlorid als auch in Aceton zu einem flockigen, farblosen AgCl-Niederschlag. Wird für die Abspaltung und den Austausch der Halogenatome Methylenchlorid als Lösungsmittel verwendet, zeigt sich eine erhöhte Reaktivität und man erhält bereits nach 1.5 Stunden das Produkt in 96%iger Ausbeute. Die Analyse der Reaktionsprodukte zeigt aber in beiden Fällen eine sehr geringe optische Induktion (Tabelle 4-19).

Tabelle 4-19: Cycloaddition von Methacrolein und Cyclopentadien katalysiert durch **31a**

Nr.	Katalysator	Temp.	Zeit [h]	Umsatz [%]	exo:endo	<i>ee</i> [%] ^a
7	31 $\xrightarrow[\text{Aceton}]{\text{AgSbF}_6}$ 31a	24 °C	5.5	80.0	80.3:19.7	1.0 (<i>S</i>)
8	31 $\xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2]{\text{AgSbF}_6}$ 31a	24 °C	1.5	95.5	81.0:19.0	3.3 (<i>R</i>)

^aexo-Produkt

Komplex **32** kann sowohl in Aceton als auch in Methylenchlorid mit 2 Äquivalenten AgSbF_6 aktiviert werden. In beiden Fällen wird eine hohe Reaktivität beobachtet und die Reaktionen werden nach einer Stunde mit 92 bzw. 93-94 % Umsatz beendet. Die Aufarbeitung und Untersuchung der Reaktionsprodukte ergibt für die Aktivierung von **32** in Aceton keine optische Induktion. Wird für die Abspaltung und den Austausch der Halogenidionen mit AgSbF_6 Methylenchlorid verwendet, erhält man einen Enantiomerenüberschuss von 30-37 % *ee* (Tabelle 4-20).

Tabelle 4-20: Komplex **32** als Katalysator in der *Diels-Alder*-Reaktion

Nr.	Katalysator	Temp.	Zeit [h]	Umsatz [%]	exo:endo	<i>ee</i> [%] ^a
9	32 $\xrightarrow[\text{Aceton}]{\text{AgSbF}_6}$ 32a	24 °C	1	91.7	79.0:21.0	3.7 (<i>R</i>)
10	32 $\xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2]{\text{AgSbF}_6}$ 32a	24 °C	0.75	93.0	89.7:10.3	30.6 (<i>S</i>)
11	32 $\xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2]{\text{AgSbF}_6}$ 32a	24 °C	1	94.4	89.5:10.5	37.2 (<i>S</i>)

^aexo-Produkt

Im Allgemeinen erhöht ein Absenken der Reaktionstemperatur die Selektivität des Katalysators, bringt aber eine verminderte Reaktivität mit sich. Komplex **32a** katalysiert die *Diels-Alder*-Reaktion von Methacrolein und Cyclopentadien bei -20 °C nur sehr langsam. Erst nach 120 h wird ein Umsatz von 92 % erhalten. Die Untersuchung der Reaktionsprodukte ergibt eine optische Induktion von 45 % *ee* (Tabelle 4-21).

Tabelle 4-21: Bei -20 °C erhöht sich die Enantioselektivität von **32a**.

Nr.	Katalysator	Temp.	Zeit [h]	Umsatz [%]	exo:endo	<i>ee</i> [%] ^a
12	32 $\xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2]{\text{AgSbF}_6}$ 32a	-20 °C	120	91.8	92.3:7.7	44.9 (<i>S</i>)

^aexo-Produkt

Die exo-/endo-Verhältnisse der untersuchten Katalysatoren liegen im Bereich von 92:8 für Ansatz 12 und 79:21 für Ansatz 9. Allgemein kann aus den zitierten Beispielen und

den hier vorgestellten Untersuchungen gefolgert werden, dass eine hohe Diastereoselektivität des Katalysators nicht notwendigerweise auch eine gute Enantioselektivität mit sich bringt (Ansatz 4). Umgekehrt zeigen Katalysatoren mit einer guten Enantioselektivität auch ein hohes Maß an Diastereoselektivität (Tabelle 4-15).

Die Aktivierung von **32** mit AgBF_4 oder AgPF_6 in Methylenchlorid führt zur Fällung von Silberchlorid. Jedoch zeigen die Katalysatoren **32b** und **32c** eine sehr geringe katalytische Aktivität und keine messbaren Enantioselektivitäten (Tabelle 4-22).

Tabelle 4-22: Aktivierung von **32** mit AgBF_4 und AgPF_6

Nr.	Katalysatorvorstufe	Temp.	Zeit [h]	Umsatz [%]	exo:endo	<i>ee</i> [%] ^a
13	32 $\xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2]{\text{AgBF}_4}$ 32b	24 °C	120	64	85:15	rac.
14	32 $\xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2]{\text{AgPF}_6}$ 32c	24 °C	120	82	87:13	rac.

^aexo-Produkt

Alle Komplexe katalysieren die *Diels-Alder*-Reaktion von Methacrolein und Cyclopentadien. Innerhalb von 1-2 Stunden werden bei Raumtemperatur Umsätze über 90 % beobachtet. Deutliche Unterschiede ergeben sich jedoch bei den Enantioselektivitäten der untersuchten Komplexe. Lediglich Komplex **32** zeigt eine mittlere optische Induktion von bis zu 37 % *ee* bei Raumtemperatur und 45 % *ee* bei -20 °C. Der Ligand von Verbindung **32** besitzt im Gegensatz zu den Liganden der Komplexe **29**, **30** und **31** eine freie Hydroxygruppe. Der potenziell dreizählige Ligand (**S**)-**15** kann im Katalysezyklus aber nur zweizählige an das Metall gebunden sein, da eine Koordinationsstelle für das Substrat frei sein muss.

Zwei unterschiedliche Modelle sind zur Erklärung dieses Befundes denkbar:

- Die freie OH-Gruppe kann über Wasserstoffbrückenbindungen das Substrat auf eine bestimmte Art vororientieren und so zu einer besseren Übertragung der chiralen Information führen.
- Eine vorübergehende dreizählige Koordination des Liganden während des Katalysezyklus führt zu einer dominierenden Metallkonfiguration (Kapitel 3.8).

4.5 Zusammenfassung der Katalyseergebnisse

In diesem Abschnitt wurden die in Kapitel 2 und Kapitel 3 synthetisierten Verbindungen auf ihre Eignung für die enantioselektive Katalyse bewertet. Die untersuchten Liganden und Komplexe zeigen sehr unterschiedliche Eigenschaften in den getesteten Katalysen.

Das beste Ergebnis in der enantioselektiven Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan zeigt das Phosphanimin (**S**)-**13** bei einem Umsatz von 87-88 % und 3 % *ee*. Die übrigen Liganden erreichen keine optische Induktion und führen zur Bildung von großen Mengen an unerwünschtem Silylenolether.

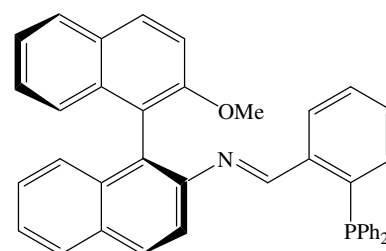


Abbildung 4-7: Phosphanimin (**S**)-**13**

In der Transferhydrierung von Acetophenon in 2-Propanol fallen drei Verbindungen besonders auf, da nur bei ihnen eine markante Reaktivität gefunden wird. Dabei handelt es sich um das Phosphanimin (**S**)-**13**, das Pyridylimin (**S**)-**15** und das Pyridylamin (**S**)-**17**. Während das Phosphanimin einen moderaten Umsatz und eine geringe Enantioselektivität von 15 % *ee* zeigt, werden für (**S**)-**15** und (**S**)-**17** sehr hohe optische Induktionen bis zu 97 % *ee* gefunden. Das Amin besitzt im Vergleich zum Imin eine erhöhte Reaktivität. Abgesehen davon verhalten sich beide Liganden sehr ähnlich. Dies wird auf die strukturelle Gemeinsamkeit der freien Hydroxygruppe am Binaphthylrest zurückgeführt, die diese Verbindungen von allen anderen Liganden abgrenzt.

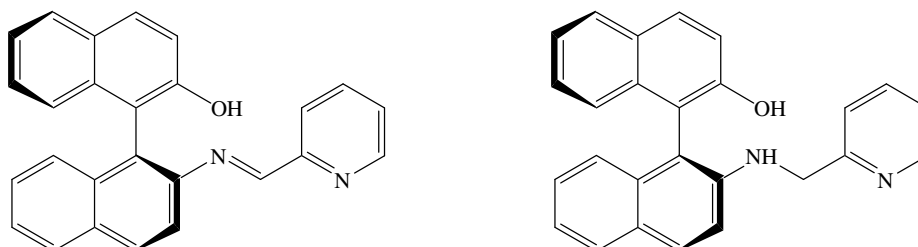


Abbildung 4-8: Pyridylimin (**S**)-**15** und Pyridylamin (**S**)-**17**

Aus den chelatbildenden Schiff-Basen **(S)-11**, **(S)-12**, **(S)-13** und **(S)-15** wurden, ebenso wie aus den Aminen **(S)-16** und **(S)-17**, mit $[(\eta^6\text{-}p\text{-iPrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ die entsprechenden Halbsandwich-Komplexe synthetisiert. Mit diesen Koordinationsverbindungen werden in der Transferhydrierung von Acetophenon mit 2-Propanol nur geringe Umsätze und keine Enantioselektivitäten erreicht.

Als Katalysatoren in der *Diels-Alder*-Reaktion von Cyclopentadien und Methacrolein können mit diesen Komplexen gute bis sehr gute Reaktivitäten beobachtet werden, die nur bei Komplex **32** zu einer optischen Induktion von bis zu 45 % *ee* führen. Vergleichbar mit den Ergebnissen der Transferhydrierung ist auch hier eine freie Hydroxyfunktion des Liganden für das gute Ergebnis verantwortlich.

5 EIN CHIRALER HETERO-METALLKOMPLEX

5.1 Einführung

Chalkogen-Hetero-Metallkomplexe werden wegen ihrer katalytischen, physikalischen und optischen Eigenschaften untersucht.¹¹⁸ Vor allem Eisen-Schwefel-Cluster stehen aufgrund des Eisen-Molybdän-Cofaktors der Nitrogenase im Mittelpunkt des Interesses.¹¹⁹ Durch die auftretenden Metall-Metall-Bindungen sind diese Verbindungen jedoch koordinativ abgesättigt. Das verhindert vielfach eine katalytische Reaktivität.

Die Pt_2S_2 -Einheit bildet einen geeigneten Grundkörper, um diesen Nachteil zu umgehen.¹²⁰ Der Aufbau dieser Gruppe besteht aus zwei Platin(II)-Quadraten, die durch zwei Sulfidbrücken verbunden sind. Vergleichbar mit einem Schmetterling bilden die Metallatome die Spitzen der Flügel und die Schwefelatome das Scharnier. Der Abstand der beiden quadratisch planaren Platinatome ist zu groß, um eine Bindung formulieren zu können. Ebenso wird zwischen den beiden Schwefelatomen keine Wechselwirkung beobachtet. Der Vorteil der Schwefelbrücke liegt in ihrer Fähigkeit, mit nahezu allen Übergangsmetallen eine starke Bindung einzugehen. Die Flexibilität des Faltungswinkels zwischen den beiden PtS_2 -Ebenen, die Variabilität des Abstands der beiden Schwefelatome und die hohe Nucleophilie der μ -Sulfidbrücken ermöglicht die Darstellung einer Vielzahl an unterschiedlichen heterometallischen Verbindungen (Abbildung 5-1).¹²¹ Da keine Metall-Metall-Bindungen auftreten, werden diese Komplexe auch als Aggregate bezeichnet und so von den Clustern abgegrenzt.

Die Synthese dieses interessanten Metallliganden kann aus den unterschiedlichsten Vorstufen durch Metathese oder Desulfonierung erfolgen.¹²⁰ Am einfachsten ist die Umsetzung eines cis-Dichlorplatin-Komplexes mit Natriumsulfid oder Natriumhydrogensulfid in einem inerten Lösungsmittel.

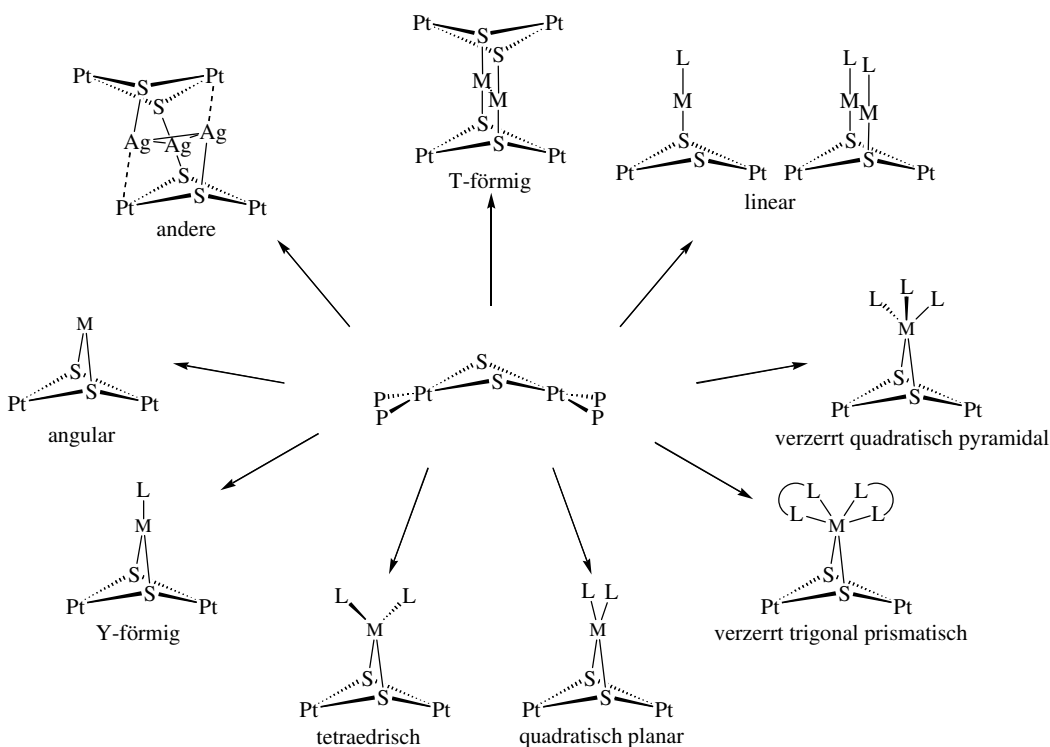


Abbildung 5-1: Zusammenfassung der unterschiedlichen Hetero-Metallkomplexe, die aus einer Pt₂S₂-Grundeinheit erhalten werden können

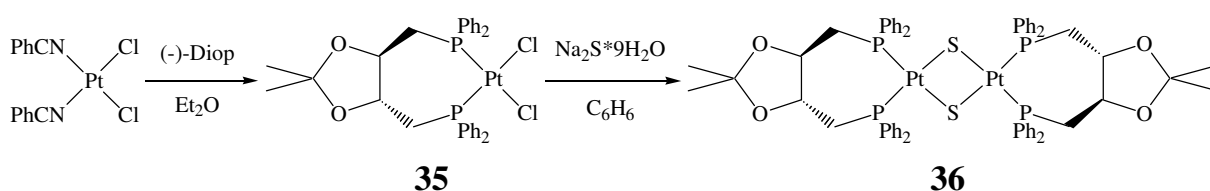
Die quadratisch planare Geometrie der Platinatome wird durch Phosphan-Liganden vervollständigt. Dabei können einzählige (z. B. PMe₂Ph¹²², PPh₃¹²³, Dppy¹²⁴) oder zweizählige Phosphane (z. B. Dppe¹²⁵, Dppf¹²⁶) verwendet werden. Für Dppy wird eine planare Struktur der Pt₂S₂-Einheit erhalten, bei Dppf, Dppe, PPh₃ und PMe₂Ph beobachtet man eine gewinkelte Struktur.¹²⁷

Die Umsetzung von [Pt₂(μ-S)₂(PPh₃)₄] mit [Rh(cod)Cl]₂ und die anschließende Metathesereaktion mit NH₄PF₆ ergibt den schwefelverbrückten Hetero-Metallkomplex [Pt₂Rh(μ₃-S)₂(PPh₃)₄(cod)]PF₆. Überraschenderweise zeigt diese Verbindung eine geringe Tendenz zur Abspaltung der Cod-Gruppe mit H₂, CO oder SO₂. Sogar mit Dppe wurde nur eine sehr langsame Reaktion beobachtet, die zu einer Zersetzung der Pt₂RhS₂-Einheit führt.¹²⁸ Durch Einführen eines chiralen Diphosphans anstelle der Triphenylphosphane wird ein asymmetrischer Hetero-Metallkomplex mit neuen Eigenschaften synthetisiert. Untersuchungen zu Symmetrie, Stabilität und katalytischen Eigenschaften dieser Verbindung werden vorgestellt.

5.2 Der chirale Metallligand $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\{(-)\text{-diop}\}_2]$ **36**

Die Umsetzung von $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ mit $(-)\text{-Diop}$ ¹²⁹ ergibt nach 24 Stunden Rühren in Diethylether einen farblosen Niederschlag, der abgetrennt und als $\text{cis-}[\text{Pt}\{(-)\text{-diop}\}\text{Cl}_2]$ **35** identifiziert wird.¹³⁰

Für die Darstellung von **36** aus **35** und Natriumsulfid werden in der Literatur unterschiedliche Mengenverhältnisse und Lösungsmittel angegeben. Das reinste Produkt konnte mit Benzol als Solvens gewonnen werden.^{123,125,126} Ein Problem besteht jedoch in der genauen Wahl der Mengenverhältnisse der Edukte. Aufgrund der hohen Reaktivität des Produkts kann keine weitere Reinigung erfolgen und es muss auf eine quantitative Reaktion ohne Bildung von Nebenprodukten geachtet werden. Mehrere Versuche mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und Reaktionszeiten wurden durchgeführt, um Verbindung **36** ohne Verunreinigungen zu erhalten. Eine vollständige Umsetzung wird durch Rühren von **35** mit der fünffachen Menge Natriumsulfid in Benzol bei Raumtemperatur nach 24 Stunden erhalten. Filtriert man unter Stickstoff die unlöslichen Verbindungen ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, bleibt **36** als tief oranges Pulver zurück (Schema 5-1).



Schema 5-1: Darstellung des Metallliganden **36**

Die hohe Nucleophilie der Pt_2S_2 -Einheit von $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{PPh}_3)_4]$ führt zu einer Reaktion mit Methylenechlorid oder Chloroform.^{121a,123,126,131} Aus diesen Gründen wurde bei Verbindung **36** stets auf die Verwendung inerter Lösungsmittel geachtet. *Weigand* et al. beschreiben die Synthese von **36** aus Schwefelpulver und $[\text{Pt}\{(-)\text{-diop}\}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ in Methylenechlorid.¹³² Außer der gelben Farbe des Produkts stimmen die analytischen Daten mit denen von Verbindung **36** überraschenderweise überein. Vermutlich besitzt der Komplex aufgrund der sterisch anspruchsvollen Diphosphan-Liganden eine kinetische Hemmung bei der Reaktion mit halogenierten Lösungsmitteln.

Die vier Phosphoratome sind chemisch äquivalent und zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Verschiebung von 9.06 ppm. Die natürliche Häufigkeit von NMR-aktivem Platin-195 von 33.8 % führt zu einem den unterschiedlichen Isotopenverteilungen entsprechenden Signalverhältnis (Abbildung 5-2).¹³³ Man erhält ein additives Spektrum aus einem Singulett, einem Dublett und einem Dublett vom Dublett mit den Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt}) = 2667 \text{ Hz}$ und $^3J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt}) = -42 \text{ Hz}$ (Tabelle 5-1).

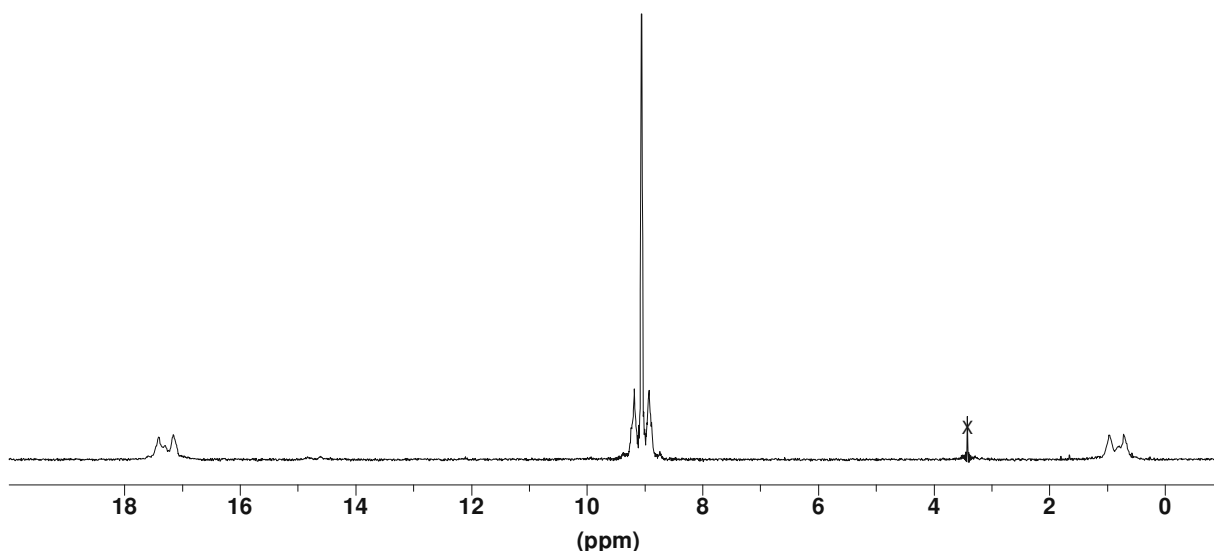


Abbildung 5-2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **36** (162 MHz, C_6D_6 , 21 °C)

Tabelle 5-1: Mögliche Kopplungen der Kerne von Komplex **36**

Häufigkeit	43.8 %	44.8 % + 11.4 % ^a = 56.2 %	
Kopplungen	$^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$	$^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt})$ $^3J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt})$ $^2J(^{195}\text{Pt}, ^{195}\text{Pt})$	
Multiplizität im ^{31}P -NMR	s	d und dd	
		dd	

Eine Phosphor-Phosphor-Kopplung wird nicht beobachtet. Die Phosphoratome der Diop-Liganden besitzen eine unterschiedliche chemische Umgebung.¹³⁴ In Komplex **36**

fallen die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome zufälligerweise zusammen. Abkühlen einer Lösung von **36** in d_6 -Aceton auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und $-70\text{ }^\circ\text{C}$ führt zu keiner Aufspaltung des Phosphorsignals. Es kann also kein dynamisches Gleichgewicht einer schnellen Konformationsänderung der beiden Siebenringe ausgefroren werden.

Das $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **36** zeigt eine chemische Verschiebung von -4340.6 ppm . Das Kopplungsmuster entspricht einem additiven Spektrum der beiden Verbindungen mit einem oder mit zwei Platin-195-Atomen. Im ersten Fall wird ein Triplet vom Triplet mit den Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt}) = 2667\text{ Hz}$ und $^3J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt}) = -42\text{ Hz}$ erhalten. Da die beiden Platinatome zwar chemisch, aber nicht magnetisch äquivalent sind, wird im zweiten Fall eine zusätzliche Kopplung zwischen den beiden Platinkernen ($^2J(^{195}\text{Pt}, ^{195}\text{Pt}) = 855\text{ Hz}$) beobachtet. Dies führt zu einem Triplet vom Triplet vom Dublett (Abbildung 5-3).¹³⁵

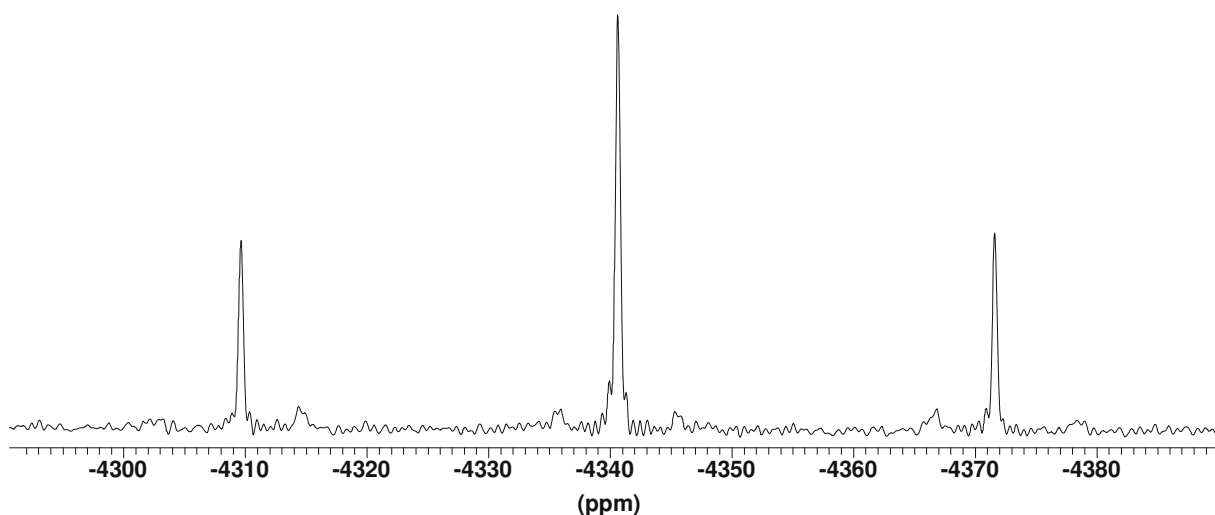
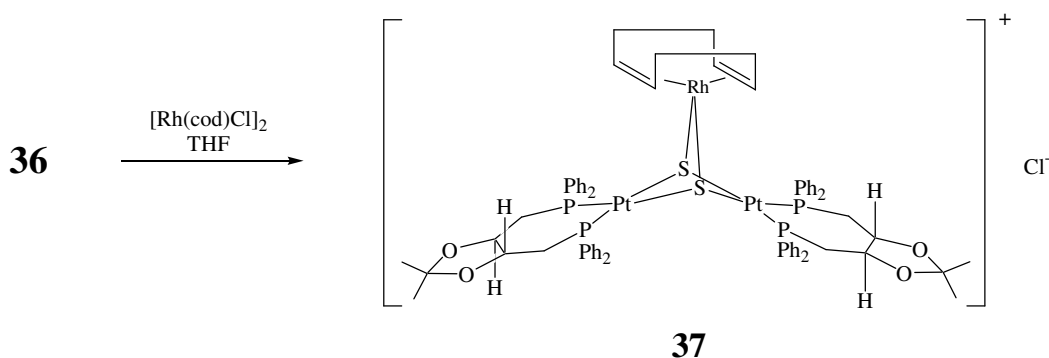


Abbildung 5-3: $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Metallliganden **36** (86 MHz, C_6D_6 , $21\text{ }^\circ\text{C}$)

5.3 Der chirale Hetero-Metallkomplex $[\text{Pt}_2\text{Rh}(\mu_3\text{-S})_2\{(-)\text{-diop}\}_2(\text{cod})]\text{Cl}$ **37**

Gibt man zu einer Lösung von $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\{(-)\text{-diop}\}_2]$ **36** in THF eine äquimolare Menge $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ¹³⁶, so erhält man den gelben Hetero-Metallkomplex $[\text{Pt}_2\text{Rh}(\mu_3\text{-S})_2\{(-)\text{-diop}\}_2(\text{cod})]\text{Cl}$ **37** (Schema 5-2).



Schema 5-2: Darstellung von Komplex **37**

Verbindung **37** ist als Feststoff an Luft stabil und in Chloroform oder Methylenchlorid unter Schutzgas ohne Zersetzung löslich. Im ³¹P-NMR-Spektrum erkennt man zwei Triplets mit einem Feinkopplungsmuster im Verhältnis 1:1 (Abbildung 5-4). Die chemischen Verschiebungen der Signale betragen 3.91 und -1.03 ppm. Man erhält vereinfacht ein additives Spektrum aus zwei Singulets und den zugehörigen Dubletts. Verantwortlich für diese Aufspaltung ist die Kopplung der Phosphoratome mit Platin-195. Die Kopplungskonstanten der beiden Signale unterscheiden sich nur geringfügig (¹J(³¹P, ¹⁹⁵Pt) = 3034 Hz, ¹J(³¹P, ¹⁹⁵Pt) = 3094 Hz). Durch eine Kopplung mit Rhodium-103 und weitreichende kleinere Kopplungen über drei und mehr Bindungen wird eine Feinaufspaltung der Signale beobachtet.

