

Synthese von *P,P*-, *S,S*-, *P,P'*-, *P,N*- und *P,S*- Liganden, ihrer Komplexe und mögliche Anwendung in der Katalyse

Band 1



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

Vorgelegt im Fachbereich Chemie der
Technischen Universität Kaiserslautern

von Dipl. Chem. Andreas Pirro

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. W. R. Thiel

Kaiserslautern, März 2010

Tag der wissenschaftlichen Aussprache : 20.5.2010

Dekan

Prof. Dr. W. E. Trommer

Vorsitzender der Prüfungskommission

Prof. Dr. S. Ernst

1. Berichterstatter

Prof. Dr. W. R. Thiel

2. Berichterstatter

Prof. H. Sitzmann

Die vorliegende Arbeit wurde von September 2006 bis März 2010 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel, im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Inhalt

1. Einleitung	7
1.1. Chiralität	7
1.2. Asymmetrische Katalyse	9
1.3. Chirale Liganden für die asymmetrische Katalyse	19
2. Problemstellung und Ziel dieser Arbeit	28
3. Ergebnisse und Diskussion	33
3.1. Syntheseplan zur Darstellung der Liganden	33
3.2. Synthese von optisch reinen Dihydroxypyrrolidinen	34
3.2.1. Darstellung der Weinsäureester	36
3.2.2. Einführung von verschiedenen Schutzgruppen an <i>DET</i> und <i>DMT</i>	37
3.2.3. Darstellung von geschützten Threitolen	39
3.2.4. Aktivierung der geschützten Threitole	40
3.2.5. Darstellung von Weinsäureanhydriden	42
3.2.6. Darstellung von <i>N</i> -substituierten 3,4-Diacetylpyrrolidin-2,5-dionen	43
3.2.7. Darstellung von <i>N</i> -substituierten Tartrimiden	48
3.2.8. Synthese von <i>N</i> -substituierten 3,4-Dihydroxypyrrolidinen	49
3.3. Synthese von <i>N</i> -substituierten 3,4-Bis(methansulfonyloxy)pyrrolidinen	63
3.4. Synthese von Schwefelliganden (<i>SP</i> -Liganden)	67
3.5. Synthese von <i>N,N</i> -Liganden	69
3.6. Synthese der <i>P,P</i> -Liganden	70
3.6.1. <i>R^{R'}POP</i> -Liganden	70
3.6.2. <i>ROPOP</i> -Liganden	76
3.6.3. <i>Pyrphos</i> -Liganden	82
3.7. Synthese von <i>N</i> -substituierten 3,4-Epoxyppyrolidine	84
3.8. Synthese der <i>P,S</i> -Liganden	98
3.9. Synthese von <i>P,N</i> -Liganden	105
3.10. Darstellung der <i>AMPP</i> -Liganden	123
3.11. Darstellung der <i>AMPN</i> -Liganden	123
3.12. Synthese von <i>P,P'</i> -Liganden	125
3.13. Rutheniumkomplexe	128
3.13.1. Rutheniumarenkomplexe	128
3.13.2. Rutheniumcyclopentadienylkomplexe	157
3.14. Rhodiumkomplexe	161
3.14.1. Rhodiumolefinkomplexe	161
3.14.2. Darstellung der Rhodiumcarbonylkomplexe	187

3.15. Iridiumkomplexe	194
3.16 Palladiumkomplexe	207
3.16.1. Dichloropalladiumkomplexe.....	207
3.16.2. Palladiumallylkomplexe	232
3.17. Platinkomplexe	288
3.18. Kupferkomplexe	292
3.19. Goldkomplexe	294
3.21. Nickelkomplexe.....	301
3.22. Weitere Umsetzungen mit Übergangsmetallen.....	303
3.23. Katalyse	304
3.23.1. Suzuki-Kupplung	304
3.23.3. Trost-Tsuji-Katalyse	311
3.23.4. Direkthydrierung.....	334
3.23.5. Hydrosilylierung	355
3.23.6. Transferhydrierung	360
3.23.7. 1,4-Addition an Enone	365
4. Zusammenfassung.....	368
5. Experimenteller Teil.....	386
6. Anhang	387
7 Literaturverzeichnis.....	391
8. Komplexverzeichnis.....	401
9. Abkürzungsverzeichnis	411

1. Einleitung

1.1. Chiralität

Der Begriff Chiralität beschreibt die Eigenschaft eines Objektes mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden zu können. Chiralität ist notwendig für die Existenz von Enantiomeren. Enantiomere sind Stereoisomere, die spiegelbildlich nicht zur Deckung gebracht werden können. Als Beispiele für Enantiomere sind in Abbildung 1 u. a. die natürliche und unnatürliche Weinsäure abgebildet. Weinsäure besitzt zwei Chiralitätszentren, welche zugleich auch stereogene Zentren darstellen. Die absoluten Konfigurationen werden bei diesem Beispiel mit den Stereodeskriptoren (*R*) und (*S*), welche aus dem CIP-System abgeleitet werden können, beschrieben.^[1] Neben Chiralitätszentren gibt es auch axiale (z.B. 1,3-Dichlorallen), helicale (z.B. 4,5-Dimethylphenanthren), und planare Chiralitäten (z.B. (*E*)-Cycloocten). Auch *E/Z*-Isomere können Enantiomere sein (z.B. 2,4-Dichlor-3-(3-methylen)pentan).^[2] Enantiomere sind in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften identisch. Sie unterscheiden sich häufig nur durch die optische Aktivität.^[3]

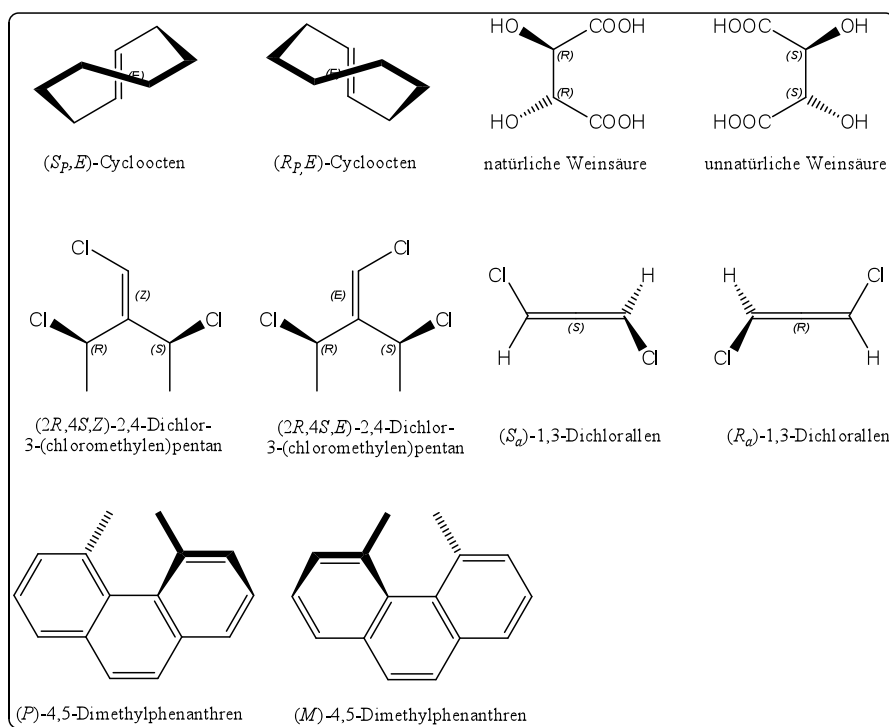


Abb. 1: Beispiele für Enantiomere.

Enantiomere können in biologischen Systemen unterschiedliche Wirkungen besitzen. So ist (*S,S*)-Ethambutol antibakteriell, das (*R,R*)-Enantiomer führt zu Erblindung. In Abbildung 2 sind weitere Beispiele für die unterschiedlichen Wirkungen von Enantiomeren aufgelistet.

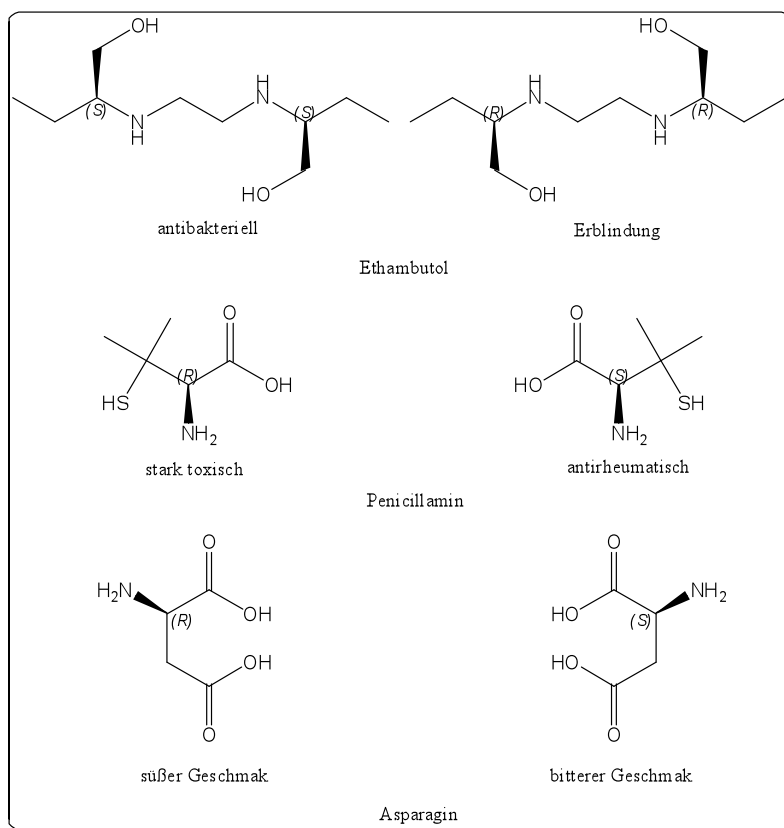


Abb. 2: Biologische Wirkungen von Enantiomere.

Diese Beispiele zeigen, dass es wichtig ist, nur das Enantiomer zu verwenden, das die gewünschte Wirkung in biologischen Systemen zeigt (Eutomer). So beinhalten die heute zugelassenen Medikamente fast ausschließlich optisch reine Verbindungen.

Ein prinzipieller Weg zur Darstellung von enantiomerenreinen Verbindungen (Abb. 3) ist die Synthese ausgehend vom „chiral pool“, d.h. es werden optisch reine Ausgangsverbindungen eingesetzt. Eine weitere Möglichkeit ist die Synthese einer racemischen Substanz, welche kinetisch, durch Kristallisation oder chromatographisch in die Enantiomere aufgetrennt werden muß. Einem dritten Zugang zu enantiomerenreinen Verbindungen bietet die asymmetrische Katalyse, bei der eine prochirale Substanz mit Hilfe eines (Bio)Katalysators in eine optisch reine Verbindung umgewandelt wird.

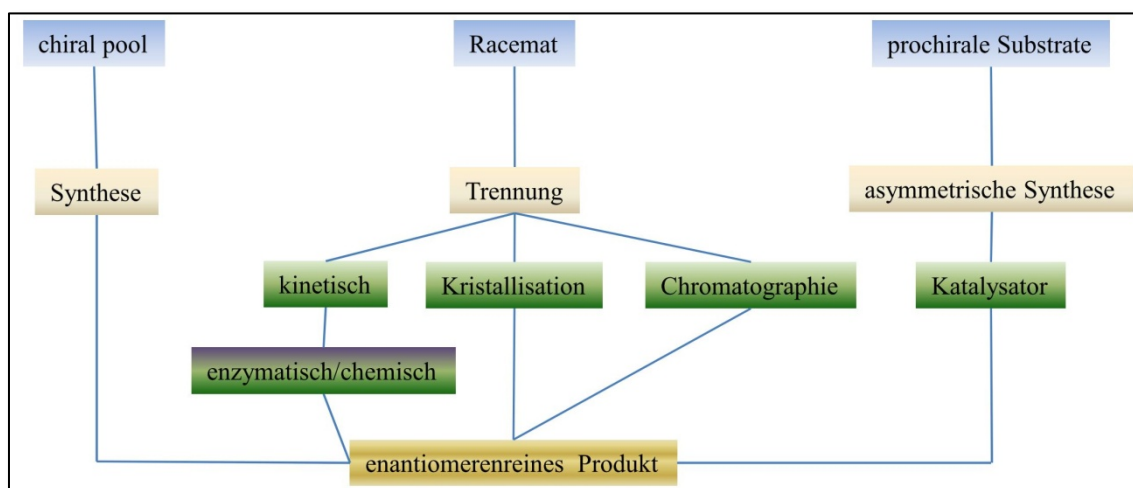


Abb. 3: Methoden zur Darstellung von enantiomerenreinen Verbindungen.

1.2. Asymmetrische Katalyse

Bei einer katalytischen Reaktion bei der die Reaktanten A und B in ein Produkt P überführt werden, ändert sich die freie Reaktionsenthalpie (ΔG°) gegenüber der Reaktion ohne Katalysator nicht. Hierdurch bleibt auch das chemische Gleichgewicht (K) zwischen den Ausgangsmaterialien und dem Produkt unverändert. Eine thermodynamisch nicht mögliche Reaktion kann durch Verwendung eines Katalysators nicht erzwungen werden. Der Katalysator hat nur ein Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit k_i . Bei der Umwandlung eines prochiralen Substrats in ein chirales Produkt kann durch den Einsatz eines chiralen Katalysators die Bildung eines Enantiomers bevorzugt werden (Abb. 4). In diesem Fall spricht man von einer asymmetrischen Katalyse. Wie in Abbildung 5 gezeigt, bildet der chirale Katalysator mit den Reaktanten A und B im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion zwei energetisch unterschiedliche Übergangszustände (AB). Als Hauptprodukt bildet sich das (*R*)-Enantiomer, welches im Übergangszustand die niedrigere Energie ($\Delta G^{\circ\dagger}$) besitzt.^[4]

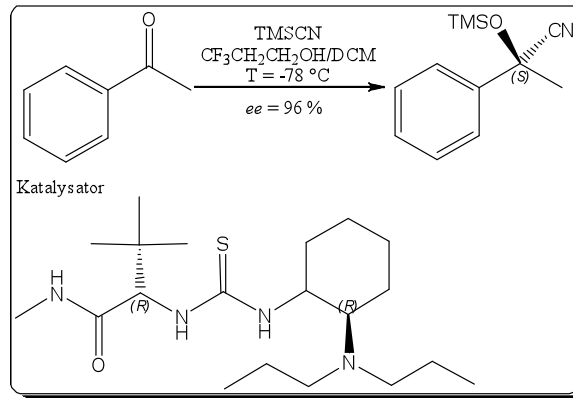


Abb. 4: Metallfreie asymmetrische Cyanosilylierung.

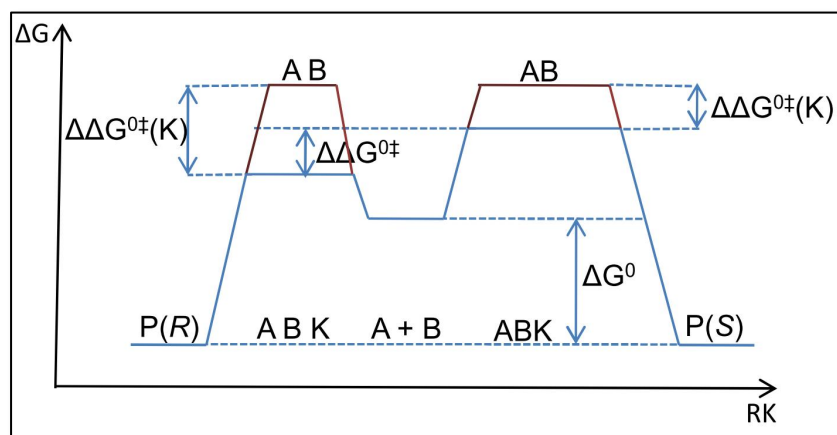


Abb. 5: Vereinfachtes Energieschema einer unkatalysierten und einer katalysierten Reaktion.

Die Enantioselektivität (ee) korreliert mit der Differenz der freien Übergangsenthalpien ($\Delta\Delta G^{\ddagger}$) (Tab. 1). Mit einem Energieunterschied von $\Delta\Delta G^{\ddagger} = 12.1$ kJ/mol ergibt sich bei Raumtemperatur theoretisch einen Enantiomerenüberschuss von $ee = 99\%$.

Tab. 1: Zusammenhang zwischen $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ und dem Enantiomerenüberschuss ee .

ee [%]	0	20	40	60	80	99
$\Delta\Delta G^{\ddagger}$ [kJ/mol]	0	1.0	2.2	3.6	5.8	12.1

Der Katalysator wird idealerweise in einer Reaktion nicht verändert und kann somit in unterstöchiometrischen Mengen eingesetzt werden. Für eine solche Reaktion kann man einen Katalyzyklus definieren (Abb. 6). Im ersten Schritt kommt es zur Reaktion (oxidative Addition, Assoziation usw.) des Katalysators mit dem Reaktant A und es bildet sich die Zwischenstufe K-A. Im nächsten Schritt reagiert das Zwischenprodukt K-A mit dem Reaktand B (oxidative Addition, Assoziation usw.) und es bildet sich die zweite Zwischenstufe K-A-B. Nach der Umwandlung von K-A-B in die Zwischenstufe K-P spaltet sich das Produkt ab und der Katalysator wird regeneriert.

lyikator wird unverändert wieder freigesetzt. Nach Beendigung der Katalyse ist es ggf. möglich den Katalysator vom Produkt abzutrennen und für weitere Reaktionen einzusetzen.^[4]

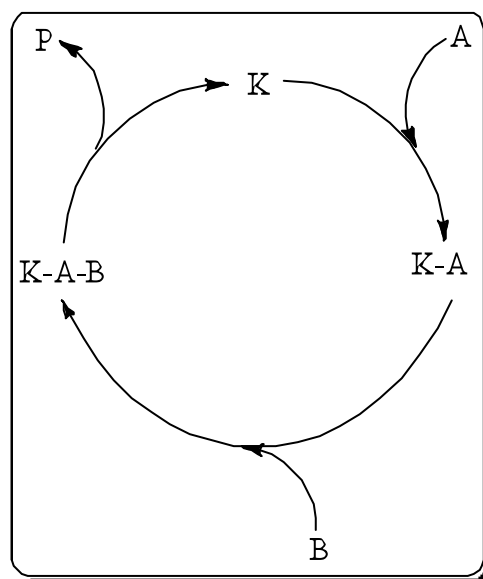


Abb. 6: Allgemeiner Katalysezyklus.

Prinzipiell kann man zwischen homogenen und heterogenen Katalyse unterscheiden. Von einer homogenen Katalyse wird gesprochen, wenn der Katalysator und die Reaktanten in derselben Phase vorliegen. Bei der heterogenen Katalyse besitzen der Katalysator und die Reaktanten verschiedene Aggregatzustände. Mit wasserlöslichen Katalysatoren können auch Zweiphasenkatalysen durchgeführt werden.^[5]

Für die asymmetrische Katalyse mit (Übergangs)metallkatalysatoren von grundlegender Bedeutung ist der chirale Ligand. Durch die chirale Information im Liganden kann der Katalysator eine bestimmte Geometrie einnehmen. Hierdurch besteht die Möglichkeit, dass Substituenten an den Donoratomen gewisse Halbräume am Metallzentrum blockieren (Quadrantendarstellung). In Abbildung 7 sind als Beispiel die beiden Rhodiumkomplexe mit dem *Chiraphos*-Liganden (**I**) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Phenylgruppen an den beiden Phosphoratomen zwei diagonal gegenüberliegende Halbräume am Rhodiumatom blockieren. Dadurch bildet sich bei der Assoziation des Substrats ein thermodynamisch begünstigtes Diastereomer. Aufgrund der Diastereoselektivität bei der Bildung von den Zwischenstufen im Katalysezyklus kann sich ein Enantiomer des Produktes bevorzugt bilden.

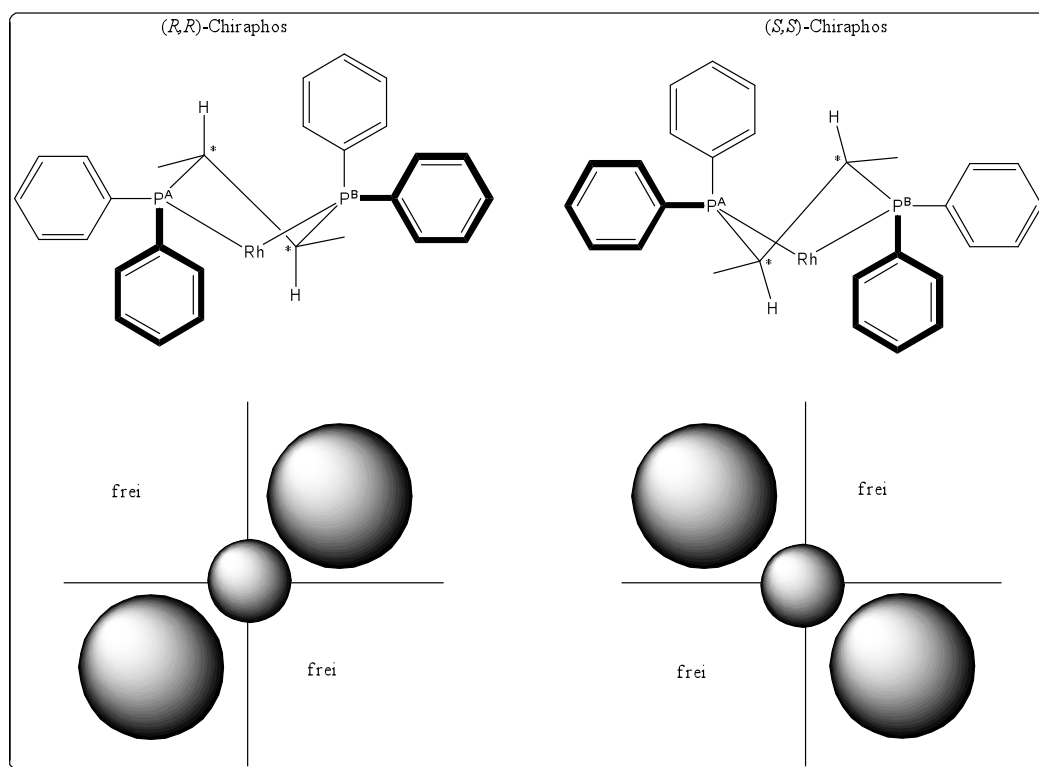


Abb. 7: Quadrantendarstellungen der Rhodiumkomplexe von (R,R) - und (S,S) -Chiraphos.

Als Anwendungsbeispiele für asymmetrischen Katalysen sind z.B. Epoxidierungen, Hydrierungen, Reduktionen, Hydroformylierungen, Hydrocyanierungen und Kupplungsreaktionen zu nennen.^[4, 6-9]

Die industriellen Anforderungen an die Enantioselektivitäten der Katalysatoren liegen im Bereich zwischen $ee \approx 80\%$ (Agrochemikalien) bis $ee > 99\%$ (Pharmazeutika). Für die Direkthydrierung gelten für die Aktivitäten folgende Richtgrößen: $TON > 1000$, $TOF > 500\text{ h}^{-1}$ für Spezialchemikalien; $TON > 50000$, 10000 h^{-1} für preiswerte Massenchemikalien. Überwiegend werden in industriellen Prozessen Übergangsmetalle wie Ruthenium und Rhodium verwendet.^[10]

Die Synthese des Fungizids bzw. Herbizids (S) -Metolachlor liefert mit dem Phosphanliganden *Xylilphos* (**II**) und $[\text{Ir}^I(\mu_2\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})]_2$ als Metallvorstufe bei der asymmetrischen Hydrierung des Enamins sehr gute Ergebnisse ($p = 80\text{ bar H}_2$; $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$; $TON = 1\text{ Mio}$; $TOF = 20000\text{ h}^{-1}$; $ee \approx 79\%$). Von Novartis wird die Agrochemikalie mit diesem System im 10000 ta^{-1} Maßstab produziert (Abb. 8). Der entscheidende Faktor für die industrielle Produktion ist bei dieser Substanz nicht die Enantioselektivität, sondern die Aktivität des Katalysators.^[11, 12]

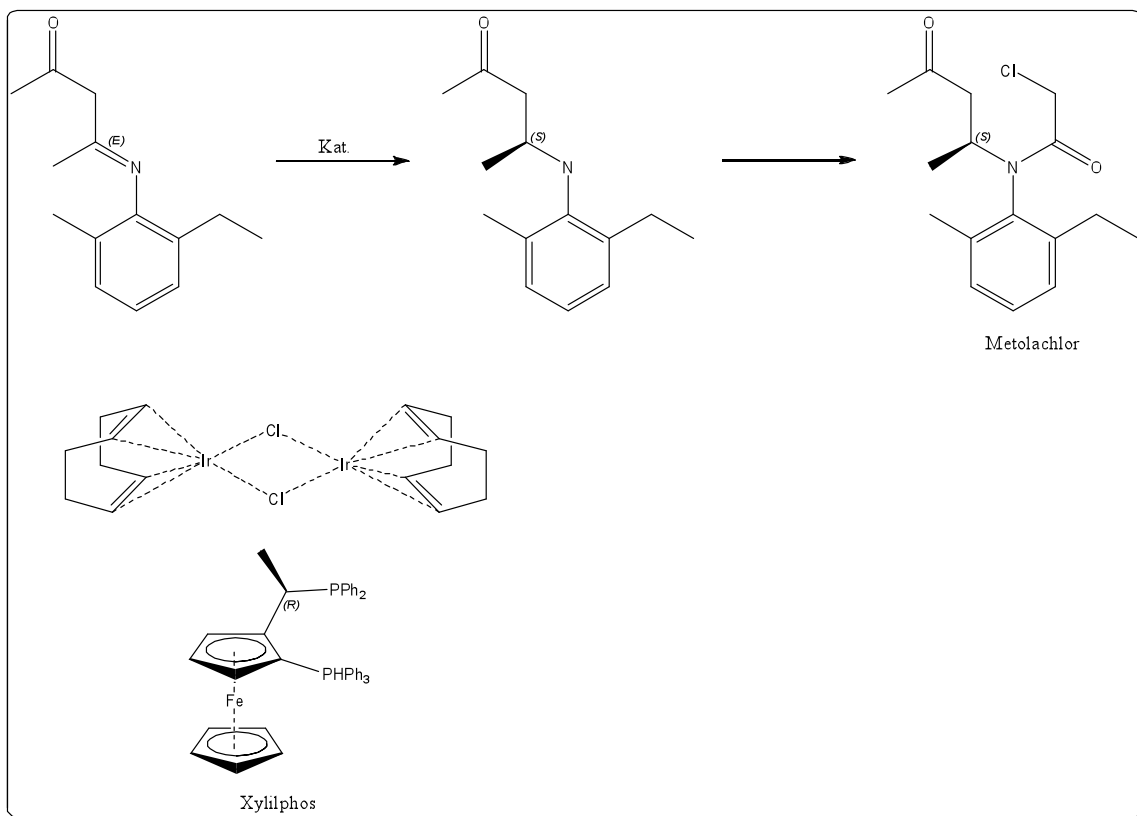


Abb. 8: Enantioslektive Synthese von (S)-Metolachlors mit einem Iridium-Xyliphos-Katalysator (Norvatis).

Wegen des süßen Geschmacks wird als Zuckerersatz *L*-Aspartam eingesetzt. Die Firma Aventis benutzte zur asymmetrischen Hydrierung der Doppelbindung des Acrylsäurederivats einen Rhodiumkatalysator mit dem *Deguphos*-Liganden (**III**) (*ee* = 99 %) (Abb. 9).

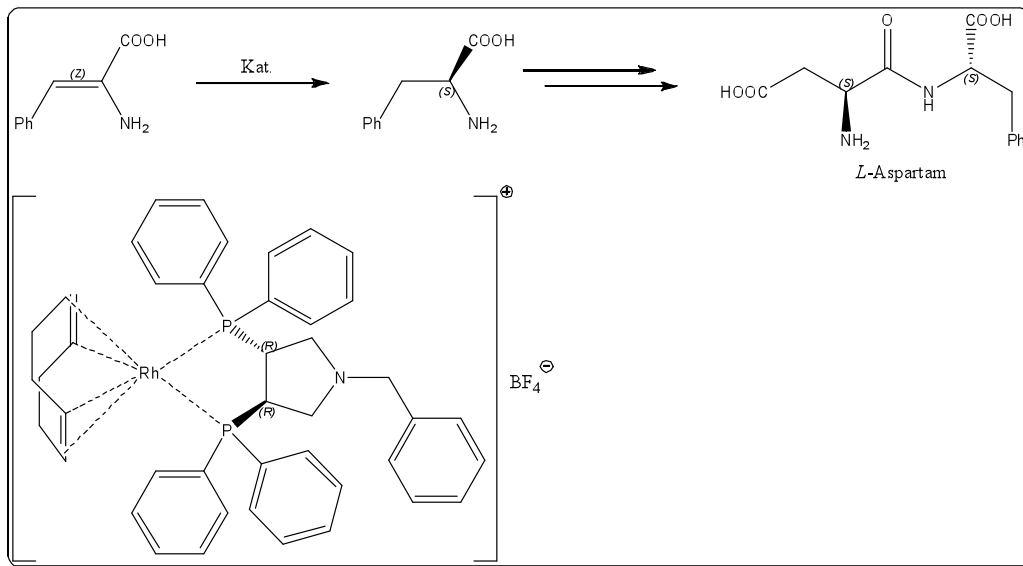


Abb. 9: Enantioselektive Synthese von L-Aspartam mit einem Rhodium-Deguphos-Katalysator (Aventis).

Der Entzündungshemmer (*S*)-Naproxen kann durch eine rutheniumkatalysierte asymmetrische Hydrierung mit dem Bisphosphan *Tol-Binap* (IV) als chiraalem Liganden hergestellt werden (Abb. 10). Gegenüber der racemischen Synthese ist das Ausgangsmaterial aber wesentlich teurer. Zudem erzielt man bei der Racematspaltung in der racemischen Synthese eine Ausbeute von über 50 %. Hierdurch ist asymmetrische Katalyse gegenüber der klassischen Synthese von Naproxen für industrielle Zwecke nicht konkurrenzfähig.

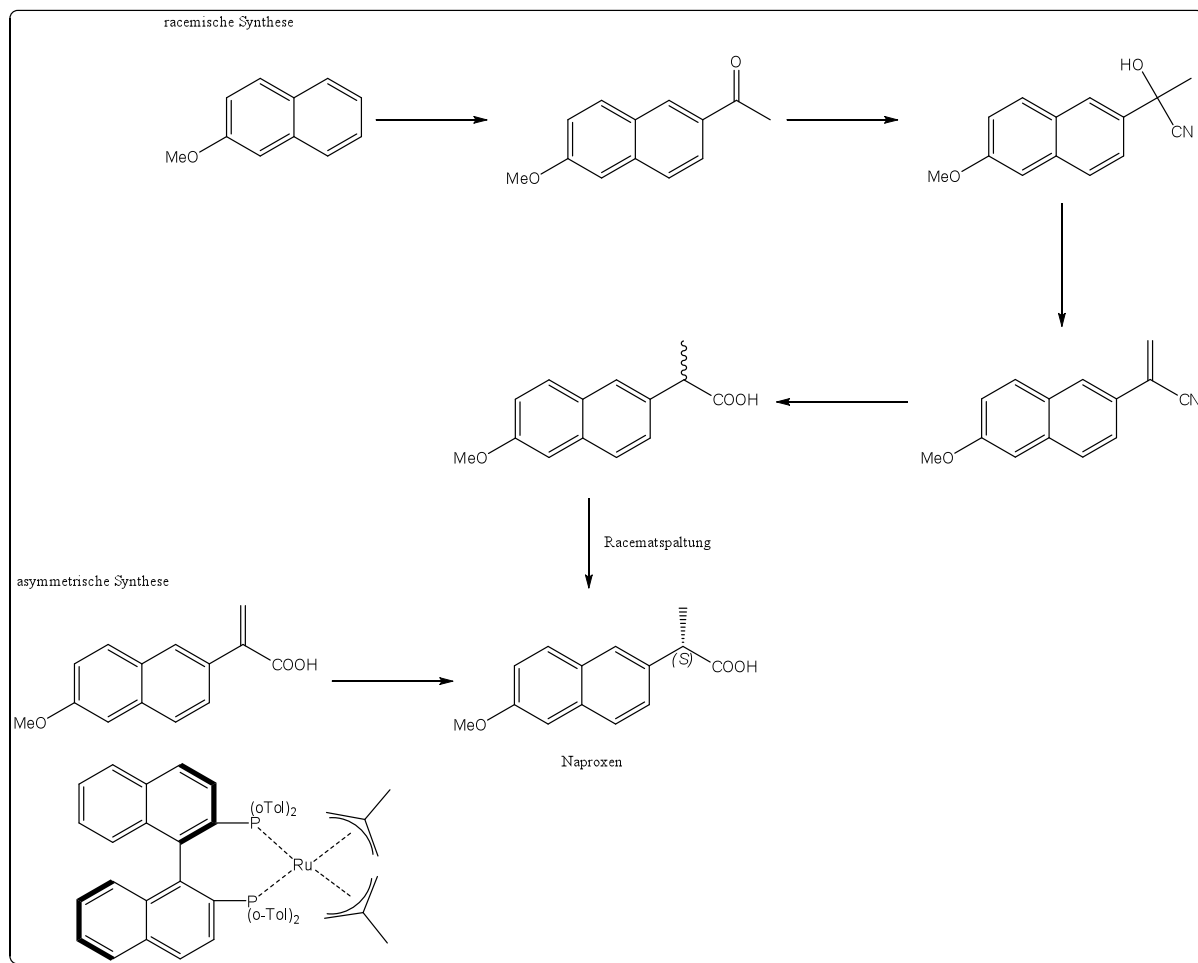


Abb. 10: Synthesen von Naproxen.