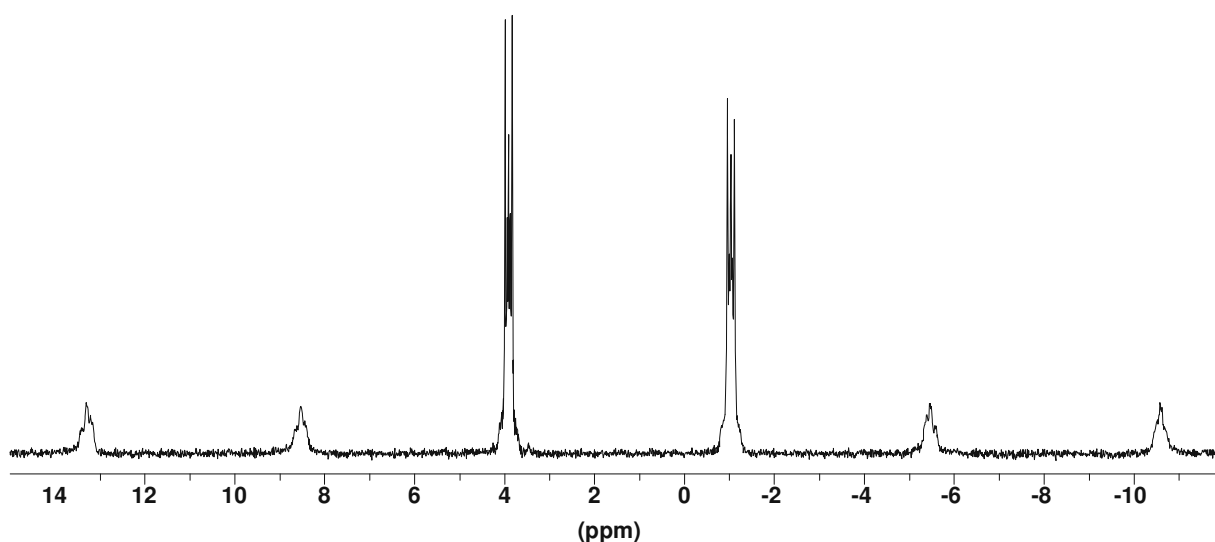


Abbildung 5-4: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **37** (162 MHz, CDCl_3 , 21 °C)

Das $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **37** zeigt ein Triplet bei -4505.6 ppm mit der Kopplungskonstante $^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt}) = 3076$ Hz. Aufgrund der zahlreichen Kopplungen zwischen Phosphor-31, Platin-195 und Rhodium-103 wird keine weitere Aufspaltung, sondern nur eine Linienverbreiterung von 130 Hz gefunden (Abbildung 5-5).¹³⁵

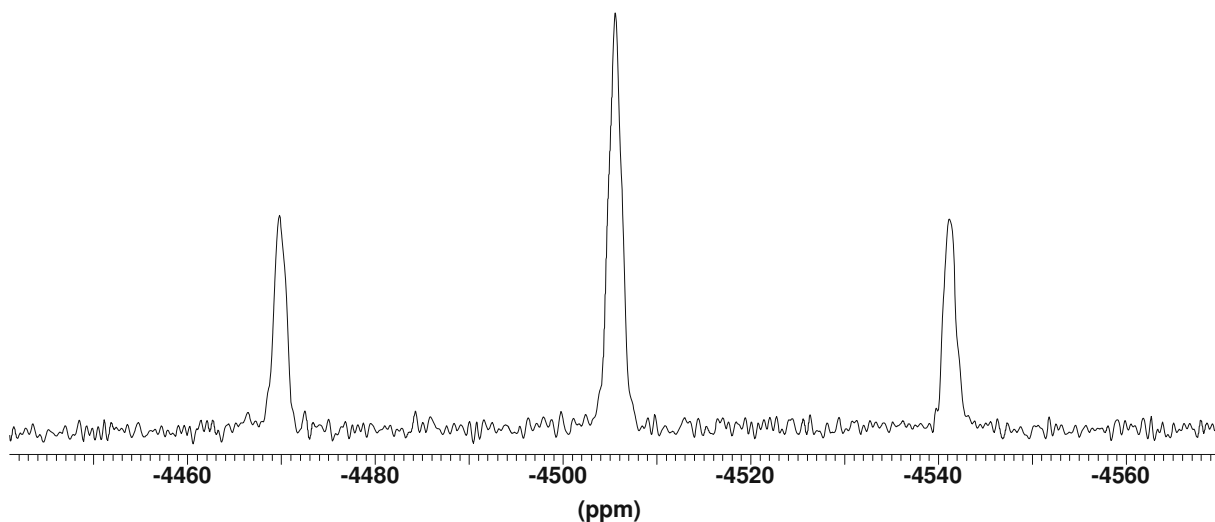


Abbildung 5-5: $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Komplex **37** (86 MHz, CDCl_3 , 21 °C)

Durch Überschichten einer verdünnten Lösung von **37** in Chloroform mit der gleichen Menge Hexan werden gelbe Kristalle isoliert, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet sind (Abbildung 5-6).

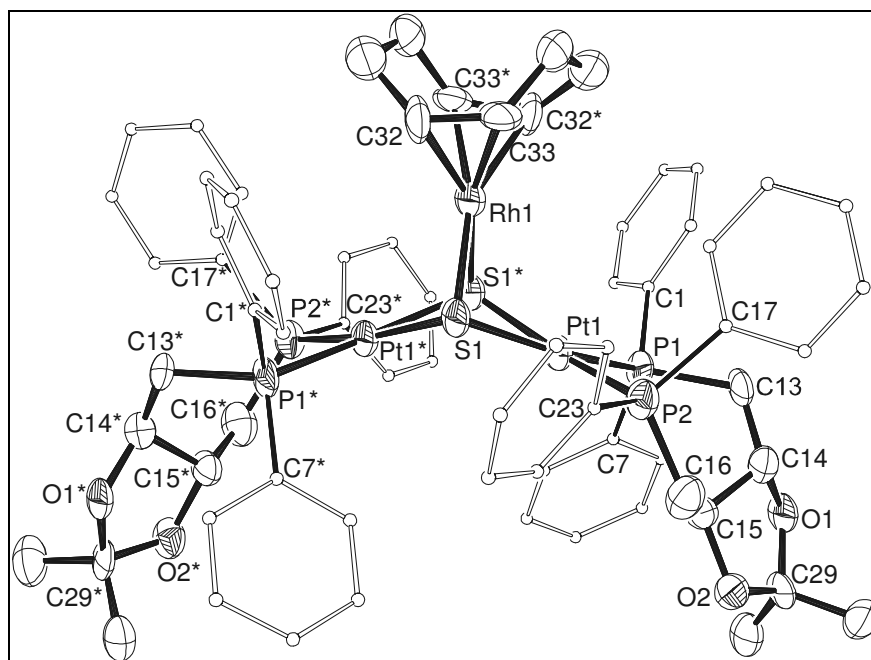


Abbildung 5-6: Struktur von **37** im Kristall (vereinfachte ORTEP-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Tabelle 5-2: Ausgewählte Strukturdaten von **37**

a) Bindungsabstände [Å]	b) Bindungswinkel [°]	c) Torsionswinkel [°]			
Pt1 - S1	2.362	S1 - Pt1 - S1*	80.67	Rh1 - S1 - Pt1 - P1	-29.0
S1 - Rh1	2.362	S1 - Rh1 - S1*	80.70	Rh1 - S1 - Pt1 - P2	128.7
Pt1 - P1	2.289	Pt1 - S1 - Pt1*	88.86	Pt1 - P1 - C13 - C14	71.9
Pt1 - P2	2.287	S1 - Pt - P1	169.78	Pt1 - P2 - C16 - C15	117.23
Rh1 - C32	2.161	S1 - Pt1 - P2	92.14	S1 - Pt1 - P1 - C1	28.3
Rh1 - C33	2.190	Pt1 - P1 - C13	114.89	S1 - Pt1 - P1 - C7	-90.0
C32 - C33	1.354	Pt1 - P2 - C16	117.23	S1* - Pt1 - P2 - C17	-65.5
P1 - C13	1.842	S1 - Rh1 - S1*	80.70	S1* - Pt1 - P2 - C23	48.4
C13 - C14	1.500	Pt1 - S1 - Pt1*	88.86		
C14 - C15	1.515	Pt1 - S1* - Pt1*	88.86		
C15 - C16	1.509				
C16 - P2	1.789				

Die Struktur von Komplex **37** besitzt eine C_2 -Achse, die senkrecht durch das Rhodiumatom verläuft. Alle Bindungsabstände und -winkel der Struktur von **37** folgen dieser strengen Symmetrie. Das Rhodiumatom und die beiden Platinatome sind quadratisch planar koordiniert. Die beiden PtS_2 -Flächen schließen einen Winkel von 133.4° ein. Zwischen den Platinatomen besteht ein Abstand von 3.3 \AA , die Entfernung zum Rhodiumatom beträgt 3.0 \AA . Somit können bindende Wechselwirkungen zwischen

den Metallatomen ausgeschlossen werden. Der Abstand der beiden Schwefelatome ist mit 3.1 Å größer als ein möglicher Bindungsabstand. Die Diphosphan-Liganden bilden mit den Platinatomen einen gewellten Siebenring.

In Abbildung 5-7 verläuft die C_2 -Achse senkrecht durch das von den Platin- und Schwefelatomen aufgespannte Dach. Der gewellte Siebenring folgt dieser Symmetrie und bildet eine für Platin(diop)-Komplexe typische Konformation.^{134c}

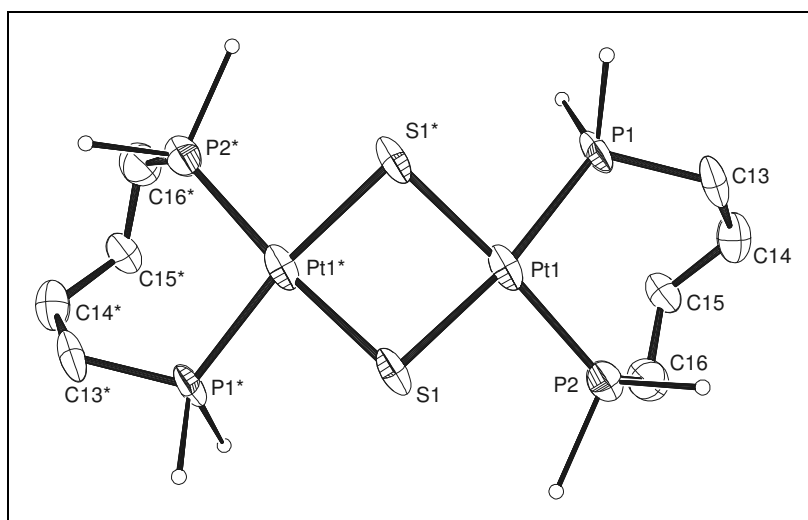


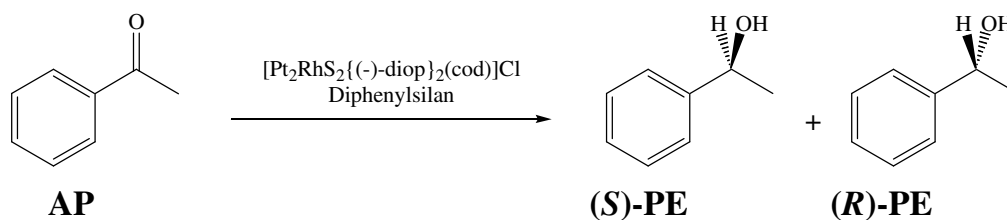
Abbildung 5-7: Ausschnitt aus der Struktur von **37**

Löst man **37** in d_6 -DMSO und nimmt die ^{31}P -NMR-Spektren bei einer Temperatur von 60 °C, 90 °C und 120 °C auf, wird keine Veränderung der beiden Phosphorsignale und auch keine Zersetzung des Komplexes gefunden. Es wird keine Koaleszenz der Phosphorsignale erhalten. Die unterschiedliche Verschiebung der Phosphoratome kann nicht auf die Konformation der Siebenringe, die die Liganden mit den Platinatomen bilden, zurückgeführt werden, sondern ist in der unterschiedlichen chemischen Umgebung der Phosphoratome begründet.

5.4 Katalysen

5.4.1 Hydrosilylierung

In Kapitel 4.2 wird die enantioselektive Hydrosilylierung mit Rhodium(I)-Katalysatoren vorgestellt. Der aktive Komplex wird dort *in situ* aus einem chiralen Liganden und $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ hergestellt. Zu Beginn der Katalyse wird der Cod-Substituent abgespalten und hinterlässt freie Koordinationsstellen, an denen die katalytische Reaktion stattfindet. Der Hetero-Metallkomplex **37** kann direkt in der enantioselektiven Hydrosilylierung von Acetophenon **AP** untersucht werden (Schema 5-3). Für eine Reaktivität des Komplexes ist die Abspaltung von Cod entscheidend. Die Phenylringe des Diop-Liganden führen zu einer chiralen Umgebung am Rhodiumatom.



Schema 5-3: Hydrosilylierung mit dem Hetero-Metallkomplex **37** als Katalysator

Bei der Katalyse werden der Silylether **SiE** und der Silylenolether **SiEE** gebildet. Durch Reaktion mit Methanol bildet sich aus dem Silylether 1-Phenylethanol **PE**, aus dem Silylenolether erhält man das Edukt, Acetophenon **AP**, zurück (Schema 4-2). Für die Durchführung der Katalysen werden die beschriebenen Standardbedingungen verwendet (Kapitel 4.2).

Die Auswertung der Katalyseergebnisse von **37** kann nur durch einen Vergleich mit den Bausteinen dieses Komplexes erfolgen (Tabelle 5-3). Dadurch kann beurteilt werden, ob der Katalysator in $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ und/oder (-)-Diop zerfällt und ob gebildete Enantiomerenüberschüsse darauf zurückzuführen sind.

Tabelle 5-3: Vergleichsdaten der Hydrosilylierung

Nr.	Katalysator	Verhältnis	Ausbeute [%]	
			AP/SiEE/SiE	<i>ee</i> [%]
1	(-)-Diop, [Rh(cod)Cl] ₂	1:1.1:200 ^a	10.7/<1/89.3	23.8 (<i>R</i>)
			8.8/<1/91.2	24.3 (<i>R</i>)
2	[Rh(cod)Cl] ₂	1:200 ^b	5.1/46.3/48.6	-

^a[Rh(cod)Cl]₂/(-)-Diop/AP, Ph₂SiH₂; ^b[Rh(cod)Cl]₂/AP, Ph₂SiH₂

Der Hetero-Metallkomplex **37** zeigt in der Hydrosilylierung von Acetophenon nur eine mäßige Reaktivität und führt zu keiner enantioselektiven Reaktion (Tabelle 5-4).

Tabelle 5-4: Enantioselektive Hydrosilylierung mit dem Hetero-Metallkomplex **37**

Nr.	Katalysator	Verhältnis ^a	Ausbeute [%]	
			AP/SiEE/SiE	<i>ee</i> [%]
3 ^b	37	1:200	46.7/1.4/51.9	rac.
			41.8/1.7/56.5	rac.
4 ^c	37	1:1000	76.1/10.2/13.7	rac.
			74.3/12.8/12.9	rac.

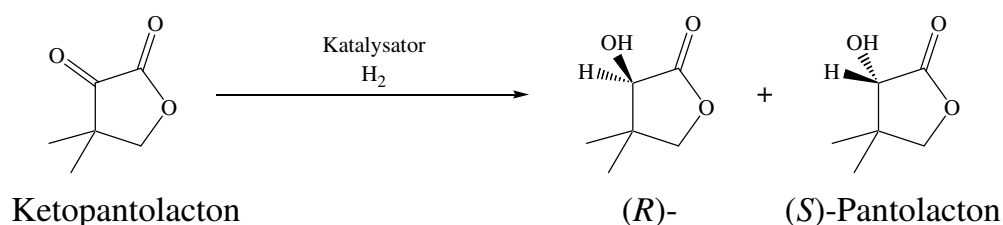
^a**37**/AP, Ph₂SiH₂; ^b144 h; ^c336 h

Nach 144 Stunden Reaktionszeit ist nur die Hälfte des Ketons zum Alkohol umgesetzt. Der unerwünschte Silylenolether wird nur in geringer Menge gebildet. Komplex **37** zerfällt nicht in die Bausteine, denn sonst wäre eine höhere Reaktivität und Enantioselektivität zu beobachten. Ein Substrat:Katalysator-Verhältnis von 1000:1 führt zu einer sehr geringen und unspezifischen Produktbildung. Bei einer Reaktionszeit von 336 Stunden kann die Produktbildung auf einen Zerfall des Katalysators und die katalytische Aktivität von [Rh(cod)Cl]₂ zurückgeführt werden. Dies belegt die gesteigerte Bildung des unerwünschten Silylenolethers.

Diese Ergebnisse sind auf die hohe Stabilität der PtS₂Rh-Einheit zurückzuführen. Der Cod-Ligand wird nur in geringem Maße abgespalten und es liegt nur eine kleine Menge an aktiven Katalysator vor. Hydrierungsversuche mit vergleichbaren achiralen Verbindungen führten zu demselben Ergebnis.¹²⁸

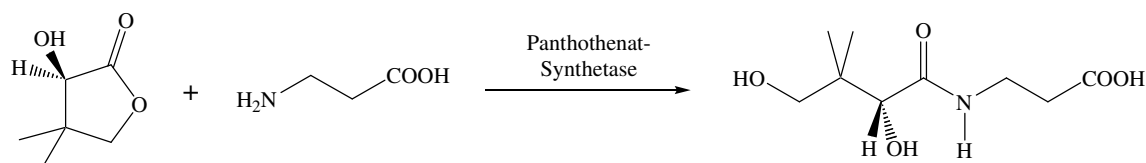
5.4.2 Hydrierung von Ketopantolacton

Die enantioselektive katalytische Hydrierung von α -Ketoestern kann mit einer hohen Reaktivität und Enantioselektivität durchgeführt werden. Als Katalysatoren werden Rhodium- und Ruthenium-Komplexe mit chiralen zweizähligen Liganden verwendet. Die Nachbarschaft einer funktionellen Gruppe zum Keton erhöht die Reaktivität und Selektivität der Reaktion. Für die Untersuchung chiraler Katalysatoren entwickelte sich die Hydrierung von Ketopantolacton zu einer Standardreaktion (Schema 5-4).



Schema 5-4: Katalytische Hydrierung von Ketopantolacton

(*R*)-Pantolacton wird mit β -Alanin zu (*R*)-Pantothensäure umgesetzt (Schema 5-5). Dies ist ein wichtiger Grundkörper für die Darstellung von Coenzym A und des Vitamin-B-Komplexes.



Schema 5-5: Darstellung von (*R*)-Pantothensäure aus (*R*)-Pantolacton und β -Alanin

Ein neutraler Rhodium-Komplex mit dem Ligand BPPM erreicht in der Hydrierung von Ketopantolacton eine Enantioselektivität von 87 % *ee*.¹³⁷ Die Liganden IndoNOP, oxoProNOP und isoAlaNOP erzielen bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von einer Atmosphäre eine optische Induktion bis zu 99 % *ee* (Abbildung 5-8).¹³⁸

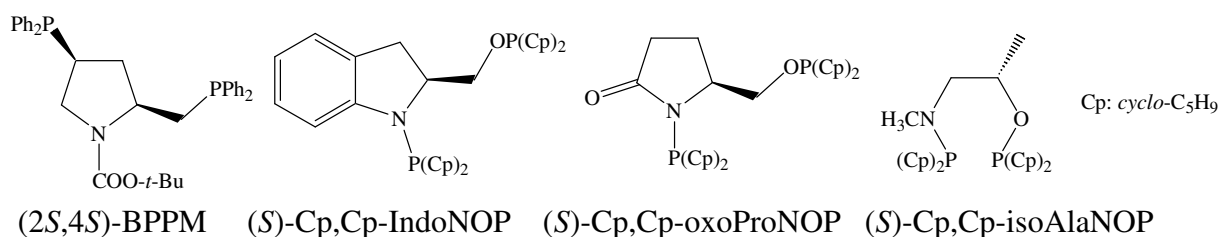


Abbildung 5-8: Liganden für die Hydrierung von Ketopantolacton mit Rhodium

Komplex **37** wird bei Standardbedingungen in der enantioselektiven Hydrierung von Ketopantolacton bei einem Katalysator:Substrat-Verhältnis von 1:200 getestet. Die Katalyse wird in einem Stahlautoklaven bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar und einer Temperatur von 50 °C durchgeführt. Nach 40 Stunden isoliert man das Reaktionsprodukt durch Destillation und bestimmt Ausbeute und Enantiomerenverhältnis durch Gaschromatographie.

Für die durchgeführten Katalysen wurde das *in situ*-System [Rh(cod)Cl]₂/(-)-Diop als Vergleichsgröße verwendet. Mit diesem Katalysator wird bei quantitativer Ausbeute ein Enantiomerenüberschuss von 55 % *ee* (*R*)-Pantolacton gebildet.¹³⁹ Die Untersuchung des Hetero-Metallkomplexes **37** zeigt in Toluol eine moderate katalytische Reaktivität, die zu 31 % hydriertem Produkt führt. Dabei wird jedoch nur eine sehr geringe Enantioselektivität von etwa 2 % *ee* erreicht. In THF erhält man eine geringere Reaktivität und das Produkt kann nur noch in etwa 15 % Ausbeute isoliert werden. Jedoch findet man einen Enantiomerenüberschuss von 58 % *ee* (Tabelle 5-5).

Tabelle 5-5: Hydrierung von Ketopantolacton mit dem Hetero-Metallkomplex **37**

Nr.	Katalysator	Solvens	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%]
1	[Rh(cod)Cl] ₂ /(-)-Diop	Toluol	100	55 (<i>R</i>)
2	37	Toluol	31.1	1.6 (<i>R</i>)
			31.2	1.7 (<i>R</i>)
3	37	THF	15.9	58.2 (<i>R</i>)
			13.5	58.7 (<i>R</i>)

Möglicherweise führt in THF eine teilweise Zersetzung des Komplexes **37** zur Bildung eines Rhodium-Diop-Katalysators, der für die beobachtete Enantioselektivität verantwortlich ist.

6 EXPERIMENTELLER TEIL

6.1 Allgemeines

6.1.1 Synthesebedingungen

Käufliche feste Edukte wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt, flüssige vor Gebrauch destilliert. Synthesen, die metallorganische Reagenzien beinhalteten, erfolgten in absoluten Lösungsmitteln unter N₂-Schutzgasatmosphäre. Die Trocknung und Stickstoffsättigung der Lösungsmittel wurde nach gängigen Methoden in Umlaufapparaturen durchgeführt.¹⁴⁰

Als stationäre Phase für die Chromatographie wurde Kieselgel (Merck 60, Korngröße 0.063-0.200 mm) verwendet. Für die Dünnschichtchromatographie wurden DC-Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator benutzt (Merck 60 F₂₅₄ Kieselgel, Schichtdicke 0.2 mm).

Kugelrohrdestillationen wurden mit dem Gerät des Typs GKR-50 der Firma Büchi durchgeführt.

Die Vakuumangaben entsprechen folgenden Drücken:

Ölpumpenvakuum (ÖV): 1-2 Torr

Hochvakuum (HV): <10⁻³ Torr

6.1.2 Analytik

Schmelzpunkte

Büchi SMP 20

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Elementaranalysen

elementar vario EL III

Mikroanalytisches Labor der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV - Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg

IR-Spektren

Bio-Rad FT-IR-Spektrometer FTS 155

Die Intensitäten werden folgendermaßen angegeben: s = strong, m = middle, w = weak, br = broad. Berücksichtigt werden nur charakteristische und intensive Banden (in cm^{-1}).

NMR-Spektroskopie

- Bruker AC-250 (^1H : 250.1 MHz, ^{13}C : 62.9 MHz; T = 24 °C)
- Bruker ARX-400 (^1H : 400.1 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz, ^{31}P : 162.0 MHz, ^{195}Pt : 85.6 MHz; T = 21 °C)
- Bruker Avance 300 (^1H : 300.1 MHz; T = 22 °C)
- Bruker Avance 400 (^1H : 400.1 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz; T = 24 °C)

Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten [ppm] relativ zu TMS (^1H - und ^{13}C -NMR), 85%iger Phosphorsäure (^{31}P -NMR) bzw. einer 1.2 M Lösung von Na_2PtCl_6 in D_2O (^{195}Pt -NMR) angegeben. Die Auswertung erfolgte soweit möglich nach erster Ordnung.

Angabemodus: chemische Verschiebung δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante nJ [Hz], Integral, Zuordnung)

Abkürzungen: s = Singulett, sb = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett

Polarimetrie

Perkin-Elmer Polarimeter 241

Gemessen wurde in 10-cm-Quarzküvetten bei den angegebenen Temperaturen.

Einheiten: Drehwert $[\alpha]_d^T$ in $\left[\frac{^\circ \cdot \text{ml}}{\text{g} \cdot \text{dm}} \right]$ und Konzentration c in $\left[\frac{\text{g}}{100 \text{ ml}} \right]$

Massenspektroskopie

- Varian MAT 311A (EI)
- Finnigan MAT 95 (FAB (Xe), LSI (Cs⁺), PI-DCI (NH₃))
- Thermo Quest Finnigan TSQ 7000 (ESI)

Die Intensitäten werden relativ zum stärksten Signal angegeben.

HPLC

Gerät	Hewlett Packard HP1090M
Thermostat	Column Thermostat Agilent 1100 Series
Software	HP Chemstation Rev. A.08.04
Detektor	Diodenarray-Detektor Sample: 220 nm, Bandwidth 10 Reference: 450 nm, Bandwidth 80 Spektrum: 190-600 nm, step 2 nm, threshold 0.5 mAU
Säule:	Daicel Chiralcel OD-RH 5 µm Cellulose tris, Länge 150 mm, Durchmesser 4.60 mm, Säulentemperatur 25 °C

Injektion von 7 µl (0.1 mg/ml) bei einem Fluss von 0.3 ml/min. Dies entspricht einem Druck von 47-53 bar.

Lösungsmittelgradient: 0 → 40 min: 10 → 80 % Acetonitril/Wasser
40 → 50 min: 80 % Acetonitril/Wasser

Gaschromatographie

- Hewlett-Packard HP 5890
- Fisons 8130

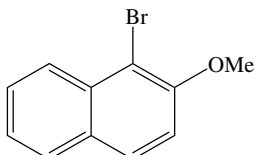
Die Bedingungen werden bei der Beschreibung der Katalysesysteme angegeben (Kapitel 6.6).

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturbestimmungen wurden von Dr. M. Zabel (Zentrale Analytik, Universität Regensburg) und Dr. F. J. Lahoz (Departamento de Química Inorgánica, Universidad Zaragoza) durchgeführt. Die verwendeten Geräte und die Programme zur Auswertung der gewonnenen Daten sind im Anhang genannt (Kapitel 8.1).

6.2 Synthese von (*S*)-2-Amino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl (*S*)-7

6.2.1 1-Brom-2-methoxynaphthalin 1



CAS-Nr.: [3401-47-6]

Darstellung analog Literatur³²:

Zu einer Lösung von 79 g 2-Methoxynaphthalin (0.50 mol) in 700 ml Eisessig wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 25.6 ml Brom (80 g, 0.50 mol) in 200 ml Eisessig innerhalb 1 h zugetropft. Nach 1 h Rühren wird der gebildete Niederschlag abgesaugt. Das Filtrat wird anschließend mit 2 l Wasser versetzt und nochmals abgesaugt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ethanol wird der farblose Niederschlag über Blaugel im Vakuum-Exsikkator getrocknet.

C₁₁H₉BrO: 236.9 g/mol

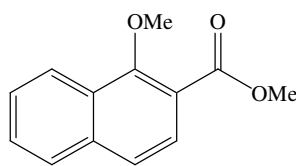
Ausbeute: 106.9 g (0.45 mol, 90 %) schillernde, farblose Flitter

Schmp.: 81-83 °C (Lit.³² 82-84 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3047w, 2972w, 1621m, 1502m, 1270s (CO), 1246m, 1063s (CBr), 804s, 743s

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.22 (d, ³*J*(H,H) = 8.2 Hz, 1H, C^{Naphthyl}H), 7.85-7.75 (m, 2H, C^{Naphthyl}H), 7.61-7.52 (m, 1H, C^{Naphthyl}H), 7.43-7.35 (m, 1H, C^{Naphthyl}H), 7.27 (d, ³*J*(H,H) = 7.3 Hz, 1H, C^{Naphthyl}H), 4.02 (s, 3H, OCH₃)

6.2.2 1-Methoxy-2-naphthalincarbonsäuremethylester 2



CAS-Nr.: [6039-59-4]

Darstellung analog Literatur³¹:

31 g paraffinfreies Natriumhydrid (1.29 mol), das durch Waschen mit Petrolether erhalten wurde, wird in 400 ml DMF suspendiert. Eine Lösung von 100 g 1-Hydroxy-2-naphthoesäure (0.53 mol) in 400 ml DMF wird unter Rühren zugetropft. Anschließend gibt man langsam 95 ml Methyljodid (216.6 g, 1.53 mol) zu und erhitzt 3 h auf 60 °C. Die erhaltene Suspension lässt man abkühlen und fügt weitere 8.0 g Natriumhydrid (0.35 mol) und 50 ml Methyljodid (114 g, 0.80 mol) zu, um die Umsetzung zu vervollständigen. Anschließend erhitzt man die Mischung weitere 2 h auf 60 °C. Die erkaltete Suspension wird in 800 ml 2 N Salzsäure eingebracht und mehrmals mit 300 ml Ether extrahiert. Nacheinander werden die vereinigten organischen Phasen mit jeweils 200 ml 2 N Salzsäure, 2 N Natriumsulfit-Lösung, 2 N Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert.