In der Synthese von (-)-Menthol wird bei der Firma Takasago mit Hilfe des Katalysators $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{Tol-Binap})_2]^+\text{ClO}_4^-$ (V) die Doppelbindung des Geranylamins ($ee = 98.5\%$) zum Citronellal-Enamin enantioselektiv isomerisiert (Abb. 11).

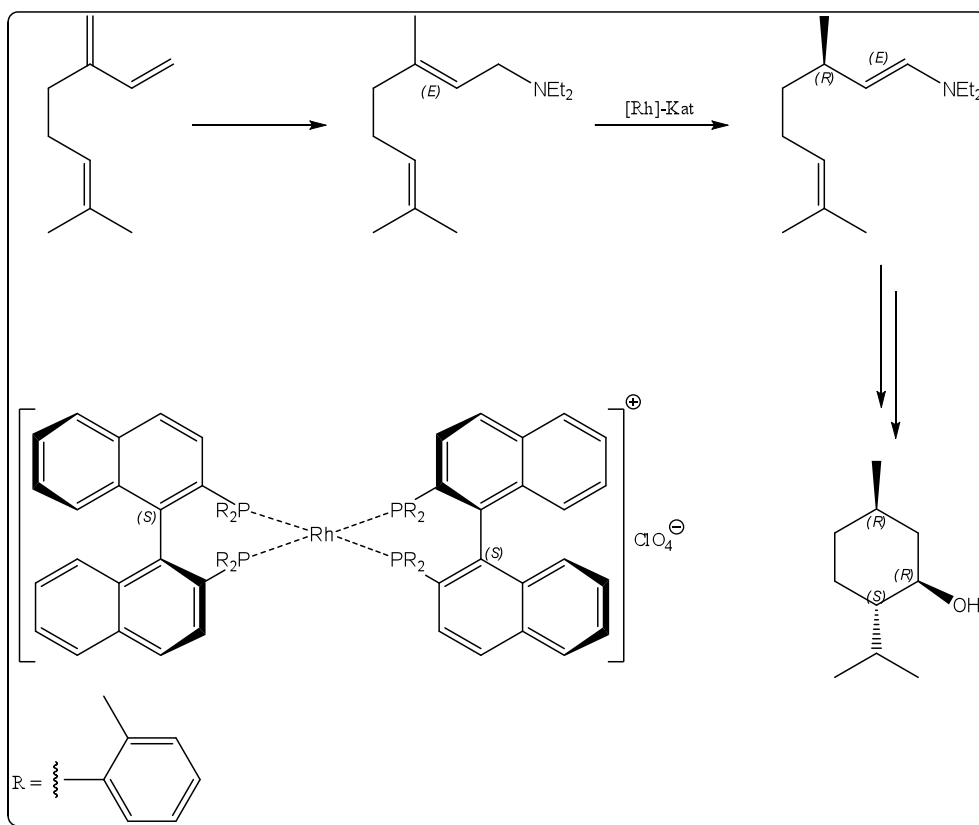


Abb 11: Enantioselective Isomerisierung in der Synthese von (–)-Menthol mit einem Rhodium-Tol-Binap-Katalysator (Takasago).

Asymmetrische Allylierungsreaktionen können bei der Synthese von komplexen Naturstoffen wie Vitamin D genutzt werden. Die Darstellung von [2.2.2]Bicyklen ausgehend von 2-Hydroxy-3-methylcyclohexen-2-on verläuft über eine palladiumkatalysierte enantioselective Epoxidöffnung (Abb. 12). Der gebildete Enoether kann durch eine holmiumkatalysierte Claisenumlagerung in (S,E)-3-(3-hydroxy-1-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl)prop-1-enylacetat überführt werden. Durch eine intramolekulare palladiumkatalysierte Allylierung bildet sich die bicyklische Verbindung. Mit Hilfe eines modularen Trostliganden (VI) verläuft diese Synthese mit guten Enantio- und Diastereoselektivitäten.^[13]

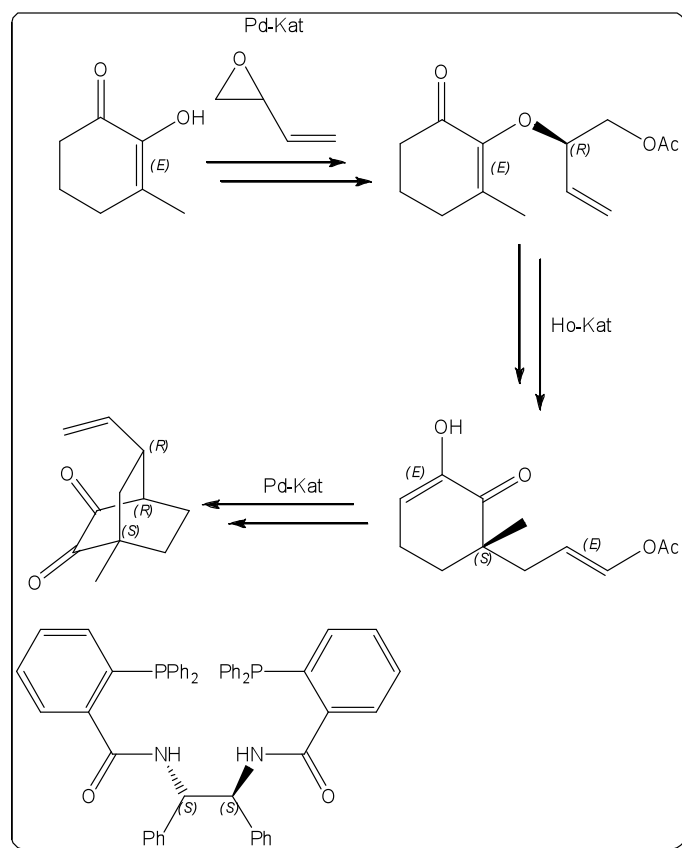


Abb. 12: Enantioselektive palladiumkatalysierte Epoxidöffnung und intramolekulare palladiumkatalysierte Trost-Tsuji-Allylierung in einer Tandem-Reaktion.

Nachteilig in der asymmetrischen Katalyse ist neben den Kosten für die Katalysatoren, dass für bestimmte Anwendungsbereiche oder für unterschiedliche Substrate häufig verschiedene Liganden benötigt werden, da auch sehr gute Phosphorliganden wie *Binap* in vielen katalytischen Reaktionen nur unbefriedigende Ergebnisse liefern. So erreicht man bei der rhodiumkatalysierten Direkthydrierung von 1-*N*-(1-Phenylethyliden)benzamid zu (*S/R*)-*N*-(1-Phenylethyl)benzamid mit *Diop* (VII) nur eine Enantioselektivität von $ee = 8\%$, mit dem Bisphosphinitligand Bis(diphenylphosphinit)cyclohexan (VIII) (*Bdch*) maximal einen ee -Wert von $ee = 72\%$ (Abb. 13).

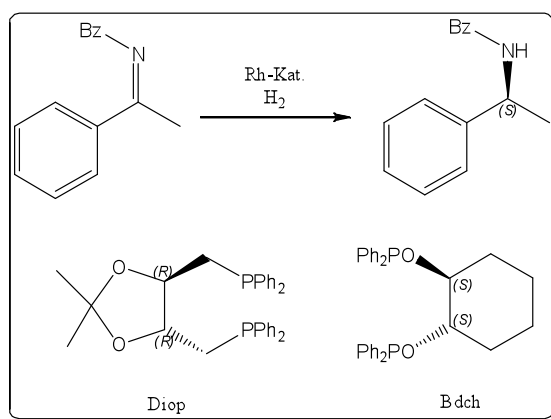


Abb. 13: Asymmetrische Direkthydrierung von *(Z)*-*N*-(1-Phenylethyliden)benzamid

Die unterschiedlichen Enantioselektivitäten von Bisphosphiniten wie **VIII** oder *Glup* (**VIX**) bei der nickelkatalysierten Hydrocyanierung und der rhodiumkatalysierten Direkthydrierung sind verkürzt in Tabelle 2 zusammengefasst. Bei der Direkthydrierung liefert der Ligand **VIX** mit einem Bis(3,5-Dimethylphenyl)phosphinit eine Enantioselektivität von $ee = 99\%$, bei der Hydrocyanierung jedoch nur einen Wert von $ee = 16\%$. Mit einem Bis[3,5-di(trifluormethyl)phenyl]phosphinit-Fragment erhöht sich die Enantioselektivität auf $ee = 85\%$. Mit dem Liganden **VIII** erreicht man deutlich schlechtere Selektivitäten und bei Verwendung eines Bis[3,5-di(trifluormethyl)phenyl]phosphinit-Fragments ist keine Steigerung des ee -Wertes nachweisbar.^[14]

Tab. 2: Vergleich der Enantioselektivitäten bei Hydrocyanierung und Hydrierung.

1 <i>Glup</i>	2 <i>Bdc</i>	Hydrocyanierung ee [%]	Direkthydrierung ee [%]
R =		1 16	1 99
R =		2 17	2 82
R =		1 85	1 60
		2 35	2 25

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der palladiumkatalysierten Trost-Tsuji-Allylierung mit strukturell vergleichbaren Phosphinitliganden aufgelistet. Die leichte Modifikation der Etherschutzgruppe bei den Liganden **X** und **XI** kann drastische Auswirkungen auf die Enantioselektivität haben. Das „ligand tuning“ des Liganden *Bdch* ergibt bei der Trost-Tsuji-Allylierung im Gegensatz zur Hydrocyanierung oder Direkthydrierung nur schlechte Selektivitäten.^[15]

Tab. 3: Auswirkungen des Rückgrates auf die Enantioselektivitäten bei der Trost-Tsuji-Allylierung.

1 X	2 XI	3 <i>Bdch</i>	ee [%]
R =			1 0
			2 77
			3 21
R =			1 0
			2 54
			3 18

1.3. Chirale Liganden für die asymmetrische Katalyse

Der Katalysator besteht im Allgemeinen aus einem oder mehreren chiralen und achiralen Liganden, einem Metall und freien Koordinationsstellen. Die chiralen Liganden können ein oder mehrere für die Koordination des Metallatoms relevante Donoratome (Phosphor-, Schwefel-, Stickstoff-, Arsenatome usw. beinhalten. So besitzt z.B. der zweizählige Ligand **III** neben den beiden Diphenylphosphaneinheiten auch ein Stickstoffatom im Pyrrolidinring, welches wegen der Benzylgruppe so stark abgeschirmt ist, dass es keine weitere Koordinationsstelle darstellt. Der unsubstituierte Ligand (*Pyrphos*, **(XII)**) ist für die asymmetrische Katalyse weniger gut geeignet, da das sekundäre Amin während der Katalyse als freie Koordinationsstelle fungiert.

Wegen der wesentlich geringeren Aktivitäten bei der rhodiumkatalysierten Direkthydrierungen von *DPPE* (**(XIII)**) gegenüber PPh_3 (Wilkinsonkatalysator) handelt sich bei den ersten chiralen Phosphanliganden um einzählige Liganden wie z.B. *CAMP* (**(XIV)**) mit einem Chiralitätszentrum am Phosphoratom. Mit diesem Liganden konnte aber Itaconsäure nur mit einem Enantiomerenüberschuss von $ee = 3\%$ hydriert werden. Das von de Vries und Feringa *et. al.*

entwickelte einzähligen Phosphoramidit (**XV**) erzielt einen *ee*-Wert von bis zu *ee* = 97 % (Abb. 14).^[16]

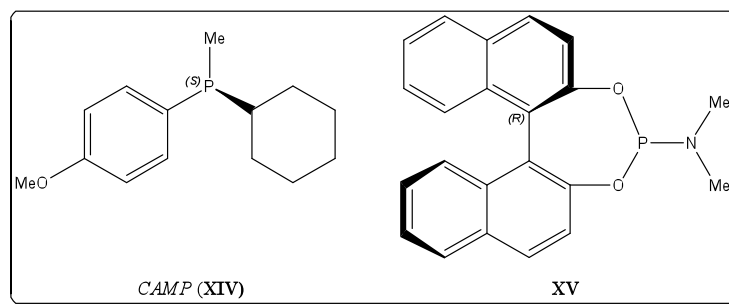


Abb. 14: Beispiele für chirale Monophosphanliganden.

Zweizählige Liganden, welche im Vergleich zu dreizähligen im Allgemeinen höhere Aktivitäten bewirken, können in verschiedene Klassen eingeteilt werden. Bei den *P,P*-Liganden handelt es sich um symmetrische (z.B. $[H]_8$ -*Binap*, (**XVI**)) oder um unsymmetrische Liganden (z.B. *Norphos*-Liganden (**XVII**)), bei denen beide Ligatoren aus einem Phosphoratom bestehen (Abb. 15).^[17] Die Phosphorliganden (Oxidationstufe vom Phosphoratom: +3) können wiederum in verschiedene Klassen unterteilt werden. Phosphanliganden besitzen drei Aryl- oder Alkylsubstituenten. Bei den Phosphinit-, Phosphonit und Phosphitliganden wird schrittweise ein Substituent gegen eine Alkyloxy- oder Aryloxygruppe ausgetauscht. Bei den Aminophosphanliganden binden ein oder mehrere Stickstoffatome an das Phosphoratom. Die Basizität (pK_B) der Phosphorliganden (σ -Donor) ist gegenüber einem Carbenliganden zwar deutlich geringer, aber im Vergleich zu den Stickstoff- oder Schwefelliganden immer noch relativ hoch. Dabei ist innerhalb der Phosphorliganden zu beobachten, dass Phosphanliganden gegenüber den Phosphinit- oder Phosphitliganden wesentlich basischer sind. Durch Donor- oder Akzeptorgruppen an den Substituenten kann die Basizität stark beeinflusst werden. So ist die Basizität (in der Literatur häufig gleichbedeutend mit dem χ -Wert) bei $P(CF_3)_3$ ($\chi = 19.6$) am geringsten und bei dem Liganden $P(tBu)_3$ am größten ($\chi = 0$).^[4] Die Basizität der Liganden ist ein wichtiges Kriterium für die Donoreigenschaften des Liganden und somit die Stabilität für der Komplexe.

In Abbildung 15 sind einige zweizählige Phosphanliganden gezeigt. Die Liganden *Me-Diop* (**XVIII**) und **XVI** sind Modifikationen der von *Kagan et al.* entwickelten *Diop*-Liganden bzw. der von *Noyori et al.* synthetisierten *Binap*-Liganden. Der Phosphanligand *Dipamp* (**XIV**) enthält zwei Chiralitätszentren an den Phosphoratomen. Wichtig für die asymmetrische Katalyse ist, dass der chirale Ligand schnell und einfach modifiziert werden kann (ligand tuning) um somit für die asymmetrische Katalyse optimal eingesetzt zu werden. Ausgehend

von Ethyl-2-(diphenylphosphino)benzoat können mit einem beliebigen chiralen Amin durch eine einfache Veresterung die chiralen Phosphorliganden hergestellt werden (VI). Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von chiralen Bisphosphanliganden liegt in der Kupplung von chiralen Phosphanen wie z.B. (2*R*,5*R*)-2,5-dimethylphospholan mit einer verbrückenden Gruppe (*Duphos*, (XX)). Die chirale Bisphosphane stellen in industriellen Prozessen die Hauptgruppe der chiralen Auxilliare dar.

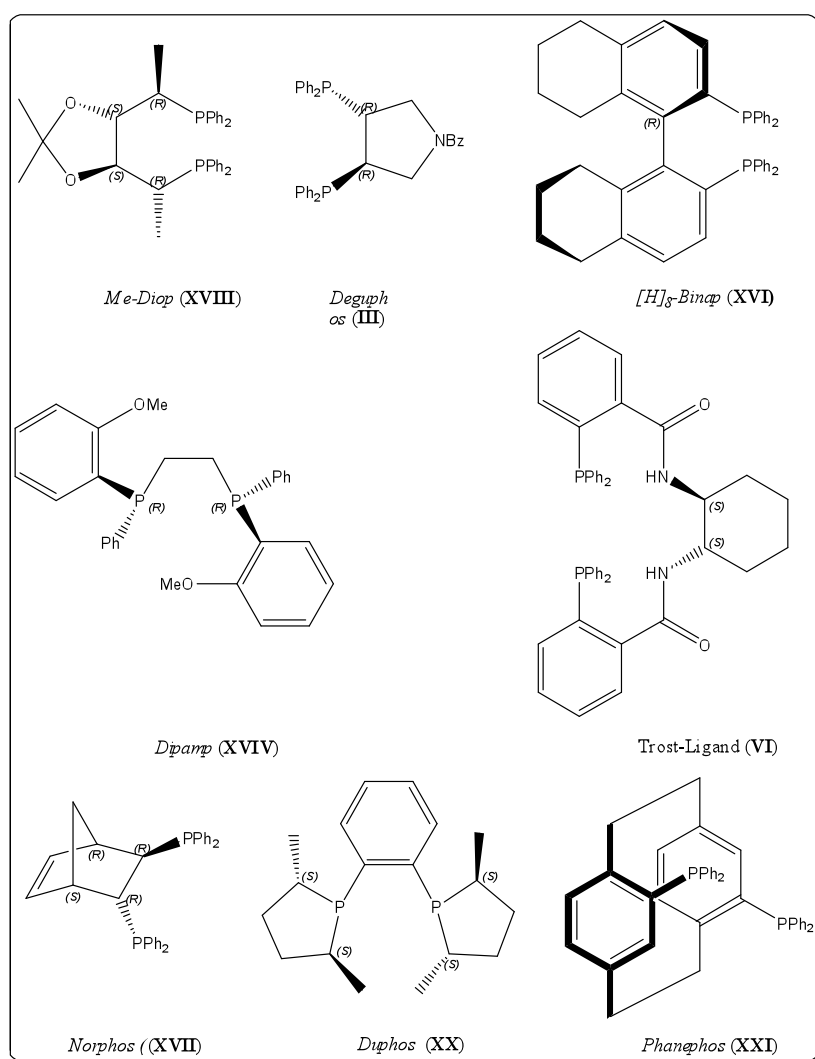


Abb. 15: Beispiele für Phosphanliganden (*P,P*-Liganden).

Die Rhodiumkomplexe mit den Diphosphinitliganden wie *VIV Spirop* (XXII), *Glup* und *Dimop* (XXIII) sind sehr gute Katalysatoren für die Direkthydrierung von Dehydroaminosäuren mit Enantioselektivitäten von bis zu $ee = 98\%$.^[18-20] Phosphinite liefern gegenüber Phosphanen mit gleichen chiralen Rückgrat teilweise vergleichbare Selektivitäten.^[21] Mit dem *Trehap*-Liganden (XXIV) können mit Phosphiniten und Rhodium-Katalysatoren im wässrigen Milieu asymmetrische Hydrierungen mit guten Enantioselektivitäten durchgeführt werden.^[22] Vorteil

der Phosphinit bzw. Phosphitliganden gegenüber den Phosphanliganden ist die leichtere Zugänglichkeit (Abb. 16 und 17). Durch die höhere Labilität der Phosphinite gegenüber den Phosphanliganden ist der Einsatzbereich in der Katalyse eingeschränkt (Abb. 18). So können Phosphinite durch eine Michaelis-Arbusov-Reaktion in Phosphanoxide überführt. Durch Katalysatoren wie Zinkdichlorid oder Nickeldichlorid können die Reaktionstemperaturen gesenkt werden.

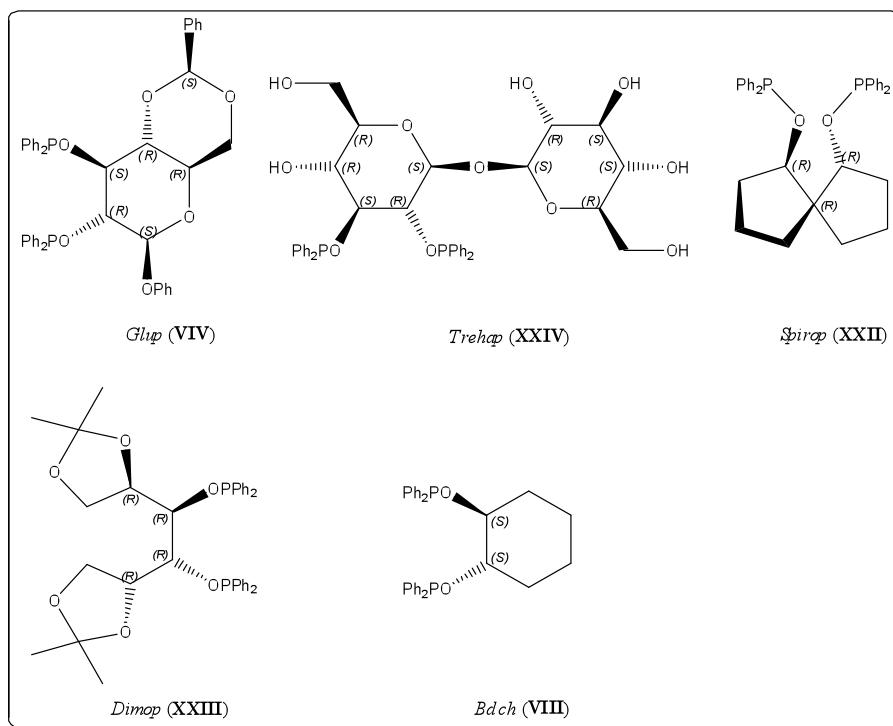


Abb. 16: Beispiele für Phosphinitliganden (P,P -Liganden).

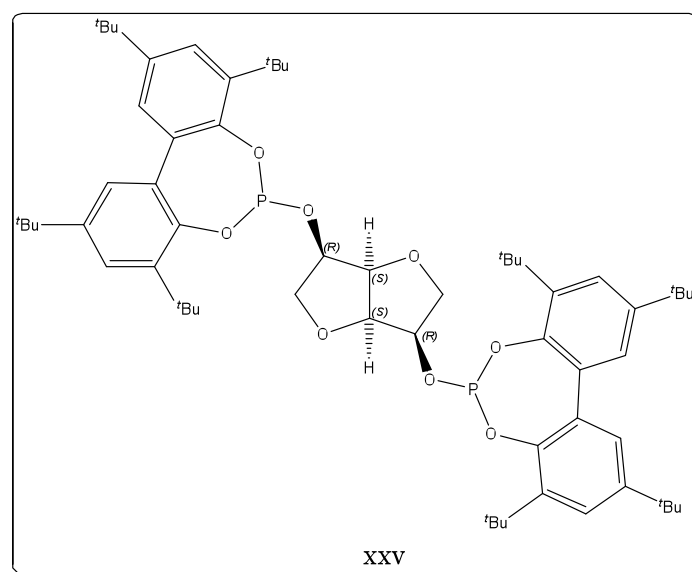


Abb. 17: Beispiel für Phosphitliganden (P,P -Liganden).

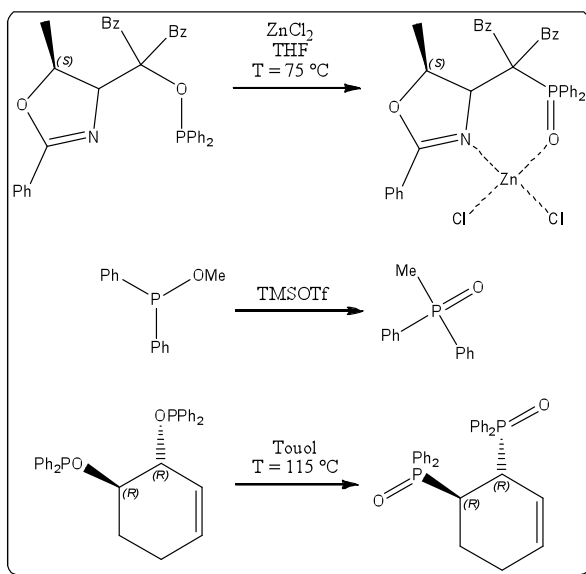


Abb. 18: Michaelis-Arbusov-Reaktion bei Phosphinitliganden.

In Abbildung 19 sind zwei Beispiele für Schwefel- (XXVI) bzw. Stickstoffliganden (XXVII) abgebildet.^[23] Bei dem Stickstoffliganden handelt es sich um ein C_2 -symmetrisches Bisoxazolinderivat, welches häufig als chiraler Stickstoffligand eingesetzt wird.

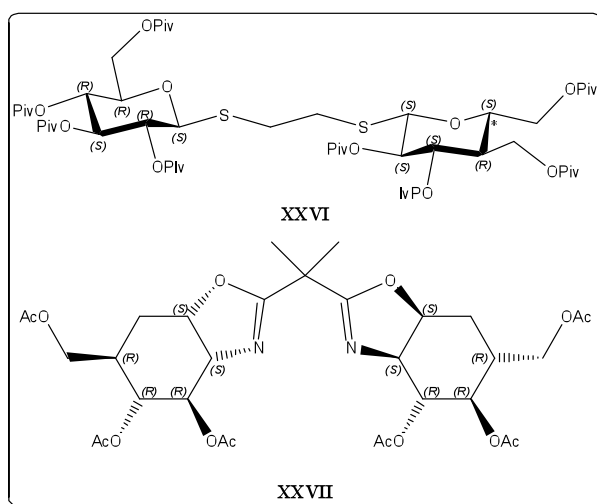


Abb. 19: Beispiele für Schwefel (*S,S*-Liganden)- und Stickstoffliganden (*N,N*-Liganden).

Unsymmetrische Phosphorliganden (*P,P'*-Liganden) besitzen verschiedene Typen von Phosphordonatoren. Als Beispiele seien die Kombinationen Phosphan/Phosphit (XXVIII) und Phosphit/Aminophosphan (XXIV) erwähnt (Abb. 20).

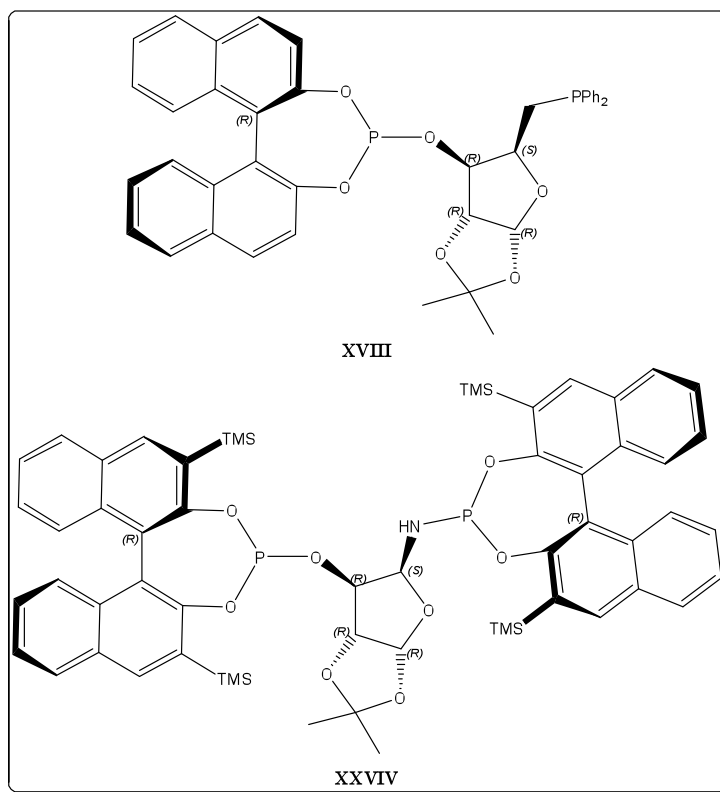


Abb. 20: Beispiele für P,P'-Liganden.

Wird bei den zweizähligen Phosphorliganden ein Phosphoratom gegen ein anderes Donoratom ausgetauscht, spricht man von P,X-Liganden. Diese Typen von Liganden sind in der Katalyse von Interesse, da die beiden verschiedenen Donoratom in der Regel unterschiedlich stark am Metallzentrum koordinieren. Somit könnte während einer Katalyse ein Donoratom durch einen Reaktanden verdrängt werden (hemilabile Liganden).^[4] Der Phosphinitthioglykosidligand (XXX) (Abb. 21) liefert bei der rhodiumkatalysierten Direkthydrierung von Dehydroaminosäuren Enantioselektivitäten von bis zu $ee = 98\%$.^[24]

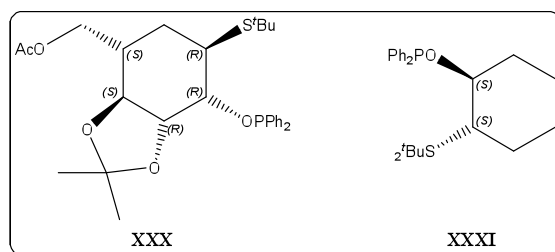


Abb. 21: Beispiele für P,S-Liganden.

Die von Pfaltz *et. al.* entwickelte *Phox*-Ligandenfamilie (XXXII–XXXIV) sowie deren Modifikationen bewirken bei der iridiumkatalysierten Direkthydrierung von unfunctionalisierten Olefinen sehr gute Enantioselektivitäten (Abb. 22).^[25-27] Eine weitere wichtige Klasse von P,N-Liganden stellen die Phosphan-Pyridylliganden (z.B. *Pyrdiphos*, (XXXV)) dar.^[28]

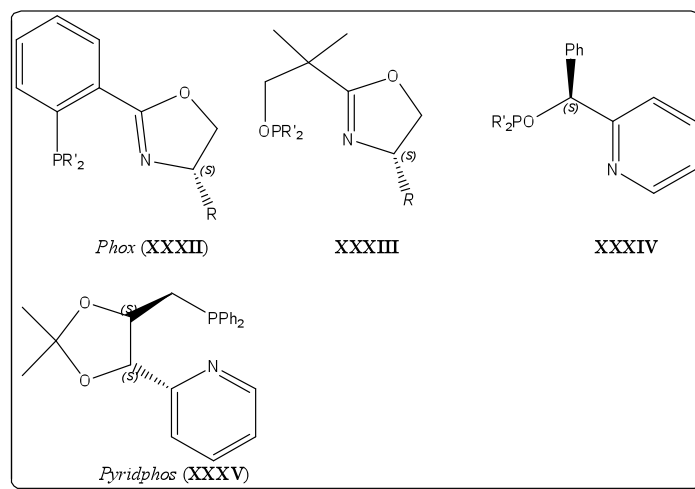


Abb. 22: Beispiele für P,N-Liganden.

Die zu dem *Diop*-Liganden analogen Arsen- (**XXXVI**), Tellur- (**XXXVII**) und Schwefelliganden (**XXXVIII**) sind in Abbildung 23 gezeigt.^[29]

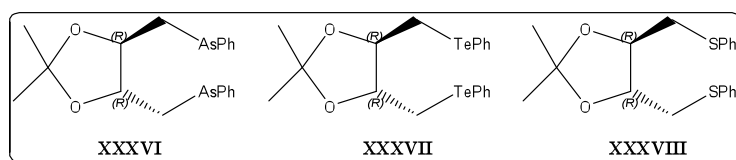


Abb. 23: S,S-, Te,Te- und As,As-Liganden mit einem Threitol als Ligandenrückgrat.

Die beiden chiralen N,Se- (**XXXVIV**) bzw. N,S-Liganden (**XL**), welche in Abbildung 24 gezeigt sind, liefern bei den Trost-Tsuji-Allylierung zum Teil sehr gute Enantioselektivitäten (*ee* < 94 %).

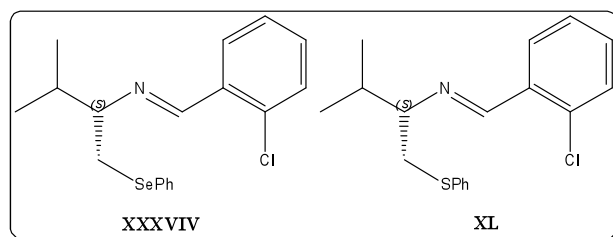


Abb. 24: Beispiele für N,S- und N,Se-Liganden.

Beispiele für chirale Liganden, welche Pyrazole beinhalten sind in Abbildung 25 gezeigt. Der chiralen P,N-Liganden **XLI** enthält neben dem Stereozentrum am Pyrazolsubstituent eine planare Chiralitätsebene im Ferrocen.^[30-33] Ein auf Cylohexan basierender P,N-Ligand **XLII** ist von *Yudin et. al.* im Jahr 2002 publiziert worden.^[34] Im Jahr 2005 wurde von *Burke et. al.*

der erste chirale Epoxidationskatalysator mit einem chiralen Pyrazolylpyridin **XLIII** vorgestellt.^[35] Ein Beispiel für chirale Bispyrazole ist das Spiro-bis(pyrazol) **XLIV**.^[36]

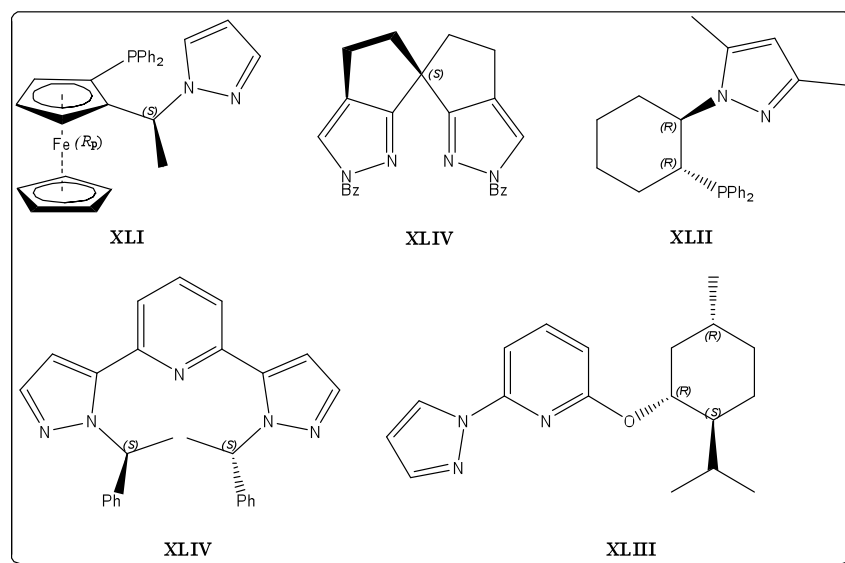


Abb. 25: Beispiele für chirale Liganden, welche Pyrazole enthalten.

Im Arbeitskreis von Prof. Thiel ist die Pyrazolchemie ein Forschungsschwerpunkt. So konnten in der Vergangenheit chirale Pyrazolylalkohole **XLV**, Pyrazolylamine **XLVI** oder Pyrazolylimine **XLVII** mit einem Cyclohexanrückgrat synthetisiert werden (Abb. 26).^[37] Desweiteren konnten Bispyrazole mit einem Binaphthalinrückgrat (**XLVIII**) hergestellt werden. Als *P,N*-Ligand sei der Phosphit-Pyrazol-Ligand (**XLIX**) sowie der Pyrazol-Phosphan-Ligand (**XLX**) mit Binaphthalin als Rückgrat erwähnt.^[38, 39]

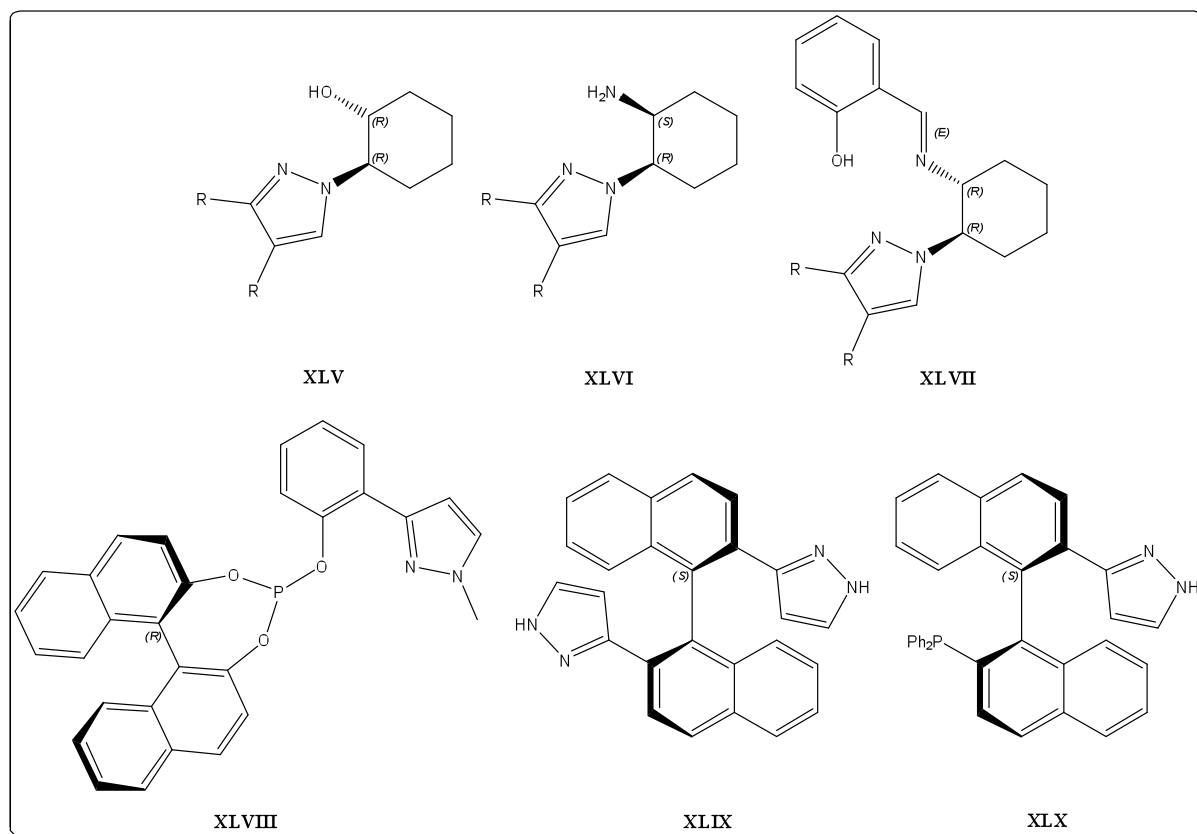


Abb. 26: Auswahl chiraler pyrazolhaltiger Liganden aus dem AK Thiel.

Die Alkylierung von Benzaldehyd mit Diethylzink liefert mit den Pyrazolylalkohole Enantioselektivitäten von bis zu $ee = 80\%$ (Abb. 27).

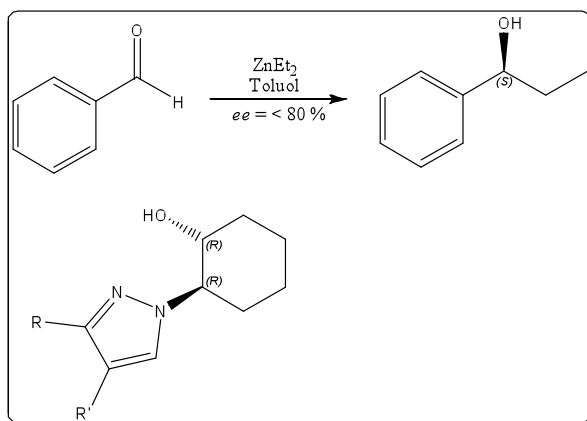


Abb. 27: Asymmetrische Alkylierung von Benzaldehyd.

2. Problemstellung und Ziel dieser Arbeit

Ziel der Arbeit ist es, auf Basis des konfigurationsstabilen Cyclohexan- bzw. Pyrrolidinrückgrates verschiedene *P,N*-Liganden mit (substituierten) Pyrazolen als Stickstoffdonor bzw. *P,S*- und *P,P'*-Liganden mit Phosphiniten bzw. Phosphiten als Phosphordonoren zu synthetisieren. Die hergestellten Liganden sollen mit verschiedenen Übergangsmetallen komplexiert und auf ihre mögliche Anwendung in der Katalyse hin untersucht werden. Durch Variation der Substituenten am Pyrazol bzw. am Phosphoratom sollen die sterischen und elektronischen Auswirkungen auf die Aktivitäten und Selektivitäten der Katalysatoren erforscht werden. Die Ergebnisse werden zum besseren Verständnis der Wirkungsweise des Katalysators mit den entsprechenden *P,P*-, *S,S*- und *N,N*-Liganden verglichen. Folgende Überlegungen sind bei der Wahl der Liganden angestellt worden:

- Pyrrolidin ist ein konformationsstabiler Heterofünfring mit einem Stickstoffatom als Heteroatom.
- Der Substituent am Stickstoffatom kann variiert werden. Es besteht die Möglichkeit, die Katalysatoren zur Verwendung in der heterogenen Katalyse durch einen Linker auf ein mesoporöses Material aufzubringen (kovalent; ionische Bindung).^[40] Auch können durch bestimmte Gruppen (Sulfonat- oder Ammoniumgruppen) die Katalysatoren wasserlöslich gemacht werden (Zweiphasenkatalyse).^[41]
- Die Stereozentren (konfigurationsstabil) an den Kohlenstoffatomen C-3 und C-4 sind durch die Synthese ausgehend von der natürlichen bzw. unnatürlichen Weinsäure definiert. Vom zweizähligen Liganden können somit zwei Enantiomere hergestellt werden.
- Mit Phosphanen bilden viele Übergangsmetalle stabile Komplexe. Der Anwendungsbereich für die Katalyse ist dadurch sehr groß.
- Die Phosphinit bzw. Phosphitliganden besitzen für die Aktivität der Katalysatoren optimale Ringgröße (siebengliedriger Chelatring). Problematisch ist die mögliche Dynamik im Metallzyklus.
- Die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden können durch die Substituenten an den Phosphoratomen beeinflusst werden. Hierdurch kann der Ligand auf eine Katalyse hin optimiert werden.
- Durch Substitution eines Phosphinit/Phosphits mit einem Pyrazol (*P,N*-Ligand) bleibt die Ringgröße unverändert.

- Durch Substitution eines Phosphinit/Phosphit mit einem Thioether (*P,S*-Ligand) bzw. Phosphan (*P,P'*-Ligand) verringert sich die Chelatgröße auf sechs.
- Schwefel- (*S,S*-Liganden) und Pyrazolliganden (*N,N*-Liganden) mit Pyrrolidin als Rückgrat bilden fünfgliedrige Chelatringe.
- Die Stabilitäten der Komplexe mit Stickstoff- oder Schwefeldonoren sind aber häufig geringer als bei den Phosphorliganden.
- Die Aktivitäten der Katalysatoren mit *S,S*-, *N,N*-, *P,N*- und *P,S*-Liganden sind im Allgemeinen deutlich geringer als bei den Phosphorliganden.

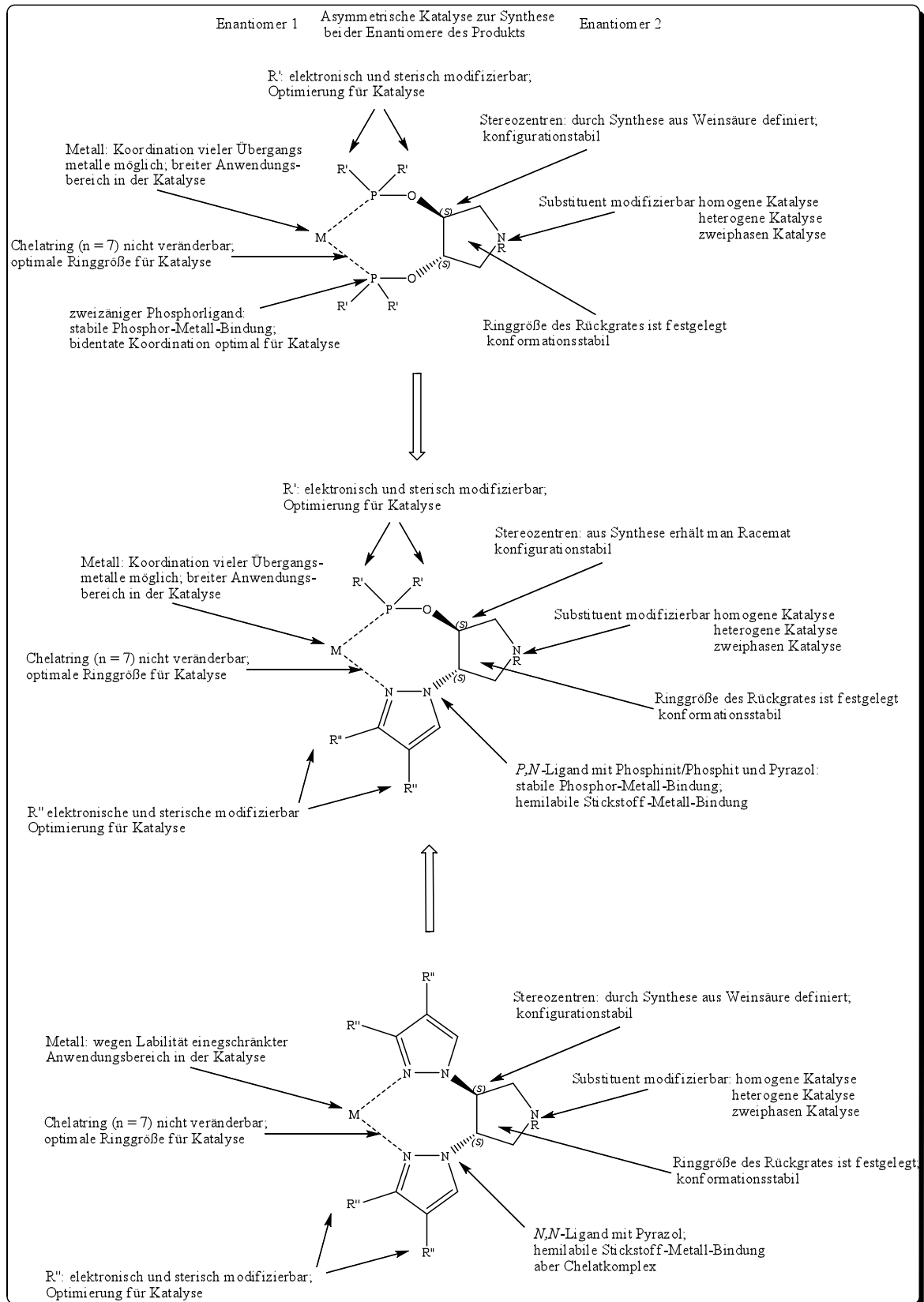


Abb. 28: P,P-, N,N- und P,N-Liganden mit Pyrrolidin als Rückgrat.

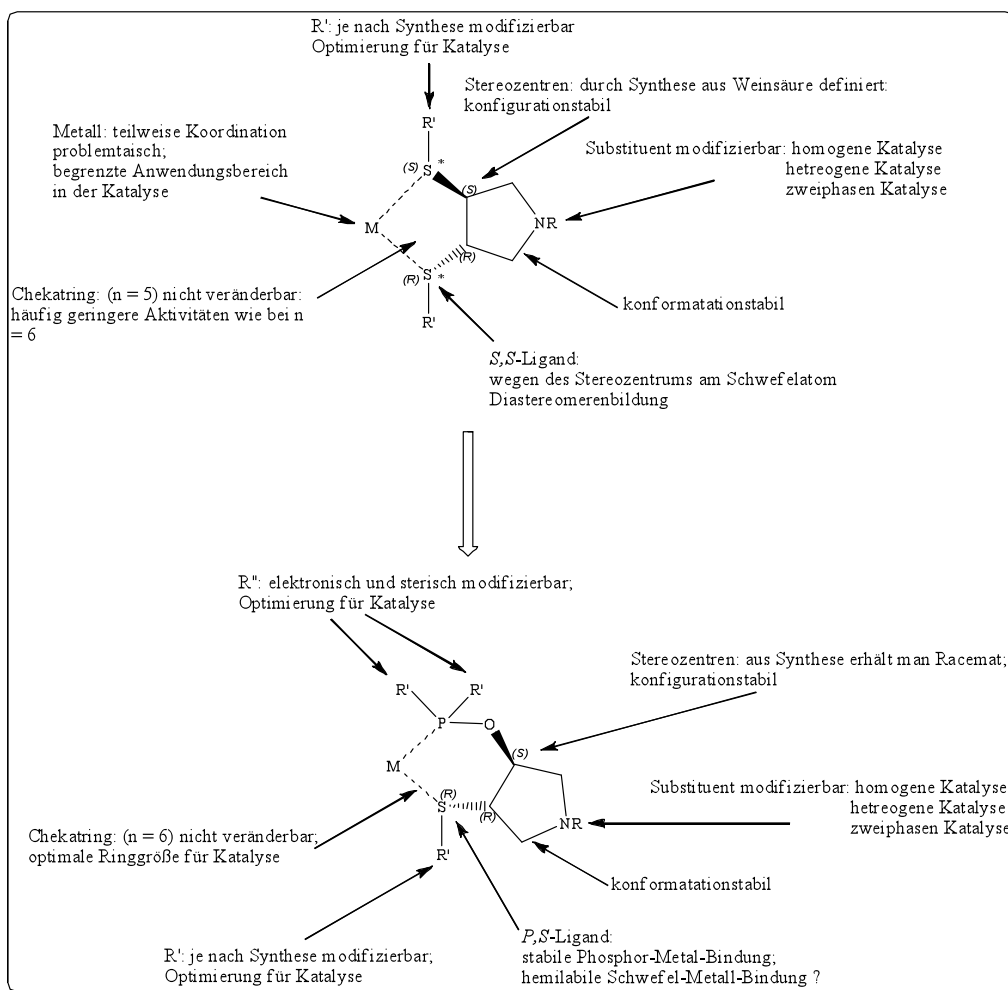


Abb. 29: *S,S-* und *P,S-*Liganden mit Pyrrolidinliganden.

Die Liganden mit einem Cyclohexanrückgrat sind gegenüber dem Pyrrolidinrückgrat in der Peripherie weniger leicht modifizierbar. Durch die Disubstitution am Cyclohexanring ist die Ringdynamik stark eingeschränkt. Der im Vergleich zum Pyrrolidinring größere Cyclohexanring kann wegen der unterschiedlichen Diederwinkel ((PO)-CH-CH-Pz) Auswirkungen auf die Aktivitäten und Selektivitäten der Katalysen haben.

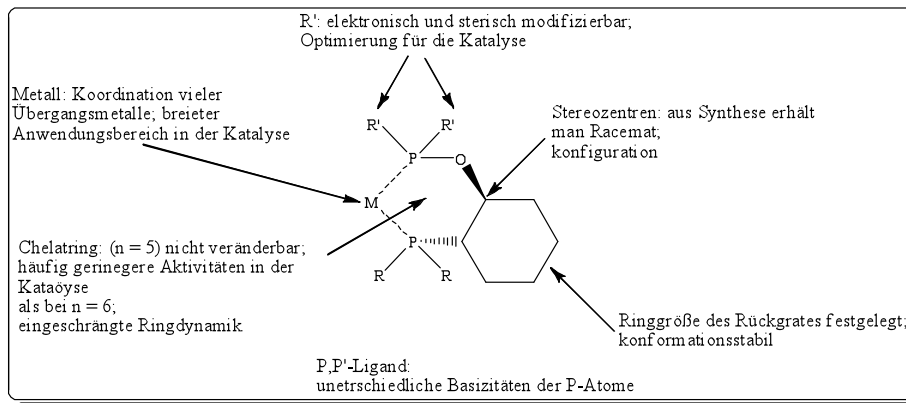


Abb. 30: P, P' -Liganden mit Cyclohexan als Rückgrat.

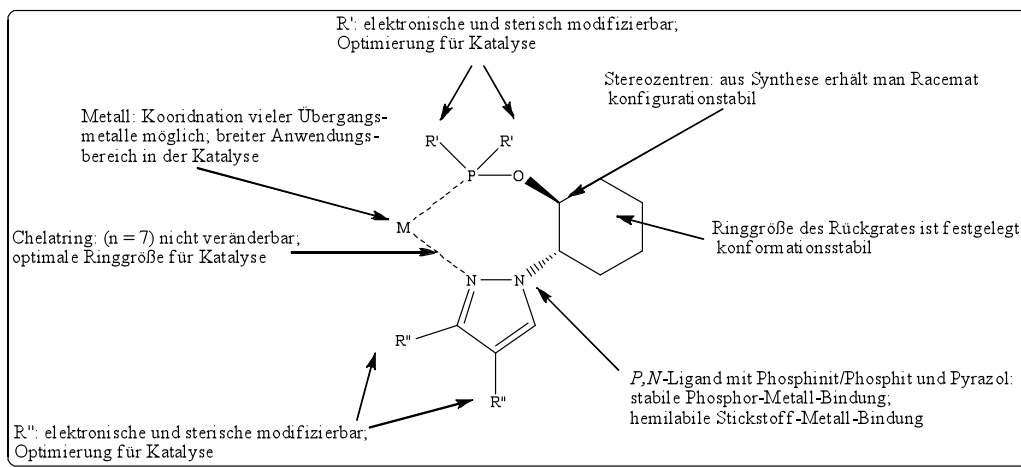


Abb. 31: P, N -Liganden mit Cyclohexan als Rückgrat.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Synthesepfad zur Darstellung der Liganden

Die Darstellung der C_2 -symmetrischen P,P -Liganden (Phosphan-, Phosphinit- und Phosphit-Ligand), S,S -Liganden und N,N -Liganden erfolgt aus der optisch reinen natürlichen oder un-natürlichen Weinsäure. Eine zentrale Rolle in der Synthese stellen die N -substituierten 3,4-Dihydroxypyrrolidine ($RDHPs$) dar, da ausgehend von diesen Diolen die verschiedenen Ligandentypen hergestellt werden können (Abb. 32).

Die unsymmetrischen P,P' -Liganden, P,N -Liganden und P,S -Liganden werden aus den N -substituierten Epoxyppyrrolidinen ($REPs$) hergestellt. Die Synthese der Epoxide erfolgt aus *cis*-Butendiol oder N,N -Diallylamin (Abb. 33).

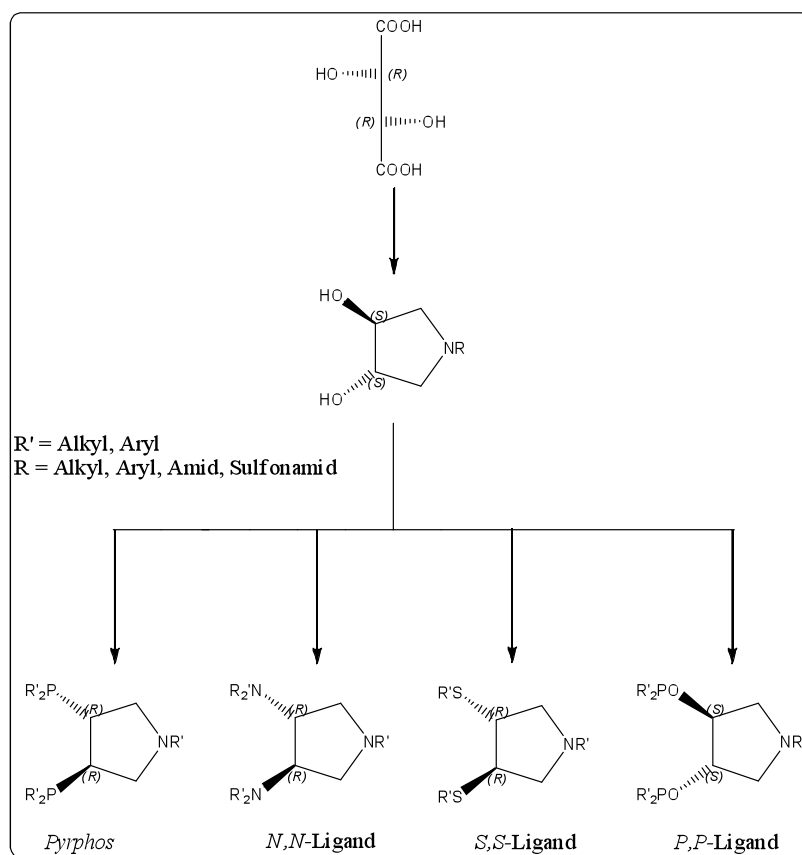


Abb. 32: Synthesepfad zur Darstellung von P,P -, S,S - und N,N -Liganden.

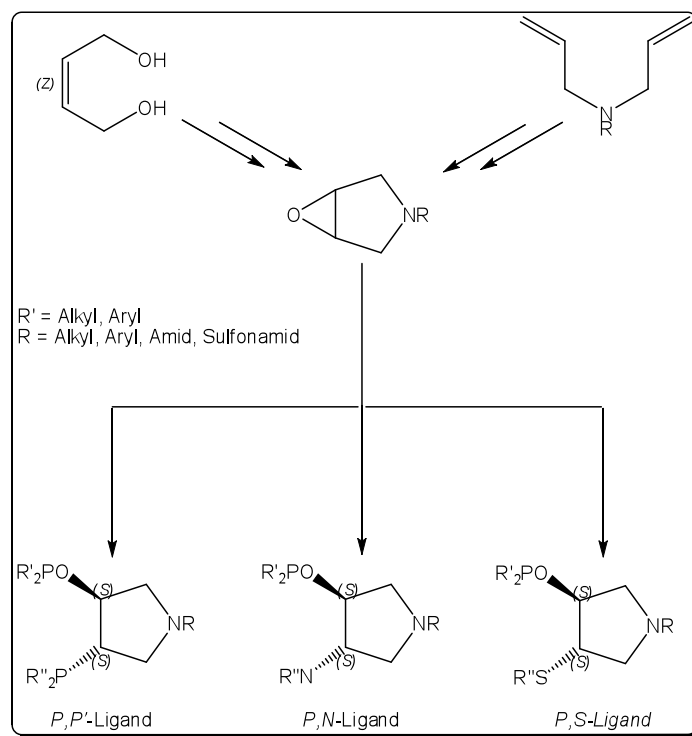


Abb. 33: Synthesepfad zur Darstellung von P,P' -, P,N - und P,S -Liganden.

3.2. Synthese von optisch reinen Dihydroxypyrrolidinen

Für die Darstellung von enantiomerenreinen N -substituierten 3,4-Dihydroxypyrrolidinen ($RDHPs$) werden in Literatur verschiedene Synthesewege vorgeschlagen. Die am häufigsten angewendete Methode geht aus von optisch reiner Weinsäure, welche zuerst verestert (I) und anschließend geschützt (II) wird (Abb. 34). Die geschützten Weinsäureester werden zu den entsprechenden geschützten Threitolen reduziert (III). Durch die Einführung der Schutzgruppen können regioselektiv die neu entstandenen primären Alkoholgruppen gegen bessere Abgangsgruppen substituiert werden (IV), welche anschließend mit einem beliebigen primären Amin zu den geschützten $RDHPs$ zyklisiert werden (V). Das Abspalten der MOM- bzw. Benzylschutzgruppen liefert in der letzten Stufe die freien $RDHPs$ (VI). Beim acetalgeschützten Tosylthreitol muss wegen der *trans*-Konfiguration vor der Zyklisierung entschützt werden.

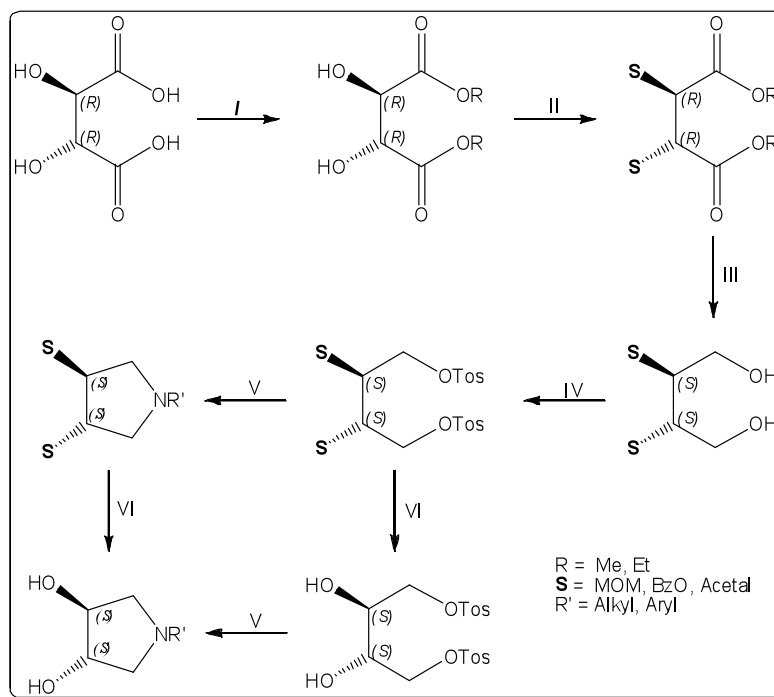


Abb 34: Syntheseroute 1 zur Darstellung von enantiomerenreinen RDHPs ausgehend von L-(+)-Weinsäure.

Durch die sechs Stufen ist diese Route zeitaufwändig und liefert nur eine geringe Gesamtausbeute. Vorteilhaft ist, dass alle Verbindungen präparativ leicht zugänglich sind. Die absolute Konfiguration der beiden Stereozentren der RDHPs wird von der absoluten Konfiguration der eingesetzten Weinsäure bestimmt, wobei sich die beiden Stereodeskriptoren bei der Reduktion ändern.

Schneller und in wesentlich besseren Ausbeuten erhält man die RDHPs durch die Umsetzung von Weinsäure bzw. Weinsäureanhydriden mit primären Aminen zum entsprechenden N-substituierten Tartrimiden (I, III), welche zu den optisch reinen RDHPs reduziert werden (IV). Auch bei dieser Syntheseroute wird die absolute Konfiguration der RDHPs von der eingesetzten Weinsäure bestimmt (Abb. 34).

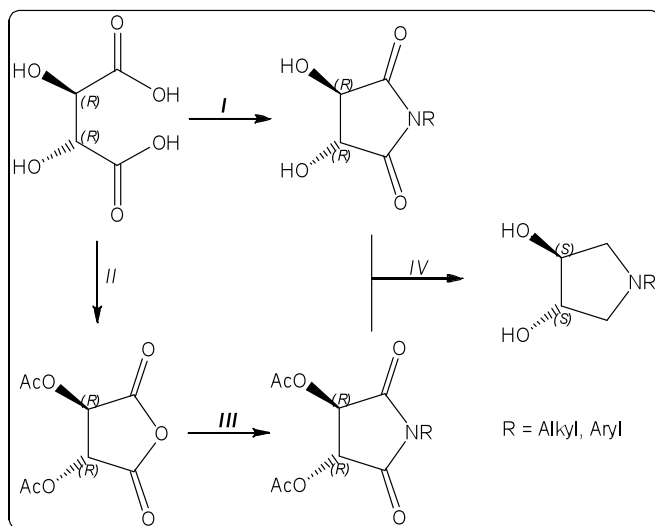


Abb. 35: Syntheseroute 2 zur Darstellung von enantiomerenreinen RDHPs ausgehend von *L*-(+)-Weinsäure.

3.2.1. Darstellung der Weinsäureester

Ausgehend von der preiswerten und optisch reinen natürlichen Weinsäure (*(L)*-(+)-Weinsäure = *(R,R)*-Weinsäure) wird im ersten Schritt (Syntheseroute 1; I) die Zuckersäure zum *L*-(+)-Dimethyltartrat (**1**) (*(R,R)*-DMT = (+)-DMT) bzw. *L*-(+)-Diethyltartrat (**2**) (*(R,R)*-DET = (+)-DET) verestert (Abb.36). Hierzu wird die Weinsäure mit dem entsprechenden Alkohol im Überschuss und katalytischen Mengen Schwefelsäure unter Rückfluss erhitzt und gerührt. Das gebildete Wasser wird mit Hilfe von Molsieb (3 Å) entfernt und dadurch das chemische Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben (M1).^[42] Eine weitere Methode (M2) zur Veresterung von α -Hydroxycarbonsäuren ist die Verwendung von Borsäure in unterstöchiometrischen Mengen unter zum Teil milden Bedingungen und wesentlich besseren Ausbeuten.^[43] Die Weinsäureester **1** und **2** können (durch Vakuumdestillation) als farblose Öle in Ausbeuten zwischen 69 % und 99 % isoliert werden.