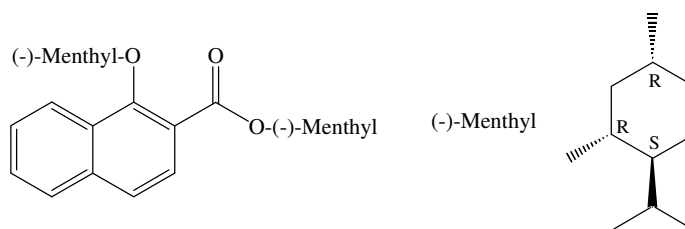
C₁₃H₁₂O₃: 216.2 g/mol

Ausbeute: 98.5 g (0.52 mol, 86 %) farblose, ölige Flüssigkeit

Sdp.: 95-105 °C / 0.001 torr (Lit.³¹ 107-112 °C, 0.4 torr bzw. 193-195 °C, 17 torr)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.32-8.24 (m, 1H, C^{Naphthyl}H), 7.90-7.81 (m, 2H, C^{Naphthyl}H), 7.65-7.51 (m, 3H, C^{Naphthyl}H), 4.07 (s, 3H, COOCH₃), 3.98 (s, 3H, OCH₃)

6.2.3 1-(-)-Menthoxy-2-naphthalincarbonsäure-(-)-menthylester 3



CAS-Nr.: [129656-73-1]

Darstellung analog Literatur³¹:

Man vermischt 250 g (-)-Menthol (1.60 mol) und 32.8 g Natriumhydrid (1.37 mol) und erhitzt langsam auf 65 °C. Unter Wasserstoffentwicklung bildet sich Natriummenthylat und die Reaktionsmischung verfestigt sich. Lässt die Gasentwicklung nach, wird die Temperatur auf 90 °C erhöht. Nach 1 h wird die zähe Masse auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig mit 200 ml DMF versetzt. Bei 50 °C tropft man zu der Suspension eine Lösung von 98.5 g 1-Methoxy-2-naphthalincarbonylmethylester **2** (0.456 mol) in 50 ml DMF. Nach 2 h Rühren lässt man abkühlen und versetzt die beige Suspension mit 500 ml 2 N Salzsäure und extrahiert mehrmals mit 300 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 N Salzsäure, 2 N Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird überschüssiges (-)-Menthol im Ölpumpenvakuum abdestilliert (120 °C, 0.1 torr) und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

C₃₁H₄₄O₃: 464.7 g/mol

Ausbeute: 156.7 g (0.337 mol, 74 %) farbloses Kristallpulver

Schmp.: 101-103 °C (Lit.³¹ 103-104 °C)

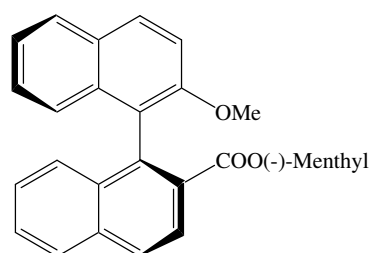
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3076w, 2960s (CH), 2931s (CH), 2870s (CH), 1709s (COOR), 1461m, 1403m, 1378m, 1320m, 1280s, 1235s, 1144s, 1090s, 983s, 812m, 768s

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.36-8.28 (m, 1H, C^{Naphthyl}H), 7.85-7.76 (m, 1H, C^{Naphthyl}H), 7.70-7.63 (m, 1H, C^{Naphthyl}H), 7.58-7.45 (m, 3H, C^{Naphthyl}H), 5.03 (dt, ³J(H,H) = 10.7 Hz, ³J(H,H) = 3.7 Hz, 1H, OC^{Menthyl}H), 4.33 (dt, ³J(H,H) = 10.4 Hz, ³J(H,H) = 4.4 Hz, 1H, OC^{Menthyl}H), 2.67 (dh, ³J(H,H) = 7.0 Hz, ³J(H,H) = 2.1 Hz, 1H, C^{Isopropyl}H), 2.24-2.12 (m, 1H, C^{Menthyl}H), 2.04 (dh, ³J(H,H) = 7.0 Hz, ³J(H,H) = 2.5 Hz,

^1H , $\text{C}^{\text{Isopropyl}}\text{H}$), 1.82-1.48 (m, 9H, $\text{C}^{\text{Menthyl}}\text{H}$), 1.30-0.82 (m, 21H, $\text{C}^{\text{Menthyl}}\text{H}$), 0.77-0.69 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.3 \text{ Hz}$, 3H, $\text{C}^{\text{Isopropyl}}\text{H}_3$)

Drehwert: λ [nm] 589 578 546 436
 c 1.0, CHCl_3 $[\alpha]_D^{25}$ -95 -98 -112 -206
 (Lit.³¹ $[\alpha]_D^{24}$ -97 (c 1.03, CHCl_3))

6.2.4 (S)-2-(-)-Menthoxycarbonyl-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl (S)-4



CAS-Nr.: [138604-66-7]

Darstellung analog Literatur³¹:

10 g Magnesium-Späne (0.411 mol) in 60 ml Ether werden mit 1 ml Dibromethan (2.18 g, 11.6 mmol) aktiviert. Nach Zugabe einer Lösung von 25.5 g **1** (0.108 mol) in 350 ml Ether im Ultraschallbad wird 4 h am Rückfluss erhitzt. Der gebildete Niederschlag wird durch Zugabe von 400 ml Benzol aufgelöst. Man versetzt den Ansatz mit 1 ml Dibromethan und rührt 2 h bei 50 °C. Die erhaltene Suspension wird vom überschüssigen Magnesium abgetrennt und bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 40 g **3** (86.1 mmol) in 400 ml Benzol getropft. Man lässt über Nacht rühren und erhitzt dann den Ansatz 2 h am Rückfluss. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung werden 400 ml 2 N Salzsäure zugegeben und das Produkt wird mehrmals mit je 300 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 250 ml 2 N Natriumcarbonat-Lösung und 250 ml Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird bei der Reaktion abgespaltenes (-)-Menthol durch Destillation entfernt (120 °C, 0.1 torr) und der Rückstand zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

C₃₂H₃₄O₃: 466.6 g/mol

Ausbeute: 29.7 g (63.7 mmol, 74 %) farbloses Pulver

Schmp.: 152 °C (Lit.³¹ 154-155 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061m, 2956s (CH), 2930s (CH), 2870m (CH), 1695s (COOR), 1510m, 1463s, 1340s, 1267s, 1132s, 1085s, 806s, 769s

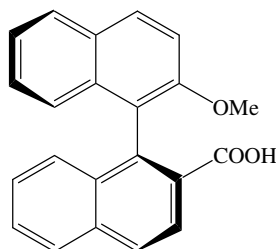
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.19-8.10 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 8.04-7.90 (m, 3H, C^{Binaphthyl}H), 7.89-7.80 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.58-7.48 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.46-7.23 (m, 4H, C^{Binaphthyl}H), 7.22-7.12 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.01-6.92 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 4.49 (dt, ³J(H,H) = 10.7 Hz, ³J(H,H) = 4.4 Hz, 1H, OC^{Menthyl}H), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 1.61-1.10 (m, 6H, C^{Menthyl}H), 0.93-0.43 (m, 11H, C^{Menthyl}H), -0.22 (dd, ³J(H,H) = 11.9 Hz, ³J(H,H) = 11.1 Hz, 1H, C^{6,Menthyl}H^{axial})

MS (EI, 70 eV): *m/z* 466.2 (30 %, M⁺), 328.2 (100 %, M⁺-C₁₀H₁₈)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436
c 1.0, CHCl ₃	$[\alpha]_D^{25}$	-164	-172	-201	-426
(Lit. ³¹ $[\alpha]_D^{25}$ -157 (c 1.00, CHCl ₃))					

Elementaranalyse:	ber.:	C 82.37	H 7.34
	gef.:	C 82.01	H 7.47

6.2.5 (S)-2-Carboxy-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl (S)-5



CAS-Nr.: [80317-69-7]

Darstellung in Anlehnung an Literatur³¹:

80 g (**S**)-**4** (0.171 mol) werden in einer Lösung von 50 g Kaliumhydroxid in 1 l Ethanol am Rückfluss erhitzt. Nach 5 h wird mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: Petrolether/Ethylacetat 10:1) die Vollständigkeit der Umsetzung kontrolliert. Etwa alle 5 h werden weitere 20 g Kaliumhydroxid zugefügt, bis kein Edukt mehr vorhanden ist. Normalerweise erhält man nach 36 h eine vollständige Umsetzung. Die abgekühlte Lösung wird mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert und die erhaltene Suspension mehrmals mit 300 ml Ether ausgeschüttelt. Die gesammelten Etherphasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird abgezogen. Das erhaltene Rohprodukt wird dreimal aus Ethanol umkristallisiert.

C₂₂H₁₆O₃: 328.4 g/mol

Ausbeute: 42.7 g (0.130 mol, 74 %) farblose Kristallnadeln

Schmp.: 188-190 °C (Lit.^{29b,31} 193-194 °C, 190-193 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3062m br (COOH), 2839m br (COOH), 2560m br (COOH), 1690s (COOH), 1623s, 1594s, 1467s, 1286s, 1251s, 1084s, 803s, 769s

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.19-8.10 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 8.02-7.84 (m, 4H, C^{Binaphthyl}H), 7.58-7.48 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.39-7.21 (m, 4H, C^{Binaphthyl}H), 7.20-7.11 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 6.91-6.85 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 3.64 (s, 3H, OCH₃)

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 171.7 (COOH), 154.2 (C^q), 138.0 (C^q), 135.5 (C^q), 133.8 (C^q), 133.0 (C^q), 129.6 (CH), 129.0 (C^q), 128.1 (CH), 128.0 (2 CH), 127.9 (CH), 127.8 (CH u. C^q), 126.7 (CH), 126.5 (2 CH), 124.8 (CH), 123.5 (CH), 121.5 (C^q), 113.6 (CH), 56.6 (OCH₃)

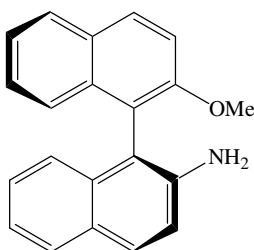
MS (EI, 70 eV): m/z 328.2 (100 %, M⁺)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436
c 1.0, THF	$[\alpha]_D^{25}$	-31	-33	-43	-161

(Lit.^{29b,31} $[\alpha]_D^{25}$ -26.9 (c 0.998, THF), $[\alpha]_D^{24}$ -26 (c 1.22, THF))

Elementaranalyse:	ber.:	C 80.47	H 4.91
	gef.:	C 80.40	H 5.10

6.2.6 (S)-2-Amino-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl (S)-6



CAS-Nr.: [134623-09-9]

Darstellung in Anlehnung an Literatur^{37a}:

15 g (S)-5 (45.7 mmol) werden 3 h in 75 ml Thionylchlorid am Rückfluss erhitzt. Man zieht die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab und entfernt Reste von Thionylchlorid, indem man den Rückstand zweimal in etwa 20 ml Benzol auflöst und das Lösungsmittel im Vakuum wieder abzieht. Das Säurechlorid wird im Ultraschallbad in Aceton gelöst. Unter Eiskühlung fügt man eine Lösung von 9.0 g Natriumazid (0.138 mol) in 75 ml Wasser innerhalb 1 h zu. Man lässt die Suspension auf Raumtemperatur erwärmen und rührt, bis man eine klare, gelbe Lösung erhält. Dann werden 600 ml Eiswasser zur Reaktionsmischung gegeben und diese wird auf etwa 5 °C abgekühlt. Das ausfallende ölige Azid verfestigt sich langsam und kann von der überstehenden Lösung abgetrennt werden. Der feste bzw. ölige Rückstand wird mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und anschließend in 750 ml THF und 150 ml Wasser am Rückfluss erhitzt. Dabei entstehende Gase werden über eine pneumatische Wanne aufgefangen und deren Volumen wird bestimmt (Gasmenge etwa 2 l). Nach 5-10 h ist die Reaktion abgeschlossen und ein Großteil des organischen Lösungsmittels wird abgezogen. Den Rückstand nimmt man in 500 ml Ether auf und säuert ihn mit 6 N Salzsäure an. Daraufhin wird das ausgefallene Hydrochlorid abfiltriert und die Etherphase verworfen. Die wässrige Mutterlauge wird mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht und das abgetrennte Hydrochlorid zugegeben. Diese basische Mischung wird mehrmals mit jeweils 300 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der erhaltene Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

C₂₁H₁₇NO: 299.4 g/mol

Ausbeute: 7.50 g (0.025 mol, 54 %) leicht bräunliche Kristallnadeln

Schmp.: 154 °C (Lit.^{37a} 159 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3468m (NH₂), 3372m (NH₂), 1619s (NH₂), 1508s, 1466s, 1431s, 1383s, 1263s, 1247s, 1076s, 814s, 747s

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.02 (d, ³J(H,H) = 9.1 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.92-7.88 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.83-7.78 (m, 2H, C^{Binaphthyl}H), 7.49 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.39-7.34 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.30-7.13 (m, 5H, C^{Binaphthyl}H), 7.01-6.98 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 3.29 (sb, 2H, NH₂)

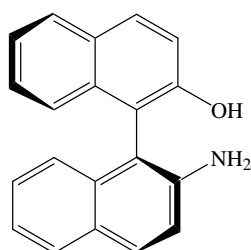
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 155.4 (C^q), 141.9 (C^q), 134.1 (C^q), 133.6 (C^q), 130.0 (CH), 129.5 (C^q), 129.0 (CH), 128.2 (C^q), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 126.9 (CH), 126.2 (CH), 125.0 (CH), 124.2 (CH), 123.9 (CH), 122.1 (CH), 118.8 (C^q), 118.2 (CH), 114.3 (CH), 113.8 (C^q), 56.8 (OCH₃)

MS (EI, 70 eV): m/z 299.2 (100 %, M⁺)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436
c 1.1, THF	$[\alpha]_D^{25}$	-125	-134	-168	-561
(Lit. ^{37a} $[\alpha]_D^{21}$ -117 (c 1.0, THF))					

Elementaranalyse:	ber.:	C 84.25	H 5.72	N 4.68
	gef.:	C 84.18	H 5.82	N 4.59

6.2.7 (S)-2-Amino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl (S)-7



CAS-Nr.: [137848-29-4]

8.0 g (S)-6 (26.8 mmol) werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und bei -15 °C mit 3 ml Bortribromid (7.9 g, 31.5 mmol) versetzt. Die klare Lösung lässt man über Nacht langsam auftauen. Bei etwa 0 °C bildet sich ein farbloser Niederschlag. Man hydrolysiert anschließend mit 20 ml kaltem Wasser und 20 ml 2 N Salzsäure. Die

Mischung wird mehrmals mit 250 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit je 100 ml 2 N Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Benzol umkristallisiert und die erhaltenen farblosen Kristalle werden im Hochvakuum bei 50 °C getrocknet, um im Kristall eingeschlossenes Benzol zu entfernen.

C₂₀H₁₅NO: 285.3 g/mol

Ausbeute: 7.6 g (26.6 mmol, 93 %) farblose Kristallnadeln

Schmp.: 168-170 °C (Lit.^{27c} 171-173 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3403m (NH₂), 3328m (NH₂), 3199m br (OH), 1620s (NH₂), 1595s, 1512s, 1381s, 1218s, 1176s, 1145s, 822s, 751s, 661m

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.93 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.91-7.78 (m, 3H, C^{Binaphthyl}H), 7.39 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.37-7.32 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.30-7.21 (m, 3H, C^{Binaphthyl}H), 7.20-7.16 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.12 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.07-7.04 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 4.89 (sb, 1H, OH), 3.49 (sb, 2H, NH₂)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 151.8 (C^q), 143.6 (C^q), 134.1 (C^q), 133.2 (C^q), 130.5 (CH), 130.3 (CH), 129.5 (C^q), 128.4 (C^q), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 127.3 (CH), 126.9 (CH), 124.5 (CH), 123.7 (CH), 123.6 (CH), 122.7 (CH), 118.1 (CH), 117.7 (CH), 114.2 (C^q), 108.6 (C^q)

MS (EI, 70 eV): m/z 285.2 (100 %, M⁺)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436
c 1.0, THF	$[\alpha]_D^{25}$	-122	-132	-171	-653
(Lit. ^{27c} $[\alpha]_D^{25}$ -117 (c 1.0, THF))					

Elementaranalyse:	ber.:	C 84.19	H 5.30	N 4.91
	gef.:	C 84.13	H 5.20	N 4.90

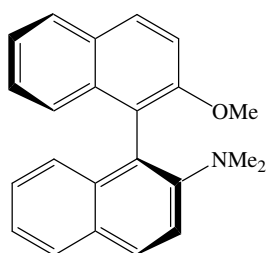
6.3 Synthese der Liganden

6.3.1 Alkylierte Amine

Allgemeine Arbeitsvorschrift⁵³ zur Synthese der alkylierten Amine (S)-8, (S)-9 und (S)-10:

In eine Mischung von 3.5 ml 20%iger Schwefelsäure, 3.1 ml 35%ige Formaldehyd-Lösung und 10 ml THF wird unter Eiskühlung eine Suspension von 3.50 mmol Amin und 930 mg Natriumborhydrid (0.245 mol), bzw. 1.86 g (0.490 mmol) für das Diamin (S)-10, in 80 ml THF zugetropft. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 1 h. Der Ansatz wird in 400 ml 2%ige Kaliumhydroxid-Lösung eingegossen und mehrmals mit je 100 ml Ethylacetat ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und der Rückstand wird nach Abziehen des Lösungsmittels durch Chromatographie bzw. Umkristallisation unter Lichtausschluss gereinigt.

6.3.1.1 (S)-2-Dimethylamino-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl (S)-8



Edukt: 1.1 g (S)-6 (3.50 mmol)

Das Produkt wird durch Umkristallisieren aus einer 1:1-Mischung von Ethanol und Benzol als farbloses Kristallpulver isoliert.

C₂₃H₂₁NO: 327.4 g/mol

Ausbeute: 0.97 g (2.98 mmol, 85 %) farbloses Pulver

Schmp.: 191-192 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060w, 2948w, 2860w, 2827m (CH₃), 2784w (NCH₃), 1619m, 1592m, 1504s, 1462m, 1264s, 1254s, 1129m, 1085s, 1054m, 981s, 809s, 753s

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.98 (d, ³*J*(H,H) = 9.1 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.92 (d, ³*J*(H,H) = 8.7 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.88-7.82 (m, 2H, C^{Binaphthyl}H), 7.53 (d, ³*J*(H,H) = 9.1 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.47 (d, ³*J*(H,H) = 9.1 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.39-7.06 (m, 6H, C^{Binaphthyl}H), 3.81 (s, 3H, OCH₃), 2.55 (s, 6H, N(CH₃)₂)

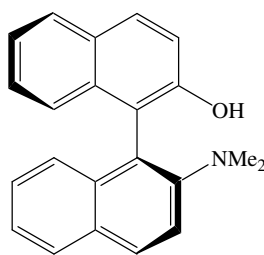
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 154.8 (C^q), 150.3 (C^q), 134.1 (C^q), 133.9 (C^q), 129.9 (C^q), 129.3 (C^q), 129.2 (CH), 128.8 (CH), 127.9 (CH), 127.8 (CH), 126.2 (CH), 125.9 (CH), 125.7 (CH), 125.3 (CH), 124.5 (C^q), 123.6 (CH), 123.5 (CH), 122.3 (C^q), 119.9 (CH), 113.7 (CH), 56.4 (OCH₃), 43.7 (N(CH₃)₂)

MS (EI, 70 eV): *m/z* 327.2 (100 %, M⁺), 312.2 (30 %, M⁺-CH₃), 294.2 (26 %, M⁺-OCH₃), 281.2 (37 %, M⁺-C₂H₆O), 268.2 (31 %, M⁺-C₃H₉N)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436
c 0.9, C ₆ H ₆	$[\alpha]_D^{25}$	-154	-165	-203	-647

Elementaranalyse:	ber.:	C 84.37	H 6.46	N 4.27
	gef.:	C 84.09	H 6.52	N 4.16

6.3.1.2 (S)-2-Dimethylamino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl (S)-9



CAS-Nr.: [189035-69-6]

Darstellung analog Literatur⁵³:

Edukt: 1.0 g (S)-7 (3.50 mmol)

Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Methylenchlorid) und Umkristallisieren aus Ethanol ergibt das Produkt als farblose Kristallnadeln.

C₂₂H₁₉NO: 313.4 g/mol

Ausbeute: 0.77 g (2.45 mmol, 70 %) farblose Kristallnadeln

Schmp.: 186 °C (Lit.⁵³ 194-195.5 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3062w (OH), 2956w, 2871w, 2837w, 2791w (NCH₃), 1619m, 1590s, 1508s, 1465s, 1354m, 1326s, 1225s, 1191m, 989s, 954s, 823s, 752s

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.97 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.90 (d, ³J(H,H) = 9.3 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.89-7.83 (m, 2H, C^{Binaphthyl}H), 7.52 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.40 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.36-7.03 (m, 6H, C^{Binaphthyl}H), 2.66 (s, 6H, N(CH₃)₂)

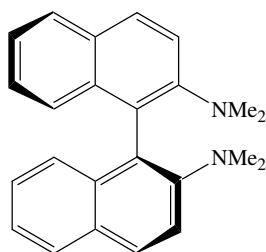
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 151.6 (C^q), 149.3 (C^q), 134.1 (C^q), 133.9 (C^q), 130.1 (C^q), 129.9 (CH), 129.7 (CH), 129.3 (C^q), 128.1 (CH), 127.9 (CH), 126.5 (CH), 126.3 (CH), 125.9 (CH), 125.7 (CH), 124.2 (CH), 123.2 (CH), 122.2 (C^q), 119.4 (CH), 118.3 (C^q), 118.3 (CH), 43.6 (N(CH₃)₂)

MS (EI, 70 eV): *m/z* 313.2 (100 %, M⁺), 268.2 (100 %, M⁺-C₂H₇N)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436
c 1.0, THF	$[\alpha]_D^{25}$	-34	-38	-58	-407
(Lit. ⁵³ $[\alpha]_D^{20}$ -32.6 (c 1.0, THF))					

Elementaranalyse:	ber.:	C 84.32	H 6.11	N 4.47
	gef.:	C 84.00	H 6.12	N 4.39

6.3.1.3 (S)-N,N,N',N'-Tetramethyl-1,1'-binaphthyl-2,2'-diamin (S)-10



CAS-Nr.: [135759-57-8]

Darstellung in Anlehnung an Literatur^{45b}:

Edukt: 1.0 g 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamin (3.50 mmol)

Das Rohprodukt wird aus einer 1:1-Mischung von Benzol und Ethanol umkristallisiert.

C₂₄H₂₄N₂: 340.5 g/mol

Ausbeute: 0.65 g (1.93 mmol, 55 %) hellgelbes Pulver

Schmp.: 243-245 °C (Lit.^{45a} 252-256 °C ((*R*)-Enantiomer))

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3047w, 2973w, 2932w, 2821w, 2770m (NCH₃), 1615m, 1592m, 1479m, 1339s, 1139m, 996s, 981w, 823s, 752s

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.88 (d, ³*J*(H,H) = 8.7 Hz, 2H, C^{Binaphthyl}H), 7.82 (d, ³*J*(H,H) = 7.9 Hz, 2H, C^{Binaphthyl}H), 7.48 (d, ³*J*(H,H) = 8.7 Hz, 2H, C^{Binaphthyl}H), 7.39-7.12 (m, 6H, C^{Binaphthyl}H), 2.49 (s, 12H, 2 N(CH₃)₂)

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 149.8 (2 C^q), 134.8 (2 C^q), 129.8 (2 C^q), 128.5 (2 CH), 127.7 (2 CH), 126.3 (2 C^q), 126.3 (2 CH), 125.9 (2 CH), 123.4 (2 CH), 120.6 (2 CH), 43.5 (2 N(CH₃)₂)

MS (EI, 70 eV): *m/z* 340.3 (19 %, M⁺)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436
c 1.0, C ₆ H ₆	$[\alpha]_D^{25}$	+201	+213	+260	+818

(Lit.^{45a} $[\alpha]_D^{25}$ -186 ((*R*)-Enantiomer, c unbekannt, C₆H₆))

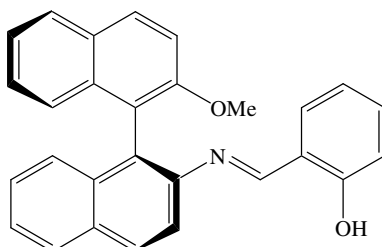
Elementaranalyse:	ber.:	C 84.67	H 7.10	N 8.13
	gef.:	C 84.13	H 7.11	N 8.10

6.3.2 Schiff-Basen

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Schiff-Basen (**S**)-**11** – (**S**)-**15**:

5.0 mmol des Amins werden mit 400 mg Magnesiumsulfat in 30 ml Benzol suspendiert. Nach Zugabe von 5.5 mmol Aldehyd wird die Mischung 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe bis orange Reaktionsmischung wird filtriert und das Lösungsmittel und überschüssiger Aldehyd werden im Vakuum bei leichtem Erwärmen abgezogen. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Kristallisation bzw. Sublimation gereinigt.

6.3.2.1 (**S**)-2-Methoxy-2'-(2-hydroxybenzylidenamino)-1,1'-binaphthyl (**S**)-**11**



Edukte: 1.5 g (**S**)-**6** (5.0 mmol) und 0.57 ml Salicylaldehyd (0.67 g, 5.5 mmol)

Man erhält die reine Verbindung durch Umkristallisieren des Rohprodukts aus absolutem Ethanol.

C₂₈H₂₁NO₂: 403.5 g/mol

Ausbeute: 1.90 g (4.89 mmol, 80 %) gelbes Pulver

Schmp.: 178-180 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3055w, 2839w, 1613s (C=N), 1569s, 1504s, 1462s, 1268s, 1252s, 1188m, 1149s, 1085s, 1054s, 1022m, 967m, 903m, 808s, 751s, 681m, 531m

¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆, TMS): δ = 12.74 (s, 1H, OH), 8.24 (s, 1H, N=CH), 7.86-7.68 (m, 4H, C^{Aromat}H), 7.53 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 7.32 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 7.25-6.97 (m, 6H, C^{Aromat}H), 6.73-6.90 (m, 3H, C^{Aromat}H), 6.56-6.46 (m, 1H, C^{Aromat}H), 3.29 (s, 3H, OCH₃)

¹³C-NMR (63 MHz, C₆D₆, TMS): δ = 162.0 (C^q), 161.6 (N=CH), 155.2 (C^q), 144.3 (C^q), 134.5 (C^q), 134.4 (C^q), 133.3 (C^q), 133.0 (CH), 132.3 (CH), 130.5 (CH), 130.1

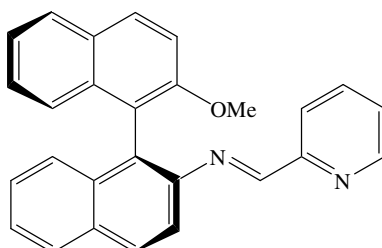
(C^q), 129.7 (C^q), 129.5 (CH), 128.7 (CH), 128.4 (CH), 127.4 (CH), 127.1 (2 CH), 126.1 (CH), 125.4 (CH), 124.0 (CH), 120.3 (C^q), 119.8 (C^q), 118.5 (CH), 117.7 (CH), 117.6 (CH), 113.8 (CH), 55.9 (OCH₃)

MS (EI, 70 eV): *m/z* 403.1 (100 %, M⁺)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546
c 1.0, C ₆ H ₆	$[\alpha]_D^{25}$	+40	+43	+56

Elementaranalyse:	ber.:	C 83.35	H 5.25	N 3.47
	gef.:	C 83.03	H 5.30	N 3.50

6.3.2.2 (S)-2-Methoxy-2'-(2-pyridinylmethylenamino)-1,1'-binaphthyl (S)-12



Edukte: 1.5 g (S)-6 (5.0 mmol) und 0.53 ml 2-Pyridinaldehyd (0.59 g, 5.5 mmol)

Das gewünschte Produkt wird durch Kugelrohrdestillation bei 165 °C im Hochvakuum isoliert.

C₂₇H₂₀N₂O: 388.5 g/mol

Ausbeute: 1.2 g (3.09 mmol, 62 %) gelber, glasartiger Feststoff

Schmp.: 78-82 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3055m, 3006w, 2937w, 2838w, 1620s (C=N), 1590s, 1506s, 1467s, 1433m, 1334m, 1264s, 1254s, 1211m, 1148m, 1085s, 1054s, 813s, 748s, 682m, 617m

¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆, TMS): δ = 8.86 (d, ⁴*J*(H,H) = 0.5 Hz, 1H, N=CH), 8.32 (ddd, ³*J*(H,H) = 4.8 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.8 Hz, ⁵*J*(H,H) = 1.0 Hz, 1H, C^{Pyridyl}H⁶), 7.78-7.65 (m, 4H, C^{Binaphthyl}H), 7.59 (d, ³*J*(H,H) = 7.9 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.54-7.42 (m, 2H, C^{Binaphthyl}H), 7.29 (d, ³*J*(H,H) = 8.7 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.23-6.98 (m, 5H, C^{Binaphthyl}H und C^{Pyridyl}H³), 6.66 (ddd, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, ³*J*(H,H) = 4.8 Hz, ⁴*J*(H,H) = 0.7 Hz, 1H,

$C^{\text{Pyridyl}}H^4$), 6.41 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 4.8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.3 \text{ Hz}$, 1H, $C^{\text{Pyridyl}}H^5$), 3.22 (s, 3H, OCH_3)

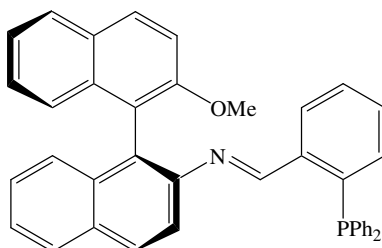
$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 161.7$ (N=CH), 155.7 (C^q), 155.6 (C^q), 149.5 (CH), 148.4 (C^q), 135.9 (CH), 134.6 (C^q), 134.5 (C^q), 132.9 (C^q), 129.8 (CH), 129.6 (CH), 128.6 (C^q), 128.5 (CH), 128.3 (CH), 127.8 (C^q), 127.0 (CH), 126.9 (CH), 126.8 (CH), 126.3 (CH), 125.4 (CH), 124.6 (CH), 123.9 (CH), 121.3 (C^q), 121.2 (CH), 119.4 (CH), 113.7 (CH), 56.0 (OCH_3)

MS (EI, 70 eV): m/z 388.1 (100 %, M^+), 357.2 (52 %, $M^+ - \text{CH}_3\text{O}$)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546
c 1.1, C_6H_6	$[\alpha]_D^{25}$	-224	-241	-303

Elementaranalyse:	ber.:	C 83.48	H 5.19	N 7.21
	gef.:	C 83.25	H 5.36	N 7.01

6.3.2.3 (S)-2-Methoxy-2'-(2-diphenylphosphanylbenzylidenamino)-1,1'-binaphthyl (S)-13



Edukte: 1.5 g (S)-6 (5.0 mmol) und 1.6 g (2-Formylphenyl)diphenylphosphan (5.5 mmol)

Man nimmt das Rohprodukt in 400 ml heißem absolutem Methanol auf, filtriert die trübe Lösung und lässt das Produkt bei $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ auskristallisieren.

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{NOP}$: 571.7 g/mol

Ausbeute: 1.8 g (3.15 mmol, 63 %) hellgelbe Kristalle

Schmp.: 146-148 $^\circ\text{C}$

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3054w, 2838w, 1618s (C=N), 1591s, 1507s, 1462s, 1432s (P-Ar), 1341m, 1265s, 1148m, 1085s, 1054ss, 1023m, 967m, 808s, 764s, 695s, 516m, 498s, 471s, 436m

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (400 MHz, C_6D_6 , TMS): δ = 9.48 (d, $^4J(\text{H,H}) = 5.5$ Hz, 1H, N=CH), 7.84 7.79 (m, 1H, $\text{C}^{\text{Aromat}}\text{H}$), 7.75-7.60 (m, 5H, $\text{C}^{\text{Aromat}}\text{H}$), 7.52-7.48 (m, 1H, $\text{C}^{\text{Aromat}}\text{H}$), 7.46-7.42 (m, 1H, $\text{C}^{\text{Aromat}}\text{H}$), 7.32-6.97 (m, 15H, $\text{C}^{\text{Aromat}}\text{H}$), 6.93-6.88 (m, 1H, $\text{C}^{\text{Aromat}}\text{H}$), 6.79- 6.69 (m, 2H, $\text{C}^{\text{Aromat}}\text{H}$), 3.21 (s, 3H, OCH_3)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 85%ige H_3PO_4): δ = -14.39 (s)

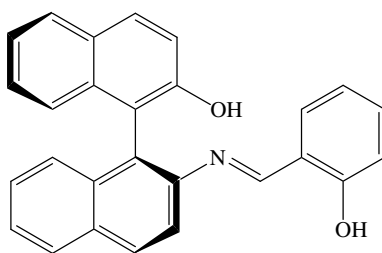
^{13}C -NMR (101 MHz, C_6D_6 , TMS): δ = 159.0 (d, $^3J(\text{C,P}) = 25.5$ Hz, N=CH), 155.6 (C^{q}), 149.4 (C^{q}), 140.3 (d, $J(\text{C,P}) = 17.6$ Hz, C^{q}), 138.4 (d, $J(\text{C,P}) = 20.1$ Hz, C^{q}), 137.1 (d, $J(\text{C,P}) = 13.0$ Hz, C^{q}), 137.0 (d, $J(\text{C,P}) = 12.7$ Hz, C^{q}), 134.6 (C^{q}), 134.5 (CH), 134.4 (CH), 134.3 (CH), 134.2 (CH), 133.5 (CH), 132.5 (C^{q}), 130.7 (CH), 129.6 (CH), 129.4 (C^{q}), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (2 CH), 128.9 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (CH), 127.9 (C^{q}), 127.8 (d, $J(\text{C,P}) = 4.3$ Hz, CH), 126.8 (2 CH), 126.6 (CH), 126.3 (CH), 125.7 (C^{q}), 125.0 (CH), 123.7 (CH), 121.2 (C^{q}), 120.0 (CH), 113.6 (CH), 55.9 (OCH_3)

MS (EI, 70 eV): m/z 571.1 (8 %, $\text{M}^{+\bullet}$), 556.1 (8 %, $\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_3$), 540.0 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_3\text{O}$), 494.1 (22 %, $\text{M}^{+\bullet}-\text{C}_6\text{H}_5$)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546
c 1.0, C_6H_6	$[\alpha]_D^{25}$	-177	-190	-240

Elementaranalyse:	ber.:	C 84.04	H 5.29	N 2.45
	gef.:	C 83.36	H 5.30	N 2.21

6.3.2.4 (S)-2-Hydroxy-2'-(2-hydroxybenzylidenamino)-1,1'-binaphthyl (S)-14



Edukte: 1.4 g (S)-7 (5.0 mmol) und 0.57 ml Salicylaldehyd (0.67 g, 5.5 mmol)

Durch Umkristallisieren aus absolutem Benzol gewinnt man den Liganden in reiner Form.