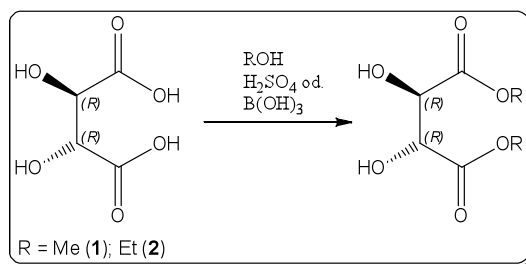


Abb. 36: Synthese von (+)-DMT und (+)-DET.

Tab. 4: Daten zu (+)-DMT und (+)-DET.

	T _{Sd} [°C]	$[\alpha]_D^{20}$	Ausbeute [%]
1	152 / ca. 15 mmbar	+ 16.4 (H ₂ O)	99 (M2)
2	120 / ca. 0.05 mmbar	+ 29.4 (H ₂ O)	99 (M2)

3.2.2. Einführung von verschiedenen Schutzgruppen an DET und DMT

Im nächsten Schritt (Syntheseroute 1; II) werden die beiden Hydroxygruppen der Weinsäureester **1** und **2** geschützt (Abb. 37). Das zyklische Acetal Dimethyl-2,3-*O*-isopropyliden-*L*-(-)-tartrat (**3**) ((*R,R*)-DMIT = (-)-DMIT) bzw. Diethyl-2,3-*O*-isopropyliden-*L*-(-)-tartrat (**4**) ((*R,R*)-DEIT = (-)-DEIT) kann in sehr guten Ausbeuten bei der Umsetzung von **1** bzw. **2** mit Dimethoxypropan (DMP) und katalytischen Mengen an *p*-Toluolsulfonsäure (*p*-TosOH) in Toluol dargestellt werden. Das entstehende Methanol wird mit Hilfe von Molsieb (4 Å) aus dem chemischen Gleichgewicht entfernt.^[42]

Die Einführung der MOM-Schutzgruppe (Methoxymethyl) an **2** mit Hilfe von Dimethoxymethan (MOM) in Methylenchlorid erfolgt schon bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden nahezu quantitativ. Das entstehende Methanol wird dabei durch einen Überschuss an Phosphorpentoxid abgefangen. Deshalb ist die Synthese von (2*R*,3*R*)-(+)-Diethyl-2,3-bis(methoxymethyl)tartrat (**5**) ((*R,R*)-MOMDET = (+)-MOMDET) nur in kleinen Maßstab möglich.^[44] Bei dem Acetonid- bzw. MOM-geschützten Weinsäureestern handelt es sich um geruchslose und farblose bis gelbliche Flüssigkeiten.

Die Darstellung von (2*R*,3*R*)-Diethyl-2,3-bis(benzyl)tartrat (**6**) ((*R,R*)-BzDET) erfolgt durch eine Deprotonierung von **2** mittels Natriumhydrid in THF zum Dialkoholatsalz, welches anschließend mit Benzylbromid zum gewünschten Produkt umgesetzt wird (Williamson-Ethersynthese). Die Reaktion kann mit dem Phasentransferkatalysator Tetrabutylammoniumjodid und dem Kronenether 18K6 deutlich beschleunigt werden.^[45] Man erhält nach der Auf-

arbeitung ein rotes Öl, welches den NMR-Daten nach signifikante Mengen von Verunreinigungen enthält. Die Reinigung der Verbindung kann nur durch Säulenchromatographie erfolgen, auf welche aber bei den weiteren Umsetzungen verzichtet wurde.

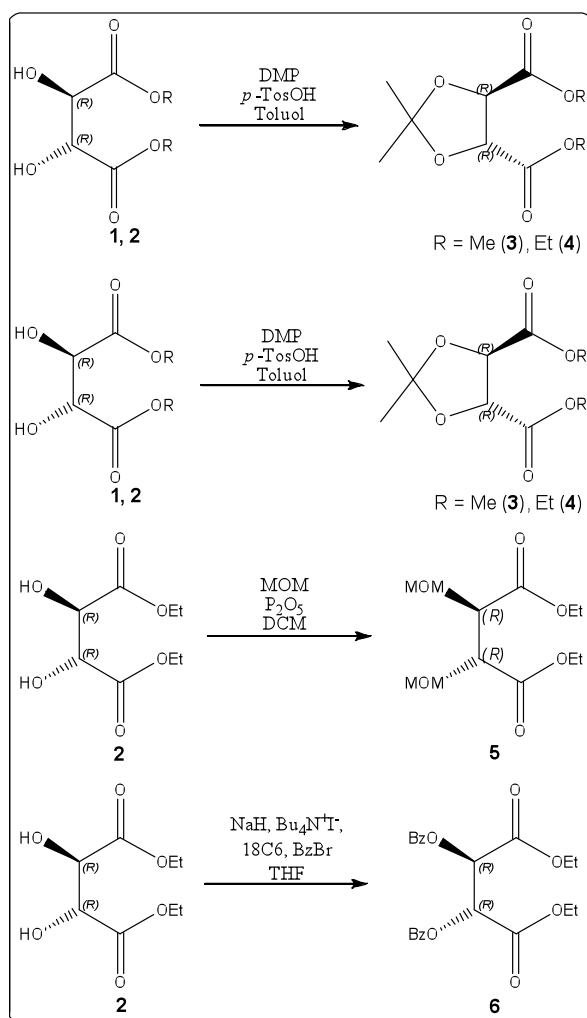


Abb. 37: Einführung von verschiedenen Schutzgruppen in (+)-DMT und (+ / -)-DET zu (-)-DMIT, (+ / -)-DEIT, (+)-MOMDET und (R,R)-BzDET.

Tab. 5: Daten zu (-)-DMIT, (- / +)-DEIT, (+)-MOMDET, (R,R)-BzDET.

	T_{sd} [°C]	$[\alpha]_D^{20}$	Ausbeute [%]
3	104 / ca. 0.05 mmbar	- 60.0 (MeOH)	85–95
4	89 / ca. 0.05 mmbar	- 44.2 (CHCl ₃)	85
<i>ent</i> - 4	85 - 89 / ca. 0.05 mmbar	+ 41.9 (CHCl ₃)	88
5	127 / ca. 0.05 mmbar	+ 131.8 (CHCl ₃)	99
6	-	-	ca. 75

3.2.3. Darstellung von geschützten Threitolen

Durch Reduktion der geschützten Weinsäureester **3**, **4**, **5**, **6** mit Lithiumalanat (LAH) in Ether/THF-Gemisch mit anschließender wässriger alkalischer Aufarbeitung erhält man die entsprechenden geschützten Threitol-Derivate 2,3-*O*-Isopropyliden-*L*-(+)-threitol (**8**) ((*S,S*)-*IT* = (+)-*IT*), (2*S*,3*S*)-(-)-2,3-Bis(methoxymethyl)threitol (**9**) ((*S,S*)-*MOMT* = (-)-*MOMT*) und (2*S*,3*S*)-(+)-2,3-Bis(benzyl)threitol (**10**) ((*S,S*)-*BzT* = (+)-*BzT*) in Ausbeuten von ca. 70–75 % (Abb. 38).^[44-47] Eine Aufreinigung der Produkte ist meistens nicht notwendig, da sie in ausreichender Reinheit erhalten werden konnten.

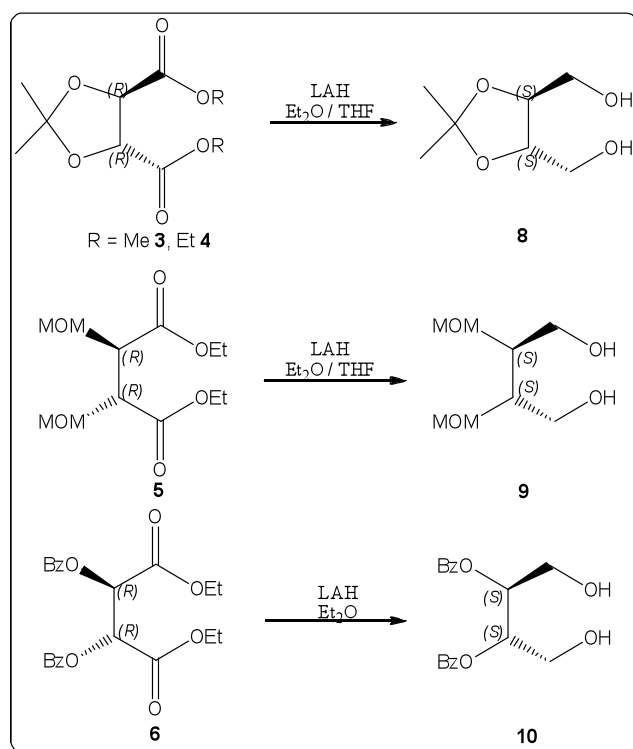


Abb. 38: Darstellung der geschützten Threitol-Derivate (+)-*IT*, (-)-*MOMT* und (+)-*BzT*.

Ausgehend von **3** bzw. *ent*-**3** kann durch eine Grignardreaktion mit Brombenzol und Magnesium in THF (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol ((-)-*Taddol*) (**7**) bzw. (+)-*Taddol* (*ent*-**7**) in Ausbeuten von bis zu 91 % (bei größeren Ansätzen) erhalten werden (Abb. 39). Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt in durch Kristallisation aus Methanol. Für die Ligandensynthese muss das Produkt jedoch im Hochvakuum getrocknet werden, um die im Kristallverband befindlichen drei Äquivalente Methanol zu entfernen.^[48, 49]

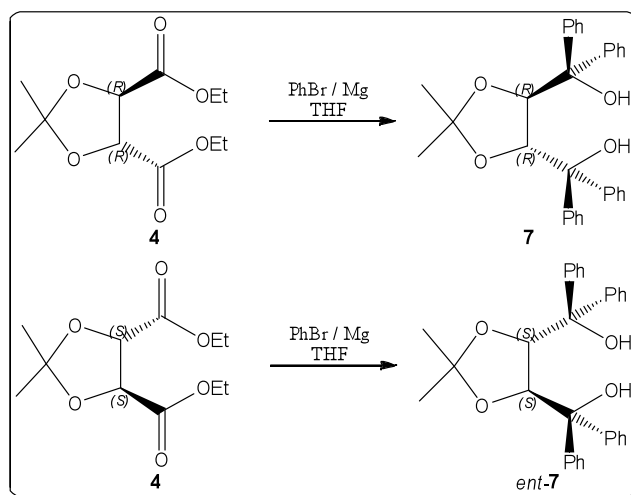


Abb. 39: Darstellung von (+/-)-Taddol.

Tab. 6: Daten zu (-/+)- Taddol, (+)-IT, (-)-MOMT und (+)-BzT.

	T_{Sm} [°C]	$[\alpha]_D^{20}$	Ausbeute [%]
7	192–194	– 65.0 (CHCl ₃)	86
<i>ent</i> - 7	191–192	+ 60.0 (CHCl ₃)	91
8	48	+ 3.5 (EtOH)	76
9	64	– 43.8 (CHCl ₃)	76
10	40	+ 10.2 (CHCl ₃)	73

3.2.4. Aktivierung der geschützten Threitore

Die Reduktion der neu entstandenen Hydroxygruppen müssen für die anschließende Zyklisierung (Kapitel 3.2.8) durch eine gute Abgangsgruppe substituiert werden (Abb. 40). Wegen der guten Kristallisierereigenschaften von Tosylgruppen werden die Zuckeralkohole **8**, **9**, **10** mit dem preiswerten Toluolsulfonylchlorid in Pyridin zu (2*S*,3*S*)-1,4-Bis(tosyl)-2,3-*O*-isopropyliden-*L*-(-)-threitol (**11**) ((*S,S*)-*TosIT* = (-)-*TosIT*), (3*S*,4*S*)-(-)-1,4-Bis(tosyl)-2,3-bis(metoxymethyl)threitol (**12**) ((*S,S*)-*TosMOMT* = (-)-*MOMT*) und (2*S*,3*S*)-(+)-1,4-Bis(tosyl)-2,3-bis(benzyl)threitol (**13**) ((*S,S*)-*TosBzT* = (+)-*BzT*) umgesetzt.^[50]

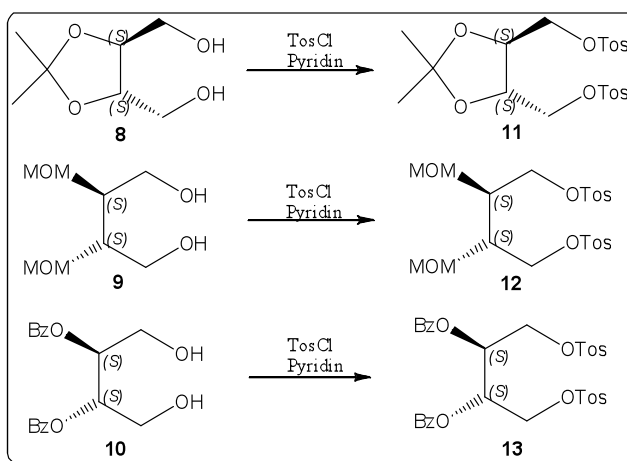


Abb. 40: Darstellung von geschützten Bistosylthreitolen (-)-TosIT, (-)-TosMOMT und (+)-TosBzT.

Durch die Schutzgruppe können regioselektiv die primären Alkoholgruppen des Threitol aktiviert werden.

Wegen der *trans*-Konfiguration von (-)-TosIT muss dieses Threitol durch katalytische Mengen an *p*-Toluolsulfonsäure in wässrigen Ethanol entschützt werden (Abb. 41). Durch azeotropes Abdestillieren des entstehenden Acetons kann das Gleichgewicht zum Produkt hin verschoben werden. 1,4-Bis(tosyl)-*L*-(-)-threitol (**14**) ((*S,S*)-TosT = (-)-TosT) kristallisiert aus heißem CHCl₃ mit einem Äquivalent Lösungsmittel.^[51]

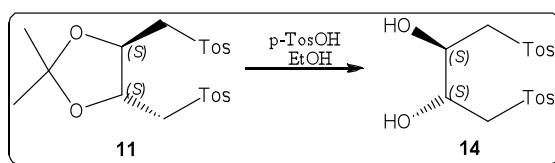


Abb. 41: Entschützen von (-)-TosIT zu (-)-TosT.

Tab. 7: Datenblatt zu (-)-TosIT, (-)-TosMOMT, (+)-TosBzT und (-)-TosT.

	T _{Sm} [°C]	[α] _D ²⁰	Ausbeute [%]
11	91	- 12.0 (CHCl ₃)	70 - 82
12	54	- 4.5 (CHCl ₃)	77
13	122	+ 12.3 (CHCl ₃)	70
14	76–78	- 7.2/0.0 (Aceton)*	95

* Drehwert ist konzentrationsabhängig

3.2.5. Darstellung von Weinsäureanhydriden

Für die Synthese *N*-substituierter Tartrime muss die natürliche oder unnatürliche Weinsäure im ersten Schritt zum (3*R*,4*R*)-(+)-Diacetylweinsäureanhydrid (**15**) bzw. (3*S*,4*S*)-(-)-Diacetylweinsäureanhydrid (*ent*-**15**) ((*R,R*)-AWA = (+)-AWA)/(*S,S*)-AWA = (-)-AWA) umgesetzt werden (Abb. 41).^[52, 53] Hierzu wird Weinsäure so lange in Acetylchlorid erhitzt und gerührt, bis sie sich komplett gelöst hat. Bei **15** ist die Isolierung besonders einfach, da nur das überschüssige Acetylchlorid und die Essigsäure im Ölpumpenvakuum entfernt werden muss.

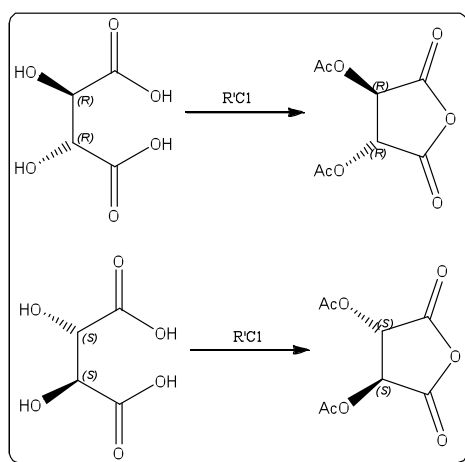


Abb. 42: Synthese von (+/-)-AWA.

Tab. 8: Daten zu (+/-)-AWA.

	T_{Sm} [°C]	$[\alpha]_D^{20}$	Ausbeute [%]
15	138	+ 61.0 (CHCl ₃)	99
<i>ent</i> - 15	133 - 136	- 60.0 (CHCl ₃)	99

Aus Toluol kristallisiert **15** bei $T = 8$ °C nach mehreren Stunden in Form farblose nadelförmiger Kristalle, von denen eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte (Abb. 43). In kristalliner Form ist **15** nicht mehr in CHCl₃ löslich und besitzt gegenüber dem amorphen Feststoff einen um 3 °C höheren Schmelzpunkt.

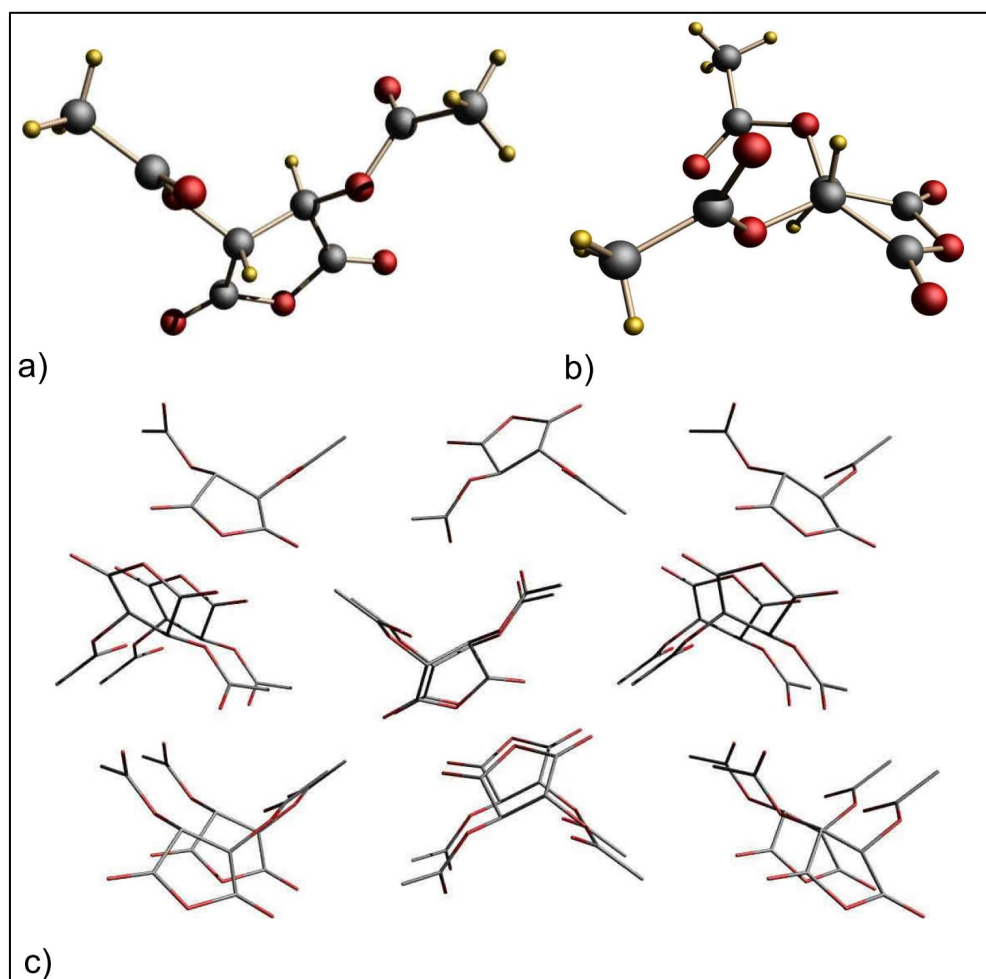


Abb. 43: Kristallstruktur von (+)-AWA in verschiedenen Ansichten; ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: 1.179(3) C=O (Anydrid), 1.179(4) C=O (Acetyl), 1.378(3) C-O (Anydrid), 1.415(3) C-O (Acetyl), Flack-Parameter: 0.0(4); Raumgruppe $P2_12_12_1$; farblose nadelförmige Kristalle aus Toluol ($T \approx 8^\circ\text{C}$).

3.2.6. Darstellung von *N*-substituierten 3,4-Diacetylpyrrolidin-2,5-dionen

Weinsäureamhydride können nahezu quantitativ mit einem beliebigen primären Amin in äquimolaren Mengen innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur zur entsprechenden (2*R*,3*R*)-3-substituierten Carbamoyl-2,3-diacetyloxypropionsäure ((*R,R*)-CAP) umgesetzt werden (Abb. 44). Bei Verwendung von mehr als einem Äquivalent eines primärenamins bildet sich sofort das entsprechende Carboxylat-Salz, welches anschließend sauer aufgearbeitet werden muss.^[54, 55] Als Lösungsmittel können THF, DCM, DMF oder Toluol verwendet werden.

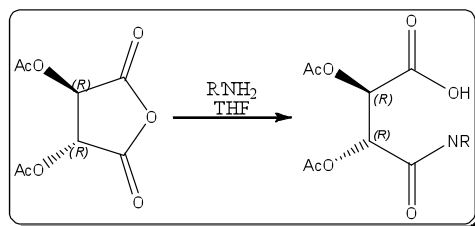


Abb. 44: Synthese von (R,R)-CAP.

Alle Halbamide kristallisieren beim Entfernen des Lösungsmittels mit einem Äquivalent Lösungsmittel, welches durch Umkristallisieren aus Ethanol/Petrolether- bzw. Ethanol/Wassergemischen entfernt werden kann. Nach diesem Verfahren konnten von (2*R*,3*R*)-(-)-3-Isopropylcarbamoyl-2,3-diacetoxypionsäure ((-)-ⁱPrCAP) Einkristalle gezüchtet werden, von denen eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde (Abb. 45). Zu erkennen ist, dass die Carbonsäure- und die Amidfunktion *trans*-ständig zueinander stehen. Bei dem Amid handelt es sich um das (*Z*)-Isomer, welches auch in Lösung zu 100 % vorliegt (¹H-NMR-Spektrum). Wasserstoffbrücken konnten im Kristall nicht nachgewiesen werden.

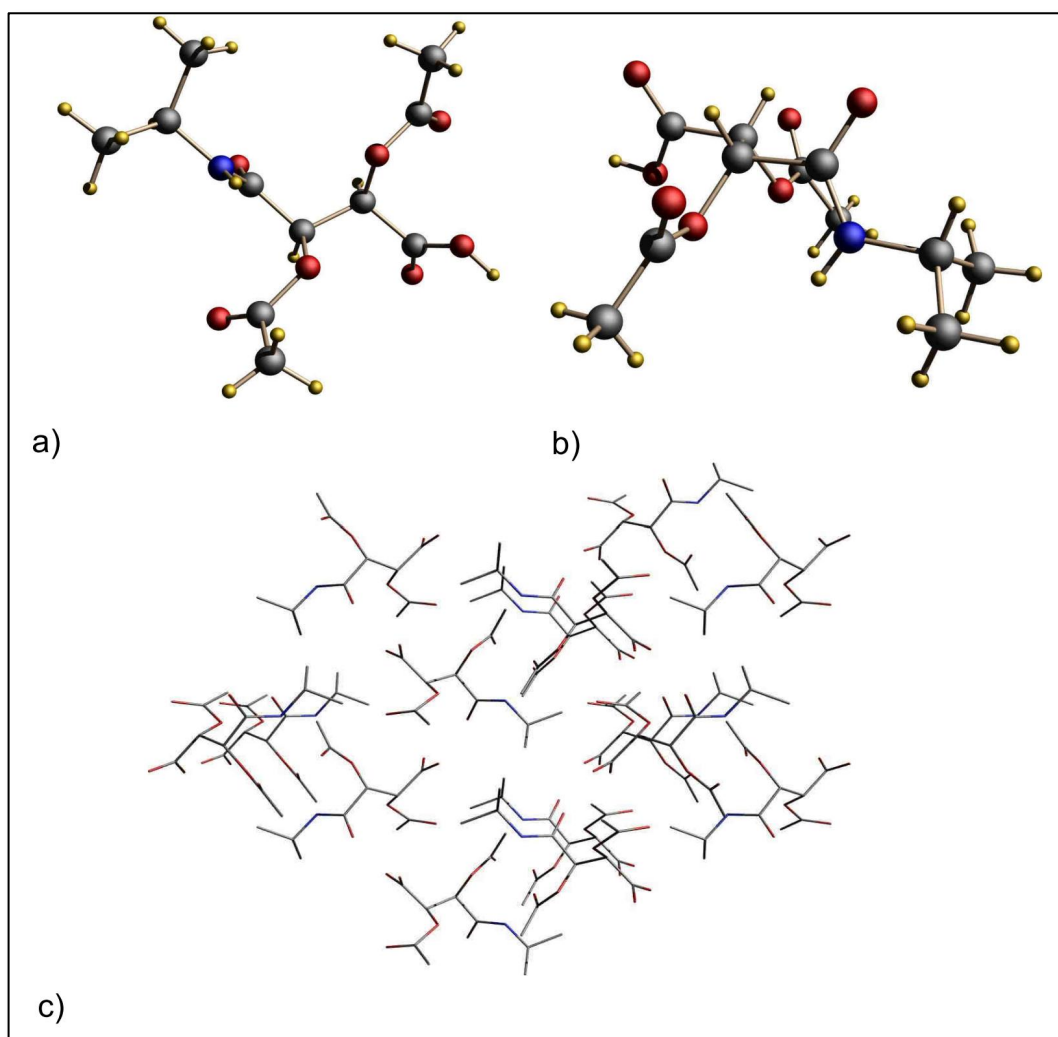


Abb. 45: Kristallstruktur von $(-)\text{-}^i\text{PrCAP}$ in verschiedenen Ansichten; ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: 1.203(2) C=O (Acetyl), 1.2020(19) C=O (Carbonsäure), 1.2405(19) C=O (Amid); 1.317(2) C-OH (Carbonsäure), 1.3624(19) C(O)-O (Acetyl); 1.3219(19) (O)C-NH (Amid); Flack-Parameter: 0.07(16); Raumgruppe: $P2_12_12_1$; farblose nadelförmige Kristalle aus Ethanol/Petrolether ($T = -20\text{ }^\circ\text{C}$).

Die Zyklisierung der Halbamide $(R,R)\text{-CAP}$ und $(R,R)\text{-CBP}$ zu $(3R,4R)\text{-N}$ -substituierten 3,4-Diacetyloxypyrrolidin-2,5-dionen ($(R,R)\text{-RAPD}$) kann mit Hilfe von Acetylchlorid (Methode MA) oder mit HMDS und ZnCl_2 in Toluol (Methode MB) erfolgen. Es werden Ausbeuten von ca. 50 % erhalten.^[53, 56] Nahezu quantitativ und innerhalb von wenigen Stunden erhält man die Tartrimeide mit Oxalylchlorid in DMF. Wegen des weniger stark exothermen Verlaufs ist es aber zweckmäßig das weniger reaktive Thionylchlorid mit katalytischen Mengen DMF zu verwenden (Abb. 46). Die Zyklisierung verläuft bei Raumtemperatur innerhalb von 48 Stunden meist quantitativ. Da diese Reaktion in THF durchgeführt wird, kann die Synthese

von $(R,R/S,S)$ -APD ausgehend von **15/ent-15** in einem Schritt durchgeführt werden (Methode (MC)).^[57]

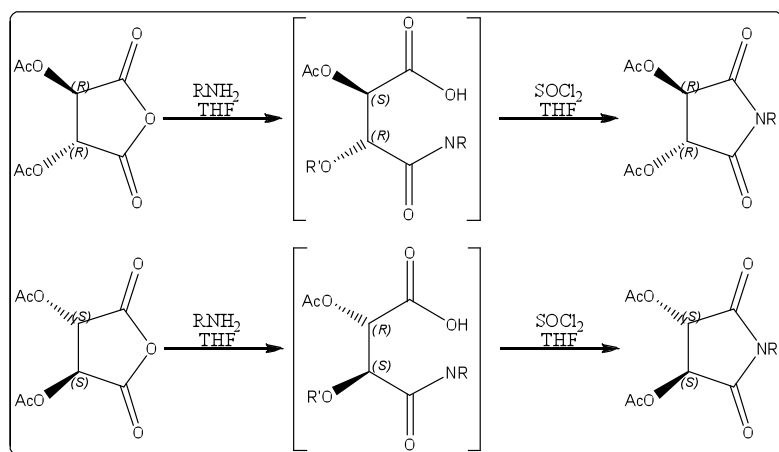


Abb. 46: Synthese von $(R,R/S,S)$ -RAPD und nach MC.

Bei den beiden Verbindungen (R,R) -NapAPD (**21**) und (R,R) -Nap[APD]₂ (**29**) können wegen der eingeschränkten Rotation um die N-C(Naphthyl)-Achse im ¹H- sowie im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum Rotamere nachgewiesen werden (Abb. 47). Bei dem Tartrimid **21** kann durch eine temperaturabhängige ¹H-NMR-Messung (600 MHz; (D₆)DMSO) eine freie Übergangsenthalpie von $\Delta G^\circ(142\text{ °C}) = 83 \pm 10\text{ kJ/mol}$ bestimmt werden.^[58] Für die Verbindung **29** liegt der Koaleszenzpunkt weit über $T = 157\text{ K}$ und konnte somit spektroskopisch nicht mehr bestimmt werden.

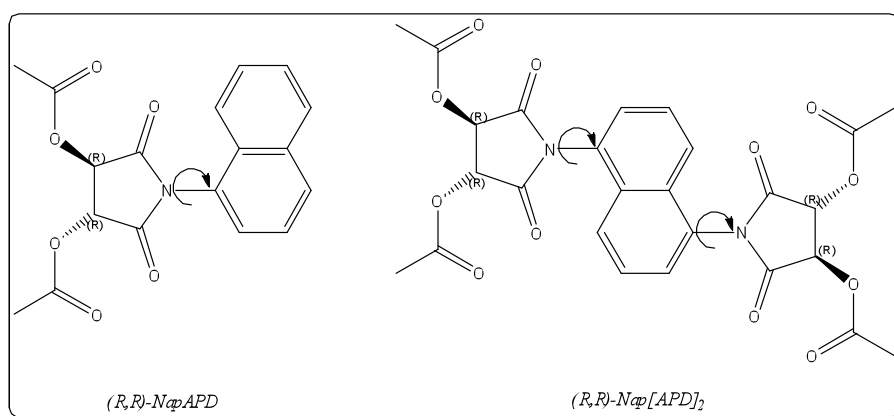


Abb. 47: Eingeschränkte Rotationen von (R,R) -NapAPD und von (R,R) -Nap[APD]₂.