C₂₇H₁₉NO₂: 389.5 g/mol

Ausbeute: 0.88 g (2.26 mmol, 45 %) orange Kristalle

Schmp.: 221-223 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3333m br (OH), 3057w, 1611s (C=N), 1505s, 1433m, 1346s, 1278s, 1203s, 1149s, 978m, 815m, 752s

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 12.01 (s, 1H, C^{Phenyl}OH), 8.71 (s, 1H, N=CH) 8.11 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 7.98 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 7.95 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 7.88 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 7.67 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 7.54-7.49 (m, 1H, C^{Aromat}H), 7.40-7.19 (m, 7H, C^{Aromat}H), 7.02 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 6.84-6.79 (m, 1H, C^{Aromat}H), 6.76 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 4.94 (sb, 1H, C^{Binaphthyl}OH)

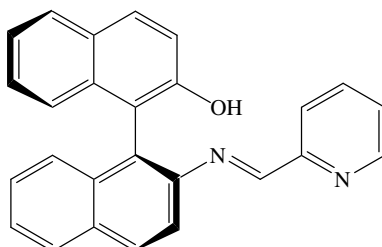
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 162.4 (N=CH), 160.9 (C^q), 150.9 (C^q), 145.1 (C^q), 133.6 (C^q), 133.4 (C^q), 133.1 (CH), 132.8 (C^q), 132.2 (CH), 130.8 (CH), 130.3 (CH), 129.0 (C^q), 128.3 (2 CH), 127.6 (CH), 126.7 (CH), 126.4 (CH), 126.3 (CH), 125.3 (C^q), 124.5 (CH), 123.4 (CH), 119.1 (C^q), 118.7 (CH), 117.5 (CH), 117.4 (CH), 117.3 (CH), 115.7 (C^q)

MS (EI, 70 eV): *m/z* 389.1 (38 %, M⁺), 372.2 (60 %, M⁺-OH), 268.2 (100 %, M⁺-C₆H₇NO)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546
c 1.0, C ₆ H ₆	$[\alpha]_D^{25}$	-179	-190	-233

Elementaranalyse:	ber.:	C 83.27	H 4.92	N 3.60
	gef.:	C 82.89	H 4.90	N 3.38

6.3.2.5 (S)-2-Hydroxy-2'-(2-pyridinylmethylenamino)-1,1'-binaphthyl (S)-15



CAS-Nr.: [317330-11-3]

Edukte: 1.4 g (S)-7 (5.0 mmol) und 0.53 ml 2-Pyridinaldehyd (0.59 g, 5.5 mmol)

Das Rohprodukt wird in heißem absolutem Toluol aufgenommen, filtriert und über Nacht gerührt. Die Kristallisation wird bei -25 °C vervollständigt.

C₂₆H₁₈N₂O: 374.4 g/mol

Ausbeute: 1.21 g (3.21 mmol, 65 %) gelbes Pulver

Schmp.: 179-181 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3333m br (OH), 3057w, 1611s (C=N), 1571m, 1505s, 1433m, 1346s, 1278s, 1203m, 1149m, 978m, 815s, 752s, 633m

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.53 (s, 1H, N=CH), 8.45 (ddd, ³J(H,H) = 4.8 Hz, ⁴J(H,H) = 1.7 Hz, ⁵J(H,H) = 1.0 Hz, 1H, C^{Pyridyl}H⁶), 8.00 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 7.94-7.77 (m, 3H, C^{Aromat}H), 7.65-6.98 (m, 11H, C^{Aromat}H), 6.21 (s, 1H, OH)

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 161.4 (N=CH), 154.2 (C^q), 151.2 (C^q), 149.2 (CH), 147.7 (C^q), 136.6 (CH), 134.0 (C^q), 133.6 (C^q), 132.6 (C^q), 130.5 (CH), 129.8 (CH), 129.0 (C^q), 128.3 (CH), 128.0 (CH), 127.2 (CH), 126.5 (CH), 126.4 (CH), 125.8 (CH), 125.2 (CH), 125.1 (CH), 123.9 (C^q), 123.2 (CH), 121.5 (CH), 118.9 (CH), 118.3 (CH), 116.8 (C^q)

MS (EI, 70 eV): m/z 374.1 (40 %, M⁺), 357.2 (88 %, M⁺-OH), 268.2 (100 %, M⁺-C₆H₆N₂)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546
c 1.1, C ₆ H ₆	$[\alpha]_D^{25}$	+276	+296	+374

Elementaranalyse:	ber.:	C 83.40	H 4.85	N 7.48
	gef.:	C 82.95	H 4.92	N 7.40

6.3.2.6 2-Hydroxy-2'-(2-pyridinylmethylamino)-1,1'-binaphthyl *rac*-15

Edukte: 1.4 g *rac*-7 (5.0 mmol) und 0.53 ml 2-Pyridinaldehyd (0.59 g, 5.5 mmol)

Darstellung analog zu (*S*)-15

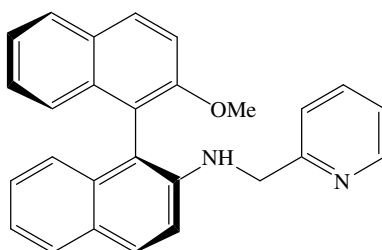
C₂₆H₁₈N₂O: 374.4 g/mol

Schmp.: 217-218 °C

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.53 (s, 1H, N=CH), 8.25 (ddd, ³J(H,H) = 4.8 Hz, ⁴J(H,H) = 1.7 Hz, ⁵J(H,H) = 1.0 Hz, 1H, C^{Pyridyl}H⁶), 7.95 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 7.93-7.80 (m, 3H, C^{Aromat}H), 7.60-7.10 (m, 10H, C^{Aromat}H), 7.04 (m, 1H, C^{Pyridyl}H⁵), 6.51 (s, 1H, OH)

6.3.3 Hydrierte Schiff-Basen

6.3.3.1 (*S*)-2-Methoxy-2'-(2-pyridinylmethylamino)-1,1'-binaphthyl (*S*)-16



Zu einer Lösung von 0.8 g Imin (*S*)-12 (2.06 mmol) in 40 ml Methanol gibt man 125 mg Natriumborhydrid (3.31 mmol). Die Reaktionsmischung wird über Nacht am Rückfluss erhitzt und anschließend in 100 ml Ether aufgenommen. Man extrahiert das Gemisch zweimal mit je 50 ml Wasser, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel:

Methylenchlorid/Aceton 9:1) und anschließendes Umkristallisieren aus Methanol erhält man das Produkt als farblose Kristallnadeln.

C₂₇H₂₂N₂O: 390.5 g/mol

Ausbeute: 0.50 g (1.28 mmol, 62 %) farblose Kristallnadeln

Schmp.: 168 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3379w (NH), 3054w, 2838w, 1619s, 1595s, 1569m, 1509s, 1486m, 1423s, 1350m, 1332m, 1263s, 1220m, 1148m, 1084s, 1052m, 1021m, 812s, 745s

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.47 (ddd, ³J(H,H) = 4.9 Hz, ⁴J(H,H) = 1.7 Hz, ⁵J(H,H) = 0.9 Hz, 1H, C^{Pyridyl}H⁶), 8.03 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 7.93-7.89 (m, 1H, C^{Aromat}H), 7.81-7.74 (m, 2H, C^{Aromat}H), 7.53-7.48 (m, 2H, C^{Aromat}H), 7.39-7.34 (m, 1H, C^{Aromat}H), 7.29-7.06 (m, 7H, C^{Aromat}H), 6.96-6.92 (m, 1H, C^{Pyridyl}H⁵), 4.61-4.47 (m, 2H, CH₂), 4.35 (sb, 1H, NH), 3.81 (s, 3H, OCH₃)

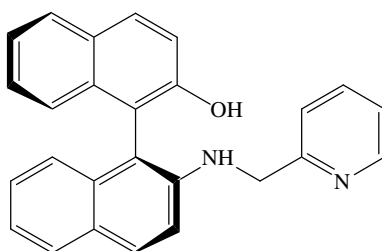
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 159.9 (C^q), 155.5 (C^q), 149.1 (CH), 143.1 (C^q), 136.5 (CH), 134.0 (C^q), 133.9 (C^q), 130.1 (CH), 129.6 (C^q), 129.1 (CH), 128.1 (CH), 128.0 (CH), 127.4 (C^q), 126.8 (CH), 126.2 (CH), 125.2 (CH), 124.1 (CH), 123.9 (CH), 121.8 (CH), 121.7 (CH), 120.8 (CH), 118.6 (C^q), 114.2 (CH), 113.8 (CH), 113.6 (C^q), 56.7 (OCH₃), 49.4 (NCH₂)

MS (PI-DCI (NH₃)): *m/z* 391.3 (100 %, MH⁺)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436
c 1.0, C ₆ H ₆	$[\alpha]_D^{25}$	-97	-103	-132	-504

Elementaranalyse:	ber.:	C 83.05	H 5.68	N 7.17
	gef.:	C 82.90	H 5.60	N 7.15

6.3.3.2 (S)-2-Hydroxy-2'-(2-pyridinylmethylamino)-1,1'-binaphthyl (S)-17



Zu einer Lösung von 1.2 g Imin (S)-15 (3.21 mmol) in 80 ml Methanol gibt man 150 mg Natriumborhydrid (4.00 mmol). Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur entfärbt sich die Reaktionsmischung. Sie wird in 50 ml Ether und 50 ml Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wird mehrmals mit 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird abgezogen. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Petrolether/Ethylacetat 1:1), anschließend in ca. 20 ml Methylenchlorid aufgenommen und in 500 ml Hexan unter kräftigem Rühren eingetropt. Der ausfallende licht- und luftempfindliche Niederschlag wird am nächsten Tag abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

C₂₆H₂₀N₂O: 376.5 g/mol

Ausbeute: 0.85 g (2.25 mmol, 70 %) farbloses Pulver

Schmp.: 138-140 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3494w, 3418m (NH), 3056m, 1618s, 1597s, 1510s, 1430s, 1377m, 1341s, 1310s, 1274m, 1217s, 1179m, 1148s, 974m, 813s, 753s, 621m, 428m

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ + 1 Tropfen D₂O, TMS): δ = 8.40 (ddd, ³J(H,H) = 4.9 Hz, ⁴J(H,H) = 1.7 Hz, ⁵J(H,H) = 0.9 Hz, 1H, C^{Pyridyl}H⁶), 7.95 (d, ³J(H,H) = 8.9 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 7.91-7.87 (m, 1H, C^{Aromat}H), 7.79-7.71 (m, 2H, C^{Aromat}H), 7.61-7.56 (m, 1H, C^{Aromat}H), 7.42 (d, ³J(H,H) = 9.1 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 7.38-7.32 (m, 1H, C^{Aromat}H), 7.46-6.94 (m, 8H, C^{Aromat}H), 4.76 (s, 1H, NH), 4.67 (d, ²J(H,H) = 17.2 Hz, 1H, NCH^AH^B), 4.49 (d, ²J(H,H) = 17.2 Hz, 1H, NCH^AH^B)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 158.9 (C^q), 152.4 (C^q), 148.9 (CH), 144.4 (C^q), 136.9 (CH), 134.1 (C^q), 133.9 (C^q), 130.4 (CH), 130.3 (CH), 129.6 (C^q), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.7 (C^q), 127.0 (CH), 126.8 (CH), 124.8 (CH), 123.9 (CH), 123.6

(CH), 122.4 (CH), 122.1 (CH), 121.3 (CH), 118.8 (CH), 114.8 (C^q), 114.1 (CH), 110.4 (C^q), 48.6 (NCH₂)

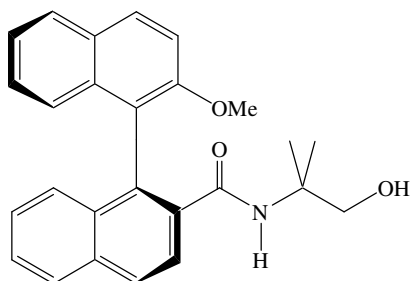
MS (EI, 70 eV): m/z 376.4 (100 %, M⁺), 358.4 (40 %, M⁺-H₂O), 280.3 (34 %, M⁺-C₃H₄N), 268.3 (45 %, M⁺-C₆H₈N₂)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436
c 1.0, C ₆ H ₆	$[\alpha]_D^{25}$	-155	-166	-208	-728

Elementaranalyse:	ber.:	C 82.95	H 5.35	N 7.44
	gef.:	C 82.31	H 5.35	N 7.39

6.3.4 Synthese eines Oxazolin-Liganden

6.3.4.1 (S)-2-Methoxy-2'-(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)aminocarbonyl-1,1'-binaphthyl (S)-18



Darstellung in Anlehnung an Literatur⁴⁸:

Eine Mischung aus 1.5 g (S)-5 (4.57 mmol) und 20 ml Thionylchlorid (32.8 g, 0,276 mol) wird 3 h am Rückfluss erhitzt. Nach gründlichem Abziehen des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum wird das grünlich gelbe Säurechlorid in 10 ml THF gelöst und bei etwa 0 °C zu einer Lösung von 1.25 g 2-Amino-2-methylpropanol (14.0 mmol) und 2 ml Triethylamin in 15 ml THF getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur werden 2/3 vom THF abgezogen und die Suspension wird in 200 ml Ethylacetat aufgenommen. Die organische Phase wäscht man mit 2 N Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand durch

Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Ethylacetat) und anschließendes Umkristallisieren aus Toluol gereinigt.

C₂₆H₂₅NO₃: 399.5 g/mol

Ausbeute: 1.61 g (4.0 mmol, 88 %) beiges Pulver

Schmp.: 198 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3353m br (OH), 3060w, 2967w, 2933w, 2900w, 2841w, 1641s (CONHR), 1518s, 1464s, 1336m, 1266s, 1080m, 1061s, 807m, 761m

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.11-7.86 (m, 5H, C^{Binaphthyl}H), 7.56-7.45 (m, 2H, C^{Binaphthyl}H), 7.41-7.18 (m, 4H, C^{Binaphthyl}H), 7.01 (d, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 5.87 (sb, 1H, NH), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 3.28 (d, ²J(H,H) = 11.9 Hz, 1H, CH^AH^B), 3.16 (d, ²J(H,H) = 11.9 Hz, 1H, CH^AH^B), 0.72 (s, 3H, CH₃), 0.50 (s, 3H, CH₃)

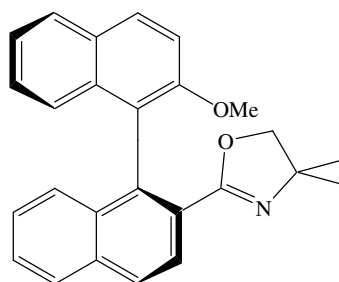
¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 170.0 (C^qO), 154.4 (C^q), 134.7 (C^q), 134.4 (C^q), 133.9 (C^q), 132.5 (C^q), 131.5 (C^q), 130.5 (CH), 129.2 (C^q), 128.6 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.8 (CH), 127.1 (CH), 126.8 (2 CH), 125.5 (CH), 124.6 (CH), 124.4 (CH), 120.6 (C^q), 113.3 (CH), 70.5 (CH₂), 56.6 (OCH₃), 56.0 (C^q(CH₃)₂), 24.0 (CH₃), 23.4 (CH₃)

MS (FD): *m/z* 399.3 (100 %, M⁺)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436
c 1.0, CH ₂ Cl ₂	$[\alpha]_D^{25}$	-24	-25	-30	-82

Elementaranalyse:	ber.:	C 78.17	H 6.31	N 3.51
	gef.:	C 78.12	H 6.37	N 3.37

6.3.4.2 (S)-2-Methoxy-2'-(4,4-dimethyloxazol-2-yl)-1,1'-binaphthyl (S)-19



CAS-Nr.: [80317-64-2]

Darstellung in Anlehnung an Literatur⁴⁸:

Zu einer Lösung von 1.7 g Triphenylphosphan (6.48 mmol), 1.3 ml Triethylamin (0.94 g, 9.33 mmol) und 1.7 ml Tetrachlorkohlenstoff (2.7 g, 17.6 mmol) in 30 ml THF gibt man 1.0 g (S)-18 (2.50 mmol) und erhitzt am Rückfluss. Nach 4 h wird ein Großteil des Lösungsmittels abgezogen und die Reaktionsmischung mit 200 ml Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wäscht man mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und konzentrierter Natriumchlorid-Lösung. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Ethylacetat/Triethylamin 100:1) gereinigt. Das ölige Produkt wird in 400 ml Hexan aufgenommen und die Lösung auf etwa 25 ml eingengt. Nach 24 h bei -25 °C scheidet sich das Produkt als Feststoff ab.

C₂₆H₂₃NO₂: 381.5 g/mol

Ausbeute: 0.90 g (2.36 mmol, 94 %) beiger Feststoff

Schmp.: 65-70 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060w, 2966w, 2931w, 2892w, 2840w, 1649m, 1626m, 1594m, 1509m, 1464m, 1357m, 1334m, 1264s, 1254s, 1101m, 1078s, 973m, 809s, 752s

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.01-7.81 (m, 5H, C^{Binaphthyl}H), 7.55-7.37 (m, 3H, C^{Binaphthyl}H), 7.35-7.16 (m, 3H, C^{Binaphthyl}H), 7.10-7.04 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 3.54 (d, ²J(H,H) = 7.9 Hz, 1H, CH^AH^B), 3.24 (d, ²J(H,H) = 7.9 Hz, 1H, CH^AH^B), 1.04 (s, 3H, CH₃), 0.90 (s, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 163.7 (C^qON), 154.7 (C^q), 135.0 (C^q), 134.5 (C^q), 133.8 (C^q), 132.8 (C^q), 129.4 (CH), 128.9 (C^q), 128.1 (CH), 127.9 (CH), 127.6

(CH), 127.3 (C^q), 127.1 (CH), 126.9 (CH), 126.5 (CH), 126.4 (CH), 126.3 (CH), 125.3 (CH), 123.4 (CH), 121.9 (C^q), 113.6 (CH), 79.2 (CH₂), 66.9 (C^q(CH₃)₂), 56.8 (OCH₃), 27.9 (CH₃), 27.8 (CH₃)

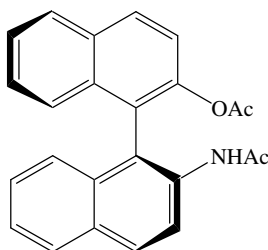
MS (EI, 70 eV): *m/z* 381.2 (7 %, M⁺), 350.2 (100 %, M⁺-CH₃O), 294.2 (20 %, M⁺-C₅H₁₁O)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436
c 1.0, THF	$[\alpha]_D^{25}$	-119	-125	-147	-322
(Lit. ^{29b} $[\alpha]_{D78}^{25}$ -124 (c 2.03, THF))					

Elementaranalyse:	ber.:	C 81.86	H 6.08	N 3.67
	gef.:	C 81.48	H 6.34	N 3.47

6.3.5 Von NOBIN abgeleitete 1,1'-Binaphthyle

6.3.5.1 (S)-2-Acetamino-2'-acetoxy-1,1'-binaphthyl (S)-20



CAS-Nr.: [189035-65-2]

Darstellung analog Literatur⁵³:

Man tropft zu einer Lösung von 5.0 g (S)-7 (17.5 mmol) in 100 ml Pyridin unter Eiskühlung 3 ml Essigsäurechlorid (3.31 g, 42.3 mmol). Innerhalb von 3 h lässt man die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich ein flockiger Niederschlag bildet. Die Reaktionsmischung wird in Eiswasser eingegossen und mehrmals mit je 200 ml Methylenchlorid extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden mit 2 N Salzsäure, gesättigter Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen

über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an Kieselgel (Laufmittel: Toluol/Ether 2:1) chromatographiert.

C₂₄H₁₉NO₃: 369.4 g/mol

Ausbeute: 5.70 g (15.4 mmol, 88 %) farbloses Pulver

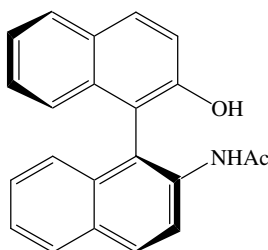
Schmp.: 159-160 °C (Lit.⁵³ 162-163 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3393m (NH), 1762s (COOR), 1683s (CONHR), 1493s, 1462m, 1428s, 1369m, 1265s, 1200s, 1147m, 1017s, 967m, 892m, 820s, 768s, 752s, 553s, 500m

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.36 (d, ³J(H,H) = 9.1 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 8.08 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 8.02-7.94 (m, 2H, C^{Binaphthyl}H), 7.90 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.56-7.22 (m, 5H, C^{Binaphthyl}H), 7.18 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.15 (sb, 1H, NH), 7.05 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 1.85 (s, 3H, OCOCH₃), 1.80 (s, 3H, NCOCH₃)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436	365
c 0.5, CHCl ₃	$[\alpha]_D^{25}$	-88	-92	-107	-214	-543
(Lit. ⁵³ $[\alpha]_D$ -88 (c 1.00, CHCl ₃))						

6.3.5.2 (S)-2-Acetamino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl (S)-21



CAS-Nr.: [189035-63-0]

Darstellung in Anlehnung an Literatur⁵⁵:

In 50 ml Methanol werden 30 mg Natrium (0.13 mmol) aufgelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 5.7 g (S)-20 (15.4 mmol) in 350 ml Methanol. Nach 3 h Rühren prüft man durch Dünnschichtchromatographie auf die Vollständigkeit der Umsetzung. Das

Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Toluol/Ethylacetat 2:1).

C₂₂H₁₇NO₂: 327.4 g/mol

Ausbeute: 4.71 g (14.4 mmol, 93 %) farbloses Pulver

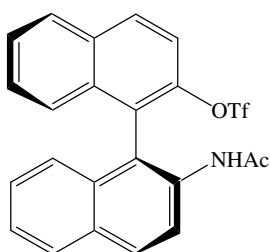
Schmp.: 208 °C (Lit.^{53,41a} 208-208.5 °C bzw. 207-208 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3385m (NH), 3165m br (OH), 1651s (CONHR), 1596s, 1503s, 1429s, 1344s, 1295s, 818m, 752m, 506m

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.54 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 8.04 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 8.00-7.90 (m, 3H, C^{Binaphthyl}H), 7.48-7.25 (m, 5H, C^{Binaphthyl}H), 7.15 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.01 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 6.92 (sb, 1H, NH), 5.29 (sb, 1H, OH), 1.83 (s, 3H, NCOCH₃)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436	365
c 0.5, CHCl ₃	$[\alpha]_D^{25}$	-79	-85	-104	-277	-955
(Lit. ^{53,41a} $[\alpha]_D$ -79 (c 0.5, CHCl ₃) bzw. $[\alpha]_D^{25}$ -81.5 (c 1.0, CHCl ₃))						

6.3.5.3 (S)-2-Acetamino-2'-trifluormethansulfonyloxy-1,1'-binaphthyl (S)-22



CAS-Nr.: [317330-20-4]

Darstellung in Anlehnung an Literatur⁵⁵:

Zu 4.7 g (S)-21 (14.4 mmol) in 200 ml Methylenchlorid und 3.5 ml Pyridin werden bei 0 °C langsam 2.6 ml Trifluormethansulfonsäureanhydrid (4.5 g, 15.9 mmol) getropft. Nach 3 h Rühren wird durch Dünnschichtchromatographie die vollständige Umsetzung kontrolliert (Laufmittel: Toluol/Ethylacetat 2:1). Die Reaktionsmischung wird in

200 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit je 200 ml 2 N Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an Kieselgel (Laufmittel: Toluol/Ethylacetat 5:1) chromatographiert.

C₂₃H₁₆F₃NO₄S: 459.4 g/mol

Ausbeute: 5.10 g (11.1 mmol, 77 %) beiger Feststoff

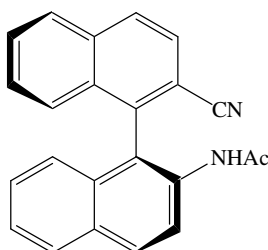
Schmp.: 55-60 °C (Lit.^{41a} 68-70 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3430w (NH), 3320w br, 3065w, 2860w, 2845w, 1690m (CONHR), 1605m, 1505s, 1425s, 1220s (CSO₂OR), 1144s (CSO₂OR), 945s, 815s

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.36 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 8.15 (d, ³J(H,H) = 9.1 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 8.08-8.01 (m, 2H, C^{Binaphthyl}H), 7.92 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.64-7.16 (d, 6H, C^{Binaphthyl}H), 7.00 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 6.85 (s, 1H, NH), 1.78 (s, 3H, COCH₃)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436
c 0.8, CH ₂ Cl ₂	$[\alpha]_D^{25}$	-61	-63	-73	-143
(Lit. ^{41a} $[\alpha]_D^{25}$ -30.0 (c 1.0, THF))					

6.3.5.4 (S)-2-Acetamino-2'-cyan-1,1'-binaphthyl (S)-23



Darstellung in Anlehnung an Literatur^{56a}:

3.40 g (S)-22 (7.41 mmol), 4.80 g Kaliumcyanid (74.0 mmol), 0.72 g wasserfreies Nickelbromid (3.30 mmol), 3.90 g Triphenylphosphan (14.8 mmol) und 0.66 g aktiviertes Zink-Pulver (10.1 mmol) werden in 75 ml Acetonitril am Rückfluss erhitzt. Nach 5 h wird die abgekühlte Reaktionsmischung in 200 ml Ethylacetat aufgenommen

und zweimal mit 100 ml konzentrierter Kochsalz-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird über Kieselgel (Laufmittel: Toluol/Ethylacetat 4:1) chromatographiert und anschließend aus Methanol umkristallisiert.

C₂₃H₁₆N₂O: 336.4 g/mol

Ausbeute: 2.05 g (6.08 mmol, 82 %) farblose Kristalle

Schmp.: 207-208 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3262m br, 3061w, 2226m (CN), 1665s, 1595m, 1502s, 1429m, 1280s, 819s, 749s

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆, TMS): δ = 9.11 (s, 1H, NH), 8.25 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 8.19-7.91 (m, 5H, C^{Binaphthyl}H), 7.74-7.64 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.52-7.25 (m, 3H, C^{Binaphthyl}H), 7.13 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 6.82 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 1.69 (s, 3H, COCH₃)

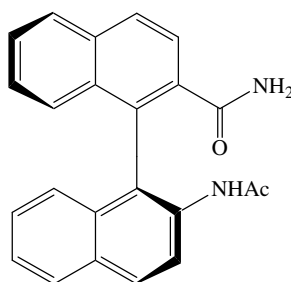
¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-d₆, TMS): δ = 168.6 (CO), 140.2 (C^q), 135.2 (C^q), 134.6 (C^q), 132.2 (C^q), 131.5 (C^q), 130.8 (C^q), 129.5 (CH), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 128.6 (CH), 128.2 (CH), 127.8 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 126.1 (CH), 125.4 (CH), 124.8 (CH), 124.7 (C^q), 124.4 (CH), 118.4 (CN), 111.9 (C^q), 22.9 (CH₃)

MS (EI, 70 eV): *m/z* 336.2 (53 %, M⁺), 294.2 (100 %, M⁺-C₂H₂O)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436
c 1.0, CH ₂ Cl ₂	$[\alpha]_D^{25}$	-62	-65	-78	-191

Elementaranalyse:	ber.:	C 82.12	H 4.79	N 8.33
	gef.:	C 82.25	H 4.76	N 8.20

6.3.5.5 (S)-2-Acetamino-2'-carbamoyl-1,1'-binaphthyl (S)-24



Darstellung in Anlehnung an Literatur⁶²:

Zu einer Lösung von 1.0 g (S)-23 (2.98 mmol) in 10 ml Methylenchlorid gibt man 1.5 ml einer 30 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung, 1.1 ml 20 %ige Natronlauge und 205 mg *n*-Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (0.60 mmol). Nach 24 h bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in 100 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und erhält nach Abziehen des Lösungsmittels das Rohprodukt, das durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Ethylacetat) vom verbleibenden Edukt (450 mg, 1.34 mmol, 45 %) abgetrennt wird. Das ölige Produkt wird in 5 ml Methylenchlorid aufgenommen und in 250 ml Hexan unter heftigem Rühren eingetropft. Das Amid kann am nächsten Tag als Feststoff abgesaugt werden.