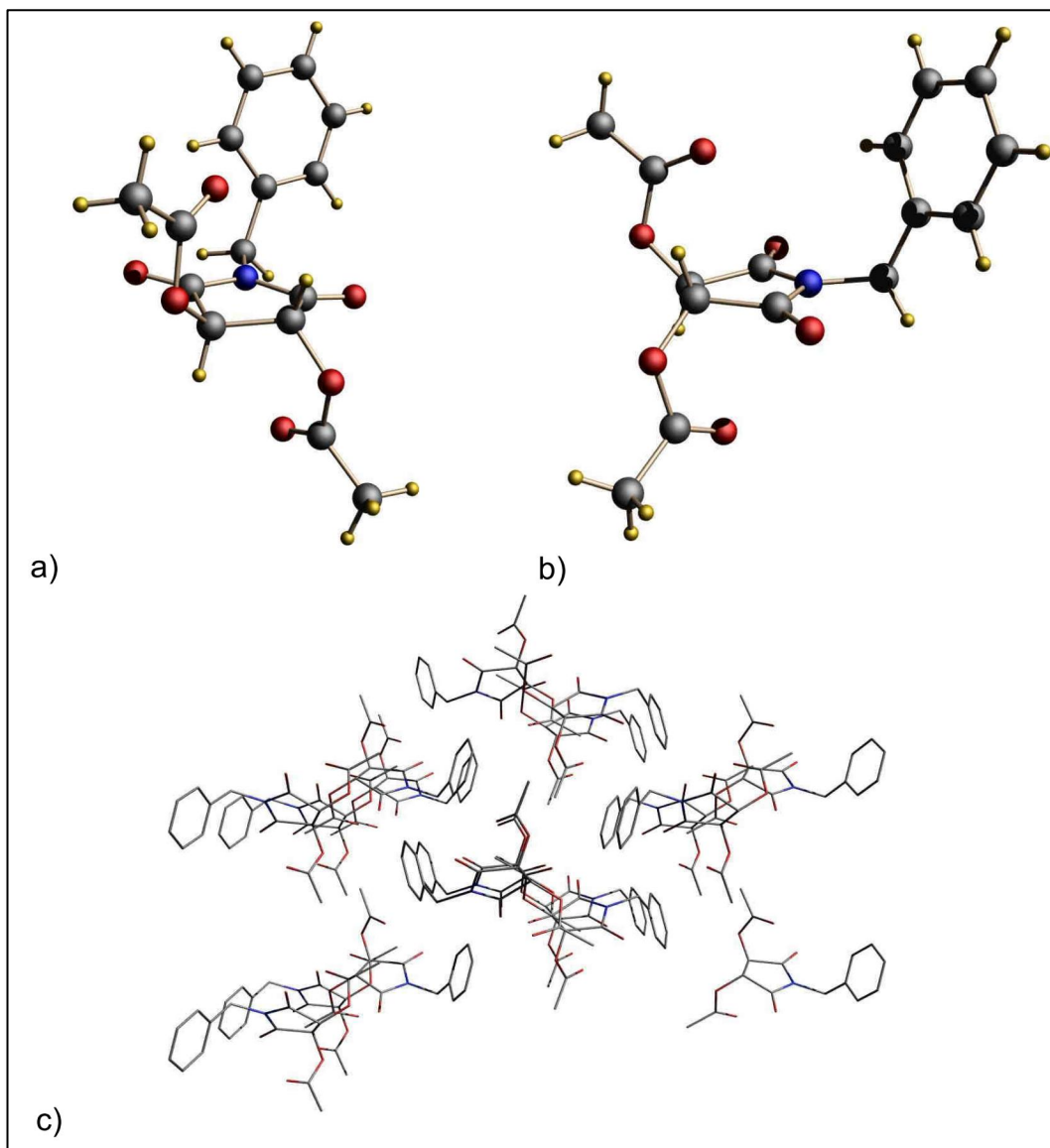


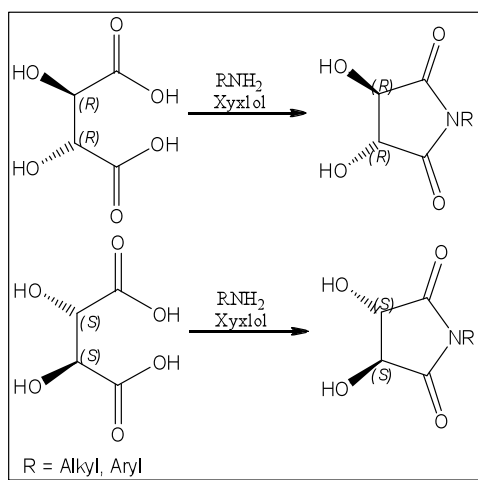
Abb. 48: Kristallstruktur von (+)-BzAPD in verschiedenen Ansichten; ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: 1.207(3) C=O (Imid), 1.380(3) C(O)-N (Imid); Flack-Parameter: 0.1(2); Raumgruppe: $P2_12_12_1$; farblose nadelförmige Kristalle aus kristallisierenden Öl

Tab. 9: Daten zu (R,R/S,S)-RAPD.

	R	T _{Sm} [°]	[α] _D ⁰	Ausbeute [%]
16	H	142	-	47 (MA)
17	Ph	131	+ 90.4 (CHCl ₃)	96 (MC)
<i>ent</i> - 17	Ph	129	- 97.2 (CHCl ₃)	98 (MC)
18	<i>p</i> -OHPh	112	+ 90.1 (CHCl ₃)	86 (MC)
19	<i>p</i> -ClPh	177	+ 81.9 (CHCl ₃)	96 (MC)
20	<i>p</i> -NO ₂ Ph	121	+ 94.1 (Aceton)	48 (MC)
21	Naphthyl	128	n.b.	98 (MC)
22	Bz	117	+ 102.1 (CHCl ₃)	53 (MB) 99 (MC)
23	(+)-MeBz	135	-	99 (MC)
24	^t Pr	124	+ 102.5 (CHCl ₃)	98 (MC)
25	Propenyl	64	+ 102.9 (Aceton)	91 (MC)
26	Cyclohexyl	Öl	+ 82.2 (CHCl ₃)	99 (MC)
27	Octyl	Öl	-	99 (MC)
28	Etyl Dimer	156	+ 101.2 (CH ₂ Cl ₂)	10 (MC)
29	Naphthyl Dimer	195	n.b.	98 (MC)
a	<i>o</i> - ⁱ Pr ₂ Ph	-	-	0 (MC)
b	<i>p</i> -AcPh	-	-	0 (MC)

3.2.7. Darstellung von *N*-substituierten Tartrimiden

Durch die direkte Zyklisierung von (+/-)-Weinsäure mit einem primären Amin in siedenden Xylol sind in Ausbeuten von ca. 60–80 % (3*R*,4*R*)-*N*-substituierte-3,4-Dihydroxypyrrolidin-2,5-dione ((*R,R*)-*RDPD*) bzw. (3*S*,4*S*)-*N*-substituierte 3,4-Dihydroxypyrrolidin-2,5-dione ((*S,S*)-*RDPD*) erhältlich (Abb. 49). Wegen elektronischer und sterischer Einflüsse ist die Imidbildung auf wenige Amine wie z.B. Benzylamin, Anilin und langkettige Amine beschränkt. So konnte bei dem Versuch Methylbenzylamin mit der natürlichen Weinsäure zu dehydratisieren kein Produkt nachgewiesen werden. Es konnte nur Zwischenstufen wie die entsprechenden Weinsäuresalze und Halbamide nachgewiesen werden.^[59-61]

Abb. 49: Synthese von *(R,R)*-RDPD.Tab. 10: Daten zu *(R,R / S,S)*-DPD.

	R	T _{Sm} [°]	[α] _D ²⁰	Ausbeute [%]
30	Bz	201	+ 129.5 (MeOH)	83
31	Ph	251	+ 129.0 (MeOH)	83
32	Butyl	125	+ 191.2 (MeOH)	61
33	Octyl	128	+ 110.3 (MeOH)	65
<i>ent</i> - 33	Octyl	137	- 117.3 (MeOH)	61
36	Dodecyl	121-131	+ 81.8 (MeOH)	70
c	<i>p</i> BrPh	-	-	ca. 20
d	Cy	-	-	0
e	<i>(R)</i> -MeBz	-	-	0
f	Naphthyl	-	-	0
g	<i>p</i> OHPH	-	-	0

3.2.8. Synthese von *N*-substituierten 3,4-Dihydroxy-pyrrolidinen

Die Reduktion von *(R,R/S,S)*-RAPD bzw. *(R,R/S,S)*-RDPD zu *(3S,4S)*-*N*-substituierte 3,4-dihydroxy-pyrrolidinen (*(S,S)*-RDHP) bzw. *(3R,4R)*-*N*-substituierte 3,4-dihydroxy-pyrrolidinen (*(R,R)*-RDHP) erfolgt in sehr guten Ausbeuten mit Hilfe von BMS (Boran-Dimethylsulfid) oder BH₃·THF in THF innerhalb von 24 bis 48 Stunden bei Raumtemperatur (R1).^[62, 63] Durch die Zugabe von Methanol zur Reaktionsmischung bildet sich Borsäuretrimethylester, welcher azeotrop abdestilliert werden kann. Durch das mehrmalige Behandeln mit Methanol kann der gebildete Boran-Amin-Addukt zerstört werden. Der erhaltene ölige Rückstand kann in Ethylacetat oder Hexan zur Kristallisation gebracht werden. Die Vorteile dieses Verfahren gegenüber der Reduktion mit LiAlH₄ (R2), in situ Erzeugung von Boran mit

NaBH_4/I_2 in THF (R3) bzw. $\text{NaBH}_4/\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Diglyme (R4) oder $\text{NaBH}_4/\text{ZnCl}_2/\text{Ph}(\text{tPr})_2\text{N}$ in THF ist (Abb. 50):^[59, 61, 64]

- die Reduktion verläuft unter milden Bedingungen; durch die höhere Stabilität von BMS gegenüber $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ verläuft diese Reaktion aber wesentlich langsamer.
- es bilden sich keine Nebenprodukte durch Ringöffnung und Eliminierung.
- die gebildeten Borderivate können durch Methanol einfach entfernt werden.
- es muss keine Extraktion mit Wasser durchgeführt werden, welche wegen der teilweise hohen Löslichkeit von *RDHPs* in Wasser problematisch ist.

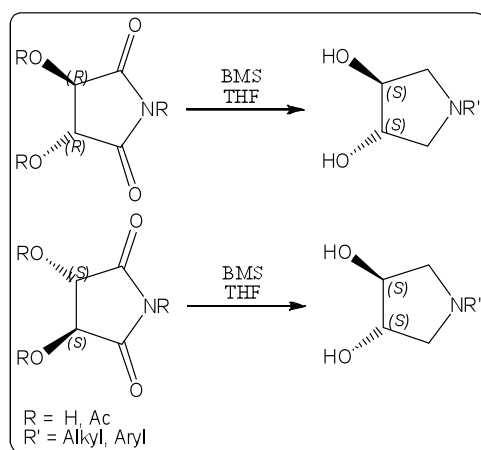


Abb. 50: Synthese von (*S,S*/*R,R*)-RDHP durch Reduktion von (*R,R/S,S*)-APD und (*R,R/S,S*)-RDPD.

Nachteilig sind der relativ hohen Preise von BMS und von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ sowie der strenge Geruch von Dimethylsulfid. Des Weiteren können bei Raumtemperatur auch keine Benzoyl-ester, unsubstituierte Imide ((*R,R*)-APD) und Verbindungen mit Doppelbindungen ((+)-*Allyl*APD) **25** reduziert werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von (geschützten) (*S,S*)-RDHPs ist die Zyklisierung von den Threitol-Derivate **12**, **13** und **14** in siedendem Dioxan mit vier Äquivalenten aus entsprechenden primären Amins (Z1) (Abb. 51).^[60, 65] Eine interessante Beobachtung ist, dass geschützte Bistosylthreitole wesentlich besser zyklisieren als Ungeschützte. Vermutlich wird die Abgangsgruppe bei **14** durch die Alkoholgruppen stärker am Reaktionszentrum gebunden, so dass der kinetisch bevorzugte Zweitangriff eines Amins als Hauptprodukt das Diamin liefert.

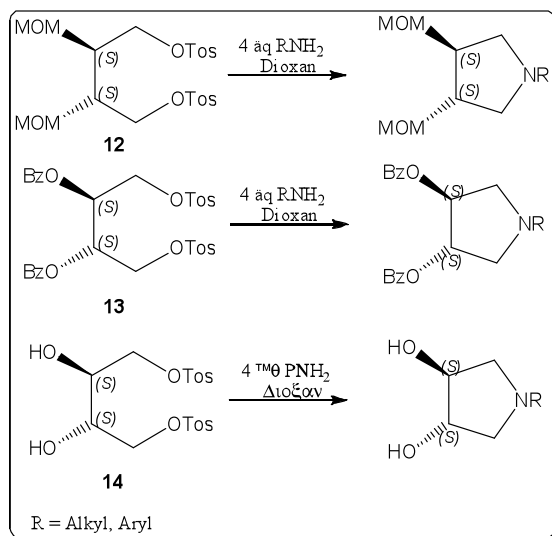


Abb. 51: Synthese von (S,S) -RMOMOP, (S,S) -RBzOP und (S,S) -DHPs.

Das Entschützen von $(3S,4S)$ - N -substituierte 3,4-Bis(methoxymethyl)pyrrolidin-3,4-diolen (S,S) -RMOMOPs zu (S,S) -RDHPs erfolgt mit Salzsäure in Methanol bei Raumtemperatur innerhalb 48 Stunden quantitativ. Man erhält das Hydrochloridsalz von RDHP. Durch Deptonieren mit Natronlauge und anschließender Extraktion erhält man das freie RDHP in Ausbeuten von ca. 50 %. Die Abspaltung der Benzylschutzgruppe von $(3S,4S)$ - N -substituierte-3,4-Bis(phenylmetoxy)pyrrolidinen (S,S) -RBzOP erfolgt mit Hilfe von Pd/C in Methanol unter Wasserstoffatmosphäre innerhalb von einer Woche (Abb. 52).

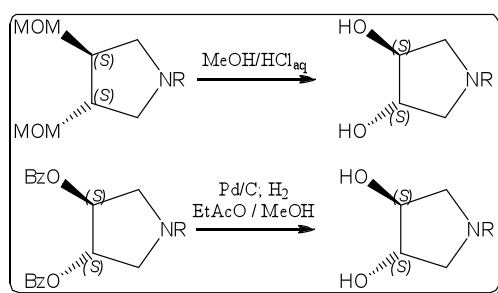


Abb. 52: Entschützen von (S,S) -RMOMOP und (S,S) -RBzOP zu (S,S) -RDHP.

Bei RDHPs handelt es sich im Allgemeinen um farblose bis leicht gelbliche Verbindungen, welche nach einiger Zeit durch Oxidations- und Wasseranlagerung sich intensiv rot verfärben. Insbesondere bei $(+)$ -PhDHP (**42**) und $(+)$ -pClPhDHP (**43**) kommt es bei langsamen Kristallisieren aus Wasser/Ethanol-Gemische an Luft und bei Raumtemperatur zur nahezu kompletten Zersetzung der Verbindungen. Die Dirole sind sehr gut löslich in Methanol, Ethanol, Wasser, Pyridin und DMF, schlecht oder unlöslich sind sie in den unpolarenen Lösungsmitteln wie Methylchlorid, Et₂O und Ethylacetat.

Die optische Reinheit der *RDHPs* sollte der eingesetzten Weinsäure ($ee = 99\%$) entsprechen, da es bei allen Synthesewegen zu keiner Racemisierung oder Inversion kommen sollte. Der Betrag sowie das Vorzeichen des Drehwertes der *RDHPs* sind bei beiden Synthesewegen vergleichbar bzw. identisch. Bei *(S,R)-MeBzDHP* welches durch eine Zyklisierung dargestellt wurde zeigt in den NMR-Spektren keine Diastereomerenbildung, was bei Einsatz von racemischen **14** zu erwarten wäre. Durch die Umsetzung von (+)-*DHP* (**41**) mit (+)-*D*-10-Camphersulfonsäure zu (+)-*DHP*⁺*Cam*⁻ (**57**) konnte keine Diastereomerenbildung nachgewiesen werden. Die angefertigten Kristallstrukturen der *RDHPs* können aus verschiedenen Gründen die absolute Konfiguration nur teilweise bestätigen.

3.2.8.1. NMR-Spektroskopie

In dem NOESY-Spektrum von (+)-*BzDHP* (**46**) (Abb. 53) erkennt man die diastereotopen Methylenprotonen H-2/5 bei $\delta_{\text{H}} = 2.49$ und $\delta = 2.94$ ppm als ABX-System. Die geminale Kopplungskonstante beträgt $^2J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz. Für die vicinale Kopplung zu den den Methinwasserstoffatomen ergeben sich die Werte $^3J_{\text{trans,H,H}} = 3.6$ Hz und $^3J_{\text{cis,H,H}} = 5.8$ Hz. Die *cis/trans*-Zuordnung erfolgt aus der Intensität der Korellationssignale. Die Methinprotonen H-3/4 bilden ein Triplett mit einer Kopplung von $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz. Die Wasserstoffkerne der Benzylgruppe H-6 zeigen NOE-Wechselwirkungen zu den Protonen H-2/5.

Tab. 11: Abstände aus Kristallstruktur von **46**.

Kern	Abstände aus RSA [\AA]
H-3 \rightarrow H-2 <i>cis</i>	2.26
H-3 \rightarrow H-2 <i>trans</i>	2.83
H-6 \rightarrow H-2	2.43
H-6 \rightarrow H-2'	2.62
H-6' \rightarrow H-2	3.14
H-6' \rightarrow H-2'	2.48

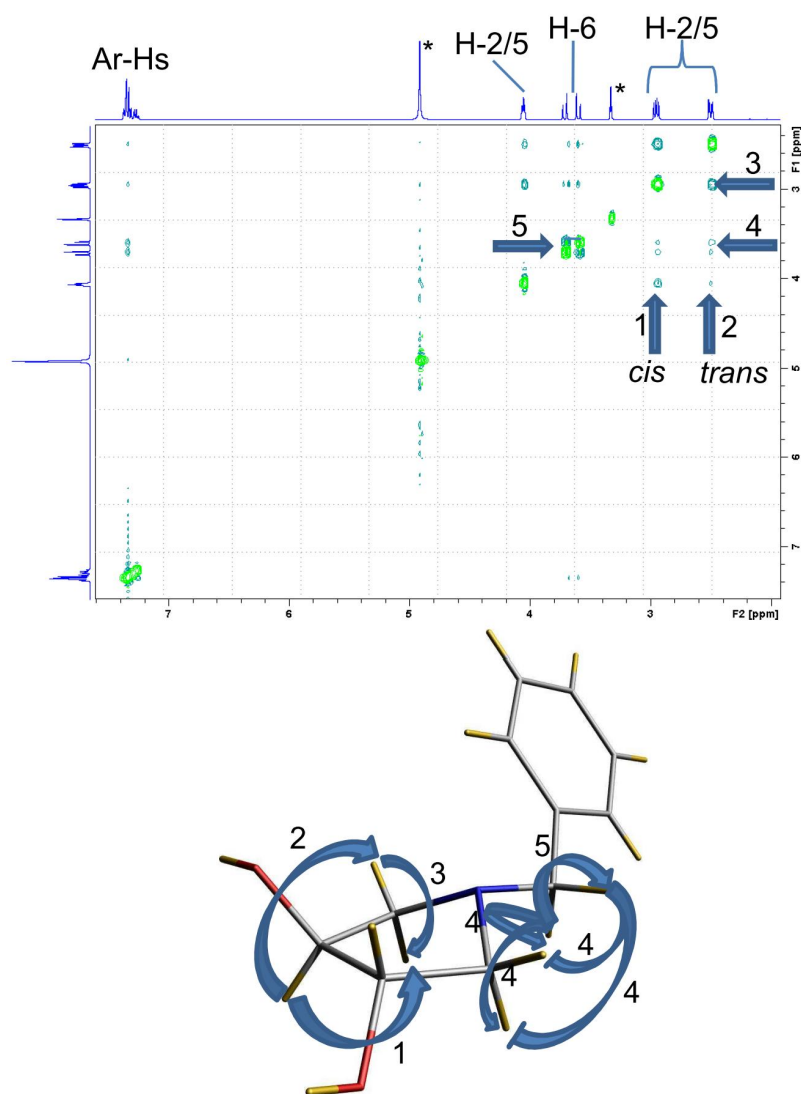


Abb. 53: NOESY-Spektrum (600 MHz) von (+)-BzDHP in CD_3OD bei $T = 25\text{ }^\circ C$ ($d_8 = 1.0\text{ s}$);
* CD_3OD, H_2O .

Im Gegensatz zu **46**, bei dem wie aus der Festkörperstruktur zu erkennen ist, das Stickstoffatom aus der Ebene des Pyrrolidinsrings abgewinkelt ist (Briefumschlagsform), besitzen *RDHPs*, bei denen ein Kohlenstoffatom abgewinkelt ist (Twistedform) ((+)-*DHP* (**41**) und (+)-*PhDHP* (**42**)) eine nicht mehr nachzuweisende *trans*-Kopplung. Die Positionsbestimmung der Wasserstoffatomen aus der Restelektronendichte aus der Festkörperstruktur von (+)-*DHP* und die daraus bestimmten Diederwinkel bestätigen die Annahme für die *cis/trans*-Zuordnung. Die Methylenprotonen von arylsubstituierte *RDHPs* sind im 1H -NMR-Spektrum gegenüber alkylsubstituierte *RDHPs* um ca. 0.5 ppm tieffeldverschoben und liegen somit im Bereich der Hydrochloridsalze und der Boran-Addukte von alkylsubstituierten *DHPs*. Die diastereomeren Hydrochloridsalze von *RDHPs* sind stabile aber schlecht zu kristallisierende Verbindungen, welche aber insbesondere bei öligen *RDHPs* für die bessere Lagerung gut

geeignet sind. Durch die Protonierung des Stickstoffatoms kommt es zu einer Tieffeldverschiebung der Methylenprotonen um $\Delta\delta_{\text{H}} = 0.5 \text{ ppm}$ im ^1H -NMR-Spektrum. Das am Stickstoffatom gebundene Protonen erscheint als breites Singulett bei $\delta_{\text{H}} = 10.5 \text{ ppm}$ (Abb. 54).

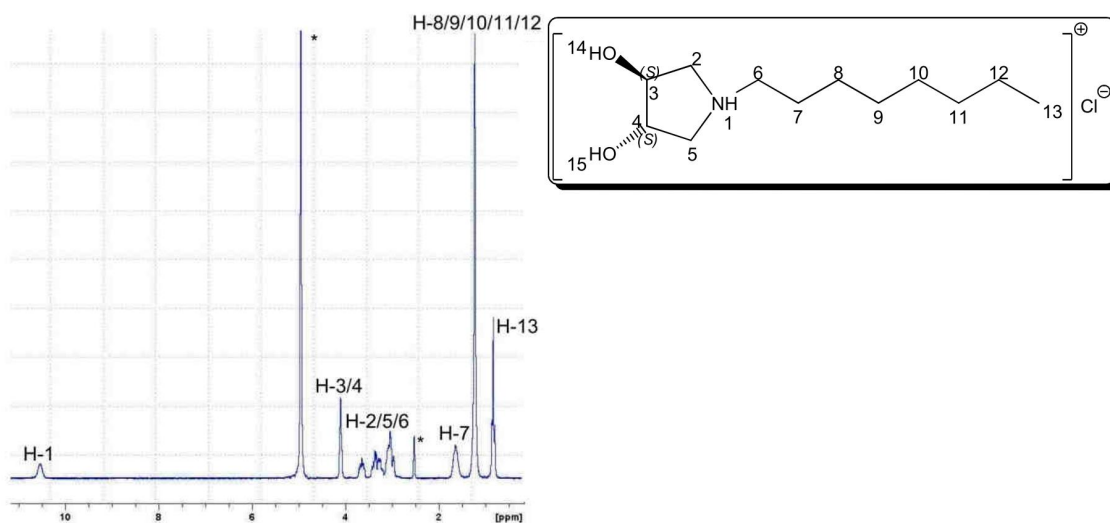


Abb. 54: ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz) von (+)-OcDHPxHCl in $(D_6)\text{DMSO}$ (H_2O : $\delta = 5.0 \text{ ppm}$).

Typische chemische Verschiebungen für RDHPs im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren liegen im Bereich von $\delta_{\text{C}} = 54\text{-}60 \text{ ppm}$ (C-2 und C-5) für die Methylenkohlenstoffatome und $\delta_{\text{C}} = 75\text{-}78 \text{ ppm}$ für die Kohlenstoffatome an der Alkoholgruppe (C-3 und C-4), wobei C-2/5 und C-3/4 jeweils eine Resonanz ergeben. Bei den Hydrochloridsalzen ergeben die Kerne C-2/3/4/5 jeweils ein Signal (Abb. 55).

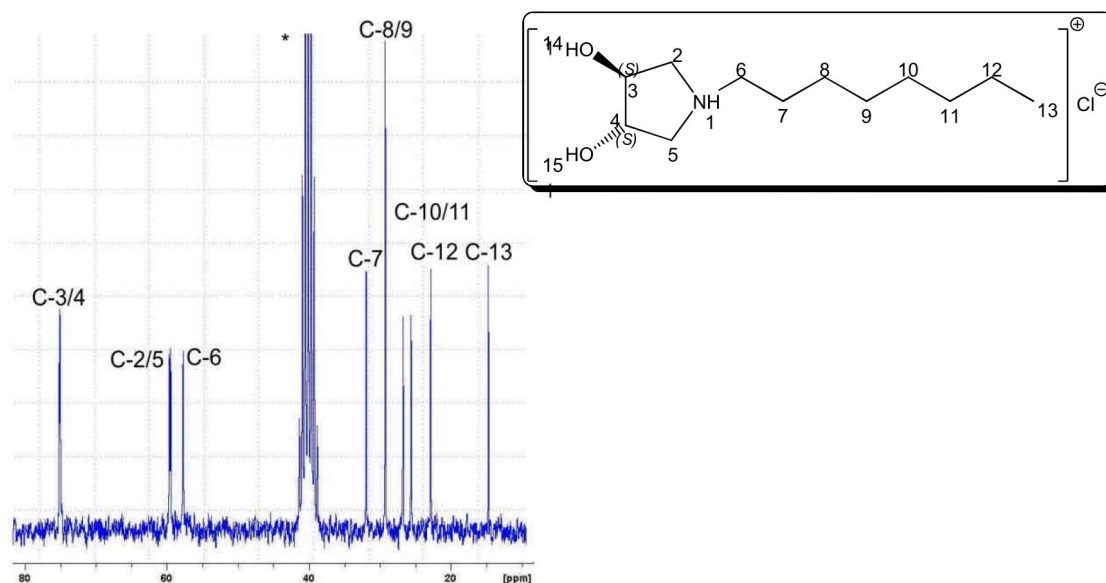


Abb. 55: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (+)-pClPhDHP in CD_3OD .

3.2.8.2. Infrarotspektroskopie

Aus den Kristallstrukturen von den *RDHPs* sind teilweise schwache Wasserstoffbrücken von den Alkoholgruppen zu dem Stickstoffatom zu erkennen. In den Infrarotspektrum ist hierdurch häufig zwei verschiedene OH-Banden im Bereich von $3450\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ zuerkennen. Die scharfe Bande bei 3360 cm^{-1} ist der $\text{--O--H}\cdots\text{N}$ -Bande zu zuordnen und die Breitere bei 3100 cm^{-1} der polymeren OH-Wasserstoffbrücken zwischen den Alkoholgruppen (Abb. 56).^[66]

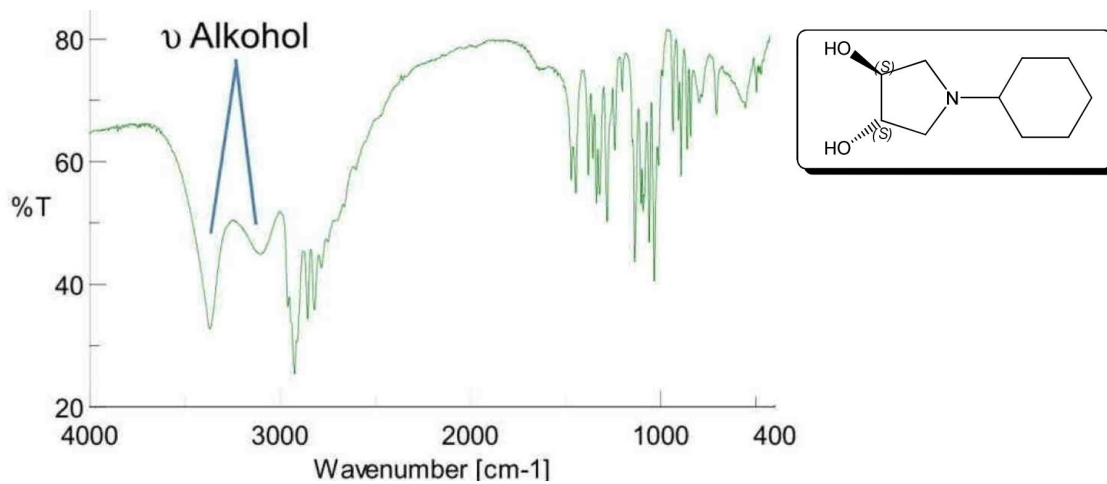


Abb. 56: IR-Spektrum von (+)-CyDHP als KBr-Pressling.

Tab. 12: Datenblatt zu (R,R/S,S)-RDHP, (S,S)-RBzOP und (S,S)-RMOMOP.

	R	S	T _{Sm} [°C]	α [°]	Ausbeute [%]	Metode
35	Bu	Bz	Öl	+ 29.3 (Aceton)	92	Z1
36	Cy	Bz	36-38	+ 14.8 (CHCl ₃)	64	Z1
37	ⁱ Pr	Bz	Öl	-	96	Z1
38	(R)-BuOH	Bz	Öl	-	93	Z1
39	Cy	MOM	56	+ 16.7 (CHCl ₃)	83	Z1
40	(R)-BuOH	MOM	Öl	-	85	Z1
41	H		97-101	+ 10.6 (H ₂ O)	97	-
42	Ph		150	+ 34.5 (EtOH)	94	R1
					30	R2
					40–47	R3
					70	R4
<i>ent</i> - 42	Ph		150	+ 30.9 (EtOH)	94	R1
43	<i>p</i> -ClPh		157-163	+ 23.1 (EtOH)	99	R1
44	<i>p</i> -NO ₂ Ph		> 180	+ 71.1 (Aceton)	48	R1
45	<i>p</i> -OHPh		165	+ 30.4 (EtOH)	95	R1
					0	R2
					0	Z1
46	Bz		101	+ 8.3 (CHCl ₃)	94	R1
47	(R)-MeBz		98 – 100	+ 58.9 (EtOH)	41	Z1
48	Cy		126	+ 18.8 (EtOH)	91	R1
					29	Z1
49	ⁱ Pr		80 - 82	+ 10.4 (CHCl ₃)	90	R1
50	Bu		Öl	-	> 99	R1
51	Oc		63	+ 6.3 (CHCl ₃)	88	R1
53	Do		73	+ 9.6 (EtOH)	96	R1
					24	Z1
54	(R)-OHBu		Öl	-	56	Z1
55	Nap		75 – 85	-	94	R1
56	Et		162 -164	+ 19.8 (MeOH)	93	R1
57	Bu, Bz		Öl	-	> 99	-
58	H ₂ ⁺ / CamSO ₃ ⁻		83	+ 23.5 (MeOH)	> 99	-
h	<i>p</i> -BrPh		-	-	Zerrsetzung	R4
i	Allyl		-	-	Produktgem- sich	R1
j	^t Bu		-	-	Diamin	Z1
k	Bz / Me		-	-	0	Z1
l	<i>p</i> -IPh	MOM	-	-	Zerrsetzung	Z1
m	<i>o</i> -Me ₂ Ph	Bz	-	-	0	Z1

3.2.8.3. Kristallstrukturen

In den Abbildungen 57–62 sind die Festkörperstrukturen von **41**, **42**, **46**, **47**, **48** und **49** gezeigt.^[67] In Abbildung 62d ist exemplarisch die Wasserstoffbrücken zwischen –O–H \cdots N– und –O–H \cdots O–H– abgebildet. In Tabelle 13 sind die ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen von **41**, **42**, **46**, **48** und **49** aufgelistet. Bei den Diolen **42** und **48** konnte die absolute Konfiguration bestimmt werden.

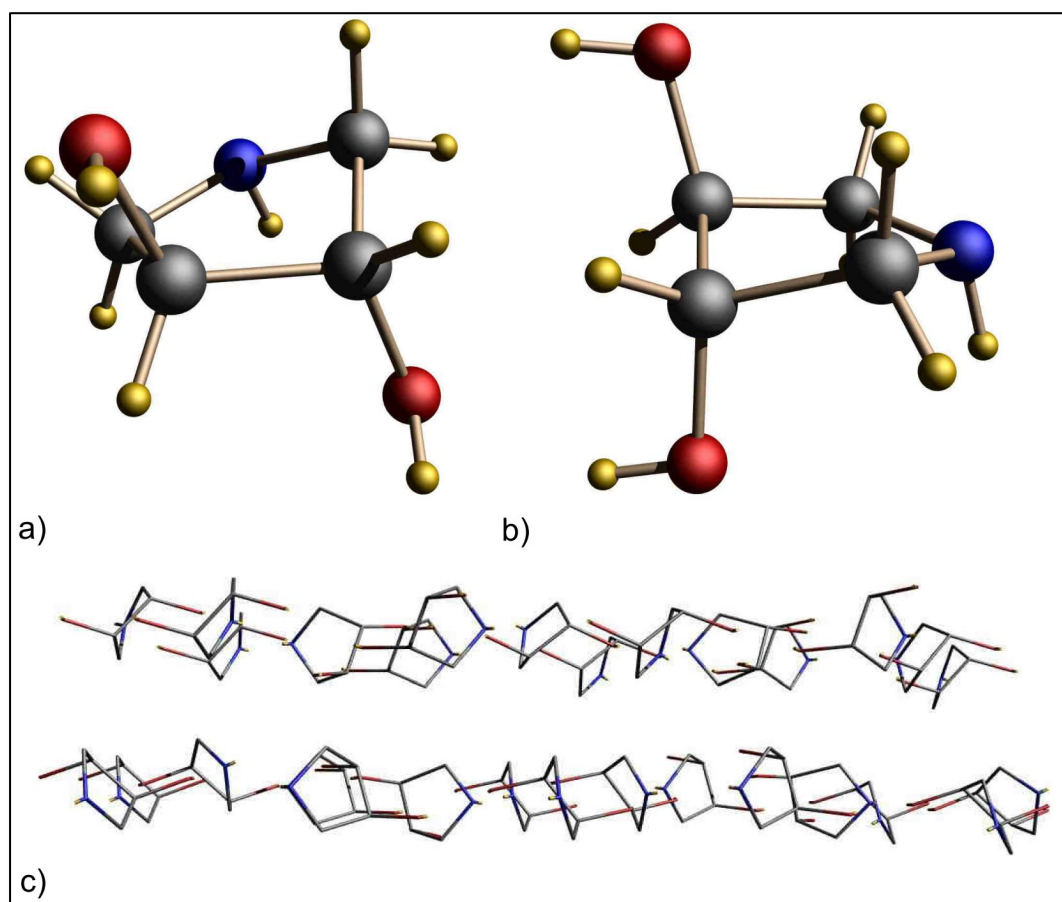


Abb. 57: Kristallstruktur von (+)-DHP in verschiedenen Ansichten; Flack-Parameter: -10 (10); Raumgruppe: $P2_12_12_1$; farblose nadelförmige Kristalle durch Sandbadsublimation.