C₂₃H₁₈N₂O₂: 354.4 g/mol

Ausbeute: 0.50 g (1.41 mmol, 48 %) gelblicher Feststoff

Schmp.: 238-239 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3441m (NH), 3275m br (NH), 3136m br, 3062m, 1655s, 1599s, 1500s, 1426s, 1401s, 1296m, 822s, 753s

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.16-7.86 (m, 6H, C^{Binaphthyl}H und NHAc), 7.60-7.51 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.47-7.39 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.36-7.12 (m, 4H, C^{Binaphthyl}H), 7.02 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 6.00 (s, 1H, NH^{trans}), 5.37 (s, 1H, NH^{cis}), 1.77 (s, 3H, CH₃)

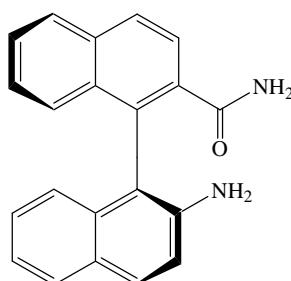
¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 171.0 (CO), 169.4 (CO), 134.4 (C^q), 134.3 (C^q), 134.2 (C^q), 132.9 (C^q), 132.0 (C^q), 131.6 (C^q), 131.0 (C^q), 129.6 (CH), 129.4 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 127.7 (CH), 127.6 (CH), 127.2 (CH), 126.5 (CH), 125.8 (CH), 125.3 (CH), 125.2 (CH), 125.0 (C^q), 123.5 (CH), 23.9 (CH₃)

MS (EI, 70 eV): m/z 354.1 (61 %, M^+), 312.1 (20 %, $M^+ - C_2H_2O$), 295.1 (100 %, $M^+ - C_2H_5NO$)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436	365
c 0.5, CH ₂ Cl ₂	$[\alpha]_D^{24}$	+39	+35	+42	+96	+101

Elementaranalyse:	ber.:	C 77.95	H 5.12	N 7.90
	gef.:	C 78.28	H 5.43	N 7.39

6.3.5.6 (S)-2-Amino-2'-carbamoyl-1,1'-binaphthyl (S)-25



200 mg acetylgeschütztes Amid (**S**)-**24** (0.56 mmol) und 400 mg Kaliumhydroxid (7.13 mmol) werden in 40 ml Methanol gelöst und 48 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmischung in 200 ml Methylenchlorid aufgenommen und zweimal mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt wird an Kieselgel (Laufmittel: Ethylacetat) chromatografiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das erstarrte gelbe Öl in 5 ml Methylenchlorid gelöst und in 300 ml Hexan unter Rühren eingetropf. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

C₂₁H₁₆N₂O: 312.4 g/mol

Ausbeute: 90 mg (0.29 mmol, 51 %) gelblicher Feststoff

Schmp.: 104-106 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3460m br (NH), 3345m br (NH), 3209m, 3058m, 1662s, 1621s, 1512m, 1470m, 1388m, 822s, 751s

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.14-8.02 (m, 2H, C^{Binaphthyl}H), 7.97 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.88-7.76 (m, 2H, C^{Binaphthyl}H), 7.60-7.51 (m, 1H,

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.37-7.15 (m, 4H, $\text{C}^{\text{Binaphthyl}}\text{H}$), 7.11 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ Hz, 1H, $\text{C}^{\text{Binaphthyl}}\text{H}$), 6.87 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 1H, $\text{C}^{\text{Binaphthyl}}\text{H}$), 6.17 (sb, 1H, NH^{trans}), 5.32 (sb, 1H, NH^{cis}), 3.67 (sb, 2H, NH_2)

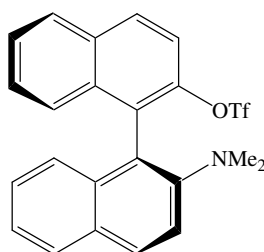
$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 170.5 (CO), 141.9 (C^{q}), 135.1 (C^{q}), 134.0 (C^{q}), 133.8 (C^{q}), 132.1 (C^{q}), 131.9 (C^{q}), 130.2 (CH), 129.0 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (C^{q}), 127.6 (CH), 127.5 (CH), 127.3 (CH), 126.7 (CH), 126.5 (CH), 123.7 (CH), 123.0 (CH), 118.1 (CH), 114.8 (C^{q})

MS (PI-DCI (NH_3)): m/z 313.3 (100 %, MH^+)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436
c 0.5, CH_2Cl_2	$[\alpha]_D^{25}$	+4	+1	+6	+94

Elementaranalyse:	ber.:	C 80.75	H 5.16	N 8.97
	gef.:	C 79.57	H 5.32	N 8.53

6.3.5.7 (S)-2-Dimethylamino-2'-trifluormethansulfonyloxy-1,1'-binaphthyl (S)-26



CAS-Nr.: [233752-14-2]

Darstellung in Anlehnung an Literatur⁵⁵:

Zu 3.0 g (S)-**9** (9.58 mmol) in 100 ml Methylenchlorid und 6 ml Pyridin werden bei 0 °C langsam 2 ml Trifluormethansulfonsäureanhydrid (3.44 g, 12.2 mmol) getropft. Nach 3 h Rühren wird durch Dünnschichtchromatographie auf die Vollständigkeit der Umsetzung überprüft (Laufmittel: Ethylacetat/Petrolether 1:4). Die Reaktionsmischung wird in 150 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit je 150 ml 2 N Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das

Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an Kieselgel (Laufmittel: Methylenchlorid/Petrolether 1:1) chromatographiert.

C₂₃H₁₈F₃NO₃S: 445.5 g/mol

Ausbeute: 3.63 g (8.15 mmol, 82 %) gelbe Kristalle

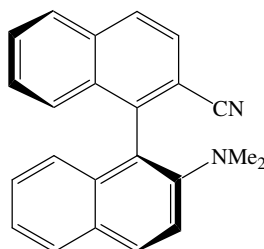
Schmp.: 127-128 °C (Lit.^{26a} 125-126 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2939w, 1795w, 1619m, 1597m, 1508m, 1400s, 1211s (COSO₂R), 1137s (COSO₂R), 1065m, 957s, 815s, 752s, 638s, 490m

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.06-7.93 (m, 3H, C^{Binaphthyl}H), 7.84 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.60-7.25 (m, 6H, C^{Binaphthyl}H), 7.21-7.13 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 6.93 (d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 2.50 (s, 6H, N(CH₃)₂)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436
c 1.1, CHCl ₃	$[\alpha]_D^{22}$	+130	+137	+162	+344
(Lit. ^{26a} $[\alpha]_D^{25}$ +144.2 (c 1.0, THF))					

6.3.5.8 (S)-2-Dimethylamino-2'-cyan-1,1'-binaphthyl (S)-27



Darstellung in Anlehnung an Literatur^{56a}:

3.1 g (S)-**26** (6.97 mmol), 4.5 g Kaliumcyanid (69.7 mmol), 0.67 g wasserfreies Nickelbromid (3.10 mmol), 3.66 g Triphenylphosphan (14.0 mmol) und 0.63 g aktiviertes Zink-Pulver (9.63 mmol) werden in 100 ml Acetonitril am Rückfluss erhitzt. Nach 6 h wird die abgekühlte Reaktionsmischung in 200 ml Ethylacetat aufgenommen und zweimal mit 100 ml konzentrierter Kochsalz-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird über Kieselgel (Laufmittel: Methylenchlorid/Petrolether 1:1) chromatographiert und anschließend aus Methanol umkristallisiert.

C₂₃H₁₈N₂: 322.4 g/mol

Ausbeute: 2.10 g (6.52 mmol, 94 %) gelbe Kristallnadeln

Schmp.: 161 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3064w, 2944w, 2841w, 2796w (NCH₃), 2227m (CN), 1619m, 1595m, 1504s, 1426m, 1334s, 1133s, 992s, 822s, 753s

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.05-7.94 (m, 3H, C^{Binaphthyl}H), 7.97 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.80 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.65-7.55 (m, 2H, C^{Binaphthyl}H), 7.49-7.14 (m, 4H, C^{Binaphthyl}H), 6.88 (d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 2.55 (s, 6H, N(CH₃)₂)

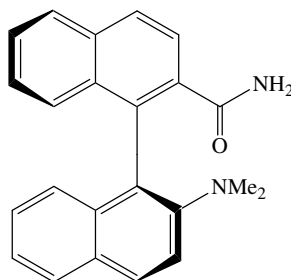
¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 150.7 (C^q), 144.2 (C^q), 134.9 (C^q), 133.3 (C^q), 132.7 (C^q), 130.6 (CH), 130.0 (C^q), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.3 (CH), 128.1 (CH), 127.6 (CH), 127.5 (CH), 127.4 (CH), 126.7 (CH), 124.7 (CH), 124.4 (C^q), 124.1 (CH), 120.0 (CH), 119.0 (CN), 112.1 (C^q), 43.9 (2 CH₃)

MS (EI, 70 eV): *m/z* 322.2 (100 %, M⁺), 278.2 (27 %, M⁺-C₂H₆N)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546
c 1.0, CH ₂ Cl ₂	$[\alpha]_D^{22}$	+87	+91	+108

Elementaranalyse:	ber.:	C 85.68	H 5.63	N 8.69
	gef.:	C 85.49	H 5.67	N 8.60

6.3.5.9 (S)-2-Dimethylamino-2'-carbamoyl-1,1'-binaphthyl (S)-28



Darstellung in Anlehnung an Literatur⁶¹:

Zu einer Lösung von 1.4 g Kaliumhydroxid (25.0 mmol) in 25 ml *tert*-Butanol gibt man 1.0 g (**S**)-**27** (3.10 mmol) und erhitzt 20 h am Rückfluss. Die Reaktionsmischung wird in 200 ml Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Ethylacetat/Petrolether 1:1) von den Nebenprodukten abgetrennt. Der erhaltene farblose (in Lösung hellgelbe) Feststoff wird in wenig Ethylacetat aufgenommen und in 200 ml Hexan unter Rühren eingetropt. Das ausgefallene Produkt wird am folgenden Tag abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

C₂₃H₂₀N₂O: 340.4 g/mol

Ausbeute: 0.75 g (2.20 mmol, 71 %) farbloser Feststoff

Schmp.: 130-131 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3381m br, 3062w, 2838w, 1681s, 1635s (CONH₂), 1504m, 1463m, 1381m, 1132m, 980m, 821s, 765s, 652m

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.01 (s, 2H, C^{Binaphthyl}H), 7.97-7.91 (m, 2H, C^{Binaphthyl}H), 7.82 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.52-7.45 (m, 2H, C^{Binaphthyl}H), 7.33-7.24 (m, 2H, C^{Binaphthyl}H), 7.20 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 7.16-7.11 (m, 1H, C^{Binaphthyl}H), 6.84 (s, 1H, NH^{trans}), 6.83 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 5.42 (s, 1H, NH^{cis}), 2.51 (s, 6H, N(CH₃)₂)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 171.2 (CO), 149.2 (C^q), 134.4 (C^q), 133.9 (C^q), 133.8 (C^q), 133.6 (C^q), 133.2 (C^q), 129.8 (CH), 129.6 (C^q), 128.4 (CH), 128.2 (CH), 127.8 (CH), 127.6 (CH), 127.0 (CH), 126.9 (CH), 126.8 (CH), 126.3 (CH), 125.2 (CH), 125.1 (C^q), 124.2 (CH), 119.1 (CH), 43.3 (2 CH₃)

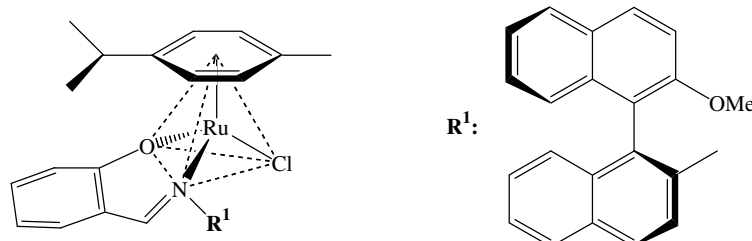
MS (EI, 70 eV): *m/z* 340.2 (97 %, M⁺), 294.2 (100 %, M⁺-C₂H₈N)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546
c 1.0, CH ₂ Cl ₂	$[\alpha]_D^{25}$	+27	+29	+36

Elementaranalyse:	ber.:	C 81.15	H 5.92	N 8.23
	gef.:	C 80.91	H 6.00	N 8.27

6.4 Ruthenium-Komplexe

6.4.1 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-}11\text{-H}^+)\text{Cl}]\text{ } 29$



Darstellung in Anlehnung an Literatur⁷⁵:

440 mg Ligand **(S)-11** (1.10 mmol) werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und mit 135 mg Kalium-*tert*-butylat (1.20 mmol) versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur bildet sich eine leichte Trübung. Die Mischung wird auf 0 °C abgekühlt und man gibt 306 mg $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ (0.50 mmol) zu. Über Nacht lässt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und filtriert die Suspension über Celite. Die tiefrote Lösung wird auf etwa 15 ml eingengt und das Rohprodukt mit 40 ml Hexan ausgefällt. Nach 1 d bei Raumtemperatur wird bei -20 °C die Fällung vervollständigt. Der Niederschlag wird abgetrennt und mit wenig Hexan gewaschen. Der orange Feststoff wird ein zweites Mal in 15 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit 40 ml Hexan überschichtet. Nach 4 d bei Raumtemperatur wird die Kristallisation bei -20 °C vervollständigt. Die ausgefallenen Kristalle werden an Luft abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

C₃₈H₃₄ClNO₂Ru: 673.2 g/mol

Ausbeute: 170 mg (0.25 mmol, 25 %) rote Kristallnadeln

Schmp.: >190 °C Zersetzung

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3452w br, 3056w, 2962m, 2929m, 2369m, 2341w, 1610s, 1533s, 1465s, 1445s, 1330m, 1264m, 1251m, 1145s, 752s

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.63 (8.76) (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 8.30 (7.74) (s, 1H, N=CH), 8.06-7.81 (m, 4H, C^{Aromat}H), 7.54-7.15 (m, 7H, C^{Aromat}H), 7.09 (6.95) (m, 1H, C^{Aromat}H), 6.82-6.72 (m, 2H, C^{Aromat}H), 6.32 (5.96) (m,

1H, C^{Aromat}H), 5.45 (5.58) (d, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 1H, C^{Cymol}H), 5.17 (5.28) (d, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 1H, C^{Cymol}H), 4.29 (5.45) (d, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1H, C^{Cymol}H), 4.26 (4.49) (d, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1H, C^{Cymol}H), 3.87 (3.84) (s, 3H, OCH₃), 2.34 (2.68) (h, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 1H, C^{Isopropyl}H), 2.18 (s, 3H, CH₃), 0.90 (1.20) (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 3H, C^{Isopropyl}H₃), -0.05 (0.82) (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 3H, C^{Isopropyl}H₃) (Soweit auswertbar sind die Verschiebungen für das weniger begünstigte Diastereomer in Klammern angegeben.)

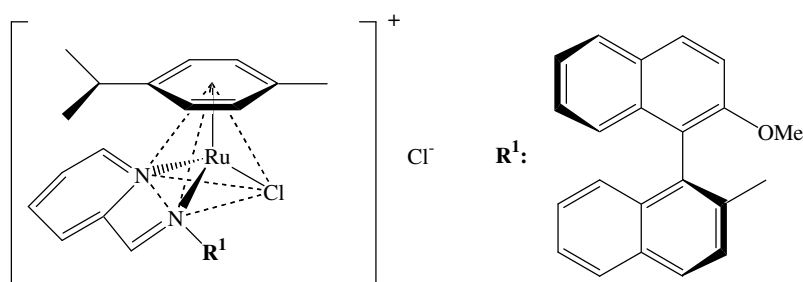
Diastereomerenverhältnis: (21 °C, CDCl₃): 59:41
 (24 °C, CD₂Cl₂): 59:41
 (Kristall): 50:50

MS (FAB): *m/z* 673.4 (12 %, M⁺), 638.4 (52 %, M⁺-Cl), 539.3 (71 %, M⁺-C₁₀H₁₄), 504.3 (100 %, M⁺-C₁₀H₁₄Cl)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546
c 0.06, CHCl ₃	[α] _D ²¹	-228	-273	-478

Elementaranalyse:	ber.:	C 67.80	H 5.09	N 2.08
	gef.:	C 68.07	H 5.70	N 1.98

6.4.2 [(η⁶-*p*-ⁱPrC₆H₄Me)Ru((*S*)-12)Cl]Cl 30



In 30 ml Methylenchlorid werden 300 mg (*S*)-12 (0.77 mmol) gelöst und mit 237 mg [(η⁶-*p*-ⁱPrC₆H₄Me)RuCl₂]₂ (0.39 mmol) versetzt. Nach 2 h wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 10 ml Chloroform aufgenommen. Die klare, orange Lösung überschichtet man vorsichtig mit 25 ml Hexan. Nach etwa 7 d bildet sich ein feiner, oranger, flockiger Niederschlag, der abgetrennt und im Vakuum getrocknet wird. Um von dem Produkt Einkristalle zu erhalten, wird eine verdünnte Lösung in Chloroform mit etwa der gleichen Menge Hexan überschichtet.

C₃₇H₃₄Cl₂N₂ORu: 694.7 g/mol**Ausbeute:** 148 mg (0.21 mmol, 56 %) sehr feine, orange Kristallnadeln**Schmp.:** >200 °C Zersetzung**IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3355m br, 3064w, 2974m br, 2373w, 1620m, 1588m, 1507s, 1472s, 1438m, 1265s, 1250s, 1085s, 1055s, 821s, 781s, 755s

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 10.39 (10.44) (d, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 8.69 (8.91) (s, 1H, N=CH), 8.34 (8.41) (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1H, C^{Pyridyl}H), 8.11-7.80 (m, 7H, C^{Binaphthyl}H), 7.63-7.33 (m, 5H, C^{Binaphthyl}H und C^{Pyridyl}H), 7.18 (dd, ³J(H,H) = 8.8 Hz, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 1H, C^{Pyridyl}H), 7.06 (ddd, ³J(H,H) = 7.5 Hz, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, ⁴J(H,H) = 1.1 Hz, 1H, C^{Pyridyl}H), 6.93 (6.71) (d, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 1H, C^{Cymol}H), 5.63 (5.83) (d, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 1H, C^{Cymol}H), 5.22 (5.72) (d, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1H, C^{Cymol}H), 4.72 (5.67) (d, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1H, C^{Cymol}H), 3.96 (3.83) (s, 3H, OCH₃), 2.45 (3.01) (h, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 1H, C^{Isopropyl}H), 2.19 (s, 3H, CH₃), 0.80 (1.18) (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3H, C^{Isopropyl}H₃), -0.39 (0.67) (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3H, C^{Isopropyl}H₃) (Soweit auswertbar sind die Verschiebungen für das weniger begünstigte Diastereomer in Klammern angegeben.)

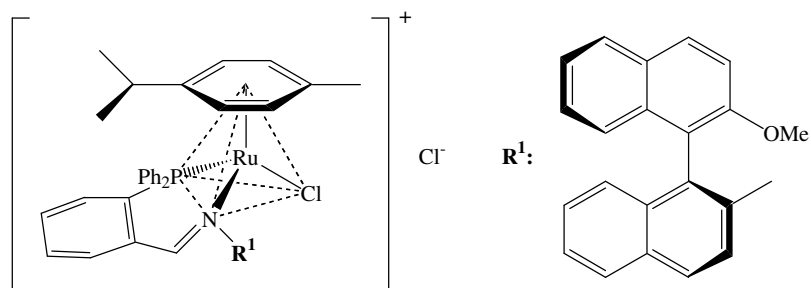
Diastereomerenverhältnis: (21 °C, CDCl₃): 96:4
 (24 °C, CD₂Cl₂): 90:10
 (24 °C, CD₃OD): 91:9
 (Kristall): 100:0

MS (FAB): *m/z* 659.4 (100 %, K⁺), 525.3 (20 %, K⁺-C₁₀H₁₄)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546
c 0.07, CHCl ₃	$[\alpha]_D^{25}$	+400	+443	+621

Elementaranalyse:	ber.:	C 63.97	H 4.93	N 4.03
	gef.:	C 63.62	H 5.05	N 3.93

6.4.3 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-}13)\text{Cl}]\text{Cl}$ 31



In 20 ml Ethylacetat werden 200 mg (**S**)-**13** (0.35 mmol) gelöst und unter Eiskühlung mit 107 mg $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ (0.17 mmol) versetzt. Die rote Komplexvorstufe löst sich langsam auf und es bildet sich ein oranger Niederschlag. Man lässt die Suspension innerhalb von 2 h langsam auftauen und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Das ausgefallene Produkt wird mehrmals mit 10 ml Ethylacetat gewaschen und abdekantiert. Der verbleibende Niederschlag wird im Vakuum getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Der Komplex kann aus einer Lösung in Methylenchlorid durch Überschichten mit einer 1:1-Mischung aus Hexan und Diethylether umkristallisiert werden. Dabei erhält man die Verbindung kristallin und diastereomerenrein.

C₅₀H₄₄Cl₂NOPRu: 877.9 g/mol

Ausbeute: 259 mg (0.28 mmol, 81 %) apricotfarbenes Pulver

Schmp.: >200 °C Zersetzung

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3451m br, 3058m, 2967m, 1622m, 1595m, 1509m, 1470m, 1436s (PPh), 1266s, 1254s, 1088s, 815m, 750s, 698s, 529s, 512s

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.90 (10.25) (s, 1H, N=CH), 8.07-7.75 (m, 11H, C^{Aromat}H), 7.56-7.16 (m, 13H, C^{Aromat}H), 7.06 (7.06) (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 6.60 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 5.37 (5.37) (d, ³J(H,H) = 5.8 Hz, 1H, C^{Cymol}H), 5.28 (5.16) (d, ³J(H,H) = 5.8 Hz, 1H, C^{Cymol}H), 4.87 (4.87) (d, ³J(H,H) = 6.0 Hz, 1H, C^{Cymol}H), 4.84 (4.73) (d, ³J(H,H) = 6.0 Hz, 1H, C^{Cymol}H), 3.72 (3.60) (s, 3H, OCH₃), 2.96 (2.83) (h, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 1H, C^{Isopropyl}H), 1.74 (1.61) (s, 3H, CH₃), 1.26 (1.13) (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3H, C^{Isopropyl}H₃), 1.24 (1.11) (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3H, C^{Isopropyl}H₃) (Soweit auswertbar sind die Verschiebungen für das weniger begünstigte Diastereomer in Klammern angegeben.)

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = 27.86 (27.68) (s)

Diastereomerenverhältnis: (21 °C, CDCl₃): 58:42

(24 °C, CD₂Cl₂): 60:40

MS (ESI, CH₂Cl₂): *m/z* 842.3 (52 %, K⁺), 708.1 (100 %, K⁺-C₁₀H₁₄)

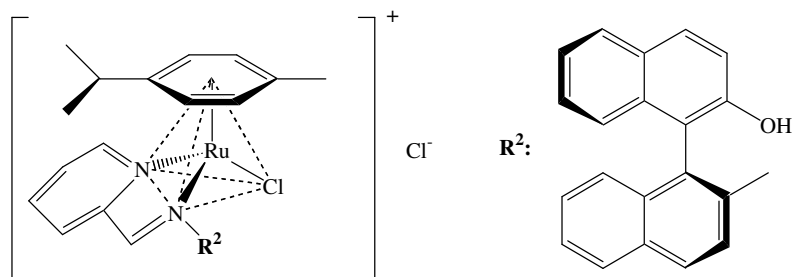
Drehwert: λ [nm] 589 578 546

c 0.05, CHCl₃ [α]_D²⁴ +32 +26 +44

Elementaranalyse: ber.: C 68.41 H 5.05 N 1.60

gef.: C 67.94 H 5.04 N 1.48

6.4.4 [(η⁶-*p*-^{*i*}PrC₆H₄Me)Ru((*S*)-**15**)Cl]Cl **32**



In 25 ml Methylenchlorid werden 200 mg (*S*)-**15** (0.53 mmol) und 164 mg [(η⁶-*p*-^{*i*}PrC₆H₄Me)RuCl₂]₂ (0.27 mmol) gelöst. Innerhalb kurzer Zeit bildet sich eine klare, rot-orange gefärbte Lösung. Nach etwa 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird der ausgefallene Niederschlag an Luft abgesaugt. Zur weiteren Reinigung wird der Komplex in einer ausreichenden Menge Chloroform gelöst und filtriert. Das Lösungsmittel lässt man an Luft weitgehend verdampfen. Die gebildeten orangen Kristalle werden abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

C₃₆H₃₂Cl₂N₂ORu: 680.6 g/mol

Ausbeute: 254 mg (0.37 mmol, 70 %) orange Kristallnadeln

Schmp.: >200 °C Zersetzung

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3402m br, 3062s, 2970s, 1623s, 1586m, 1507s, 1473m, 1436s, 1344s, 1300m, 1273s, 1246m, 824s, 755s

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD, TMS): δ = 9.38 (9.42) (d, ³*J*(H,H) = 5.5 Hz, 1H, C^{Binaphthyl}H), 9.09 (s, 1H, N=CH), 8.36-7.10 (m, 16H, C^{Aromat}H), 5.97 (6.11) (d,

$^3J(\text{H,H}) = 6.7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^{\text{Cymol}}\text{H}$), 5.66 (6.00) (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.6 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^{\text{Cymol}}\text{H}$), 5.31 (5.85) (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.6 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^{\text{Cymol}}\text{H}$), 4.81 (5.32) (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^{\text{Cymol}}\text{H}$), 2.30 (2.33) (s, 3H, CH_3), 2.01 (2.59) (h, $^3J(\text{H,H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^{\text{Isopropyl}}\text{H}$), 0.74 (1.13) (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, $\text{C}^{\text{Isopropyl}}\text{H}_3$), -0.42 (0.62) (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, $\text{C}^{\text{Isopropyl}}\text{H}_3$) (Soweit auswertbar sind die Verschiebungen für das weniger begünstigte Diastereomer in Klammern angegeben.)

Diastereomerenverhältnis: (24 °C, CD_3OD): 68:32

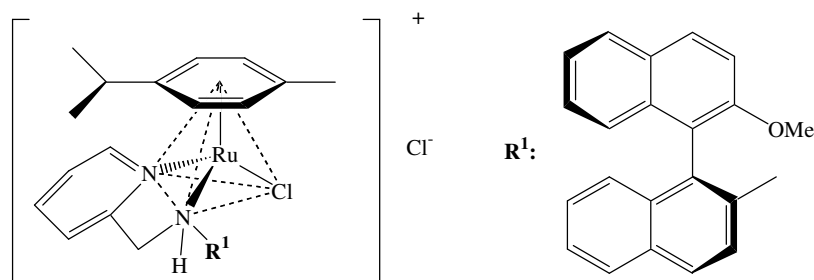
(Kristall): 100:0

MS (ESI, CH_2Cl_2): m/z 645.1 (100 %, K^+), 609.1 (36 %, $\text{K}^+\text{-HCl}$)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546
c 0.05, CHCl_3	$[\alpha]_D^{25}$	+112	+160	+188

Elementaranalyse:	ber.:	C 63.53	H 4.74	N 4.12
	gef.:	C 63.61	H 4.66	N 4.00

6.4.5 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-16})\text{Cl}]\text{Cl}$ 33



Zu einer Lösung von 200 mg $(S)\text{-16}$ (0.51 mmol) in 20 Methylenchlorid gibt man 157 mg $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ (0.26 mmol). Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird in 15 ml Chloroform aufgenommen und mit 15 ml Hexan überschichtet. Nach etwa 5 d wird das gebildete flockige Produkt abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

$\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{ORu}$: 696.7 g/mol

Ausbeute: 235 mg (0.34 mmol, 67 %) oranger Feststoff

Schmp.: >155 °C Zersetzung

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3404m br, 3180m, 3055m, 2968m, 2935m, 1619s, 1595s, 1510s, 1472s, 1447s, 1264s, 1084s, 1055m, 818m, 756s

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 9.80 (9.10, 9.96, 9.61) (d, ³*J*(H,H) = 5.4 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 8.72 (8.36) (d, ³*J*(H,H) = 9.0 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 8.24-7.09 (m, 12H, C^{Aromat}H), 6.93-6.86 (m, 1H, C^{Aromat}H), 6.48 (6.17, 6.42, 6.77) (d, ³*J*(H,H) = 6.0 Hz, 1H, C^{Aromat}H), 5.97 (5.69) (dd, ³*J*(H,H) = 16.2 Hz, ⁴*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, C^{Cymol}H), 5.59 (5.47) (dd, ³*J*(H,H) = 5.8 Hz, 1H, C^{Cymol}H), 5.17 (5.78) (d, ³*J*(H,H) = 6.2 Hz, 1H, CH^AH^B), 5.13 (4.94) (dd, ³*J*(H,H) = 16.0 Hz, ⁴*J*(H,H) = 5.0 Hz, 1H, C^{Cymol}H), 5.06 (5.51) (d, ³*J*(H,H) = 6.2 Hz, 1H, CH^AH^B), 4.24 (4.76) (dd, ³*J*(H,H) = 16.2 Hz, ⁴*J*(H,H) = 5.0 Hz, 1H, C^{Cymol}H), 3.81 (3.90, 4.01) (s, 3H, OCH₃), 2.58 (2.81, 3.02) (h, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 1H, C^{Isopropyl}H), 2.00 (2.02) (s, 3H, CH₃), 1.92 (s, 1H, NH), 0.98 (1.17, 1.09, 1.40) (d, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 3H, C^{Isopropyl}H₃), 0.42 (0.85, 0.71, 0.78) (d, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 3H, C^{Isopropyl}H₃) (Soweit auswertbar sind die Verschiebungen für die weniger begünstigten Diastereomere in der Reihenfolge der prozentualen Zusammensetzung in Klammern angegeben.)

Diastereomerenverhältnis: (21 °C, CDCl₃): 48:48:2:2

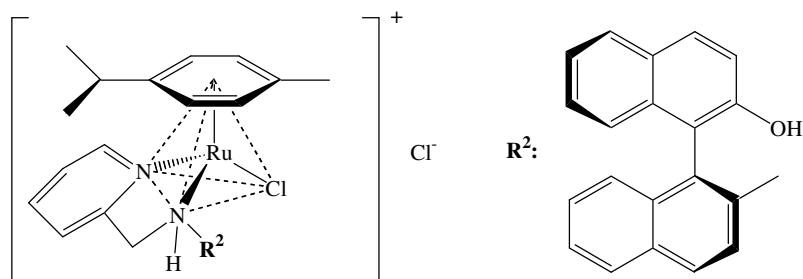
(24 °C, CD₂Cl₂): 48:48:2:2

MS (ESI, CH₂Cl₂): *m/z* 661.2 (100 %, K⁺), 625.3 (51 %, K⁺-HCl)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546
c 0.07, CHCl ₃	$[\alpha]_D^{25}$	-53	-31	-37

Elementaranalyse:	ber.:	C 63.79	H 5.21	N 4.02
	gef.:	C 63.58	H 5.52	N 4.04

6.4.6 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}((S)\text{-}17)\text{Cl}]\text{Cl}$ 34



Man löst 100 mg (*S*)-**17** (0.27 mmol) und 89 mg $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ (0.14 mmol) in 10 ml Chloroform und rührt bei Raumtemperatur über Nacht. Dabei bildet sich ein feiner, gelber Niederschlag, der an Luft abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Durch langsames Verdampfen einer methanolischen Lösung werden von der Verbindung Einkristalle erhalten.

$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{ORu}$: 682.7 g/mol

Ausbeute: 105 mg (0.17 mmol, 63 %) gelbes Pulver

Schmp.: >210 °C Zersetzung

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3340m br, 3221m, 3063m, 2968m, 1620s, 1508s, 1473s, 1438s, 1343s, 1277s, 1094m, 978m, 823s, 757s

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD , TMS): δ = 9.22-9.12 (m, 1H, $\text{C}^{\text{Binaphthyl}}\text{H}$), - (-, -, 8.72) (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.1$ Hz, 1H, $\text{C}^{\text{Binaphthyl}}\text{H}$), - (-, 8.35, -) (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 1H, $\text{C}^{\text{Binaphthyl}}\text{H}$), 8.27-8.21 (m, 1H, $\text{C}^{\text{Binaphthyl}}\text{H}$), 8.16-7.81 (m, 4H, $\text{C}^{\text{Aromat}}\text{H}$), 7.68-6.99 (m, 10H, $\text{C}^{\text{Aromat}}\text{H}$), 5.46 (5.81, 5.60, 5.80) (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.0$ Hz, 1H, $\text{C}^{\text{Cymol}}\text{H}$), 5.35 (5.53, 5.06, 5.65) (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.1$ Hz, 1H, $\text{C}^{\text{Cymol}}\text{H}$), 5.23 (5.43, 4.86, 5.48) (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.1$ Hz, 1H, $\text{C}^{\text{Cymol}}\text{H}$), 5.01 (5.15, 4.41, 5.23) (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.0$ Hz, 1H, $\text{C}^{\text{Cymol}}\text{H}$), 4.86 (4.83, 4.68, -) (d, $^2J(\text{H,H}) = 16.8$ (17.0, 15.0) Hz, 1H, $\text{NCH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}$), 4.82 (4.28, 4.02, -) (d, $^2J(\text{H,H}) = 16.8$ (17.0, 15.0) Hz, 1H, $\text{NCH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}$), 2.53 (2.76, 2.65, 2.14) (h, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 1H, $\text{C}^{\text{Isopropyl}}\text{H}$), 1.79 (2.10, 2.05, 2.11) (s, 3H, CH_3), 1.02 (1.17, 0.76, 1.04) (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 3H, $\text{C}^{\text{Isopropyl}}\text{H}_3$), 0.57 (1.09, 0.16, 0.72) (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 3H, $\text{C}^{\text{Isopropyl}}\text{H}_3$) (Soweit auswertbar sind die Verschiebungen für die weniger begünstigten Diastereomere in der Reihenfolge der prozentualen Zusammensetzung in Klammern angegeben.)

Diastereomerenverhältnis: (24 °C, CD_3OD): 49:34:10:7

(Kristall): 0:0:100:0

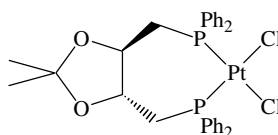
MS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH): *m/z* 647.2 (100 %, K⁺), 611.1 (100 %, K⁺-HCl)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546
c 0.05, CHCl ₃	$[\alpha]_D^{25}$	+90	+96	+126

Elementaranalyse:	ber.:	C 63.34	H 5.02	N 4.10
	gef.:	C 62.89	H 4.87	N 4.06

6.5 [Pt₂Rh(μ₃-S)₂{(-)-diop}₂(cod)]Cl 37

6.5.1 [PtCl₂{(-)-diop}] 35



CAS-Nr.: [65582-87-8]

Darstellung analog Literatur¹³⁰:

Eine Suspension von 0.95 g PtCl₂(PhCN)₂ (2.01 mmol) und 1.0 g (-)-Diop¹²⁹ (2.01 mmol) in 75 ml Diethylether wird 48 h gerührt. Die schwach grünliche Farbe verblasst und es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Das Produkt wird durch Absaugen über ein Membranfilter isoliert und im Vakuum getrocknet.

C₃₁H₃₂Cl₂P₂PtO₂: 764.5 g/mol

Ausbeute: 1.46 g (1.91 mmol, 95 %) farbloser Feststoff

Schmp.: >250 °C (Lit.¹³⁰ 283 °C Zersetzung)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020w, 2965w, 2890w, 2825w, 2809w, 1458m, 1410s, 1352m, 1218s, 1206s, 1132m, 1070s, 1041s, 968m, 803s, 712s, 661s

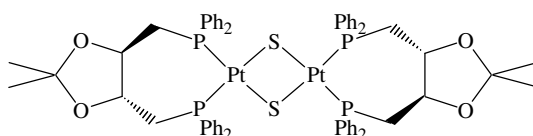
¹H{³¹P}-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 7.85-7.76 (m, 4H, C^{Phenyl}H), 7.69-7.61 (m, 4H, C^{Phenyl}H), 7.60-7.44 (m, 12H, C^{Phenyl}H), 3.91 (m, 2H, CH), 3.09 (m, 2H, CH^AH^B), 2.63 (m, 2H, CH^AH^B), 1.13 (s, 6H, 2 CH₃)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 85%ige H_3PO_4): $\delta = -0.68$ (s, $^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt}) = 3520$ Hz)

MS (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$): m/z 764.2 (5 %, M^+), 729.2 (100 %, M^+-Cl)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546	436
c 0.33, CHCl_3	$[\alpha]_D^{25}$	+5	+7	+5	+4

6.5.2 $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\{(-)\text{-diop}\}_2]$ **36**



CAS-Nr.: [183867-64-3]

Darstellung in Anlehnung an Literatur^{123,125,126}:

0.40 g $[\text{PtCl}_2\{(-)\text{-diop}\}]$ **35** (0.52 mmol) werden in 15 ml Benzol suspendiert und mit 0.65 g Natriumsulfid (2.62 mmol) versetzt. Bei Raumtemperatur wird die Mischung 24 h gerührt. Während des Reaktionsverlaufs entsteht eine orange, lösliche Verbindung. Anschließend wird vom überschüssigen Natriumsulfid und dem gebildeten Natriumchlorid abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum erhält man das Produkt als orangen Feststoff.

$\text{C}_{62}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{P}_4\text{Pt}_2\text{S}_2$: **1451.4 g/mol**

Ausbeute: 0.38 g (2.20 mmol, 97 %) oranger Feststoff

Schmp.: 165-167 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3402\text{w br}, 3051\text{w}, 2985\text{w}, 1624\text{w}, 1481\text{m}, 1433\text{s}, 1375\text{m}, 1241\text{s}, 1161\text{s}, 1099\text{s}, 1049\text{s}, 885\text{s}, 741\text{s}, 692\text{s}, 508\text{s}$

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (400 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 7.90\text{-}7.81$ (m, 8H, $\text{C}^{\text{Phenyl}}\text{H}$), $7.54\text{-}7.44$ (m, 8H, $\text{C}^{\text{Phenyl}}\text{H}$), $7.07\text{-}6.91$ (m, 24H, $\text{C}^{\text{Phenyl}}\text{H}$), 4.08 (m, 4H, CH), 3.18 (m, 4H, $\text{CH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}$), 2.44 (m, 4H, $\text{CH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}$), 1.16 (s, 12H, CH_3)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 85%ige H_3PO_4): $\delta = 9.06$ (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt}) = 2667$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt}) = -42$ Hz)

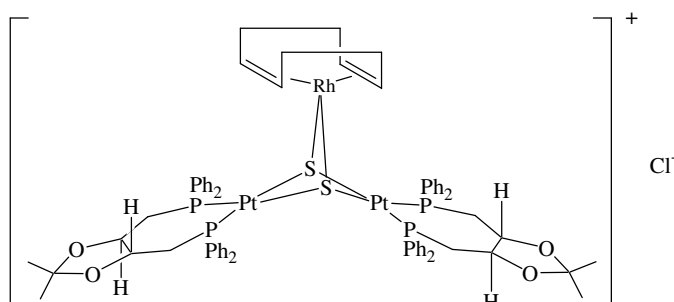
$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (86 MHz, C_6D_6 , 1.2 M Na_2PtCl_6 in D_2O): $\delta = -4340.6$ (ttd, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 2667$ Hz, $^2J(^{195}\text{Pt}, ^{195}\text{Pt}) = 855$ Hz, $^3J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = -42$ Hz)

^{13}C -NMR (101 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 135.1$ (4 CH), 134.1 (4 C^{q}), 133.7 (4 CH), 132.8 (4 C^{q}), 129.9 (8 CH), 129.0 (8 CH), 127.8 (m, 8 CH), 127.2 (m, 8 CH), 108.2 (2 $\text{C}^{\text{q}}\text{Me}_2$), 78.0 (m, 4 $\text{C}^{\text{diop}}\text{H}$), 32.4 (4 $\text{C}^{\text{diop}}\text{H}_2$), 27.0 (4 CH_3)

MS (FAB): m/z 1451.4 (100 %, M^+)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546
c 0.06, C_6H_6	$[\alpha]_D^{21}$	-98	-107	-138

6.5.3 $[\text{Pt}_2\text{Rh}(\mu_3\text{-S})_2\{(-)\text{-diop}\}_2(\text{cod})]\text{Cl}$ 37



Darstellung in Anlehnung an Literatur^{128a}:

Man gibt zu 420 mg $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\{(-)\text{-diop}\}_2]$ **36** (0.29 mmol) in 20 ml THF eine Lösung von 72 mg $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ ¹³⁶ (0.15 mmol) in 20 ml THF unter Rühren im Eisbad. Nach 2 h bei Raumtemperatur wird bei etwa 40 °C das Lösungsmittel nahezu vollständig abgezogen. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abgetrennt wird. Das Produkt wird durch vorsichtiges Übersichten einer Lösung des Komplexes in Methylenchlorid mit der gleichen Menge Hexan kristallisiert. Die an der Phasengrenze gebildeten Kristalle werden abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

$\text{C}_{70}\text{H}_{76}\text{ClO}_4\text{P}_4\text{Pt}_2\text{RhS}_2$: 1697.9 g/mol

Ausbeute: 0.27 g (0.15 mmol, 55 %) gelbe Kristalle

Schmp.: >250 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3427w br, 3054w, 2986w, 2935w, 2877w, 2370w, 2341w, 1436m, 1240m, 1160m, 1100s, 1054s, 886m, 799m, 745m, 696s, 508s

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 7.88-7.78 (m, 8H, $\text{C}^{\text{Phenyl}}\text{H}$), 7.73-7.66 (m, 2H, $\text{C}^{\text{Phenyl}}\text{H}$), 7.62-7.53 (m, 6H, $\text{C}^{\text{Phenyl}}\text{H}$), 7.47-7.35 (m, 6H, $\text{C}^{\text{Phenyl}}\text{H}$), 7.29-7.20 (m, 6H, $\text{C}^{\text{Phenyl}}\text{H}$), 7.08-6.92 (m, 12H, $\text{C}^{\text{Phenyl}}\text{H}$), 3.70-3.58 (m, 4H, $\text{C}^{\text{diop}}\text{H}$), 3.33 (m, 2H, $\text{C}^{\text{cod}}\text{H}$), 3.19 (m, 2H, $\text{C}^{\text{diop}}\text{H}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}$), 3.03 (m, 2H, $\text{C}^{\text{diop}}\text{H}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}$), 3.01 (m, 2H, $\text{C}^{\text{cod}}\text{H}$), 2.74 (m, 2H, $\text{C}^{\text{diop}}\text{H}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}$), 2.38 (m, 2H, $\text{C}^{\text{diop}}\text{H}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}$), 2.01-1.79 (m, 6H, $\text{C}^{\text{cod}}\text{H}_2$), 1.59 (m, 2H, $\text{C}^{\text{cod}}\text{H}_2$), 1.18 (s, 6H, CH_3), 1.03 (s, 6H, CH_3)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3 , 85%ige H_3PO_4): δ = 3.91 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt}) = 3034$ Hz), -1.03 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt}) = 3094$ Hz)

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (86 MHz, CDCl_3 , 1.2 M Na_2PtCl_6 in D_2O): δ = -4505.6 (t, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 3076$ Hz)

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 135.1 (m, 2 CH), 134.2 (m, 2 CH), 132.9 (C^{q}), 132.4 (C^{q}), 132.3 (C^{q}), 132.2 (4 CH), 132.0 (m, 2 CH), 131.9 (4 CH), 131.8 (C^{q}), 131.3 (m, 2 CH), 130.8 (4 CH), 130.7 (C^{q}), 130.3 (C^{q}), 130.1 (C^{q}), 129.9 (4 CH), 129.7 (C^{q}), 128.6 (m, 8 CH), 127.8 (m, 4 CH), 127.7 (m, 4 CH), 109.0 (2 $\text{C}^{\text{q}}\text{Me}_2$), 77.0 (d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{103}\text{Rh}) = 11$ Hz, 2 $\text{C}^{\text{cod}}\text{H}$), 76.9 (m, 2 $\text{C}^{\text{diop}}\text{H}$), 76.4 (d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{103}\text{Rh}) = 11$ Hz, 2 $\text{C}^{\text{cod}}\text{H}$), 75.6 (m, 4 $\text{C}^{\text{diop}}\text{H}$), 32.5 (2 $\text{C}^{\text{cod}}\text{H}_2$), 31.6-30.8 (m, 2 $\text{C}^{\text{diop}}\text{H}_2$), 29.4 (2 $\text{C}^{\text{cod}}\text{H}_2$), 26.7 (2 CH_3), 26.5 (2 CH_3)

MS (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$): m/z 1662.6 (100 %, K^+)

Drehwert:	λ [nm]	589	578	546
c 0.11, CHCl_3	$[\alpha]_D^{25}$	+47	+49	+57

Elementaranalyse:	ber.:	C 49.52	H 4.51	S 3.78
	gef.:	C 49.04	H 4.62	S 3.48

6.6 Katalysen

Allgemeine Formel zur Berechnung der Enantiomerenüberschüsse:

$$\text{Enantiomerenüberschuss: } ee [\%] = \frac{|I_{(R)} - I_{(S)}|}{I_{(R)} + I_{(S)}} \cdot 100 \% \quad (I \equiv \text{Integral})$$

6.6.1 Hydrosilylierung

6.6.1.1 Standardkatalyseansatz

20 μmol $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (9.9 mg) und 42 μmol Ligand werden unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur in 0.93 ml Acetophenon (0.96 g, 8.0 mmol) gelöst. Nach 1 h wird die Lösung in einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt und mit 1.47 ml Diphenylsilan (1.47 g, 8.0 mmol) versetzt. Die Katalysemischung lässt man innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur erwärmen. Bevor nach 24 h 10 ml Methanol und eine Spatelspitze Toluolsulfonsäure zugegeben werden, entnimmt man 2 Tropfen, löst diese in 0.8 ml d-Chloroform und bestimmt anhand eines ^1H -NMR-Spektrums den Umsatz. Anschließend lässt man 1 h rühren und zieht das Methanol im leichten Vakuum vom Produktgemisch ab. Aus dem öligen Rückstand wird eine kleine Probe 1-Phenylethanol durch Kugelrohrdestillation bei etwa 100 °C und 0.5 torr gewonnen.

6.6.1.2 Analytik

Vor der Reaktion des Silylethers mit Methanol werden dem Katalyseansatz 2 Tropfen entnommen und in 0.8 ml CHCl_3 gelöst. Anhand der Integrale des ^1H -NMR-Spektrums kann der Silylierungsgrad und die Ausbeute an Silylether bestimmt werden.

δ [ppm] = Silylenolether	5.74 (s, 1H)
Silylether	5.47 (s, 1H)
Diphenylsilan	4.92 (s, 2H)
Acetophenon	2.61 (s, 3H)

Für die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses werden 2 Tropfen des Destillats in 2 ml Methylenchlorid gelöst und 0.1 μ l dieser Lösung in den Gaschromatographen injiziert.

Gaschromatograph: GC 8130, MFC 800

Injektor: Split, 250 °C

Detektor: FID (H₂), 250 °C

Trägergas: Helium

Ofentemperatur: 113 °C, isotherm

Säule: CP-Chirasil-Dex-CB (Fa. Chrompack), Länge 25 m, Innendurchmesser 0.25 mm

Retentionszeiten: Acetophenon 3.8 min

(*R*)-1-Phenylethanol 7.3 min

(*S*)-1-Phenylethanol 7.9 min

6.6.2 Transferhydrierung

6.6.2.1 Standardkatalyseansatz

Eine Lösung von 9.4 μ mol Ligand in 10.4 ml 2-Propanol wird mit je 0.95 ml einer 0.01 M Lösung von Kalium-*tert*-butanolat in 2-Propanol für jedes acide Proton des Liganden versetzt. 8.2 mg [Ru(PPh₃)₃Cl₂] (8.6 μ mol) werden in 5 ml 2-Propanol gelöst und zugegeben. Der Ansatz wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 28 °C thermostatisiert. Durch Zugabe von 0.2 ml Acetophenon (1.72 mmol) erhält man eine Substratkonzentration von 0.1 mol/l. Die Katalyse wird durch Zugabe von 0.86 ml einer 0.1 M Lösung von Kalium-*tert*-butanolat in 2-Propanol gestartet. Nach 15 h wird die Reaktion durch Zugabe von 0.3 ml einer 0.1 M Lösung von Essigsäure in 2-Propanol gestoppt. Nachdem das Lösungsmittel abgezogen wurde, wird das Produkt/Eduktgemisch durch Kugelrohrdestillation quantitativ als farblose Flüssigkeit abgetrennt.

6.6.2.2 Analytik

Das Destillat wird mit Methylenchlorid in einem 10-ml-Messkolben überführt und bis zum Eichstrich aufgefüllt. Zu 1 ml dieser Lösung gibt man 20 mg Biphenyl und 1 ml Methylenchlorid. In den Gaschromatographen werden 0.05 µl dieser Lösung injiziert.

Gaschromatograph: GC8130, MFC 800

Injektor: Split, 250 °C

Detektor: FID (H₂), 250 °C

Trägergas: Helium

Ofentemperatur: 113 °C, isotherm

Säule: CP-Chirasil-Dex-CB (Fa. Chrompack), Länge 25 m, Innendurchmesser 0.25 mm

Retentionszeiten:	Acetophenon	3.8 min
	(<i>R</i>)-1-Phenylethanol	7.3 min
	(<i>S</i>)-1-Phenylethanol	7.9 min
	Biphenyl	17.3 min

Die Ausbeutebestimmung erfolgt über Korrelation der Peakflächen mit dem eingewogenen internen Standard Biphenyl.

6.6.3 Diels-Alder-Reaktion

6.6.3.1 Standardkatalyseansatz

25 µmol Ruthenium-Komplex werden unter Argonatmosphäre in 4 ml Aceton bzw. Methylenchlorid gelöst und mit 1 Äquivalent Silberhexafluorantimonat je Chloridion im Komplex (8.6 mg bzw. 17.2 mg) versetzt. Nach 20 h filtriert man die Suspension über Celite unter Schutzgasatmosphäre und zieht das Lösungsmittel ab. Der aktive Katalysator wird in 2 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur gelöst. Der Ansatz wird verworfen, wenn sich ein Niederschlag bildet. Man stellt eine Lösung von 0.047 ml über Calciumchlorid frisch destilliertem Methacrolein (35.0 mg, 0.5 mmol) in 2 ml Methylenchlorid her und gibt diese zum Katalysator. Nach 30 min Rühren wird eine Lösung von 0.25 ml frisch destilliertem Cyclopentadien (198 mg, 3 mmol) in 2 ml Methylenchlorid zugegeben. Mittels Gaschromatographie wird die Reaktion verfolgt.

Bei einem Umsatz von mehr als 90 % des eingesetzten Methacroleins wird der Ansatz aufgearbeitet, indem man das Lösungsmittel abzieht und die *Diels-Alder*-Addukte durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Methylenchlorid/Hexan 1:1) abtrennt. Nach Abziehen der Lösungsmittel erhält man das Produktgemisch als farbloses Öl, das bei -20 °C wachsartig erstarrt.

6.6.3.2 Analytik

Während der Reaktion wird die Umsetzung laufend kontrolliert. Dazu entnimmt man dem Ansatz 0.1 µl und spritzt diese direkt in den Gaschromatographen ein.

Gaschromatograph:	HP 5890
Injektor:	Split, 250 °C
Detektor:	FID (H ₂), 230 °C
Trägergas:	Helium
Temperaturprogramm:	40 °C (3 min) - 25°C/min - 100 °C (7 min)
Säule:	Methylsilicon, Länge: 25 m, Innendurchmesser 0.2 mm, Schichtdicke 0.3 µm
Retentionszeiten:	Methacrolein 1.7 min
	exo-Produkt 8.9 min
	Cyclopentadien 9.1 min
	endo-Produkt 9.3 min

Die Korrelation der Peakflächen erfolgt anhand der durch Eichung mit Dichlorethan ermittelten Formel:

$$\frac{n[\text{Methacrolein}]}{n[\text{Produkte}]} = 0.0262 + 2.1036 \frac{I[\text{Methacrolein}]}{I[\text{Produkte}]}$$

Das Enantiomerenverhältnis der Produkte wird durch ein ¹H-NMR-*shift*-Experiment bestimmt. In 0.8 ml CDCl₃ werden 10 mg der Produktmischung aufgelöst und zuerst ohne und anschließend mit 30 mg Tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)-(+)-campherato]europium gemessen. Die Aldehydgruppe besitzt ohne *shift*-Reagenz eine chemische Verschiebung von 9.63 ppm für das exo-Produkt und 9.34 ppm für das endo-Produkt. Im zweiten Spektrum können durch die Aufspaltung der Signale die Enantiomerenverhältnisse für die exo- und die endo-Form des Produkts anhand der

Integrale berechnet werden. Die absolute Konfiguration der endo-Form wurde den Signalen nicht zugeordnet.

δ [ppm] =	(<i>R</i>)-exo-Produkt	12.82
	(<i>S</i>)-exo-Produkt	12.74
	(<i>R</i> oder <i>S</i>)-endo-Produkt	12.21
	(<i>R</i> oder <i>S</i>)-endo-Produkt	12.17

6.6.4 Ketopantolacton-Hydrierung

6.6.4.1 Standardkatalyseansatz

In einem Autoklaven-Glaseinsatz, der eine Verjüngung im oberen Teil aufweist, um ein Eintrocknen der Probe zu verhindern, werden 10 μmol Komplex in 8 ml Toluol gelöst und anschließend 26 mg Ketopantolacton (0.20 mmol) zugegeben. Die klare Lösung wird unter Argon in einen Stahlautoklaven mit Manometer überführt. Der verschlossene Autoklav wird mehrmals mit Wasserstoff gespült und dann ein Druck von 50 bar aufgepresst. Nach 40 h bei 50 °C lässt man den Autoklaven abkühlen und entnimmt den Glaseinsatz, nachdem der Wasserstoffdruck abgelassen wurde. Die Reaktionsmischung wird in einen Birnenkolben überführt und das Lösungsmittel im leichten Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum bei 120 °C kugelrohrdestilliert. Man erhält ein farbloses Produkt/Edukt-Gemisch.

6.6.4.2 Analytik

Zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses und der chemischen Ausbeute werden 10 mg der Produktmischung in 1 ml Methylenchlorid gelöst. 0.25 μl dieser Lösung werden in den Gaschromatographen injiziert.

Gaschromatograph: Fisons 8130

Injektor: Split, 250 °C

Detektor: FID (H_2), 230 °C

Trägergas: Helium

Ofentemperatur: 135 °C, isotherm

Säule: CP-Chirasil-Dex-CB (Fa. Chrompack), Länge 25 m, Innendurchmesser 0.25 mm

Retentionszeiten: Ketopantolacton 3.0 min
(*S*)-Pantolacton 5.5 min
(*R*)-Pantolacton 6.0 min

Die Ausbeute wird aus den Verhältnissen der Peakflächen ohne Berücksichtigung von Korrelationsfaktoren berechnet.

7 ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden neue asymmetrisch substituierte 1,1'-Binaphthyl-Liganden synthetisiert und in der enantioselektiven Katalyse eingesetzt. Die Umsetzung der chelatbildenden Liganden zu Ruthenium-Halbsandwich-Komplexen führte zu neuen, am Metall chiralen Koordinationsverbindungen. Die strukturellen und katalytischen Eigenschaften dieser Komplexe wurden untersucht. Die Gliederung dieser Arbeit in verschiedene Abschnitte spiegelt das Zusammenwirken der unterschiedlichen Teildisziplinen auf dem Forschungsgebiet der enantioselektiven Katalyse wider.

Als Ausgangsverbindung für die Synthese der chiralen Liganden wurde 2-Amino-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl (**S**)-**6** (NOMBIN) gewählt. Aufbauend auf der stereoselektiven Synthese von NOMBIN (**S**)-**6** von *Miyano* et al. wurde durch Spaltung des Methylethers mit Bortribromid eine neue Synthesemöglichkeit für enantiomerenreines (*S*)-2-Amino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl (**S**)-**7** (NOBIN) geschaffen. Die beiden Grundkörper NOMBIN (**S**)-**6** und NOBIN (**S**)-**7** wurden durch Schiff-Basenkondensation mit Salicylaldehyd, 2-Pyridinaldehyd oder (2-Formylphenyl)diphenylphosphan zu den chelatbildenden Liganden (**S**)-**11** – (**S**)-**15** umgesetzt (Abbildung 7-1).

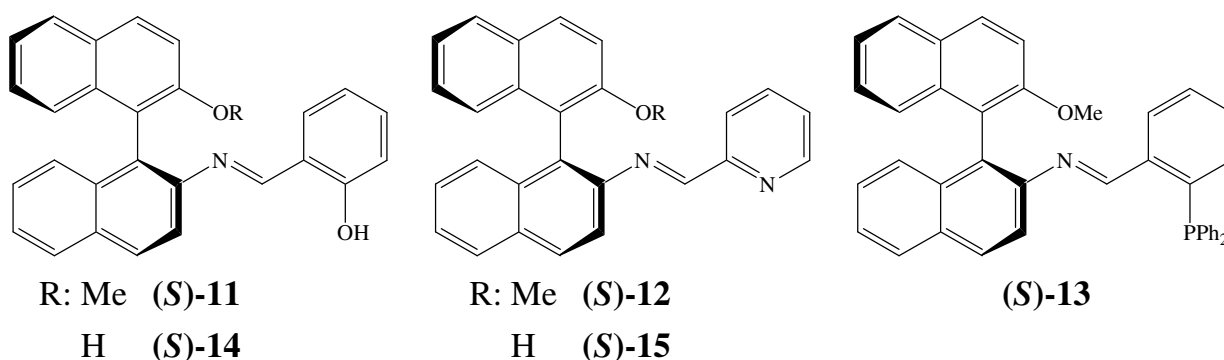
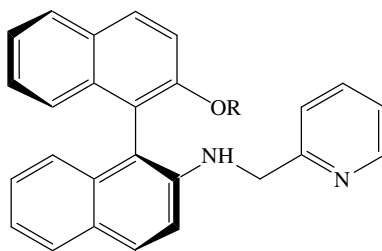
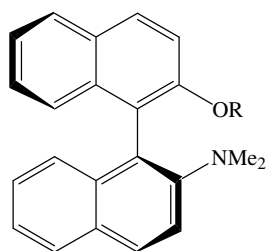
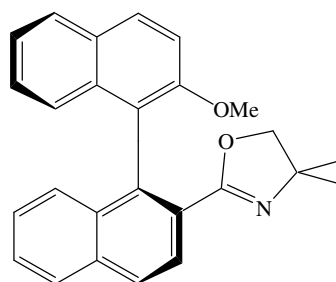


Abbildung 7-1: Die dargestellten Schiff-Basenliganden (**S**)-**11** – (**S**)-**15**

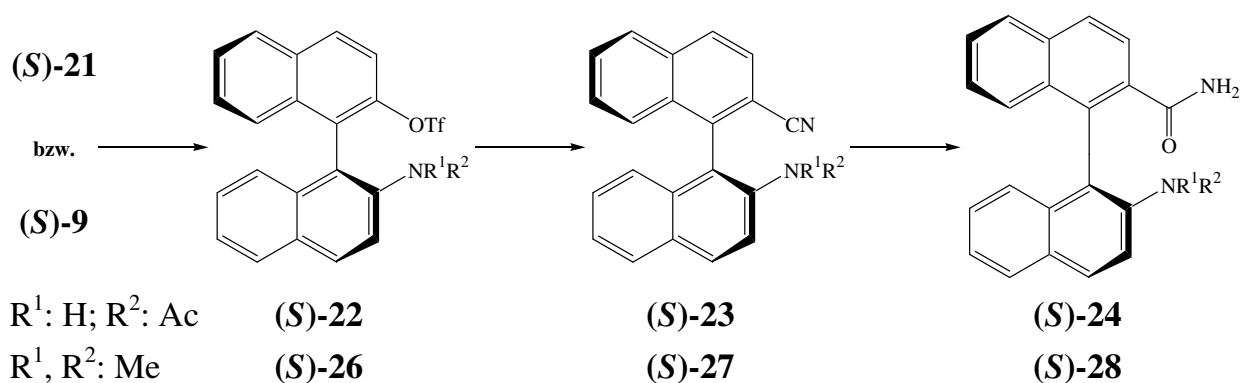
Die Reduktion der Iminbindung von (**S**)-**12** und (**S**)-**15** mit Natriumborhydrid führte zu den Aminen (**S**)-**16** und (**S**)-**17** (Abbildung 7-2).

R: Me (**S**)-**16**H (**S**)-**17****Abbildung 7-2:** Die Amin-Liganden (**S**)-**16** und (**S**)-**17**

Durch reduktive Methylierung von NOMBIN (**S**)-**6** und NOBIN (**S**)-**7** erhält man die Derivate (**S**)-**8** und (**S**)-**9**. Außerdem wurde aus (**S**)-2-Carboxy-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl (**S**)-**5** das Oxazolin (**S**)-**19** dargestellt (Abbildung 7-3).

R: Me (**S**)-**8**H (**S**)-**9****(S)**-**19****Abbildung 7-3:** Die methylierten NOBIN-Derivate (**S**)-**8** und (**S**)-**9** und der Oxazolin-Ligand (**S**)-**19**

Die Aminofunktion von NOBIN (**S**)-**7** wurde als Dimethylderivat (**S**)-**9** oder mit einem Acetylsubstituenten ((**S**)-**21**) geschützt. Dadurch konnten die Hydroxyverbindungen (**S**)-**21** und (**S**)-**9** über die reaktiven Triflate (**S**)-**22** und (**S**)-**26** in die Carbonitrile (**S**)-**23** und (**S**)-**27** überführt werden. Die in diesen Verbindungen unreaktive CN-Gruppe wurde zu den Amiden (**S**)-**24** und (**S**)-**28** hydrolysiert (Schema 7-1).



Schema 7-1: Darstellung der Carbonitrile (S)-23 und (S)-27 und anschließende Hydrolyse zu den Amiden (S)-24 und (S)-28

Die Carbonitrile (S)-23 und (S)-27 und die Amide (S)-24 und (S)-28 sind neue Ausgangsverbindungen für die Synthese unsymmetrisch substituierter 1,1'-Binaphthyl-Liganden.

Aus den Schiff-Basen (S)-11, (S)-12, (S)-13 und (S)-15, sowie den Amin-Liganden (S)-16 und (S)-17 wurden mit $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ die pseudo-tetraedrischen Halbsandwich-Komplexe 29 – 34 dargestellt (Abbildung 7-4).