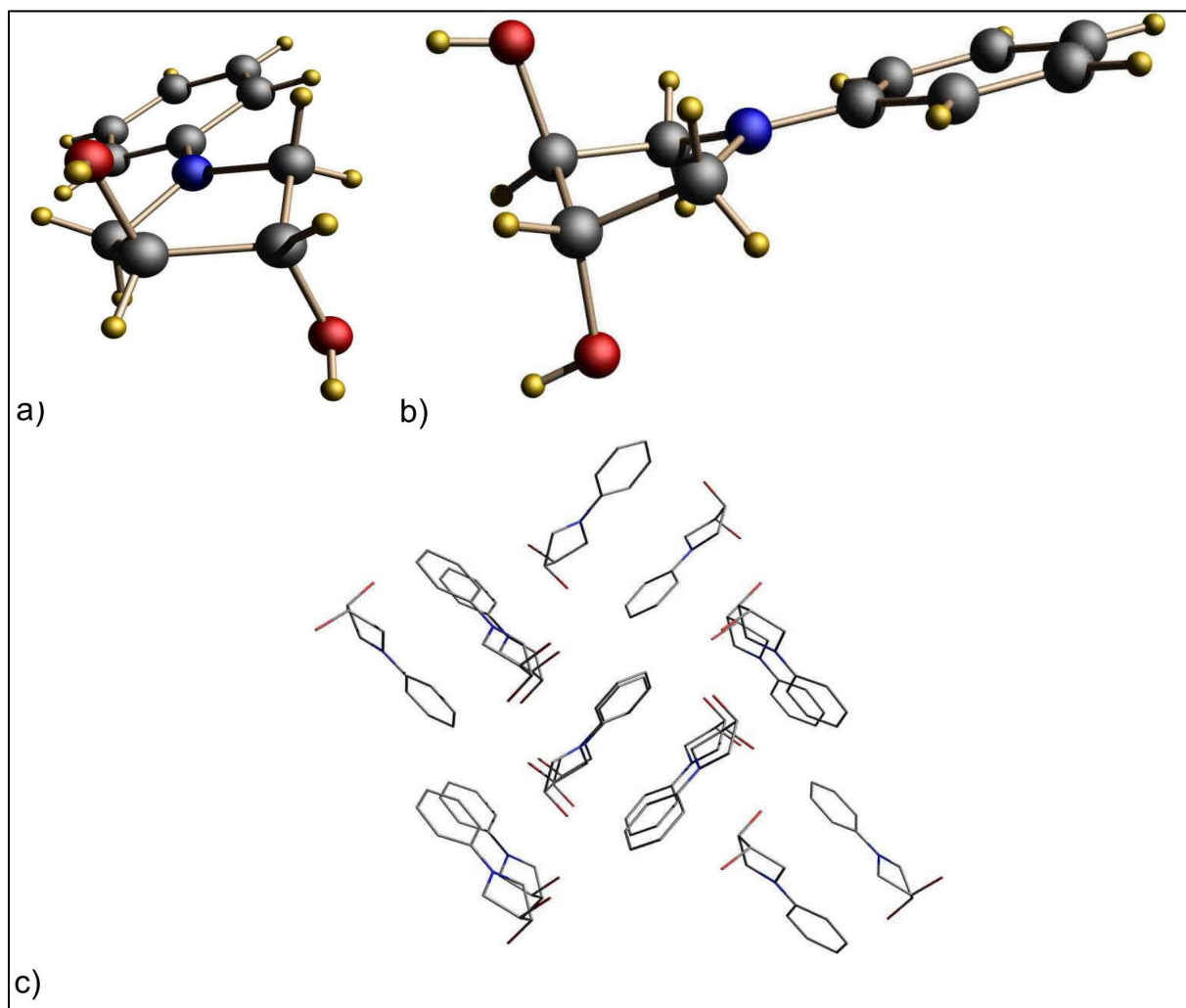


Abb. 58: Kristallstruktur von (+)-PhDHP in verschiedenen Ansichten; Flack-Parameter: 0.0(2); Raumgruppe: $P2_12_12_1$; farbose nadelförmige Kristalle aus Ethanol / Wasser (25 °C).

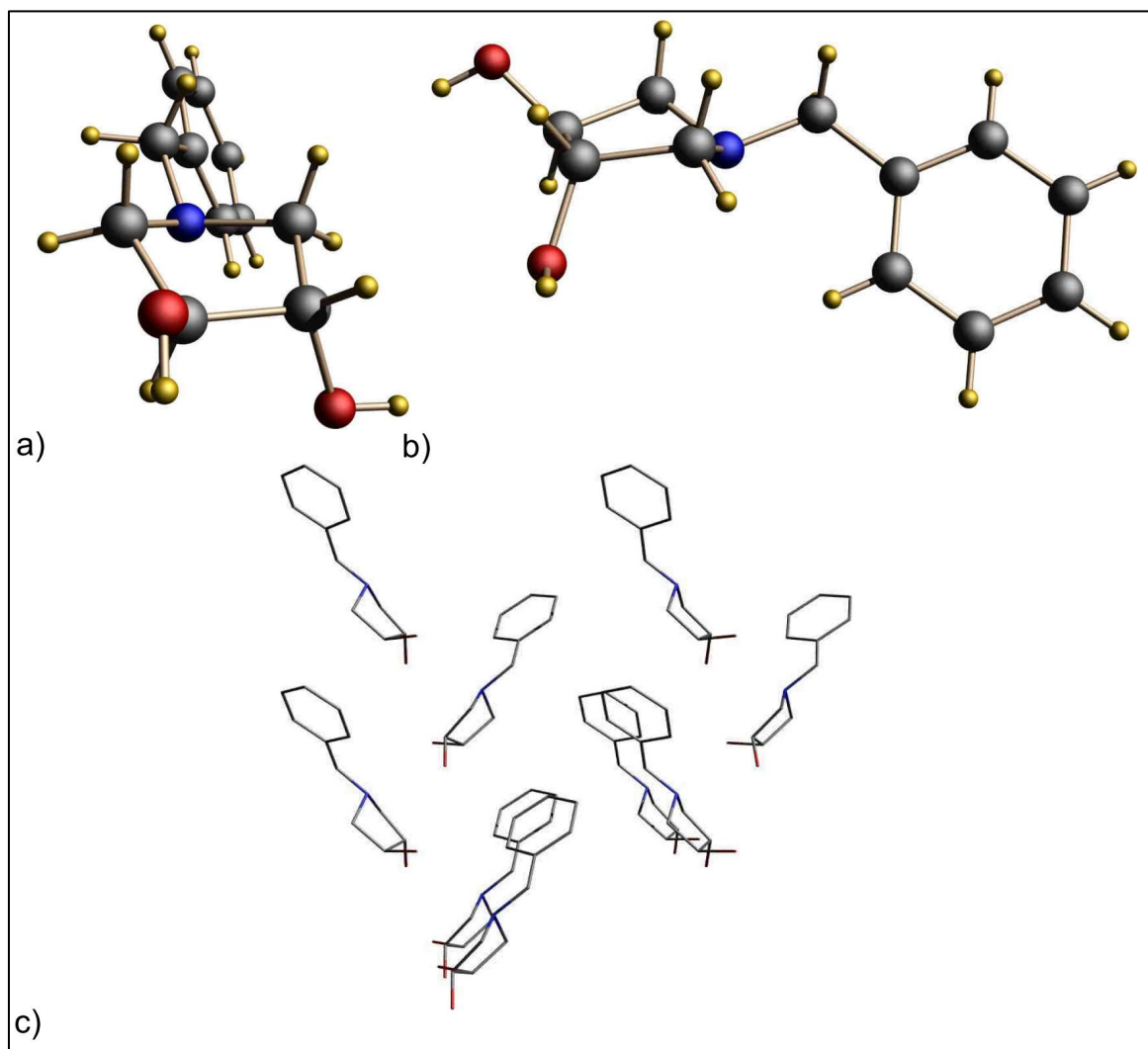


Abb. 59: Kristallstruktur von (+)-BzDHP in verschiedenen Ansichten. Flack-Parameter: 0.0(10) (keine Zuordnung möglich); Raumgruppe: $P2_1$; farblose nadelförmige Kristalle aus heißem EtAcO.

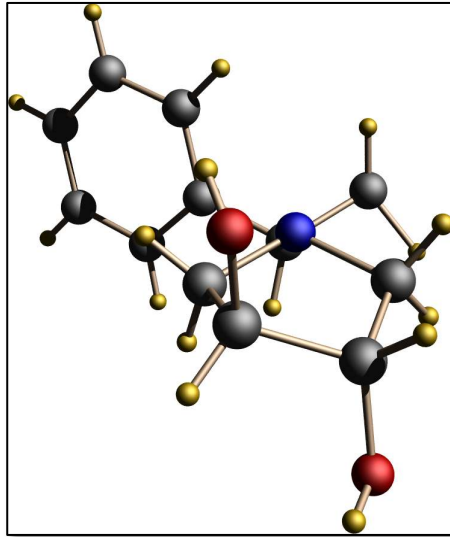


Abb. 60: Stark gestörte Kristallstruktur von (+)-MeBzDHP; Flack-Parameter: -0.12(12); Raumgruppe: $P2_1$; farblose nadelförmige Kristalle aus EtAcO (25 °C).

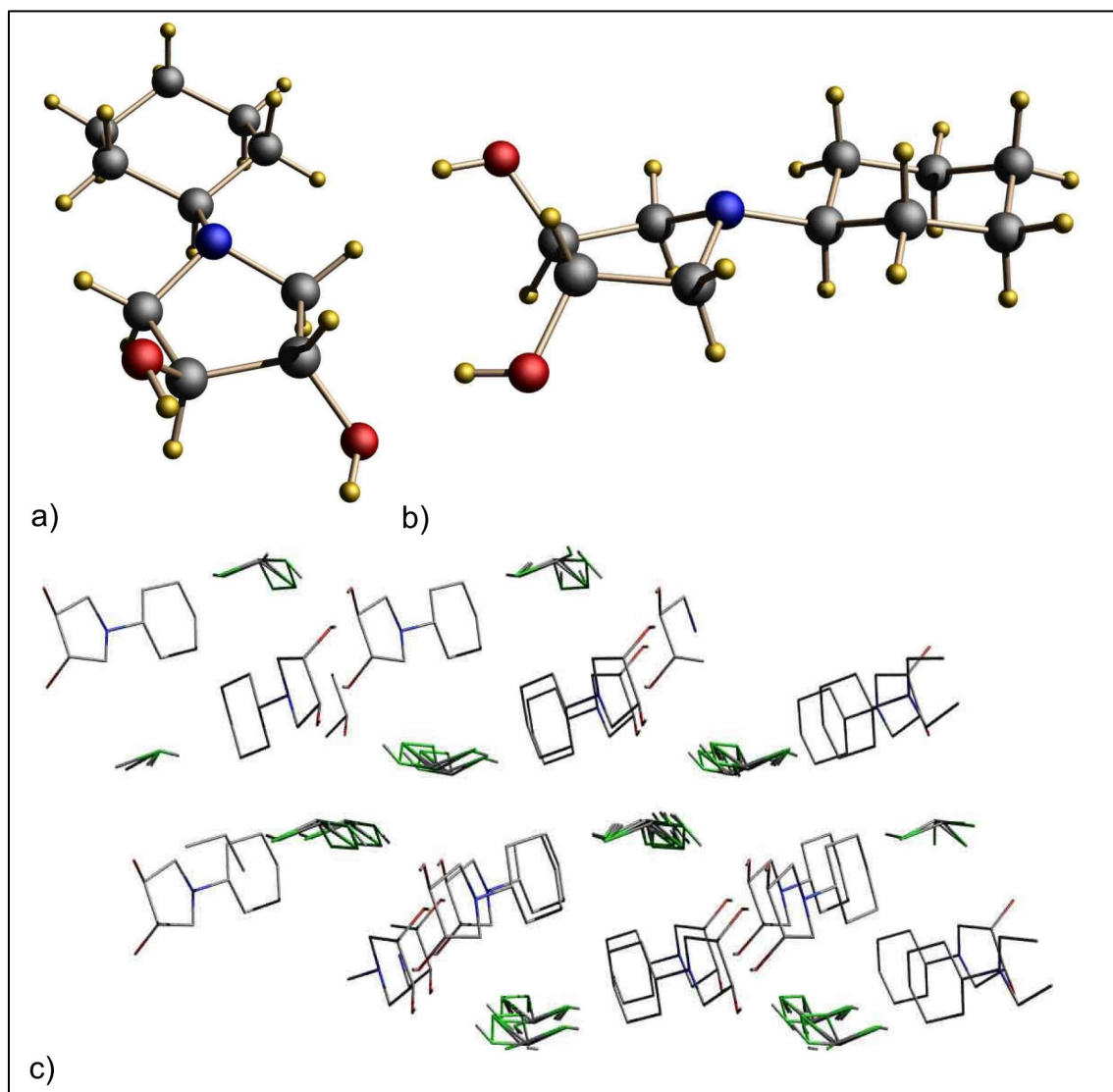


Abb. 61: Kristallstruktur von (+)-CyDHP in verschiedenen Ansichten; CDCl₃ ist fehlgeordnet; Flack-Parameter: 0.0(2); Raumgruppe: P2₁; farblose nadelförmige Kristalle aus heißem CDCl₃; kristallisiert mit einem Äquivalent. CDCl₃.

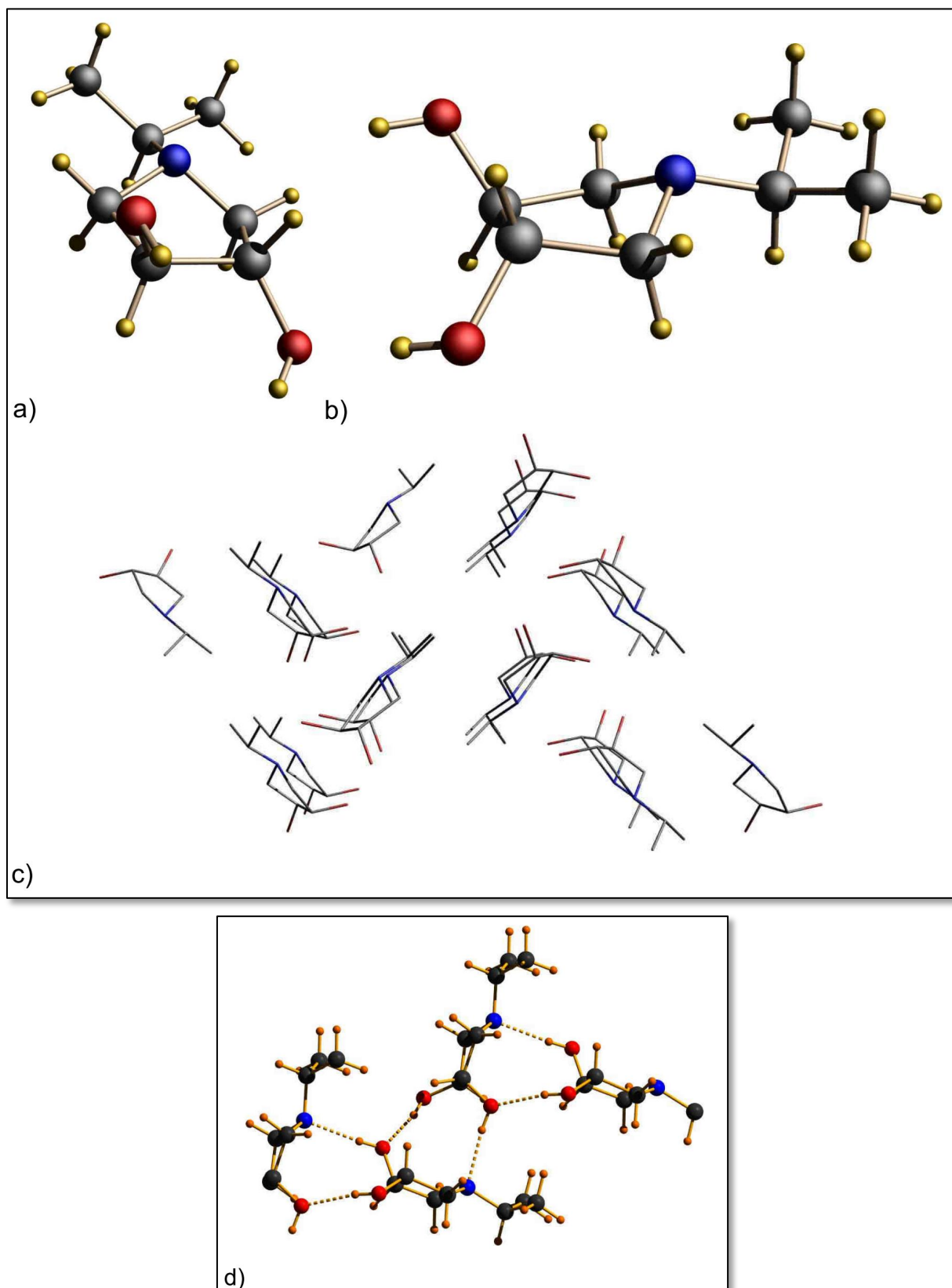


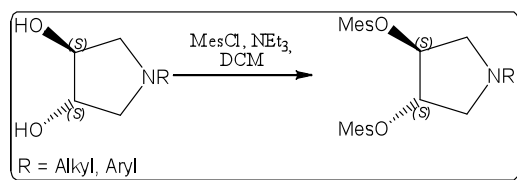
Abb. 62 Kristallstruktur von (+)-¹PrDHP in verschiedenen Ansichten;; Flack-Parameter: unbestimmt; Raumgruppe: $P2_12_12_1$; farblose nadelförmige Kristalle aus Aceton/Cyclohexan ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$).

Tab. 13: Ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen aus den Festkörperstrukturen.

Atomnummer	41	42	46	48	49
d [Å]					
N(1)-C(2)	1.476(5)	1.4632(17)	1.4721(17)	1.466(5)	1.486(3)
N(1)-C(6)	-	1.3682(18)	1.4581(17)	1.503(5)	1.481(3)
C(2)-C(3)	1.518(5)	1.522(2)	1.5282(19)	1.526(6)	1.520(3)
O(1)-C(3)	1.423(4)	1.4143(17)	1.4155(16)	1.417(5)	1.428(2)
OH \cdots N					1.9506(25)
OH \cdots OH					1.9068(16)
Θ [°]					
O(1)-C(3)-C(4)-O(2)			112.941(11)	114.074(2)	111.598(1)

3.3. Synthese von *N*-substituierten 3,4-Bis(methansulfonyloxy)pyrrolidinen

Die Darstellung von (*3R,4R*)-*N*-substituierte 3,4-bisdiphenylphospanylpyrrolidinen ((*R,R*)-Pyrphosliganden) erfolgt nach der Methode von Nagel *et. al.*^[59] Im ersten Schritt werden die (*S,S*)-*RDHPs* mit Methansulfonylchlorid in Methylenchlorid zu (*3S,4S*)-*N*-substituierte 3,4-Bis(methansulfonyloxy)pyrrolidne ((*S,S*)-*RMOPs*) umgesetzt. Als Hilfsbase dient Triethylamin. Die Ausbeuten liegen im Bereich von 76–95 % (Abb. 63, Tab. 15).^[59]

Abb. 63: Darstellung von (*S,S*)-*RMOP*.

Beim Rekristallisieren aus abdampfenden Aceton/Ethanol-Gemischen bilden allen synthetisierten (*S,S*)-*RMOPs* farblose nadelförmige Kristalle. In den nachfolgenden Abbildungen 64–66 sind die Festkörperstrukturen von (+)-*PhMOP* (**59**), (+)-*MeBzMOP* (**61**) und (+)-*CyMOP* (**62**) gezeigt. Ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen aus den Festkörperstrukturen sind in Tabelle 14 aufgelistet.

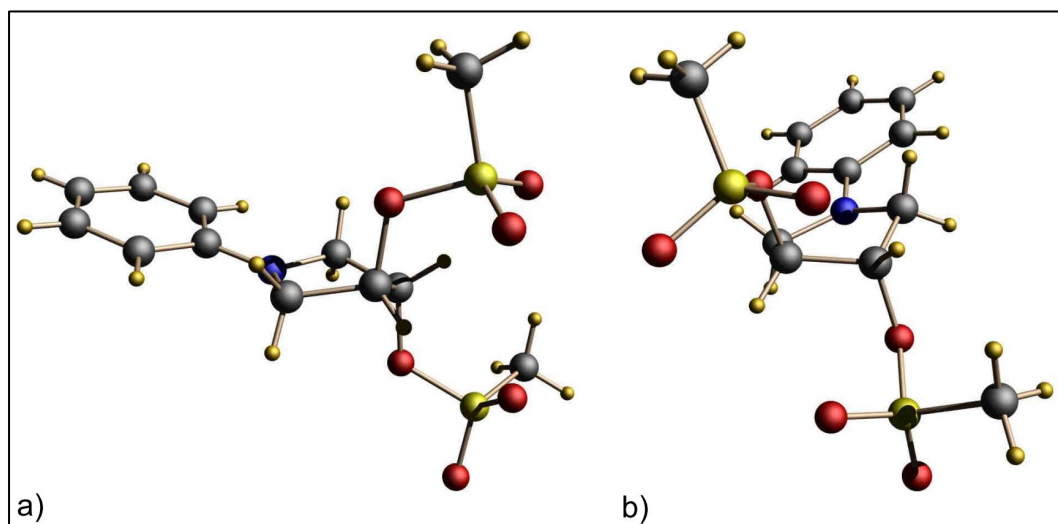


Abb. 64: Kristallstruktur von (+)-PhMOP in verschiedenen Ansichten; Flack-Parameter: 0.08(17); Raumgruppe: $P2_1$; farblose nadelförmige Kristalle aus abdampfendem Aceton/Ethanol (25 °C).

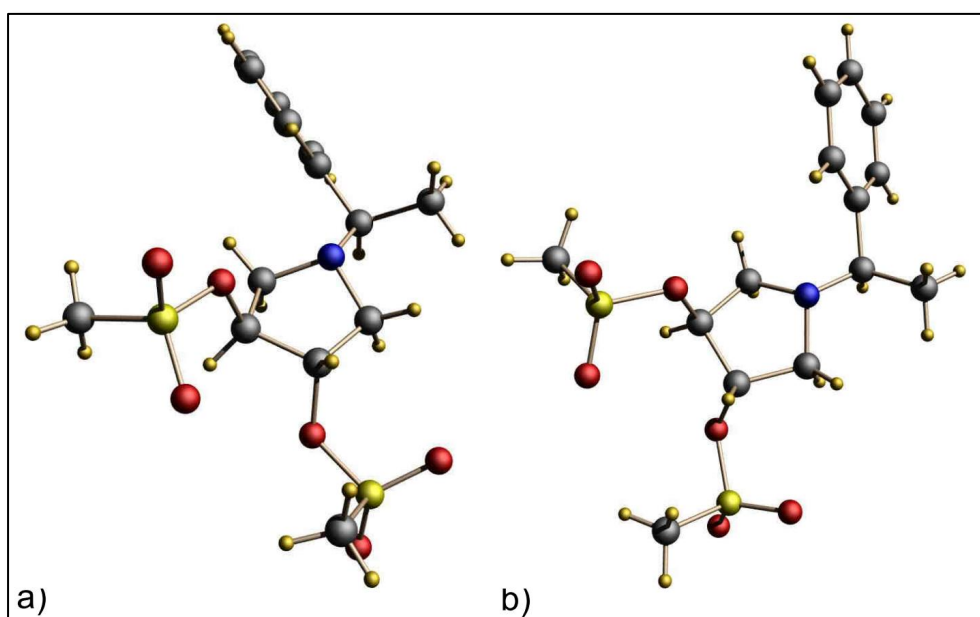


Abb. 65: Kristallstruktur von (+)-MeBzMOP in verschiedenen Ansichten; Flack-Parameter: 0.006 (18); Raumgruppe: $P2_12_12_1$; farblose nadelförmige Kristalle aus abdampfendem Aceton/Ethanol (25 °C).

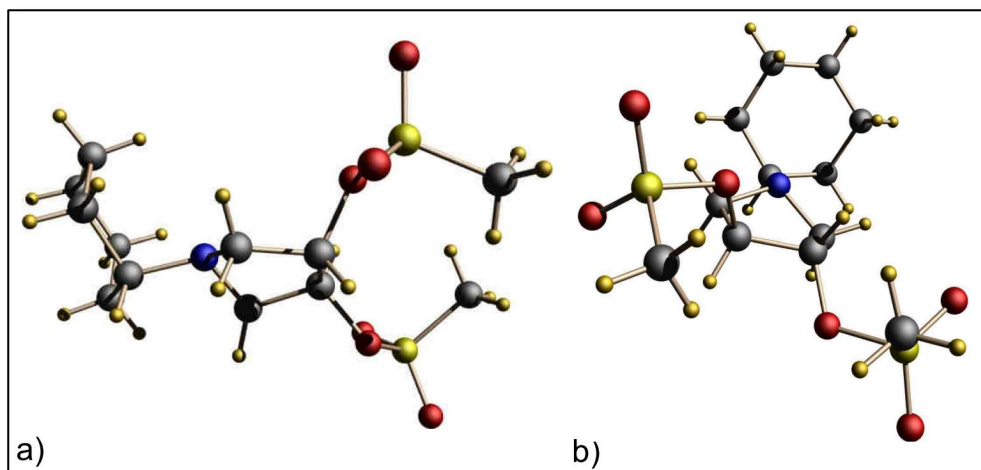


Abb. 66: Kristallstruktur von (+)-CyMOP in verschiedenen Ansichten; Raumgruppe: $P2_1$; farblose nadelförmige Kristalle aus abdampfendem Aceton/Ethanol (25 °C).

Tab. 14: Ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen aus den Festkörperstrukturen.

Atomnummer	59	61	62
d [Å]			
C(2)-N(1)	1.459(3)	1.471(3)	1.467(9)
C(2)-C(3)	1.514(4)	1.508(4)	1.520(10)
C(6)-N(1)	1.385(3)	1.466(3)	1.481(9)
C(3)-O(1)	1.468(3)	1.461(3)	1.455(9)
O(1)-S(1)	1.5834(17)	1.5809(18)	1.583(5)
O(2)=S(1)	1.4242(19)	1.4246(19)	1.429(6)
O(3)=S(1)	1.427(2)	1.4276(19)	1.438(5)
Θ [°]			
O(2)-S(1)-O(3)	119.07(12)	119.30(16)	117.8(3)
O(2)-S(1)-O(1)	104.31(10)	104.39(11)	104.3(3)
O(3)-S(1)-O(1)	109.48(11)	108.82(11)	110.0(3)

Die Darstellung von (3*S*,4*S*)-*N*-substituierte 3,4-Bistosylpyrrolidine (*S,S*)-*RTOP* erfolgt in gleicher Weise wie die Tosylthreitol (Kapitel 3.2.4) (Abb. 67).

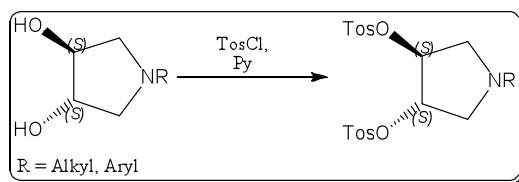


Abb. 67: Darstellung von (*S,S*)-*RTOP*s.

Die Triflatgruppe ist gegenüber der Tosyl- und der Mesylgruppe mit Abstand beste Abgangsgruppe. Der synthetische Zugang zu den (3*S*,4*S*)-*N*-substituierte 3,4-Bis(trifluormethansulfonyloxy)pyrrolidinen ((*S,S*)-*RTfOP*s) ist wegen der hohen Empfindlichkeit äußerst problematisch (Abb. 68). So konnte beim Aufreinigen von (*S,S*)-*CyTfOP* eine rapide Zersetzung des Produktes beobachtet werden. Sie sind vermutlich in hohen Maßen Temperatur- Licht- und Hydrolyseempfindlichkeit.^[68]

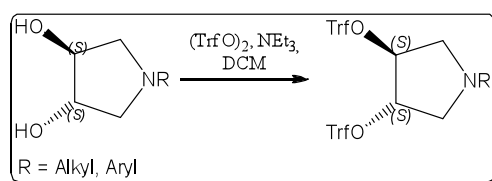


Abb. 68: Darstellung von (*S,S*)-*RTfOP*s.

Tab. 15: Daten zu (*S,S*)-*RMOP*, (*S,S*)-*RTOP* und (*S,S*)-*RTfOP*.

	R	T _{Sm} [°C]	α [°]	Ausbeute [%]
58	H ₂ ⁺ / AcO ⁻	124	+ 8.26 (AcOH)	99
59	Ph	123	+ 22.88 (CHCl ₃)	92
60	Bz	57	+ 29.53 (CHCl ₃)	98
61	(<i>R</i>)-MeBz	119	+ 51.63 (CHCl ₃)	88
62	Cy	72	+ 29.93 (Aceton)	76
63	Oc	60	+ 28.85 (Aceton)	99
64	Do	80	+ 21.52 (Aceton)	82
65	Trf / Bz	Öl	-	86
66	Tos / Ph	138	+ 28.52 (Aceton)	80
67	Trf / Ph	-	-	0
n	Trf / Cy	-	-	Zersetzung

3.4. Synthese von Schwefelliganden (*SP*-Liganden)

Schwefelliganden als Alternative zu den oxidationsempfindlichen Phosphanliganden besitzen in gewissen Bereichen der enantioselektiven Katalyse sehr gute Aktivitäten und gute Enantioselectivitäten. Syntheseveruche zur Darstellung von (*3R,4R*)-*N*-substituierte 3,4-Bisbenzylsulfanylpyrrolidine ((*R,R*)-*Bz*^{Ph}*SP*) mit (*S,S*)-*MOP* oder (*S,S*)-*TrfOP* und NaBzS in DMF bei Raumtemperatur kann nur Eliminierungsprodukte nachgewiesen werden. Insbesondere bei dem Bistriflat **65** bildet sich in einem DMF/NaOH_{aq}/BzSH-Gemisch innerhalb von wenigen Minuten bei T = 0 °C das Dibenzyldisulfid, welches als farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute kristallisierte (Abb. 69). Da in der Reaktionslösung kein Pyrrolidinderivate nachgewiesen werden kann bildete sich durch eine Substitutions-Eliminierungsreaktion Benzylpyrrol und das Bisbenzyldisulfid.

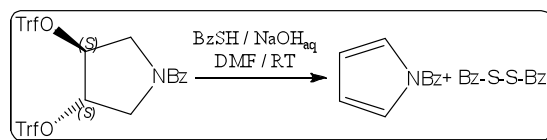


Abb. 69: Syntheseveruch von (*R,R*)-*Bz*^{Ph}*SP*.

Das Diol **51** reagiert mit Diphenyldisulfid in Anwesenheit von Tri-*n*-butylphosphan in Toluol innerhalb 44 Stunden bei T = 80 °C in guten Ausbeuten zu (*3R,4R*)-*N*-Octyl-3,4-bisphenylsulfanylpyrrolidin (**67**) ((*R,R*)-*OC*^{Ph}*SP*) (Mukaiyamo-Reaktion) (Abb. 70).^[69] Die Reinigung kann aber nur durch Säulenchromatographie erfolgen, was aber durch den großen Überschuss an Tributylphosphan nur auf sehr kleine Ansätze begrenzt ist. Wesentlich eleganter kann (+)-(*3R,4R*)-*N*-Phenyl-bisphemylpyrrolidin (**68**) ((+)-*Ph*^{Ph}*SP*) durch einfaches rekristallisieren aus Methylenchlorid und Hexan gereinigt werden.