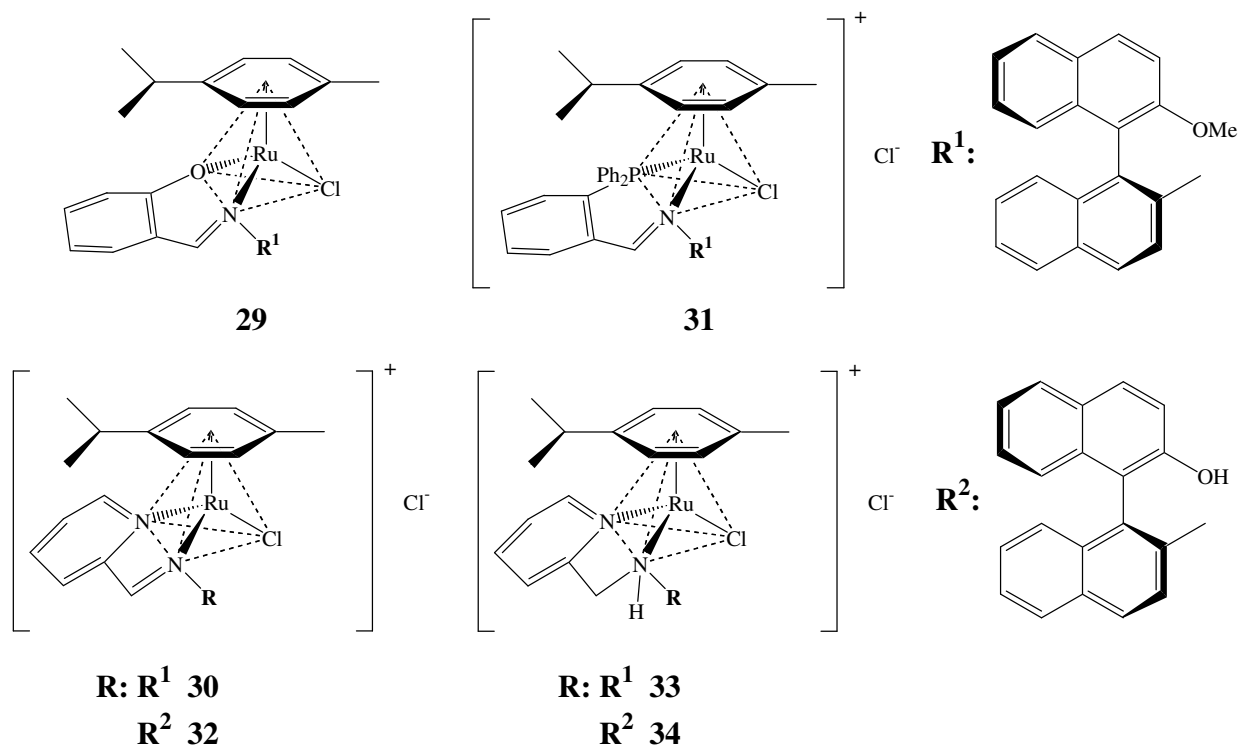


Abbildung 7-4: Die neuen pseudo-tetraedrischen, am Metall chiralen Halbsandwich-Ruthenium-Komplexe 29 – 34

Die Komplexe **29** – **34** sind in Bezug auf die Konfiguration am Metallatom in Lösung labil. Sie zeigen unterschiedliche Diastereomerenverhältnisse in Lösung. Eine Änderung der Konfiguration wird bei **29** – **32** erst über 0 °C beobachtet. Die Koordination der Amin-Liganden (**S**)-**16** und (**S**)-**17** führte zur Bildung eines weiteren Chiralitätszentrums am Aminstickstoffatom in den Komplexen **33** und **34**. In Lösung wurde ein Gleichgewicht der vier möglichen Diastereomere erhalten.

Es wurden die Strukturen der Verbindungen **29**, **30**, **32** und **34** durch Röntgenstrukturuntersuchungen ermittelt. Dadurch konnten die absoluten Konfigurationen an den Metallatomen zugeordnet werden. In allen Komplexen ordnen sich der Cymol-Substituent und ein Naphthalinring des Liganden parallel zueinander an. Der Abstand der beiden π -Systeme lässt auf die Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen zur Stabilisierung der Struktur schließen. Außerdem wurden unerwartet hochfeldverschobene $^1\text{H-NMR}$ -Signale v. a. für die Isopropylgruppen der Cymol-Liganden gefunden. Anhand kurzer C-C-Abstände in den Strukturen der Komplexe konnten diese Verschiebungen auf stabilisierende CH/ π -Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Komplex **29** kristallisiert trotz der sperrigen 1,1'-Binaphthylgruppe als Quasiracemat.

Für eine mögliche Fixierung der Metallchiralität ist eine dreizählige Bindung der Liganden (**S**)-**15** und (**S**)-**17** über die beiden Stickstoffatome und die freie Hydroxyfunktion von Interesse. Die Umsetzung von **32** und **34** mit Silbertetrafluorborat führt zu Verbindungen, in denen eine dreizählige Koordination der Liganden als gesichert angesehen werden konnte.

Sowohl die dargestellten Ruthenium-Komplexe als auch die synthetisierten Liganden wurden in unterschiedlichen Katalysesystemen getestet.

Die *in situ*-Untersuchungen der Liganden (**S**)-**8**, (**S**)-**10** – (**S**)-**17** und (**S**)-**19** mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in der enantioselektiven Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan führte nur für das Phosphanimin (**S**)-**13** zu einer hohen Ausbeute an 1-Phenylethanol (88 %) und einer geringen Enantioselektivität von 3 % *ee*.

Als weiteres Katalysesystem wurde die Transferhydrierung von Acetophenon in 2-Propanol untersucht. Mit den Ruthenium-Komplexen **29** – **34** wurden geringe

Reaktivitäten und keine Enantioselektivitäten erreicht. Die *in situ*-Katalysen der dargestellten Liganden mit $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ ergaben nur für die Imine **(S)-13** und **(S)-15** und das Amin **(S)-17** Reaktivität und Enantioselektivität. Das Phosphanimin **(S)-13** führte zu einem Umsatz von 21 % und einer moderaten optischen Induktion von 16 % *ee*. Das Pyridylimin **(S)-15** erreichte unter Standardbedingungen bei einer Ausbeute von 25 % eine erstaunliche Enantioselektivität von 97 % *ee*. Mit dem Amin **(S)-17** wurde ein Umsatz von 86 % und ebenfalls eine sehr hohe Enantioselektivität von 96 % *ee* erzielt.

Tabelle 7-1 vergleicht die Eckdaten der neuen *in situ* gebildeten Katalysatoren aus den Liganden **(S)-15** oder **(S)-17** und $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ mit dem von *Noyori* et al. veröffentlichten Komplex $[(\eta^6\text{-mes})\text{Ru}((S,S)\text{-TsDPEN})\text{Cl}]$ (Tabelle 7-1).^{39,90a}

Tabelle 7-1: Vergleich des *Noyori*-Katalysators $[(\eta^6\text{-mes})\text{Ru}((S,S)\text{-TsDPEN})\text{Cl}]$ mit den *in situ* gebildeten Katalysatoren aus dem Imin **(S)-15** oder dem Amin **(S)-17** und $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$.

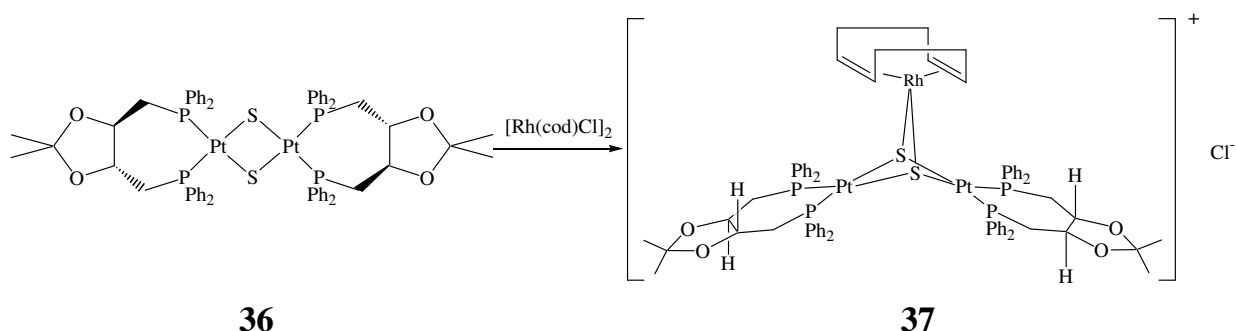
Nr.	Katalysator	<i>ton</i>	<i>tof</i> [h^{-1}]	Aubeute [%]	<i>ee</i> [%]
1	$[(\eta^6\text{-mes})\text{Ru}-((S,S)\text{-TsDPEN})\text{Cl}]^a$	190	13	95	97 (S)
2	$[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$, (S)-15 ^b	94	25 ^c	94	96 (S)
3	$[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$, (S)-17 ^b	94	10 ^c	94	97 (S)

Katalysator:Substrat-Verhältnis: ^a1:200; ^b1:100; ^cBestimmt bei einem Umsatz von 50 %.

Als weiteres Katalysesystem wurde die *Diels-Alder*-Reaktion von Methacrolein und Cyclopentadien mit den Komplexen **29**, **30**, **31** und **32** durchgeführt. Für alle Katalysatoren wurden nach 1-2 Stunden annähernd quantitative Umsetzungen erhalten. Nur Komplex **32**, der aus dem Imin **(S)-15** und der Rutheniumvorstufe $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ dargestellt wurde, erzielte eine Enantioselektivität von bis zu 45 % *ee*. Die anderen Koordinationsverbindungen führten zu keiner optischen Induktion.

Die Umsetzung von $\text{cis-}[\text{Pt}\{(-)\text{-diop}\}\text{Cl}_2]$ **35** mit Natriumsulfid ergab den chiralen Metallliganden $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\{(-)\text{-diop}\}_2]$ **36**. Die Komplexbildung von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ mit **36** führte zu dem chiralen Hetero-Metallkomplex $[\text{Pt}_2\text{Rh}(\mu_3\text{-S})_2\{(-)\text{-diop}\}_2(\text{cod})]\text{Cl}$ **37** (Schema 7-2). Anhand einer Röntgenstrukturuntersuchung wurde die Struktur von **37**

im Kristall bestimmt. Der Komplex besitzt eine C_2 -Achse, die senkrecht durch das Rhodiumatom verläuft.



Schema 7-2: Darstellung der chiralen Hetero-Metallverbindung **37**

Die enantioselective Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan führte mit Komplex **37** zu einer Ausbeute von 57 %. Dabei wurde keine Enantioselectivität erhalten. In der enantioselectiven Hydrierung von Ketopantolacton ergab der Hetero-Metallkomplex **37** eine Ausbeute von 31 % in Toluol und 16 % in THF. Während der Katalysator in Toluol keine optische Induktion erreichte, resultierte die Hydrierung in THF in einer Enantioselectivität von 59 % *ee*. Dieser Enantiomerenüberschuss konnte aber auf eine Zersetzung des Katalysators in $[Rh(cod)Cl]_2$ und (-)-Diop zurückgeführt werden, da eine *in situ*-Katalyse mit diesen Verbindungen eine vergleichbare optische Induktion erzielt.

8 ANHANG

8.1 Kristallographische Daten

Die gewonnenen Einkristalle wurden auf einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer (Cu-K α -Strahlung), einem STOE-IPDS-Diffraktometer oder einem Bruker SMART APEX CCD System (Mo-K α -Strahlung) vermessen. Die Strukturen konnten mit der Software SIR-97 bzw. SHELXS-97 direkt gelöst und mit SHELXL97 verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen nach dem Reitermodell mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

8.1.1 Kristallstrukturdaten von (S)-4

Datensammlung	Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer (Cu-K α -Strahlung), Graphitmonochromator
Strukturlösung und Verfeinerung	SIR-97, SHELXL97
Summenformel	C ₃₂ H ₃₄ O ₃
Molmasse [g·mol ⁻¹]	466.59
Farbe und Habitus der Kristalle	farblose, klare Nadeln
Größe [mm × mm × mm]	0.44 × 0.16 × 0.08
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	12.1914(15), 8.5075(5), 13.8950(17)
α, β, γ [°]	90.00, 115.978(9), 90.00
Z, V [Å ³], $d_{ber.}$ [g·cm ⁻³]	2, 1295.6(3), 1.196
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.588
$F(000)$	500
Messtemperatur [K]	297
Messbereich Θ [°]	3.54-64.83
Gemessene Reflexe, unabhängig	4708, 2356
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -0.248, max. 0.263

absoluter Strukturparameter	-0.2(5)
$R_I [I > 2\sigma_I]$, $wR_2 [I > 2\sigma_I]$	0.0485, 0.1358

8.1.2 Kristallstrukturdaten von 29 · C₆H₁₄

Datensammlung	STOE-IPDS-Diffraktometer (Mo-K _α -Strahlung), Graphitmonochromator
Strukturlösung und Verfeinerung	SIR-97, SHELXL97
Summenformel	2 · (C ₃₈ H ₃₄ ClNO ₂ Ru, C ₆ H ₁₄)
Molmasse [g·mol ⁻¹]	2 · 759.36
Farbe und Habitus der Kristalle	rote Nadeln
Größe [mm × mm × mm]	0.50 × 0.20 × 0.20
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P 21 21 21
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	17.2403(8), 12.3076(6), 36.3494(17)
α, β, γ [°]	90.00, 90.00, 90.00
Z, V [Å ³], $d_{ber.}$ [g·cm ⁻³]	4, 7712.9(6), 1.308
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.512
$F(000)$	3168
Messtemperatur [K]	173
Messbereich Θ [°]	2.00-25.18
Gemessene Reflexe, unabhängig	60068, 13413
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -0.615, max. 0.498
absoluter Strukturparameter	0.02(2)
$R_I [I > 2\sigma_I]$, $wR_2 [I > 2\sigma_I]$	0.0321, 0.0837

8.1.3 Kristallstrukturdaten von 30 · CHCl₃

Datensammlung	STOE-IPDS-Diffraktometer (Mo-K _α -Strahlung), Graphitmonochromator
Strukturlösung und Verfeinerung	SIR-97, SHELXL97
Summenformel	C ₃₇ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ ORu, CHCl ₃
Molmasse [g·mol ⁻¹]	814.00
Farbe und Habitus der Kristalle	rote Nadeln

Größe [mm × mm × mm]	0.36 × 0.06 × 0.06
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P 21
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	30.0064(13), 9.3123(4), 13.1260(8)
α, β, γ [°]	90.00, 90.00, 90.00
Z, V [Å ³], $d_{ber.}$ [g·cm ⁻³]	4, 3667.8(3), 1.474
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.82
$F(000)$	1656
Messtemperatur [K]	173
Messbereich Θ [°]	2.06-25.79
Gemessene Reflexe, unabhängig	17182, 7012
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -0.599, max. 0.981
absoluter Strukturparameter	-0.03(5)
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0488, 0.0988

8.1.4 Kristallstrukturdaten von 32 · CHCl₃

Datensammlung	Bruker Smart APEX CCD Diffraktometer (Mo- K _α -Strahlung), Graphitmonochromator
Strukturlösung und Verfeinerung	SHELXS-97, SHELXL97
Summenformel	C ₃₆ H ₃₂ Cl ₂ N ₂ ORu, CHCl ₃
Molmasse [g·mol ⁻¹]	799.97
Farbe und Habitus der Kristalle	rote Plättchen
Größe [mm × mm × mm]	0.22 × 0.11 × 0.06
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	10.0144(13), 12.1607(16), 14.935(2)
α, β, γ [°]	90.00, 108.113(2), 90.00
Z, V [Å ³], $d_{ber.}$ [g·cm ⁻³]	2, 1728.6(4), 1.537
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.873
$F(000)$	812
Messtemperatur [K]	100
Messbereich Θ [°]	2.14-25.08
Gemessene Reflexe, unabhängig	9193, 5705
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -1.036, max. 1.330
absoluter Strukturparameter	-0.09(6)

$R_1 [I > 2\sigma_1]$, $wR_2 [I > 2\sigma_1]$ 0.0646, 0.1274

8.1.5 Kristallstrukturdaten von 34 · 1.5 CH₃OH

Datensammlung	STOE-IPDS-Diffraktometer (Mo-K _α -Strahlung), Graphitmonochromator
Strukturlösung und Verfeinerung	SIR-97, SHELXL97
Summenformel	C ₃₆ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ ORu, 1.5 CH ₄ O
Molmasse [g·mol ⁻¹]	730.69
Farbe und Habitus der Kristalle	klare, gelbe Plättchen
Größe [mm × mm × mm]	0.52 × 0.44 × 0.10
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C 2
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	24.975(2), 10.2554(7), 12.7891(12)
α, β, γ [°]	90.00, 92.539(11), 90.00
Z, V [Å ³], $d_{ber.}$ [g·cm ⁻³]	4, 3272.4(5), 1.483
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.681
$F(000)$	1508
Messtemperatur [K]	173
Messbereich Θ [°]	2.15-25.69
Gemessene Reflexe, unabhängig	22862, 6196
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -0.631, max. 1.206
absoluter Strukturparameter	-0.03(2)
$R_1 [I > 2\sigma_1]$, $wR_2 [I > 2\sigma_1]$	0.0325, 0.0822

8.1.6 Kristallstrukturdaten von 37

Datensammlung	STOE-IPDS-Diffraktometer (Mo-K _α -Strahlung), Graphitmonochromator
Strukturlösung und Verfeinerung	SIR-97, SHELXL97
Summenformel	C ₇₀ H ₇₆ ClO ₄ P ₄ Pt ₂ RhS ₂
Molmasse [g·mol ⁻¹]	1697.85
Farbe und Habitus der Kristalle	farblose, gelbe Plättchen
Größe [mm × mm × mm]	0.24 × 0.20 × 0.02
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, C 2 2 2 1

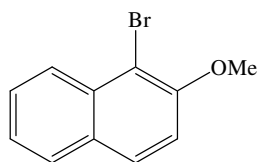
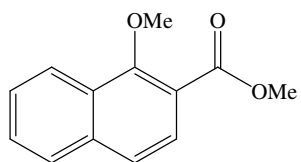
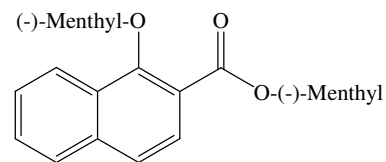
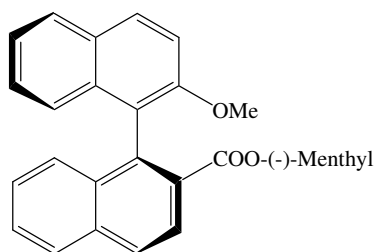
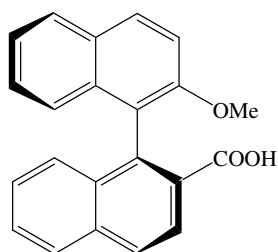
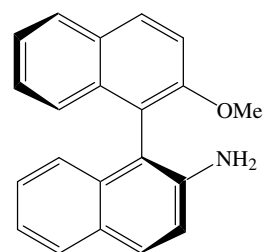
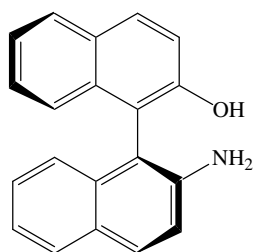
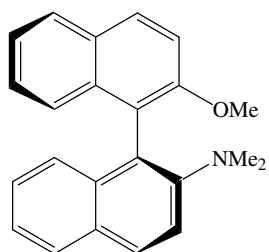
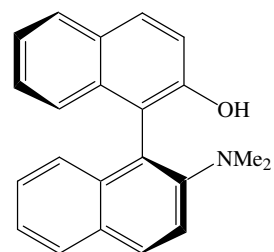
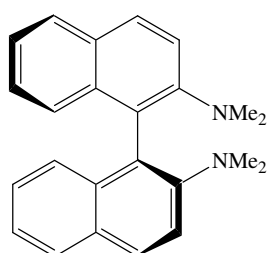
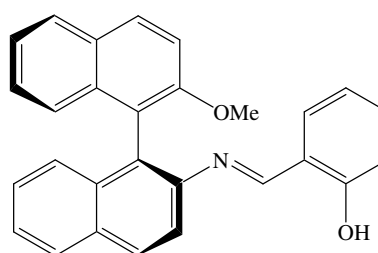
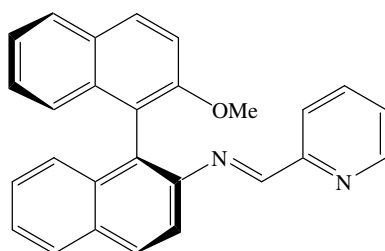
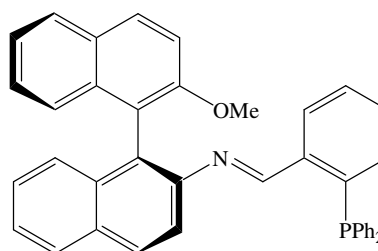
Gitterkonstanten	a, b, c [Å]	10.5720(8), 22.707(3), 27.563(2)
	α, β, γ [°]	90.00, 90.00, 90.00
Z, V [Å ³], $d_{ber.}$ [g·cm ⁻³]		4, 6616.7(11), 1.704
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]		4.71
$F(000)$		3352
Messtemperatur [K]		173
Messbereich Θ [°]		1.94-25.09
Gemessene Reflexe, unabhängig		21106, 5723
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]		min. -0.887, max. 3.250
absoluter Strukturparameter		-0.01(1)
R_I [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]		0.0517, 0.1030

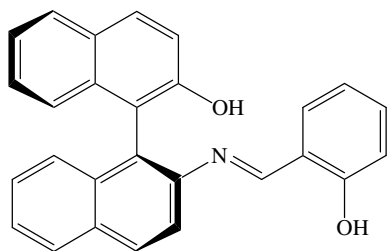
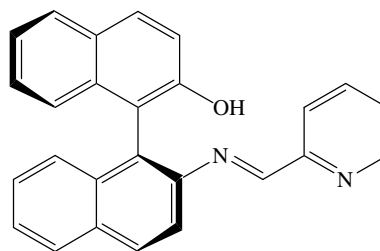
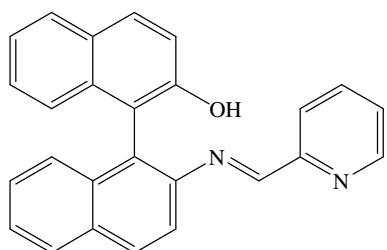
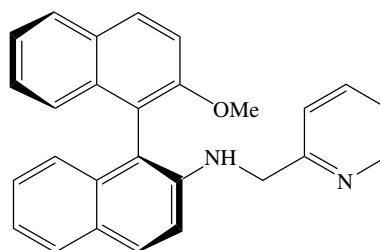
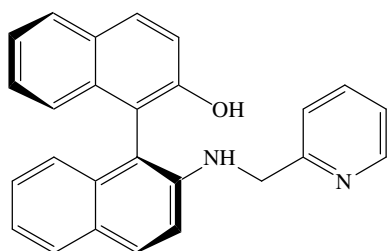
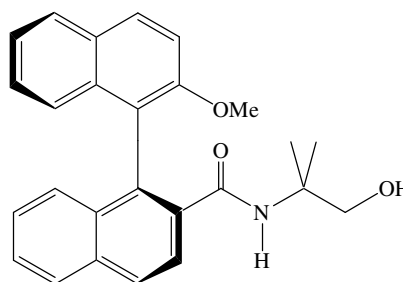
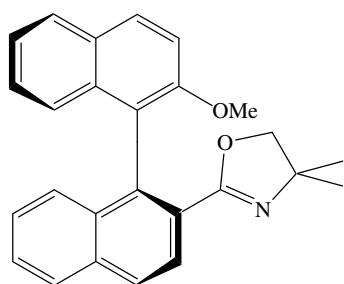
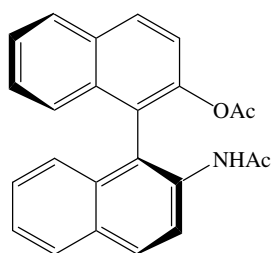
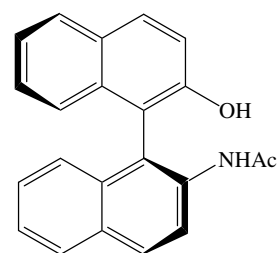
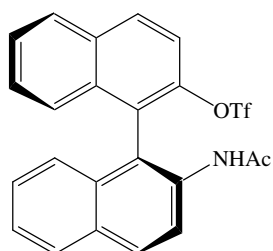
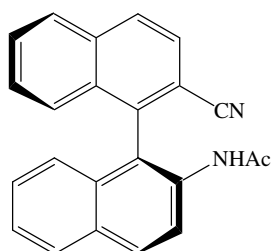
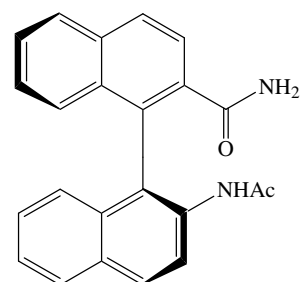
8.2 Abkürzungen

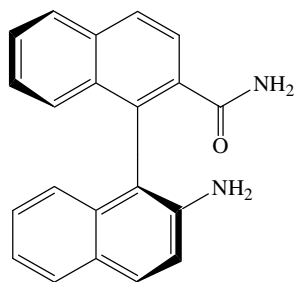
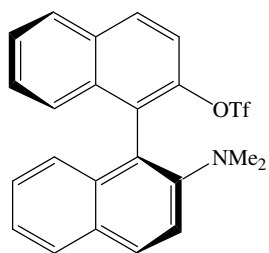
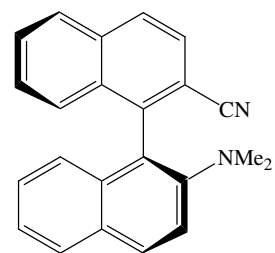
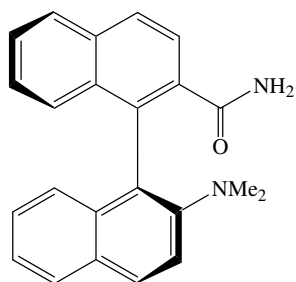
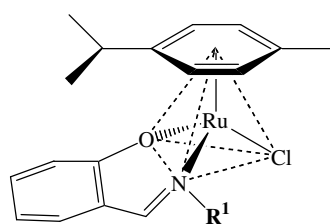
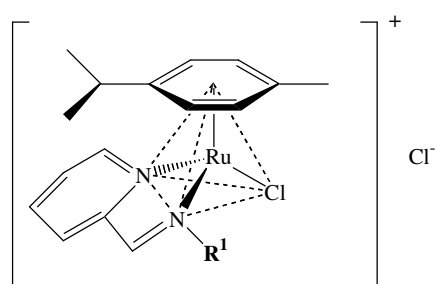
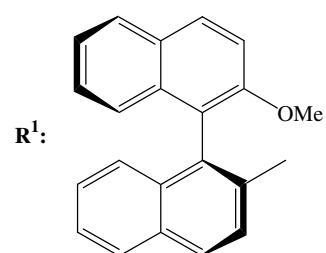
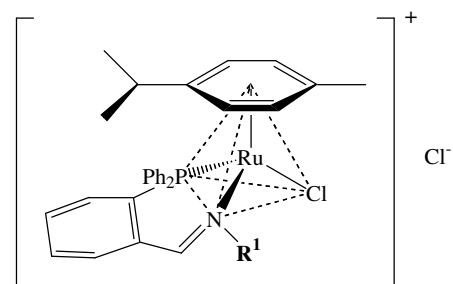
Ac	Acetyl
d	Tag(e)
n. b.	nicht bestimmt
ber.	berechnet
C(g)	Mittelpunkt der Cyclopolyenyl-Fläche
Cod	Cycloocta-1,5-dien
Cp	Cyclopentadien
Cp*	Pentamethylcyclopentadien
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
de	Diastereomerenüberschuss (<i>diastereomeric excess</i>)
(-)-Diop	(4R,5R)-(-)-4,5-Bis(diphenylphosphanylmethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
Dppe	1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan
Dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen
Dppy	2-Diphenylphosphanylpyridin
ee	Enantiomerenüberschuss (<i>enantiomeric excess</i>)
EI	<i>Electron Impact</i> (MS)
ESI	<i>Electron Spray Ionisation</i> (MS)
Ether	Diethylether

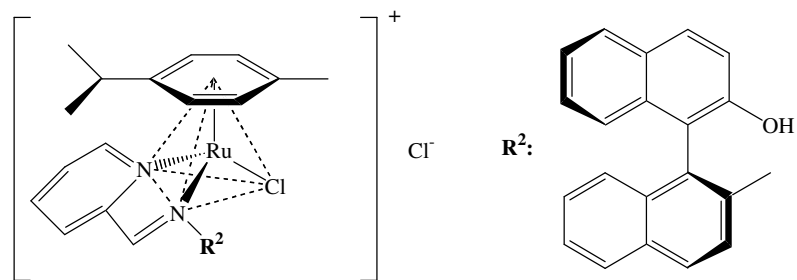
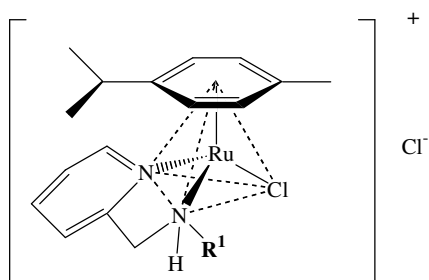
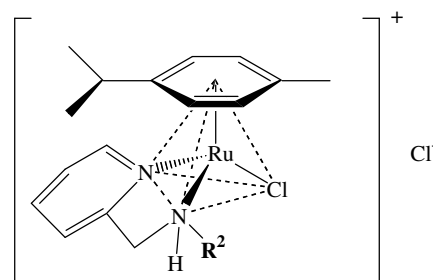
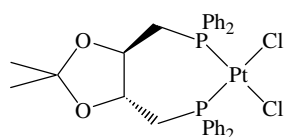
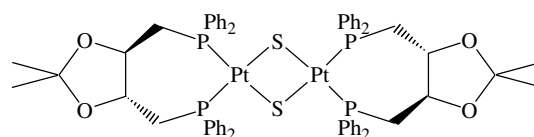
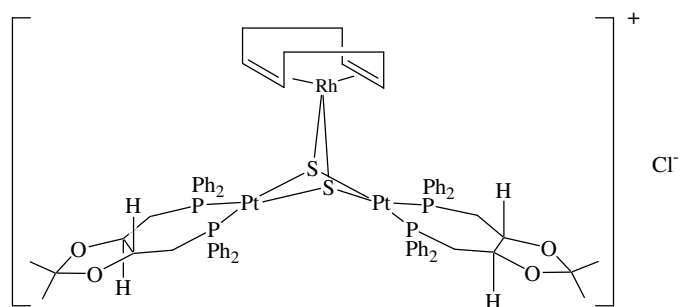
FAB	<i>Fast Atom Bombardment (MS)</i>
FD	<i>Field Desorption (MS)</i>
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
IR	Infrarot-Spektroskopie
LSI	<i>Liquid Second Ion Ionisation (MS)</i>
(-)-Menthol	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexanol
min	Minute(n)
MS	Massenspektroskopie
OTf	Triflat (-OS(O) ₂ CF ₃)
oxaz	Oxazolin
PI-DCI	<i>Positive Ion Direct Chemical Ionisation (MS)</i>
Petrolether	Petrolether (40/60)
Ph	Phenyl
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
THF	Tetrahydrofuran
<i>tof</i>	<i>turnover-Frequenz (turnover frequency)</i>
<i>ton</i>	<i>turnover-Zahl (turnover number)</i>