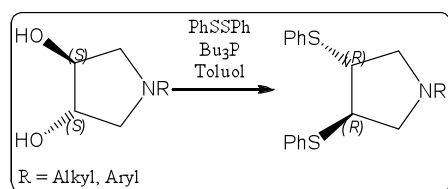


Abb. 70: Darstellung von (*R,R*)-*SP*.

Durch die Substitution der Alkoholgruppe gegen die Phenylsulfanylgruppe verursacht bei **68** eine Hochfeldverschiebung der Resonanzen der Methinprotonen H-**3** und H-**4** um $\Delta\delta_{\text{H}} = 0.18$

ppm hin zu $\delta_{\text{H}} = 4.03$ ppm (Abb. 71). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ändert sich die chemische Verschiebung von C-3 und C-4 von $\delta_{\text{C}} = 75.3$ hin zu 52.3 ppm (Abb. 72).

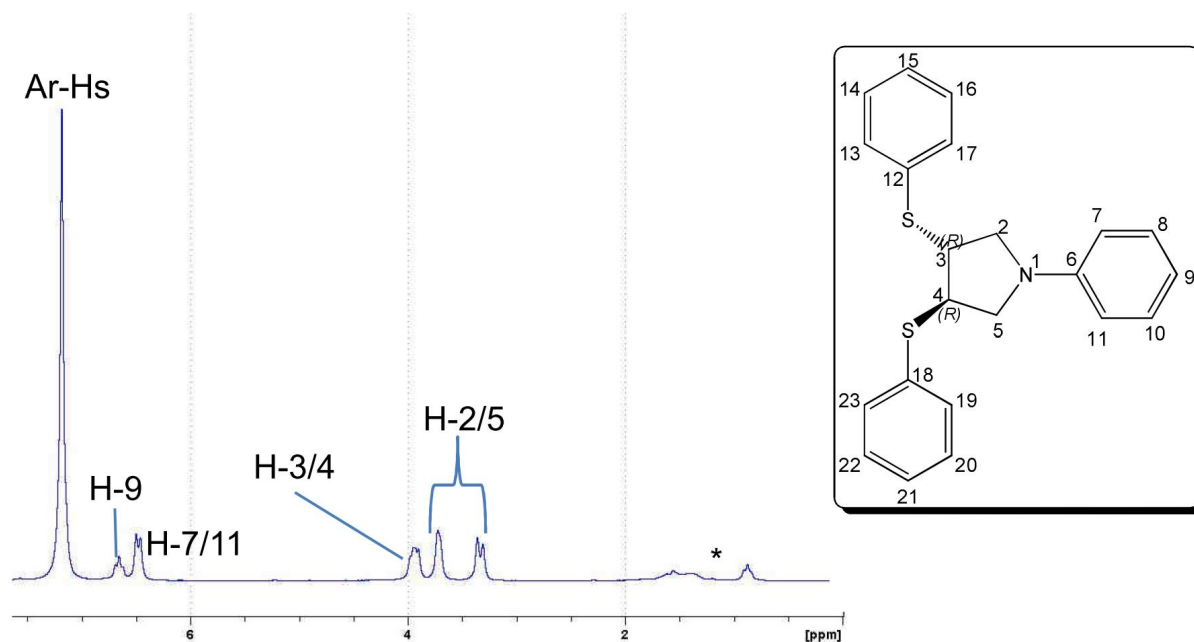


Abb. 71: ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz) von (R,R) -Ph^{Ph}SP in CDCl_3 .

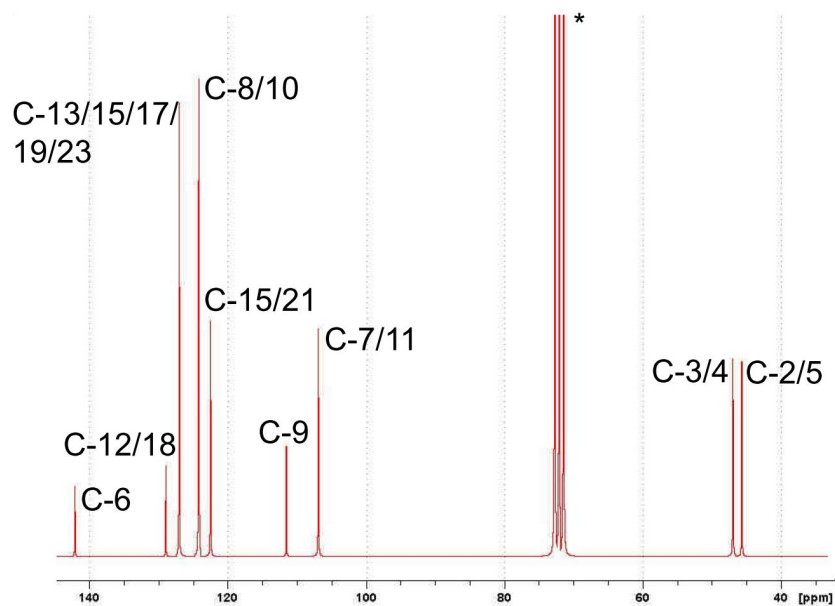


Abb. 72: Deconvoluiertes $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz) von (R,R) -Ph^{Ph}SP in CDCl_3 ; * CDCl_3 .

3.5. Synthese von *N,N*-Liganden

Syntheseversuche von (*2S,3S*)-1,4-Bis(pyrazoyl)-2,3-bis(benzyloxy)butan ausgehend von **13** und Natriumpyrazolid (hergestellt aus Pyrazol und Natriumhydrid) in Dioxan mit katalytischen Mengen an 18C6 bei $T = 80\text{ °C}$ kann nach 24 Stunden nur das Ausgangsmaterial wieder isoliert werden (Abb. 73). Auch mit **60** kann mit dem Natriumpyrazolid in DMF/THF-Gemisch bei $T = 0\text{ °C}$ sowie in THF bei 70 °C kein Produkt nachgewiesen werden. Mit dem Triflat **65** kommt es innerhalb von ca. einer Stunde mit Natriumpyrazolid in THF bei Raumtemperatur zur kompletten Zersetzung des Triflats (Abb. 74).

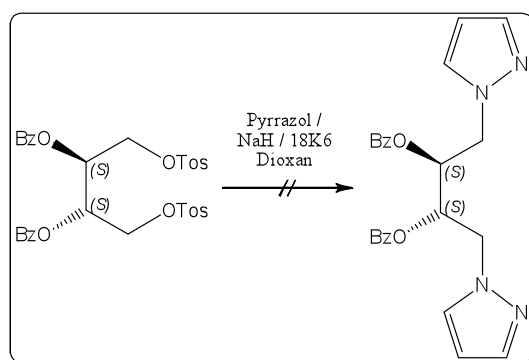


Abb 73: Syntheseversuch von (*S,S*)-BzOPzB.

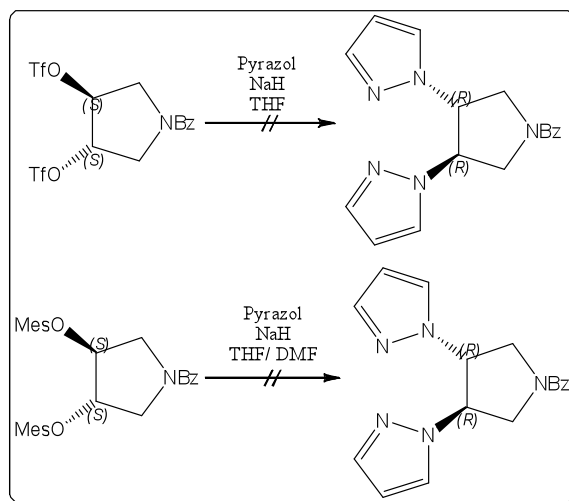


Abb. 74: Syntheseversuche von (*R,R*)-BzPzP.

3.6. Synthese der *P,P*-Liganden

Ausgehend vom den optisch reinen *RDHPs* kann in guten Ausbeuten enantiomerenreine Phosphit- (*ROPOP*), Phosphinit- (*R^{R'}POP*) und Phosphanyligenen (*Pyrrhphos*) dargestellt werden. Bei den *ROPOP*- und *R^{R'}POP* -Liganden entspricht die absolute Konfiguration der beiden Stereozentren, dem der eingesetzten Weinsäure. Bei den *Pyrrhphos*-Liganden verläuft die Phosphanyl-Kupplung unter Inversion der absoluten Konfiguration (*S_n2*-Reaktion). Dies konnte durch eine Kristallstruktur des *Deguphos*-Liganden von Nagel *et. Al.* bestätigt werden (Abb. 75).^[59]

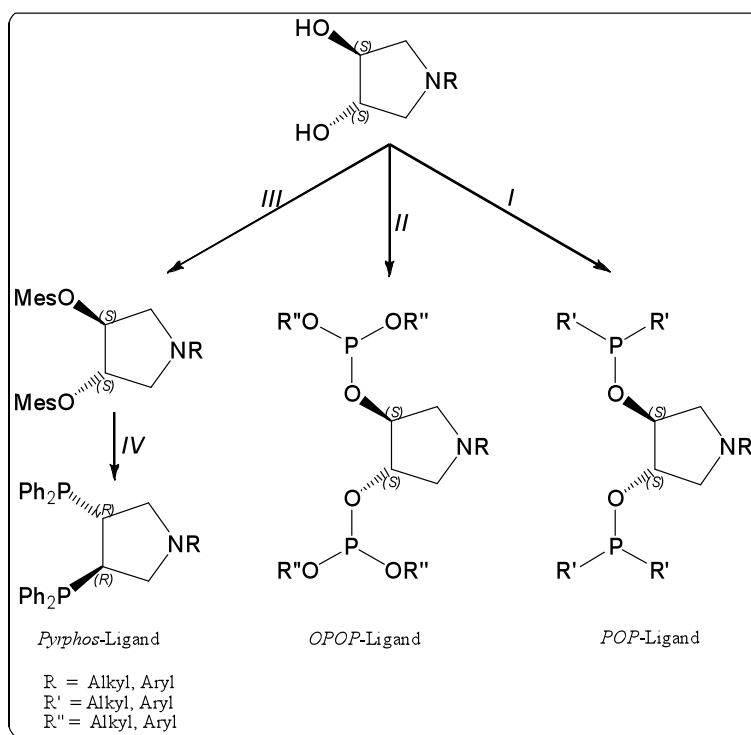


Abb. 75: Darstellung von *P,P*-Liganden der Typen (*S,S*)-*RPOP*, (*S,S*)-*ROPOP* und (*R,R*)-*Pyrrhphos*.

3.6.1. *R^{R'}POP*-Liganden

3.6.1.1. Synthese der *R^{R'}POP*-Liganden

Bei der Umsetzung der Diolen (*S,S*)-*RDHPs* mit Chlordiphenylphosphan, Chlordi-*ortho*-tolylphosphan, Chlordi-*para*-methoxyphenylphosphan, Chlordicyclohexylphosphan bzw. mit Chlordiisopropylphosphan in THF erhält man in Anwesenheit katalytischer Mengen DMAP in guten bis sehr guten Ausbeuten die entsprechenden (*3S,4S*)-*N*-substituierten 3,4-Bis(diphenylphosphinit)pyrrolidine ((*S,S*)-*R^{Ph}POP*), (*3S,4S*)-*N*-substituierten 3,4-Bis(di-

ortho-toloylphosphinit)pyrrolidine ((*S,S*)-*R^T*POP), (*3S,4S*)-*N*-substituierten 3,4-Bis(di-*para*-anisylphosphinit)pyrrolidine ((*S,S*)-*R^{AN}*POP), (*3S,4S*)-*N*-substituierten 3,4-Bis(dicyclohexyl)-phosphinitpyrrolidine ((*S,S*)-*R^C*POP) und (*3S,4S*)-*N*-substituierten 3,4-Bis(diisopropyl)-phosphinitpyrrolidine ((*S,S*)-*Rⁱ*POP). Der freigesetzte Chlorwasserstoff wird mit Hilfe von Triethylamin abgefangen, welches als Triethylammoniumchlorid ausfällt und einfach abgetrennt werden kann (Abb 77).^[65, 70, 71] Bei der Darstellung von (*3R,4R*)-*N*-Phenyl-3,4-bis(diphenylphosphinit)pyrrolidin-2,5-dion ((+)-(*R,R*)-*Ph^{Ph}*POPD) ausgehend von (+)-(*R,R*)-*PhDHPD* wird Pyridin als Base und Lösungsmittel verwendet (Abb. 76). Hierbei kristallisiert neben Pyridiniumchlorid auch der Bisphosphinitligand aus, welcher durch intensives Waschen mit Ethanol isoliert werden kann.

Durch eine sehr langsame Zugabe von Chlorphosphanen zur Reaktionslösung bei möglichst tiefen Temperaturen kann die Protonierung des Edukts bzw. des Produkts durch Chlorwasserstoff weitgehend verhindert werden. Keine Reaktion kann hingegen beim Versuch, **41** mit Chlordi-*tert*-butylphosphan zu (*3S,4S*)-*N*-Phenyl-3,4-Bis(di-*tert*-butylphosphinit)pyrrolidin ((*S,S*)-*Ph^t*POP) umzusetzen, beobachtet werden. Das Chlorphosphan ist in diesem Fall nicht mehr elektrophil genug, um mit dem Alkohol eine Veresterung einzugehen. Das Problem könnte zwar durch das Deprotonieren der Hydroxylgruppe mit Natriumhydrid behoben werden. Diese Reaktion wurde aber wegen der aciden Methylenprotonen des Pyrrolidinringes nicht durchgeführt.

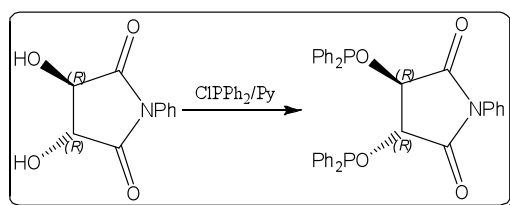


Abb. 76: Darstellung von (+)-(*R,R*)-*Ph^{Ph}*POPD.

Bei den *R^{R'}*POP-Liganden, insbesondere bei *R^C*POP- und *Rⁱ*POP-Liganden handelt es sich um stark oxidations- und wenig hydrolyseempfindliche Verbindungen. So oxidiert (*S,S*)-*Ph^C*POP sofort z.T. unter Entzündung bei Luftkontakt. Wegen der hohen Oxidationsempfindlichkeit werden die erhaltenen Rohprodukte, welche im Allgemeinen nur geringe Verunreinigungen beinhalten, z.T. ohne weitere Reinigung eingesetzt.

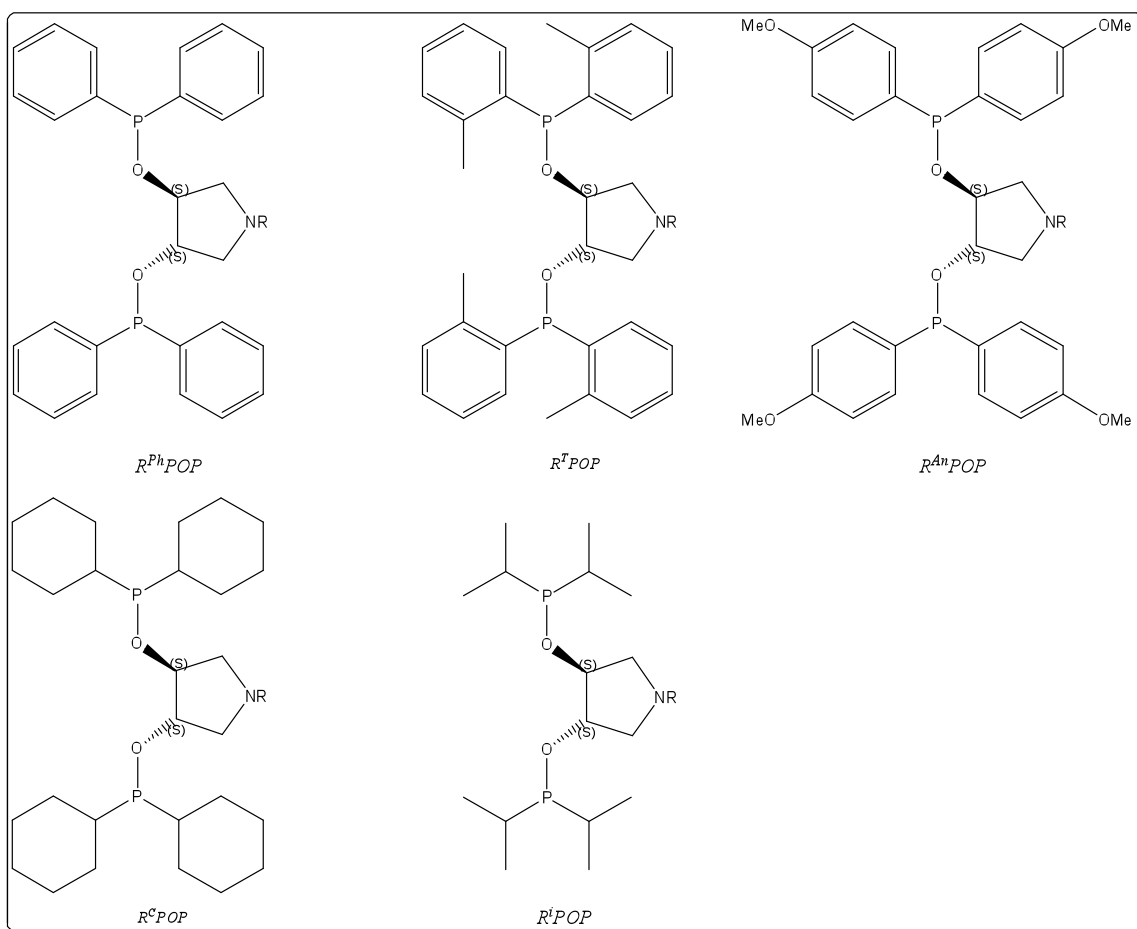
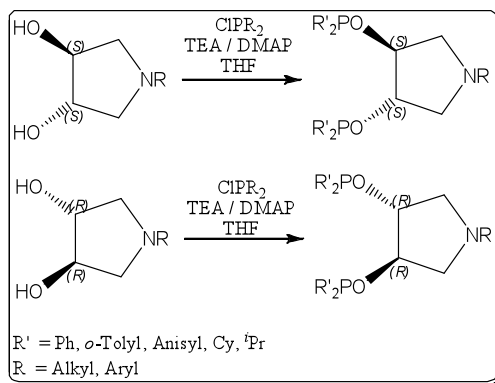


Abb. 77: Darstellung der $R^{\text{R}'}$ POP-Liganden.

3.6.1.2. NMR-Spektroskopie

Dass die beiden Aryl bzw. Alkylgruppen, die an jedem Phosphoratom gebunden sind, sich diastereotop verhalten, kann sehr anschaulich am Beispiel der vier Methylgruppen von (*S,S*)- Ph^TPOP (**76**). Sie bilden im ^1H -NMR-Spektrum zwei Singulets im Verhältnis 1:1 bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 2.36$ ppm und $\delta_{\text{H}} = 2.46$ ppm. Desweiteren erkennt man in Abbildung 78, dass die Resonanz der Methinprotonen H-3 und H-4 gegenüber dem Diol **41**

um $\Delta\delta_{\text{H}} = 0.2$ ppm tieffeldverschoben ist und bei $\delta_{\text{H}} = 4.66$ ppm als Dublett vom Dublett in Erscheinung tritt. Dass der freie Ligand insgesamt C_2 -symmetrisch ist erkennt man u.a. an einem Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 78).

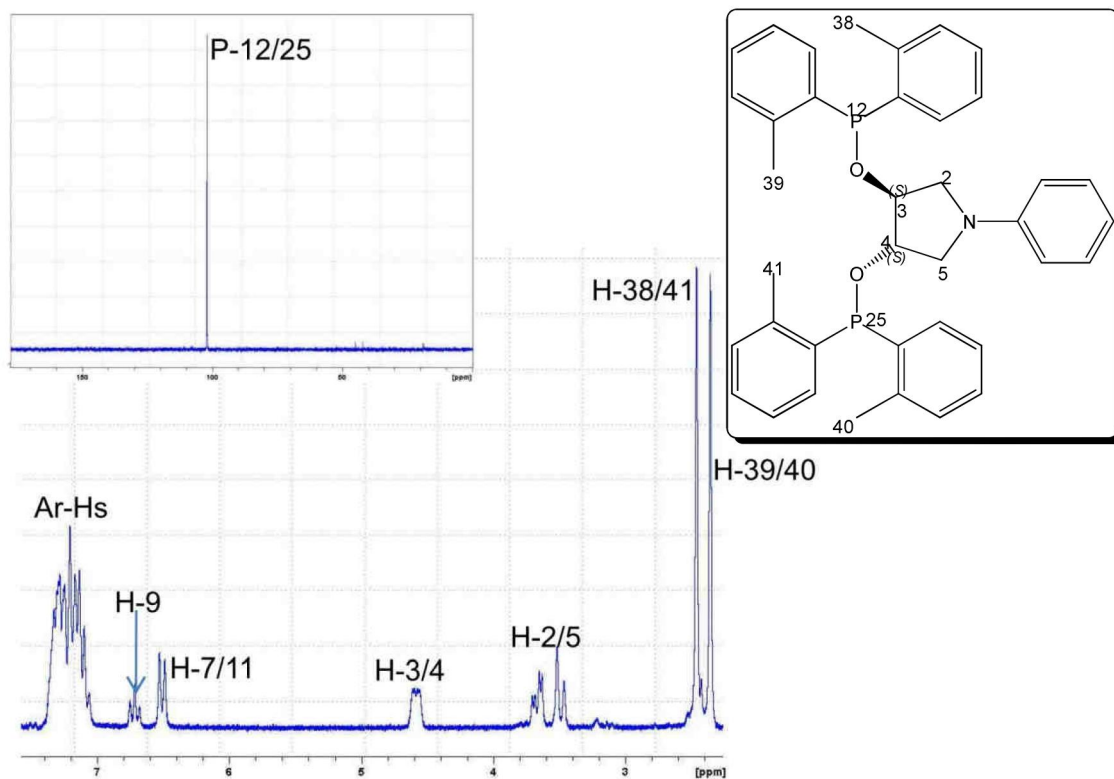


Abb. 78: ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz) von $(S,S)\text{-Ph}^T\text{POP}$ in CDCl_3 ; Einschub $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81 MHz).

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(+)\text{-Ph}^{Ph}\text{POPD}$ (**70**) ist im Aromatenbereich wegen der diastereotopen Phenylgruppen ein doppelter Signalsatz für die entsprechenden Kohlenstoffatome erkennbar. Die Zuordnung der Signale und damit auch der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungen kann hier nur durch einem Literaturvergleich z.B. mit Chlordiphenylphosphan oder Triphenylphosphan erfolgen (Abb. 79; Tab. 16).^[72]

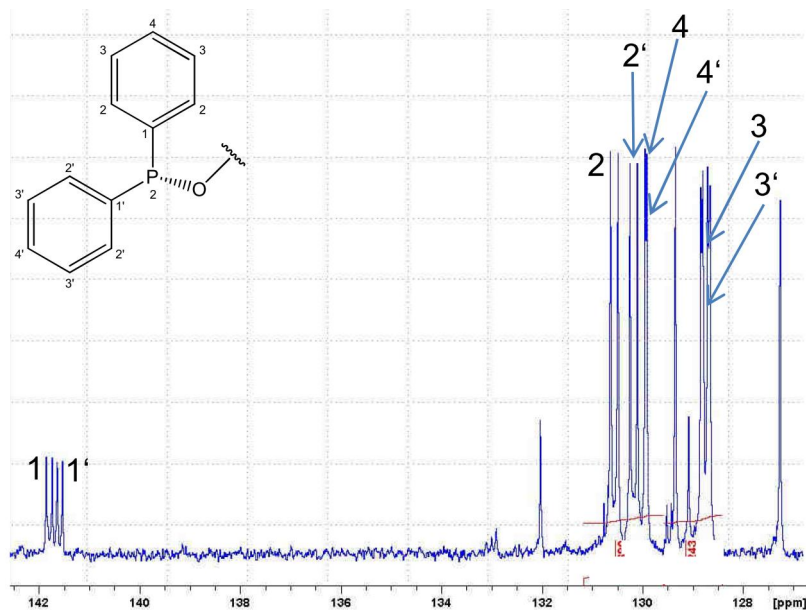


Abb. 79: Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz) von (+)- $\text{Ph}^{\text{Ph}}\text{POPD}$ in $(\text{D}_6)\text{DMSO}$ bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Tab. 16: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von ausgewählten Resonanzen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (+)- $\text{Ph}^{\text{Ph}}\text{POPD}$.

Nummer	δ_{C} [ppm]	$^xJ_{\text{P,C}}$ [Hz]
C-1	141.6	18.6
C-1'	141.6	16.6
C-2	130.2	22.2
C-2'	130.5	22.2
C-3	128.7	6.9
C-3'	128.7	6.9
C-4	128.8	0
C-4'	128.9	0

In Tabelle 17 sind die chemischen Verschiebungen in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der verschiedenen Phosphinitliganden aufgeführt.

Tab. 17: Datenblatt zu $R^{Ph}POPD$, $R^{Ph}POP$, R^TPOP , R^iPOP und R^CPOP .

Nummer	Typ	^{31}P [ppm / CDCl_3]	Ausbeute [%]
69	$BzO^{Ph}POB$	116.6	-
70	$Ph^{Ph}POPD$	125.6 [(D_6) DMSO]	55
71	$Ph^{Ph}POP$	113.8	91
<i>ent-71</i>	$Ph^{Ph}POP$	113.8	72
72	$Bz^{Ph}POP$	111.7	98
73	$iPr^{Ph}POP$	113.4	95
74	$Cy^{Ph}POP$	113.1	98
75	$Do^{Ph}POP$	113.3 [C_6D_6]	96
76	Ph^TPOP	102.0	59
77	$Ph^{AN}POP$	113.5 [C_6D_6]	n.b.
78	Ph^iPOP	150.6	ca. 38
79	Ph^CPOP	145.6 [C_6D_6]	n.b.
o	$Bz^{Ph}POPD$	-	0
p	Ph^iPOP	-	0

3.6.1.3. Infrarotspektroskopie

Im Infrarotspektrum von **71** (Abb. 80) erkennt man die charakteristischen Phosphor-Aryl- und Kohlenstoff-Sauerstoff-Valenzschwingungen bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 1436$, 1061 und 995 cm^{-1} . Des Weiteren sind die stark dominierenden Deformationsschwingungen der monosubstituierten Aromaten bei $\tilde{\nu} = 737$ und 689 cm^{-1} zu sehen.^[73]

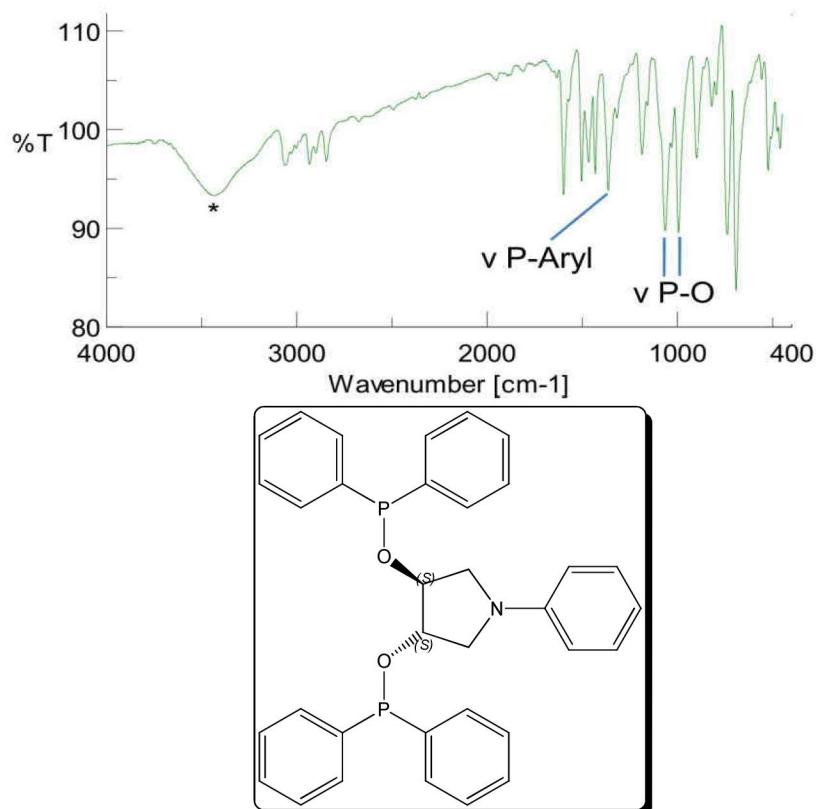


Abb. 80: IR-Spektrum von (+)-Ph^hPOP als KBr-Pressling.

3.6.2. ROPOP-Liganden

3.6.2.1. Synthese der ROPOP-Liganden

Mit *o*-Phenylenphosphorchlorid, (*R,R*)-*TadP*Cl (**81**) bzw. (*R_a*)-*BinP*Cl (**83**) kann in guten Ausbeuten der Alkohol **41** zu (3*R*,4*R*)-1-Phenyl-3,4-bis(*ortho*-phenylenphosphit)pyrrolidin (**80**) ((+)-(S,S)-Ph*Phenphos*), (3*S*,4*S*,3*R_a*,3*R_b*,9*R_a*,9*R_b*)-6*a*,*b*-(1-Phenyl-3,4-pyrrolidinyl-dioxy)-bis[2*a*,*b*,2'*a*,*b*-dimethyl-4*a*,*b*,4'*a*,*b*,8*a*,*b*,8'*a*,*b*-tetraphenyltetra-hydro-1*a*,*b*,3*a*,*b*,5*a*,*b*,7*a*,*b*-tetraoxa-6*a*,*b*-phosphaazulene] (**82**) ((-)-(S,R)-Ph*Tadphos*) und (*S,R_a*)-Ph*Binphos* (**84**) umgesetzt werden (Abb. 81 und Abb. 82).^[74-76]

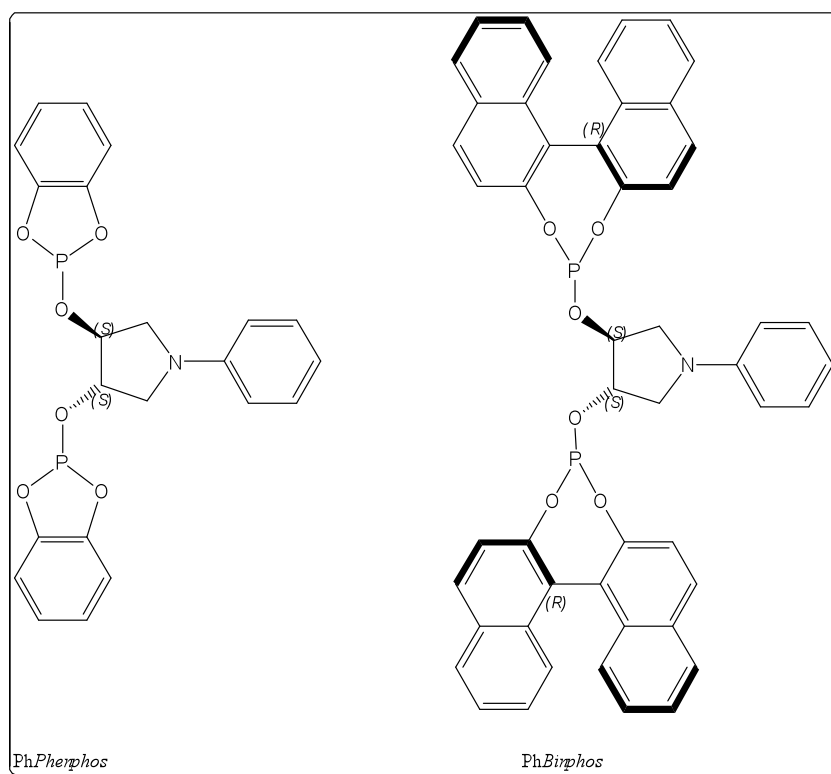
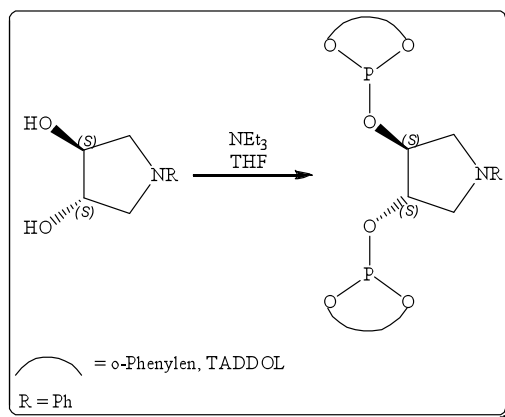


Abb. 81: Darstellung der ROPOP-Liganden.