8.3 Formeltafel

**1****2****3****(S)-4****(S)-5****(S)-6****(S)-7****(S)-8****(S)-9****(S)-10****(S)-11****(S)-12****(S)-13**

**(S)-14****(S)-15****rac-15****(S)-16****(S)-17****(S)-18****(S)-19****(S)-20****(S)-21****(S)-22****(S)-23****(S)-24**

**(S)-25****(S)-26****(S)-27****(S)-28****29****30****31**

**32****33****34****35****36****37**

9 LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ (a) E. L. Eliel, H. S. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1994**; (b) H. Brunner, *Rechts oder links – In der Natur und anderswo*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**
- ² D. Enders, R. W. Hoffmann, *Chemie in unserer Zeit* **1985**, 177
- ³ (a) A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby, *Chirality in Industry*, John Wiley & Sons, Chichester, **1992**; (b) A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby, *Chirality in Industry II*, John Wiley & Sons, Chichester, **1997**
- ⁴ H. Brunner, *GIT Fachz. Lab.* **1994**, 4, 273
- ⁵ (a) I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, New York, **2000**; (b) E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, *Comprehensive Asymmetric Catalysis I, II and III*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1999**; (c) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds Volume 1, 2 and 3*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**
- ⁶ H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5239
- ⁷ (a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445; (b) L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 1034
- ⁸ (a) T. P. Dang, H. B. Kagan, *Chem. Commun.* **1971**, 481; (b) H. B. Kagan, T.-P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6429
- ⁹ (a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2567; (b) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 98, 5946; (c) W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 106; (d) M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6262; (e) H. Brunner, W. Pieronczyk, *Angew. Chem.* **1979**, 9, 655
- ¹⁰ A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby, *Chirality in Industry*, John Wiley & Sons, Chichester, **1992**, 37
- ¹¹ (a) A. Miyashita, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7934; (b) A. Miyashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Tetrahedron* **1984**, 40, 1245

- ¹² (a) S. Akutagawa, *Appl. Catal., A* **1995**, *128*, 171; (b) H. Kumobayashi, T. Miura, N. Sayo, T. Saito, X. Zhang, *Synlett* **2001**, 1055
- ¹³ (a) R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 40; (b) R. Noyori, T. Ohkuma, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1493; (c) R. Noyori, M. Koizumi, D. Ishii, T. Ohkuma, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 227
- ¹⁴ E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, *Comprehensive Asymmetric Catalysis III*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1999**, 1427
- ¹⁵ A. S. Cooke, M. M. Harris, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2365
- ¹⁶ D. D. Fitts, M. Siegel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 480
- ¹⁷ (a) S. R. Buxton, S. M. Roberts, *Guide to Organic Stereochemistry*, Addison Wesley Longman, Essex, **1996**, 50; (b) N. Lozac'h, S. P. Klesney, K. Bláha, L. C. Cross, H. Grünewald, W. Klyne, K. L. Loening, J. Rigaudy, K. Hirayama, S. Veibel, F. Vögtle, *Pure Appl. Chem.* **1976**, *45*, 13
- ¹⁸ (a) L. Pu, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2405; (b) J. K. Whitesell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1581
- ¹⁹ (a) E. B. Kyba, K. Koga, L. R. Sousa, M. G. Siegel, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2692; (b) G. Beer, C. Niederralt, S. Grimme, J. Daub, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3385; (c) G. Beer, K. Rurack, J. Daub, *Chem. Commun.* **2001**, 1138
- ²⁰ (a) C. Rosini, L. Franzini, A. Raffaelli, P. Salvadori, *Synthesis* **1992**, 502; (b) E. J. Campbell, H. Zhou, S. T. Nguyen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1062; (c) Š. Vyskočil, L. Meca, J. Kubišta, P. Maloň, P. Kočovský, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2000**, *65*, 539; (d) R. Zimmer, J. Suhrbier, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 758; (e) O. Reiser, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1996**, *44*, 380
- ²¹ (a) D. Gleich, W. A. Herrmann, *Organometallics* **1999**, *18*, 4354; (b) S. Gladiali, A. Dore, D. Fabbri, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 1143; (c) D. Fabbri, S. Pulacchini, S. Gladiali, *Synlett* **1996**, 1054; (d) S. Gladiali, S. Pulacchini, D. Fabbri, M. Manassero, M. Sansoni, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 391; (e) S. Gladiali, S. Medici, T. Kégel, L. Kollár, *Chem. Monthly* **2000**, 1351; (f) S. Gladiali, S. Medici, G. Pirri, S. Pulacchini, D. Fabbri, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 670; (g) N. Sakai, S. Mano, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7033; (h) K. Selvakumar, M. Valentini, M. Wörle, P. S. Pregosin, *Organometallics* **1999**, *18*, 1207; (i) Y. Imai, W. Zhang, T. Kida, Y. Nakatsuji, I. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4343; (j) M. Ogasawara, K. Yoshida, H. Kamei, K. Kato, Y. Uozumi, T. Hayashi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*,

- 1779; (k) T. Hayashi, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 259; (l) T. Hayashi, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 354; (m) T. Hayashi, S. Hirate, K. Kitayama, H. Tsuji, A. Torii, Y. Uozumi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1441; (n) P. Kočovský, A. V. Malkov, Š. Vyskočil, G. C. Lloyd-Jones, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1425
- ²² (a) J. W. Faller, B. J. Grimmond, D. G. D'Alliessi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2525; (b) J. W. Faller, J. Parr, *Organometallics* **2000**, *19*, 1829; (c) S. Gladiali, A. Dore, D. Fabbri, S. Medici, G. Pirri, S. Pulacchini, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2861; (d) T. V. RajanBabu, A. L. Casalnuovo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6325
- ²³ M. Putala, *Enantiomer* **1999**, *4*, 243
- ²⁴ (a) K. Ding, Y. Wang, L. Zhang, Y. Wu, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1005; (b) K. Ding, Q. Xu, Y. Wang, J. Liu, Z. Yu, B. Du, Y. Wu, H. Koshima, T. Matsuura, *Chem. Commun.* **1997**, 693; (c) H. Mahmoud, Y. Han, B. M. Segal, L. Cai, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2035
- ²⁵ (a) M. Smrčina, M. Lorenc, V. Hanuš, P. Kočovský, *Synlett* **1991**, 231; (b) Š. Vyskočil, M. Smrčina, M. Lorenc, V. Hanuš, M. Polášek, P. Kočovský, *Chem. Commun.* **1998**, 585
- ²⁶ (a) K. Ding, Y. Wang, H. Yun, J. Liu, Y. Wu, M. Terada, Y. Okubo, K. Mikami, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1734; (b) T. Tanaka, T. Okada, F. Toda, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1266; (c) D. Cai, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7991
- ²⁷ (a) J. Brussee, A. C. A. Jansen, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3261; (b) J. Brussee, J. L. G. Groenendijk, J. M. Tekoppele, A. C. A. Jansen, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3313; (c) M. Smrčina, M. Lorenc, V. Hanuš, P. Sedmera, P. Kočovský, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1917
- ²⁸ P. Vineis, R. Pirastu, *Cancer Causes and Control* **1997**, *8*, 346
- ²⁹ (a) J. M. Wilson, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 881; (b) J. M. Wilson, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4930
- ³⁰ (a) A. I. Meyers, K. A. Lutomski, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 879; (b) A. I. Meyers, K. A. Lutomski, *Synthesis* **1983**, 105
- ³¹ T. Hattori, H. Hotta, T. Suzuki, S. Miyano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 613
- ³² R. C. Fuson, D. H. Chadwick, *J. Org. Chem.* **1948**, *13*, 484
- ³³ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1992**

- 34 D. R. Muhandiram, T. T. Nakashima, R. E. D. McClung, *J. Magn. Res.* **1990**, *87*,
56
- 35 (a) H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH,
Weinheim, **1999**; (b) C. W. Haigh, R. B. Mallion, *Progress in NMR*
Spectroscopy **1980**, *13*, 303
- 36 S. Miyano, S. Okada, H. Hotta, M. Takeda, C. Kabuto, H. Hashimoto, *Bull.*
Chem. Soc. Jpn. **1989**, *62*, 1528
- 37 (a) T. Hattori, M. Shijo, J. Sakamoto, S. Kumagai, A. Nakajima, S. Miyano, *J.*
Chem. Res. (M) **1995**, 0124; (b) T. Hattori, M. Shijo, S. Kumagai, S. Miyano,
Chem. Exp. **1991**, *6*, 335
- 38 J. March, *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1992**,
1091
- 39 H. Brunner, F. Henning, M. Weber, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 37
- 40 Herzlichen Dank an Herrn Prof. Dr. J. Beger von der Firma Labotest, 09600
Niederschöna für die Möglichkeit, enantiomerenreines gegen racemisches
NOBIN zu tauschen.
- 41 (a) X. Zhang, Patent 1/4/2001, WO0100581; (b) H.-J. Knölker, H. Goesmann, H.
Herrmann, D. Herzberg, G. Rohde, *Synlett* **1999**, *4*, 421; (c) H.-J. Knölker, H.
Herrmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 363; (d) X.-G. Zhou, J.-S. Huang, P.-H.
Ko, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3303; (e)
W.-K. Wong, J.-X. Gao, W.-T. Wong, W. C. Cheng, C.-M. Che, *J. Organomet.*
Chem. **1994**, *471*, 277; (f) C.-W. Ho, W.-C. Cheng, M.-C. Cheng, S.-M. Peng,
K.-F. Cheng, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 405; (g) X.-G.
Zhou, J.-S. Huang, X.-Q. Yu, Z.-Y. Zhou, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton*
Trans. **2000**, 1075
- 42 (a) E. M. Carreira, W. Lee, R. A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3649; (b)
R. A. Singer, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12360; (c) E. M.
Carreira, R. A. Singer, W. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8837; (d) R. A.
Singer, M. S. Shepard, E. M. Carreira, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7025; (e) T. D.
Machajewski, C.-H. Wong, R. A. Lerner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1406; (f) R.
A. Singer, E. M. Carreira, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 927; (g) E. M. Carreira, R.
A. Singer, Patent 4/2/1997, US005599963
- 43 R. W. Layer, *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 489
- 44 Š. Vyskočil, S. Jaracz, M. Smrčina, M. Štícha, V. Hanuš, M. Polášek, P.
Kočovský, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7727

- 45 (a) K. Mislow, M. A. W. Glass, R. E. O'Brien, P. Rutkin, D. H. Steinberg, J. Weiss, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1455; (b) S. C. Benson, P. Cai, M. Colon, M. A. Haiza, M. Tokles, J. K. Snyder, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5335
- 46 (a) H. Brunner, U. Obermann, P. Wimmer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, C1; (b) H. Brunner, U. Obermann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 499; (c) H. Brunner, P. Brandl, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, C81; (d) H. Brunner, P. Brandl, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 919
- 47 (a) H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* **1989**, *8*, 846; (b) H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura, K. Itoh, *Organometallics* **1991**, *10*, 500; (c) H. Nishiyama, S. Yamaguchi, M. Kondo, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4306
- 48 Y. Uozumi, H. Kyota, K. Kato, M. Ogasawara, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1620
- 49 R. Brückner, *Reaktionsmechanismen - Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Spektrum, Heidelberg, **1996**, 75
- 50 (a) K. Kabuto, F. Yasuhara, S. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 659; (b) K. Kabuto, F. Yasuhara, S. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 307; (c) J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512
- 51 (a) Y. N. Belokon, K. A. Kochetkov, T. D. Churkina, N. S. Ikonnikov, A. A. Chesnokov, O. V. Larionov, I. Singh, V. S. Parmar, Š. Vyskočil, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7041; (b) Y. N. Belokon, K. A. Kochetkov, T. D. Churkina, N. S. Ikonnikov, O. V. Larionov, S. R. Harutyunyan, Š. Vyskočil, M. North, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2002; (c) Y. N. Belokon, K. A. Kochetkov, T. D. Churkina, N. S. Ikonnikov, Š. Vyskočil, H. B. Kagan, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 1723; (d) J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954
- 52 (a) K. Sumi, T. Ikariya, R. Noyori, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 697; (b) Š. Vyskočil, M. Smrčina, P. Kočovský, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9289; (c) X. Hu, H. Chen, X. Zhang, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3720; (d) Y. Wang, X. Li, K. Ding, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 159
- 53 M. Smrčina, Š. Vyskočil, J. Polívková, J. Poláková, J. Sejbál, V. Hanuš, M. Polášek, H. Verrier, P. Kočovský, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 537
- 54 Y. Ito, T. Miyake, S. Hatano, R. Shima, T. Ohara, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11880

- 55 Š. Vyskočil, M. Smrčina, V. Hanuš, M. Polášek, P. Kočovský, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7738
- 56 (a) Y. Uozumi, N. Suzuki, A. Ogiwara, T. Hayashi, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4293;
(b) K. Takagi, Y. Sakakibara, *Chem. Lett.* **1989**, 1957; (c) M. R. I. Chambers, D. A. Widdowson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 1365
- 57 F. C. Schaefer, G. A. Peters, *J. Org. Chem.* **1960**, *26*, 412
- 58 P. J. Reider, R. S. E. Conn, P. Davis, V. J. Granda, A. J. Zambito, E. J. J. Grabowski, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3326
- 59 (a) K. Selvakumar, M. Valentini, M. Wörle, P. S. Pregosin, A. Albinati, *Organometallics* **1999**, *18*, 1207; (b) T. Fujisawa, T. Ichiyanagi, M. Shimizu, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5031
- 60 (a) D. P. Schumacher, J. E. Clark, B. L. Murphy, P. A. Fischer, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5291; (b) M. D. Rozwadowska, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1615
- 61 J. H. Hall, M. Gisler, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3769
- 62 S. Cacchi, D. Misti, *Synthesis* **1980**, 243
- 63 W. E. Stewart, T. H. Siddall, *Chem. Rev.* **1970**, *70*, 517
- 64 B. Sunners, L. H. Piette, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* **1960**, *38*, 681
- 65 (a) A. I. Meyers, G. P. Roth, D. Hoyer, B. A. Barner, D. Laucher, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4611; (b) B. N. Leighton, M. A. Rizzacasa, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5702; (c) A. I. Meyers, M. A. Hangan, L. M. Trefonas, R. J. Baker, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1991
- 66 (a) H. Brunner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1248; (b) H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 151
- 67 (a) H. Brunner, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 295; (b) H. Brunner, H.-D. Schindler, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, C7; (c) H. Brunner, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 274
- 68 (a) H. Brunner, *Enantiomer* **1997**, *2*, 133; (b) C. Lecomte, Y. Dusausoy, J. Protas, J. Tirouflet, A. Dormond, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 67
- 69 (a) N. Gül, J. H. Nelson, *Organometallics* **1999**, *18*, 709; (b) M. R. Meneghetti, M. Grellier, M. Pfeffer, J. Dupont, J. Fischer, *Organometallics* **1999**, *18*, 5560; (c) N. Gül, J. H. Nelson, *Polyhedron* **1999**, *18*, 1835; (d) H. D. Hansen, K. Maitra, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2150; (e) M. L. Loza, J. Parr, A. M. Z. Slawin, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2321; (f) S. Attar, V. J. Catalano, J. H. Nelson, *Organometallics* **1996**, *15*, 2932; (g) S. Attar, J. H. Nelson, *Organometallics* **1995**, *14*, 4559; (h) S. K. Mandal, A. R. Chakravarty, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*,

- 381; (i) S. K. Mandal, A. R. Chakravarty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1627
- ⁷⁰ (a) H. Brunner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 905; (b) H. Brunner, T. Zwack, *Organometallics* **2000**, *19*, 2423; (c) H. Brunner, A. Köllnberger, T. Burgemeister, M. Zabel, *Polyhedron* **2000**, *19*, 1519; (d) H. Brunner, R. Oeschey, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3349
- ⁷¹ (a) R. Oeschey, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1995**; (b) K. Fisch, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1991**; (c) J. Klankermayer, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2001**
- ⁷² (a) H. Brunner, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 251; (b) H. B. Kagan, T.-P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429; (c) J. Halpern, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 99
- ⁷³ (a) M. Brookhart, D. Timmers, J. R. Tucker, G. D. Williams, G. R. Husk, H. Brunner, B. Hammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6721; (b) G. Consiglio, F. Morandini, O. Piccolo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 113; (c) H. Brunner, K. Fisch, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1189; (d) L. Cai, Y. Han, H. Mahmoud, B. M. Segal, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 77; (e) K. Onitsuka, Y. Ajioka, Y. Matsushima, S. Takahashi, *Organometallics* **2001**, *20*, 3274
- ⁷⁴ (a) G. Consiglio, F. Morandini, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 761; (b) H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *Organometallics* **1996**, *15*, 3616; (c) H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1499; (d) H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 47; (e) H. Brunner, T. Neuhierl, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *563*, 173
- ⁷⁵ H. Brunner, B. Nuber, M. Prommesberger, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3223
- ⁷⁶ J. W. Faller, X. Liu, J. Parr, *Chirality* **2000**, *12*, 325
- ⁷⁷ (a) T. Zwack, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2002**; (b) S. Dormeier, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2001**; (c) H. Brunner, T. Neuhierl, B. Nuber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1877; (d) H. Brunner, J. Breu, P. Faustmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1871
- ⁷⁸ (a) H. Brunner, D. K. Rastogi, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 891; (b) H. Brunner, I. Bauer, R. Lukas, *Z. Naturforsch.* **1979**, *34b*, 1418; (c) H. Brunner, R. Lukas, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2528; (d) K. Yamanari, T. Nozaki, A. Fuyohiro, Y. Kushi, S. Kaizaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2851; (e) K. Jitsukawa, K. Iwai, H. Masuda, H. Ogoshi, H. Einaga, *Chem. Lett.* **1994**, 303; (f) M. Yamakawa, I. Yamada, R. Noyori, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2900

- 79 (a) M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/ π Interaction – Evidence, Nature and Consequences*, Wiley-VCH, New York, **1998**; (b) H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *92*, 1; (c) K. Onitsuka, Y. Ajioka, Y. Matsushima, S. Takahashi, *Organometallics* **2001**, *20*, 3274
- 80 (a) S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 104; (b) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525
- 81 H. Nishiyama, K. Itoh; I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, New York, **2000**, 111
- 82 (a) H. Brunner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 921; (b) H. Brunner, G. Riepl, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 369; (c) H. Brunner, G. Riepl, H. Weitzer, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 326; (d) H. Brunner, B. Reiter, G. Riepl, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1330; (e) H. Brunner, R. Becker, G. Riepl, *Organometallics* **1984**, *3*, 1354; (f) H. Brunner, A. F. M. Mokhlesur Rahman, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 710; (g) C. Botteghi, A. Schionato, G. Chelucci, H. Brunner, A. Kürzinger, U. Obermann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 17
- 83 H. Brunner, A. Kürzinger, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 413
- 84 G. Balavoine, J. C. Client, I. Lellouche, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5141
- 85 W. Dumont, J.-C. Poulin, T.-P. Dang, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8295
- 86 T. Ohkuma, M. Kitamura, R. Noyori; I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, New York, **2000**, 1
- 87 (a) T. Ooi, T. Miura, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2524; (b) A. Lebrun, J.-L. Namy, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2355.
- 88 M. J. Palmer, M. Wills, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2045
- 89 H. Adkins, R. M. Eloffson, A. G. Rossow, C. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3622
- 90 (a) S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562; (b) C. F. de Graauw, J. A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis* **1994**, 1007
- 91 (a) K. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521; (b) I. Yamada, R. Noyori, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3425; (c) M. Watanabe, K. Murata, T. Ikariya, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1712; (d) K. Okano, K. Murata, T. Ikariya, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9277

- ⁹² (a) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931; (b) M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1466; (c) D. A. Alonso, P. Brandt, S. J. M. Nordin, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9580
- ⁹³ (a) K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 297; (b) S. Hashiguchi, A. Fujii, K.-J. Haack, K. Matsumura, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 300
- ⁹⁴ (a) J. Takehara, S. Hashiguchi, A. Fujii, S. Inoue, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Commun.* **1996**, 233; (b) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97; (c) D. G. I. Petra, J. N. H. Reek, J.-W. Handgraaf, E. J. Meijer, P. Dierkes, P. C. J. Kamer, J. Brussee, H. E. Schoemaker, P. W. N. M. Van Leeuwen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2818; (d) D. G. I. Petra, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, K. Goubitz, A. M. Van Loon, J. G. de Vries, H. E. Schoemaker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2335; (e) K. Everaere, A. Mortreux, M. Bulliard, J. Brussee, A. van der Gen, G. Nowogrocki, J.-F. Carpentier, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 275
- ⁹⁵ (a) J. Gao, P. Xu, X. Yi, C. Yang, H. Zhang, S. Cheng, H. Wan, K. Tsai, T. Ikariya, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1999**, *147*, 105; (b) Y. Nishibayashi, I. Takei, S. Uemura, M. Hidai, *Organometallics* **1999**, *18*, 2291; (c) T. Langer, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1381; (d) T. Sammakia, E. L. Stangeland, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6104
- ⁹⁶ J.-X. Gao, T. Ikariya, R. Noyori, *Organometallics* **1996**, *15*, 1087
- ⁹⁷ (a) S. J. M. Nordin, P. Roth, T. Tarnai, D. A. Alonso, P. Brandt, P. G. Andersson, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1431; (b) D. A. Alonson, S. J. M. Nordin, P. Roth, T. Tarnai, P. G. Andersson, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3116
- ⁹⁸ W.-K. Wong, X.-P. Chen, W.-X. Pan, J.-P. Guo, W.-Y. Wong, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 231
- ⁹⁹ P. Crochet, J. Gimeno, S. García-Granada, J. Borge, *Organometallics* **2001**, *20*, 4369
- ¹⁰⁰ K. Soai, T. Shibata; I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, New York, **2000**, 699
- ¹⁰¹ (a) C. Girard, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3088; (b) K. Mikami, M. Terada, T. Korenaga, Y. Matsumoto, M. Ueki, R. Angelaud, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3676

- ¹⁰² (a) H. M. Jung, S. T. Shin, Y. H. Kim, M.-J. Kim, J. Park, *Organometallics* **2001**, *20*, 3370; (b) Y. R. Santosh Laxmi, J.-E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **2000**, 611; (c) A. H. Éll, J. S. M. Samec, C. Brasse, J.-E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **2002**, 1144
- ¹⁰³ (a) H.-L. Kwong, W.-S. Lee, T.-S. Lai, W.-T. Wong, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 66; (b) Y. Jiang, Q. Jiang, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3817; (c) P. Bhattacharyya, M. L. Loza, J. Parr, A. M. Z. Slawin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2917; (d) H. Yang, M. Alvarez-Gressier, N. Lugan, R. Mathieu, *Organometallics* **1997**, *16*, 1401
- ¹⁰⁴ (a) J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773; (b) J. Sauer, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 76; (c) J. Sauer, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 233
- ¹⁰⁵ K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. E. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1742
- ¹⁰⁶ E. J. Corey, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1725
- ¹⁰⁷ D. Carmona, M. P. Lamata, L. A. Oro, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 717
- ¹⁰⁸ (a) E. P. Kündig, C. M. Saudan, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1298; (b) D. Carmona, C. Cativiela, S. Elipe, F. J. Lahoz, M. P. Lamata, M. P. López-Ram de VÍu, L. A. Oro, C. Vega, F. Viguri, *Chem. Commun.* **1997**, 2351
- ¹⁰⁹ D. Carmona, C. Cativiela, R. García-Correas, F. J. Lahoz, M. P. Lamata, J. A. López, M. P. López-Ram de VÍu, L. A. Oro, E. San Jose, F. Viguri, *Chem. Commun.* **1996**, 1247
- ¹¹⁰ A. J. Davenport, D. L. Davies, J. Fawcett, S. A. Garratt, D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4432
- ¹¹¹ J. W. Faller, B. J. Grimmond, *Organometallics* **2001**, *20*, 2454
- ¹¹² A. J. Davenport, D. L. Davies, J. Fawcett, S. A. Garratt, L. Lad, D. R. Russel, *Chem. Commun.* **1997**, 2347
- ¹¹³ D. Carmona, F. J. Lahoz, S. Elipe, L. A. Oro, M. P. Lamata, F. Viguri, C. Mir, C. Cativiela, M. P. López-Ram de VÍu, *Organometallics* **1998**, *17*, 2986
- ¹¹⁴ D. Carmona, C. Vega, F. J. Lahoz, S. Elipe, L. A. Oro, M. P. Lamata, F. Viguri, R. García-Correas, C. Cativiela, M. P. López-Ram de VÍu, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3364
- ¹¹⁵ D. L. Davies, J. Fawcett, S. A. Garratt, D. R. Russell, *Chem. Commun.* **1997**, 1351
- ¹¹⁶ J. W. Faller, A. Lavoie, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 17
- ¹¹⁷ J. W. Faller, J. Parr, *Organometallics* **2001**, *20*, 697

- 118 B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 2*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 842
- 119 D. Sellmann, J. Utz, N. Blum, F. W. Heinemann, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 607
- 120 S.-W. A. Fong, T. S. A. Hor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 639
- 121 (a) M. Capdevila, Y. Carrasco, W. Clegg, R. A. Coxall, P. González-Duarte, A. Lledós, J. A. Ramírez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3103; (b) H. Liu, C. Jiang, J. S. L. Yeo, K. F. Mok, L. K. Liu, T. S. A. Hor, Y. K. Yan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 276
- 122 J. Chatt, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1243
- 123 R. Ugo, G. La Monica, S. Cenini, A. Serge, F. Conti, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 522
- 124 V. W.-W. Yam, P. K.-Y. Yeung, K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 267
- 125 M. Capdevila, Y. Carrasco, W. Clegg, R. A. Coxall, P. González-Duarte, A. Lledós, J. Sola, G. Ujaque, *Chem. Commun.* **1998**, 597
- 126 M. Zhou, C. F. Lam, K. F. Mok, P.-H. Leung, T. S. A. Hor, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 476, C32
- 127 (a) G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Alvarez, P. Alemany, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 804; (b) P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 142
- 128 (a) C. E. Briant, D. I. Gilmour, M. A. Luke, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 851; (b) D. I. Gilmour, M. A. Luke, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 335
- 129 B. A. Murrer, J. M. Brown, P. A. Chaloner, P. N. Nicholson, D. Parker, *Synthesis* **1979**, 350
- 130 V. Gramlich, G. Consiglio, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 1016
- 131 (a) C. E. Briant, C. J. Gardner, T. S. A. Hor, N. D. Howells, D. M. P. Mingos, *J. Chem., Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2645; (b) R. R. Gukathasan, R. H. Morris, A. Walker, *Can. J. Chem.* **1983**, 61, 2490
- 132 W. Weigand, R. Wünsch, S. Dick, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 1511
- 133 (a) S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *³¹P-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1993**; (b) P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, P. S. Pregosin, R. W. Kunz, *NMR 16, Basic Principles and Progress*, ³¹P and ¹³C

- NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1979**
- ¹³⁴ (a) J. M. Brown, P. A. Chaloner, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4307; (b) H. Brunner, A. Knott, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 1243; (c) G. Balavoine, S. Brunie, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, 125; (d) I. Tóth, B. E. Hanson, *Organometallics* **1993**, *12*, 1506
- ¹³⁵ P. S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *44*, 247
- ¹³⁶ G. Giordano, R. H. Crabtree, R. M. Heintz, D. Forster, D. E. Morris, *Inorganic Synthesis* **1990**, *28*, 88
- ¹³⁷ (a) K. Achiwa, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8265; (b) I. Ojima, T. Kogure, T. Terasaki, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3444
- ¹³⁸ (a) C. Pasquier, S. Naili, L. Pelinski, J. Brocard, A. Mortreux, F. Agbossou, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 193; (b) A. Roucoux, L. Thieffry, J.-F. Carpentier, M. Devocelle, C. Méliet, F. Agbossou, A. Mortreux, *Organometallics* **1996**, *15*, 2440; (c) A. Roucoux, M. Devocelle, J.-F. Carpentier, F. Agbossou, A. Mortreux, *Synlett* **1995**, 358
- ¹³⁹ H. Brunner, T. Tracht, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3773
- ¹⁴⁰ *Organikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig, **1996**

DANK

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Dr. T. Burgemeister, Herrn. F. Kastner, Frau R. Brunner-Bloss, Frau N. Kastner-Pustet, Frau A. Schramm und Frau G. Stühler für die Aufnahmen der zahlreichen NMR-Spektren.

Herrn Dr. M. Zabel und Herrn A. Dietrich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Dr. K. K. Mayer, Herrn J. Kiermeier und Herrn W. Söllner für die Aufnahmen der Massenspektren.

Herrn G. Wandinger, Herrn H. Schüller und Frau S. Stempfhuber für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn Dr. R. Vasold für eine HPLC-Trennung und die dazugehörige Auswertung.

Herrn Dr. E. Eibler für die Unterstützung bei den gaschromatographischen Analysen und Frau E. Ederer für die GC-Messungen.

Frau F. Henning für die Durchführung der Transferhydrierungen.

Herrn C. Zettler für die Durchführung der Ketopantolacton-Hydrierungen.

Herrn A. Ebner für die Mitarbeit im Rahmen seines Schwerpunktpraktikums.

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. L. Oro und Herrn Dr. D. Carmona an der Universität Saragossa. Im Rahmen eines *Marie-Curie* Stipendiums (*Marie-Curie Fellowship* HPMT-CT-2000-0200) ermöglichten sie mir einen dreimonatigen Forschungsaufenthalt in Spanien. Mein Dank geht an alle, die mich in dieser Zeit besonders unterstützten:

Herrn F. J. Lahoz für eine Röntgenstrukturanalyse.

Herrn F. Viguri und Frau M. P. Lamata für die Unterstützung bei der Durchführung der *Diels-Alder*-Katalysen.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meinen Laborkollegen Rodrigo, Marta, Arancha, Celia und Ellena, die mich herzlich aufnahmen und wo sie nur konnten unterstützten.

Besonders möchte ich mich bei allen bedanken, die in den letzten drei Jahren eine wichtige Hilfe für mich waren und als Kollegen und Freunde zu jeder Zeit meine Arbeit unterstützten:

Meinem Laborkollegen Maximilian Schönherr für seine Geduld und seine Hilfe bei Computerproblemen.

Den Mitstreitern Nick Gruber, Andreas Köllnberger, Christian Zettler und Martin Brandl für die schnelle Aufnahme in das Team.

Jürgen Klankermayer und Thomas Zwack, die mir bei vielen Problemen halfen und immer einen guten Rat hatten.

Frauke Henning für die hervorragende und sehr erfolgreiche Zusammenarbeit.

Jörg Strauß, dem größten Hupo aller Zeiten, der mir stets als unerschöpfliche Quelle an Motivation und als Vorbild in vielen Bereichen zur Seite stand, für seine Freundschaft während des ganzen Studiums und darüber hinaus.

Meinen Freunden und Studienkollegen, die mir während des Studiums und der Doktorarbeit immer hilfsbereit und verständnisvoll zur Seite standen.

Meinen Eltern und meiner Susi, die immer an mich geglaubt haben, für ihre Geduld und ihre uneingeschränkte Unterstützung zu jeder Zeit.