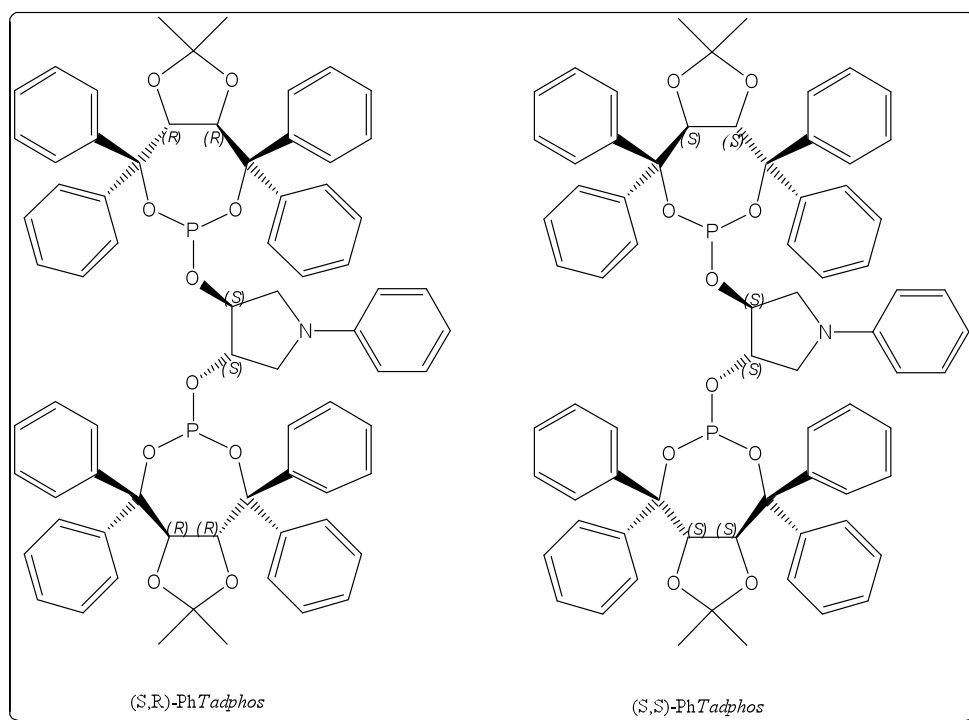


Abb. 82: Darstellung der ROPOP-Liganden.

Das Diol **7** kann mit Phosphortrichlorid in THF mit Triethylamin als Base innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur zum zyklischen Chlorphosphan **81** umgesetzt werden. Das Chlorphosphan kristallisiert aus trockenem Diethylether als farbloser Feststoff und ist für mehrere Stunden an Luft stabil. Wird **81** in einer Standardreaktion mit dem Diol **41** umgesetzt bildet sich der (S,S,R,R,R',R') -PhTadphos-Ligand (= $(-)$ - (S,R) -PhTadphos (**82**)) (Abb. 82). Das Enantiomer von **81** reagiert mit **41** zum entsprechenden Diastereomer von **82**, der (S,S,S,S,S',S') -PhTadphos-Ligand (= $(+)$ - (S,S) -PhTadphos (*dias-82*)). Bei dem Tadphos-Liganden handelt sich um einen farblosen Feststoff, welcher in Lösung und als Feststoff für Wochen hydrolyse- und oxidationsstabil ist.

Die Darstellung des Phosphitliganden (S,R_a) -PhBinphos (**84**) erfolgt ausgehend von optisch reinem Binol, welches für kurze Zeit in reinem Phosphortrichlorid und katalytischen Mengen an NMP erhitzt wird, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Chlorphosphan **83** reagiert mit Dihydroxypyrrolidin **41** zum sterisch aufwendig substituierten PhBinphos-Liganden (**84**). Auch dieser Phosphitligand ist luft- und hydrolysestabil.

3.6.2.2. NMR-Spektroskopie

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **82** bzw. *dias-82* ist nur ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 131.9$ ppm bzw. 133.7 ppm erkennbar, was für die Enantiomerenreinheit der eingesetzten Edukte spricht (Abb. 83). Das ^1H -NMR-Spektrum von **82** in C_6D_6 ist eine Hochfeldverschiebung der diastereotopen Methylenprotonen H-2 und H-5 ($\delta_{\text{H}} = 2.52$ ppm) des Pyrrolidinringes von $\Delta\delta = 0.80$ ppm im Vergleich zum Alkohol nachweisbar (Abb. 83). Wie aus der MM2-Rechnung zu erkennen ist, handelt es sich hierbei um Anisotropiefekt, verursacht durch die Phenylringe der *Taddol*-Einheit. Durch eine lokale Symmetrieeinbidrigung in den beiden *Taddol*-gruppen ist das Fragment nicht mehr C_2 -symmetrisch und die beiden Methylgruppen H-18 und H-19 (H-50 und H-51) bzw. die Methinprotonen H-14 und H-15 (H-46 und H-47) ergeben deshalb einen doppelten Satz an Signalen. Im Vergleich zu CDCl_3 ist der Aromatenbereich in C_6D_6 wesentlich besser separiert.

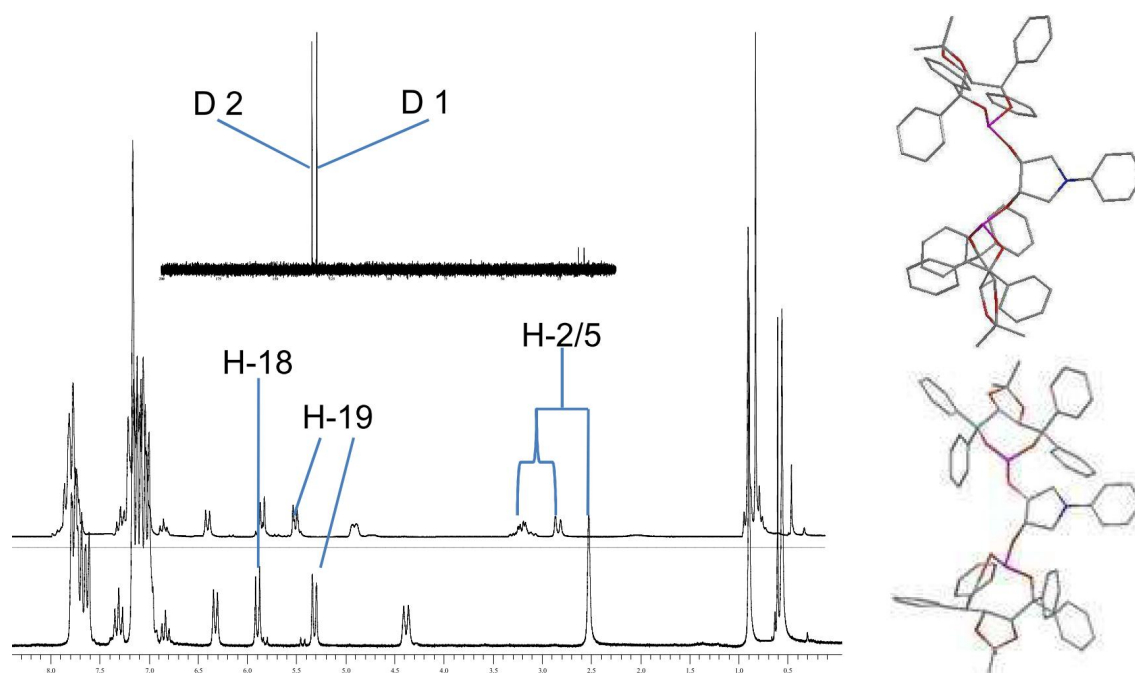


Abb. 83: ^1H -NMR-Spektren (200 MHz) von $(-)$ -PhTadphos (oben) und $(+)$ -PhTadphos (unten) in C_6D_6 ; Einschub: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81 MHz) von $(-)$ -PhTadphos (D1) und $(+)$ -PhTadphos (D2).

Da im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Ringstromeffekt nahezu unwirksam ist, kann durch ein CH-HMQC-Experiment (Abb. 84) die Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums eindeutig bestätigt werden.

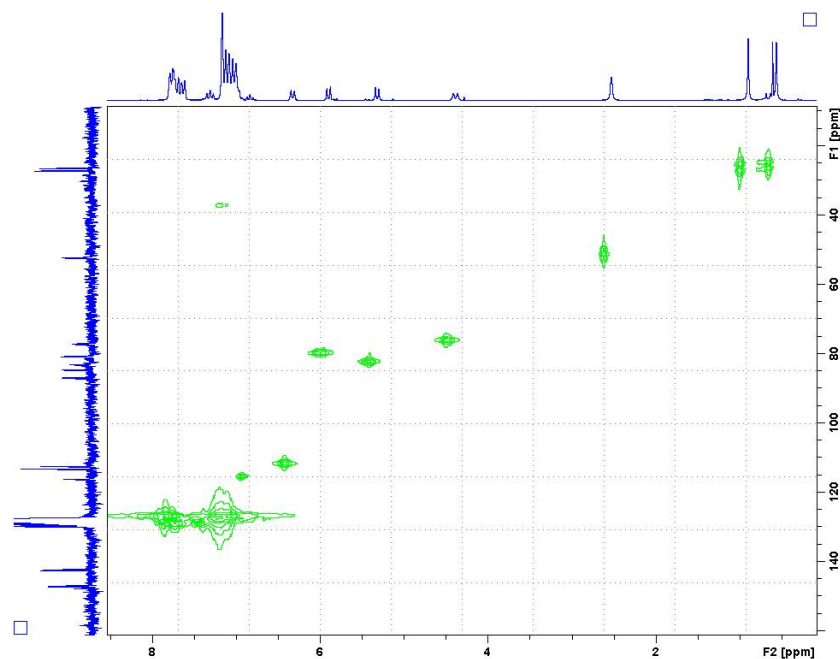


Abb. 84: CH-HMQC-Spektrum (200/50 MHz) von $(-)$ -(*S,R*)-PhTadphos in C_6D_6 (0.40 ppm Wasser).

Im Vergleich zu **82** ist beim dem Ligand **84** im 1H -NMR-Spektrum kein Ringstromeffekt im Pyrrolidinring nachweisbar (Abb. 85). Bei Verwendung racemischen Gemischs des Chlorphosphans **83** und dem optischen reinen Alkohols **41** beobachtet man im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum vier Signale bei chemischen Verschiebungen $\delta_P = 141.0$ ppm, $\delta_P = 141.6$ ppm, 144.1 und $\delta_P = 144.4$ ppm für die drei Diastereomere, wobei bei einem Diastereomer die beiden Phosphoratome chemisch nicht äquivalent sind. Im Falle des optisch reinen *PhBinsphos*-Liganden zeigt das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum nur noch ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_P = 141.3$ ppm (Abb. 85).

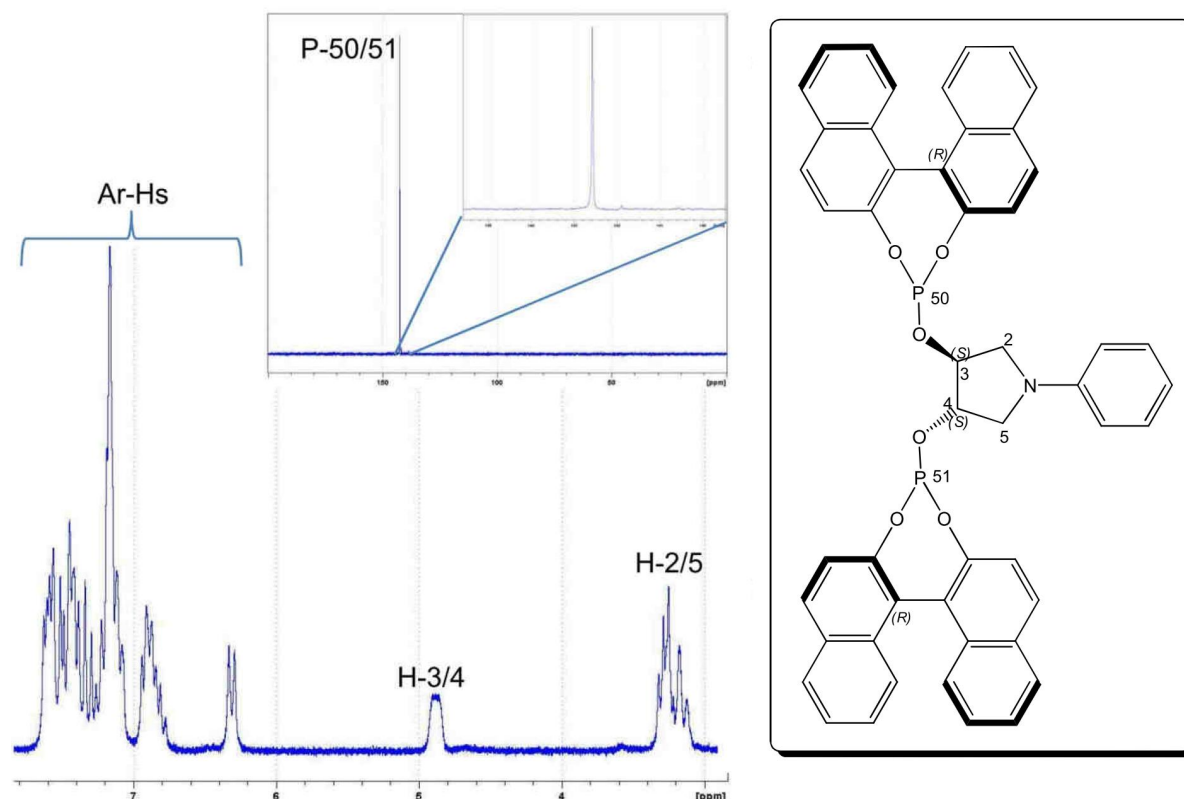


Abb. 85: ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz) von (S,S,R_a) -PhBinphos in CDCl_3 ; Einschub $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81 MHz).

In Tabelle 18 sind die chemischen Verschiebungen in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren und die technischen Ausbeuten der hergestellten Phosphitliganden aufgelistet.

Tab. 18: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu den ROPOP-Liganden.

Nummer	Typ	^{31}P [ppm / CDCl_3]	Ausbeute [%]
80	<i>PhPhenphos</i>	129.6	71
81	<i>TadPCL</i>	149.2	62–99
<i>ent-81</i>	<i>TadPCL</i>	149.2	85
82	<i>PhTadphos</i>	131.8	50
<i>dias-82</i>	<i>PhTadphos</i>	133.7	39
83	<i>BinPCL</i>	179.6	95
84	<i>PhBinphos</i>	141.3	85

3.6.2.3. Infrarotspektroskopie

In den Infrarotspektren der Phosphitliganden sind im Vergleich zu den Phosphinitliganden mehrere mittelintensive Banden der Phosphit-Valenzschwingungen bei kleineren Wellenzah-

lenzen zu erkennen. Bei dem Phosphitligand **84** (Abb. 86) z.B. erkennt man die Banden bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 1068$ (m), 1000 (m) und 923 (s) cm^{-1} .

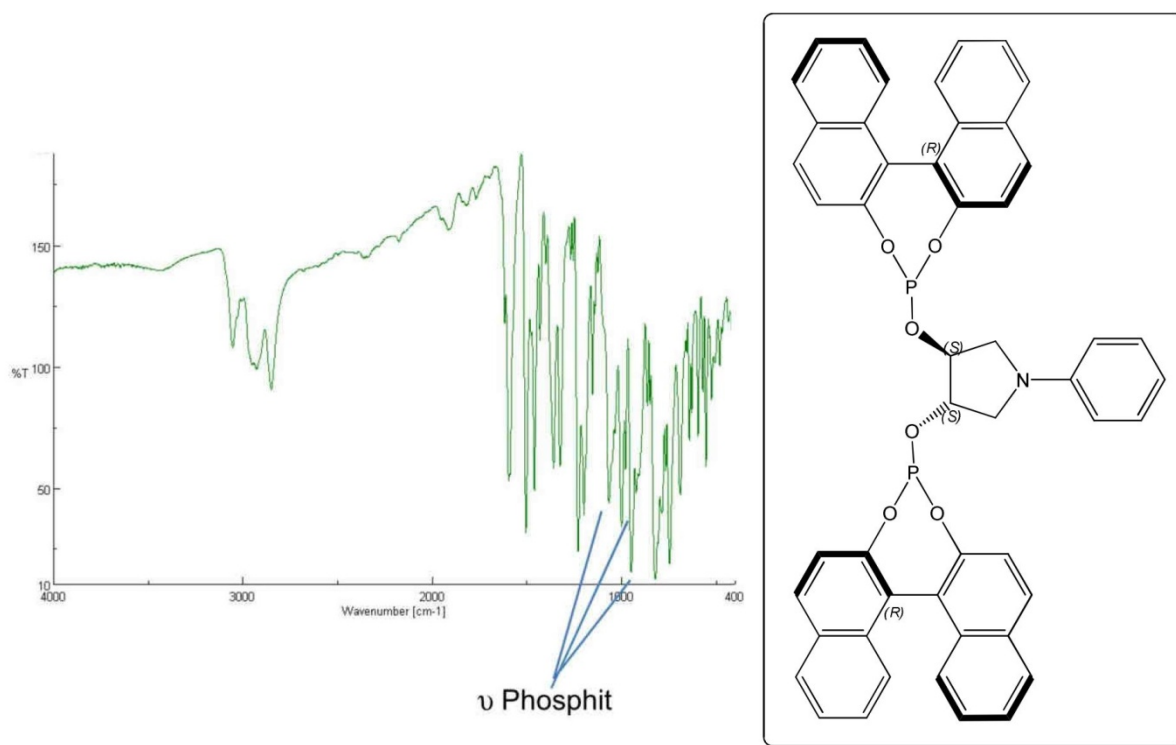


Abb. 86: IR-Spektrum von (S,R_d)-PhBinphos als KBr-Pressling.

3.6.3. Pyrphos-Liganden

Die hydrolysestabilen Phosphanylliganden sollten durch die Umsetzung eines Alkalimetallphosphids mit einem Substrat, das eine gute Abgangsgruppe besitzt, dargestellt werden können. Als Lösungsmittel wird das aprotische polare DMF verwendet, welches bei S_N2-Reaktionen als optimales Lösungsmittel gilt. Unter Variation des Lösungsmittel (DMF, THF, Dioxan/Toluol), des Metallphosphits (NaPPh₂, KPPh₂, LiPPh₂), der Abgangsgruppe und den Reaktionsbedingungen (T < 40 °C, t < 3 d) kann nur der *Deguphos*-Ligand mit der Kombination NaPPh₂ / DMF / T < 25 °C / t = 24 h hergestellt werden (Abb. 87; Tab. 19). Unter gleichen Bedingungen kann mit (+)-*PhMOP* (**59**) nur ein Eliminierungsprodukt mit einem Phosphoratom nachgewiesen werden. Unter anderen Bedingungen entsteht quantitativ Phenylpyrrol bzw. es ist keine Umsetzung zu beobachten.

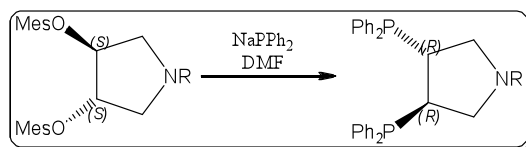


Abb. 87: Darstellung von (R,R)-Pyrphosliganden.

Tab. 19: Syntheseversuche von (R,R)-Pyrphos-Liganden.

Nummer	Lsm	Phosphit	T _{Reak} [°C]	T [h]	Produkt
<i>PhTOP</i> (66)	DMF	NaPPh ₂	- 15	24	Zerrsetzung
<i>PhMOP</i> (59)	DMF	NaPPh ₂	- 15	24	monosubstituiertes Produkt
<i>PhMOP</i> (59)	Toluol /Dioxan	PPh ₃ /Na/K	25	24	<i>PhPyrphos</i>
<i>BzMOP</i> (60)	DMF	NaPPh ₂	- 15	24	<i>Deguphos</i>
<i>MeBzMOP</i> (61)	THF	LiPPh ₂	25	24	Zerrsetzung
<i>MeBzMOP</i> (61)	DMF/THF	KPPh ₂	- 15	24	Zerrsetzung
<i>DoMOP</i> (64)	DMF	NaPPh ₂	- 15	24	Zerrsetzung

Tab. 20: ³¹P-NMR-Daten zu (R,R)-Pyrphos-Liganden.

Nummer	Ligand	³¹ P [ppm / CDCl ₃]	Ausbeute [%]
85	Ph ₂ PH	- 38.7	55
86	<i>Deguphos</i> ·HCl	- 10.3, - 14.1	48
86	<i>Deguphos</i>	- 2.7 [C ₆ D ₆]	-

3.7. Synthese von *N*-substituierten 3,4-Epoxy pyrrolidine

Die Darstellung der *P,N*-, *P,P'*- und *P,S*-Liganden mit Pyrrolidin als konfigurationsstabilen Rückrat erfolgt über eine mehrstufige Syntheseroute (Syntheseroute 3) ausgehend von *cis*-2-Buten-1,4-diol, welches in das *cis*-Dichlorbuten (*cDCB*) überführt wird (I) (Abb. 88). *cDCB* wird in einer Delèpine-Reaktion zum (*Z*)-Aminochlorbutenhydrochlorid (*ZACB*) umgesetzt (II, III). Durch Deprotonieren und anschließende Zyklisierung des Hydrochloridsalzes *ZACB* mit zwei Äquivalenten DBU bildet sich 3-Pyrrolin (*Py*) (IV). Mit einem Säurechloride oder einem Sulfonsäurechlorid bildet 3-Pyrrolin die entsprechenden 3-Pyrrolinamide (*APys*) bzw. 3-Pyrrolinsulfonamide (*SPys*) (V). Die Epoxypyrrolidine (*SEPs*, *AEPs*) können über eine Bromhydrinzwischenstufe in guten Ausbeuten synthetisiert werden. (VI, VII).

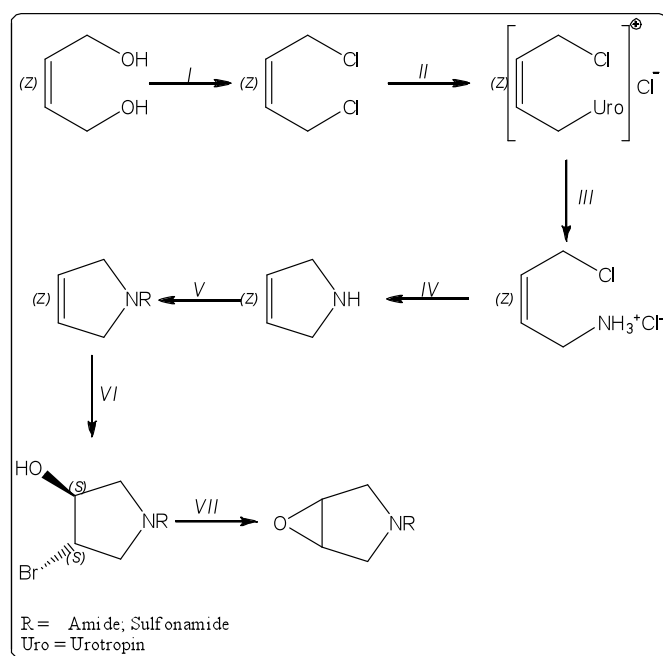


Abb. 88: Syntheseroute 3 zur Darstellung von *AEP* und *SEP* ausgehend von *cis*-2-Buten-1,4-diol.

Die einstufige Synthese (Syntheseroute 4) von 3-Pyrrolin durch partielle Hydrierung von Pyrrol durch Zink und konzentrierte Salzsäure stellt wegen des präparativen Aufwandes und der geringen Ausbeute keine Alternative zur Syntheseroute 3 dar (Abb. 89).^[77]

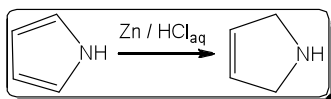


Abb. 89: Syntheseroute 4 zur Darstellung von 3-Py ausgehend von Pyrrol.

Eine weitere Herstellungsmöglichkeit von 3-Pyrrolin (Syntheseroute 5) verläuft über die direkte Zyklisierung von *cis*-1,4-Dichlor-2-buten oder *cis*-2-Buten-1,4-dimesylat (*cMOB*) mit einem primären Amin zu aryl- oder alkylsubstituierten-3-Pyrrolinen (*RPys*) (II) (Abb. 90). Durch Überführen in das Hydrogensulfatsalz von *RPy* kann die Doppelbindung mit MCBA zum N-substituierte-3,4-Epoxyppyrolidine (*REPs*) oxidiert werden (III).

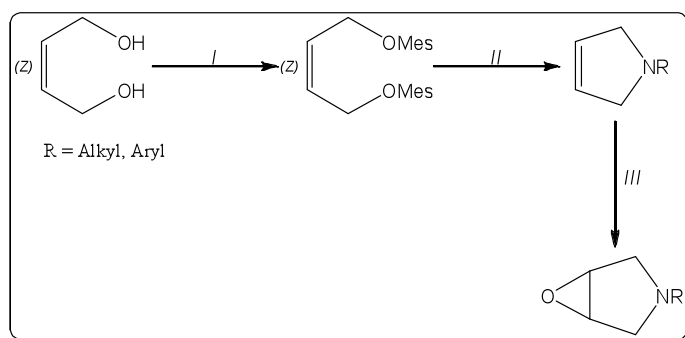


Abb. 90: Syntheseroute 5 zur Darstellung von REP ausgehend von *cis*-2-Buten-1,4-diol.

Präparativ sehr gut zugänglich sind carbamatgeschützte Epoxyppyrolidine (*CEP*) ausgehend von Diallylamin, welches in ersten Schritt geschützt wird (I). Nach einer Ringschlussmetatase (III) kann das geschützte 3-Pyrrolin mit MCPBA epoxidiert werden (IV) (Abb. 91).

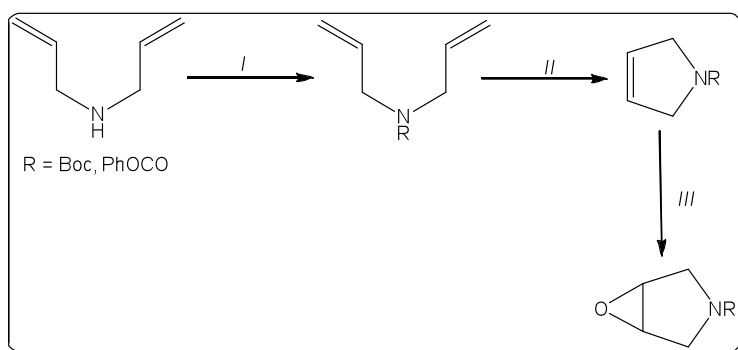


Abb. 91: Syntheseroute 6 zur Darstellung von CEP ausgehend von Diallylamin.

3.7.1. Aktivierung von *cis*-2-Buten-1,4-diol

Das preiswerte *cis*-2-Buten-1,4-diol wird mit Hilfe von Thionylchlorid und katalytischen Mengen Pyridin bei Raumtemperatur zu *cis*-1,4-Dichlor-2-buten (**87**) (*cDCB*) umgesetzt (Abb. 92). Bei dem stark cancerogenen und giftigen *cDCB* handelt es sich um eine farblose Flüssigkeit.^[78]

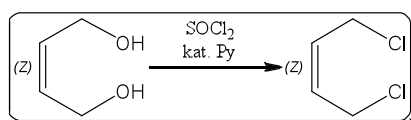


Abb. 92: Darstellung von *cDCB*.

Die Synthese von *cis*-1,4-Bis(methansulfonyloxy)-2-buten (**88**) (*cMOB*) ist äußerst kritisch. In guten Ausbeuten erhält man das Dimesylat nach der Methode von Z. Ding *et al.*^[79] Hierbei wird Methansulfonylchlorid in Methylenchlorid gelöst und *cis*-2-Buten-1,4-diol in Triethylamin bei $T_{in} = 0\text{ °C}$ zugetropft (Abb. 93). Werden der Alkohol und die Base in Methylenchlorid vorgelegt und Methansulfonylchlorid zugetropft, sinken die Ausbeuten drastisch. Bei Verwendung von Ethylacetat als Lösungsmittel kann das Produkt in sehr guten Ausbeuten bei sehr langsamer Zugabe des Sulfonylchlorids bei tiefen Temperaturen erhalten werden. Bei Temperaturen unter $T_{in} = -20\text{ °C}$ verringert sich die Ausbeute. Hauptnebenprodukte sind vermutlich 1-Chlor-4-methansulfonyloxy-2-buten, Dichlorbuten sowie Umlagerungsprodukte.

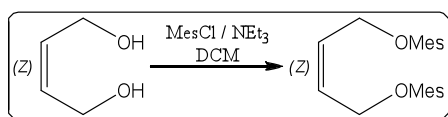


Abb. 93: Darstellung von *cMOB*.

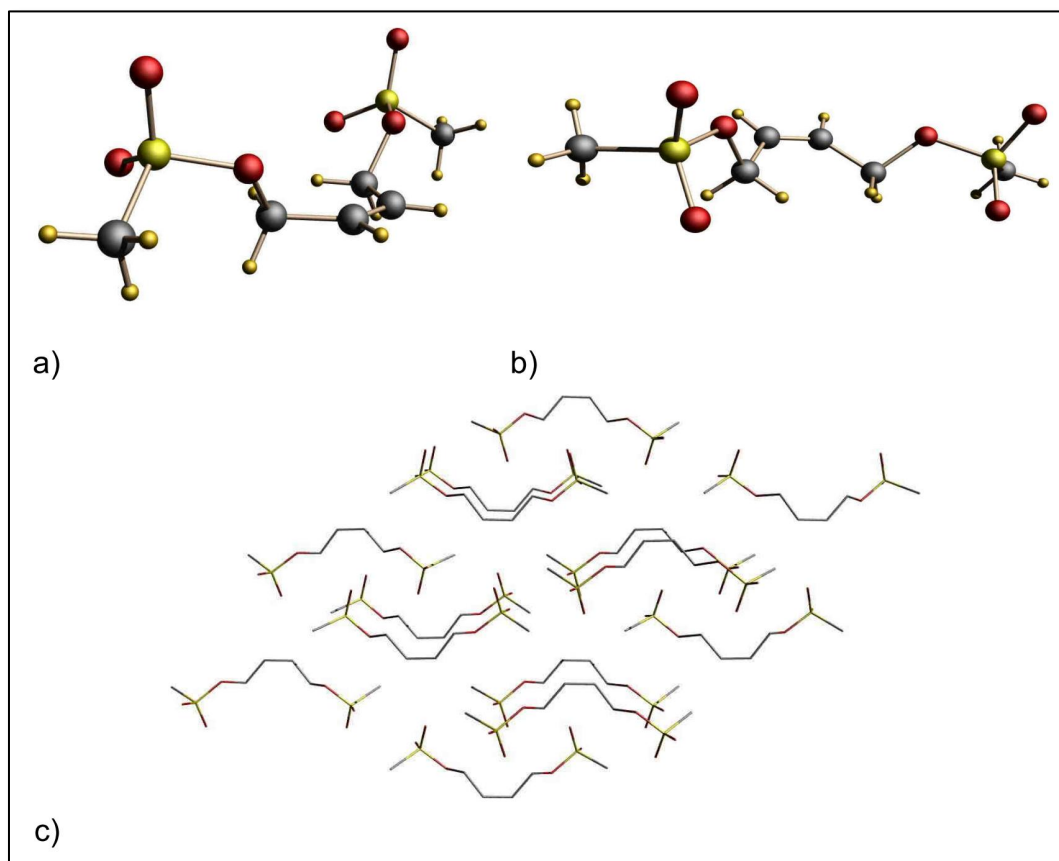


Abb. 94: Kristallstruktur von *cMOB* in verschiedenen Ansichten; ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: 1.317(3) (C=C); 1.481(3) (C-C); 1.5666(17) (CO-S); 1.4268(17) (S=O); 126.6(2) C(1)-C(2)-C(3); 104.27(9) (O-S=O); 118.74(10) (O=S=O); Raumgruppe: $P 2_1/c$; farblose nadelförmige Kristalle aus CHCl_3 /Petrolether (8 $^\circ\text{C}$).

3.7.2. Synthese von ((*Z*)-4-Chlor-2-butenyl)-1-azonium-3,5,7-triazabicyclo[3.3.1.1.^{3,7}]-decanchlorid

Durch eine Delépine-Reaktion kann in sehr guten Ausbeuten die Verbindung **67** mit Urotropin in siedenden Chloroform zum quartären Ammoniumsalz ((*Z*)-4-Chlor-2-butenyl)-1-azonium-3,5,7-triazabicyclo[3.3.1.1.^{3,7}]-decanchlorid (**93**) (*CBAD*) umgesetzt werden, welches aus Chloroform als farbloser Feststoff kristallisiert (Abb. 95).^[80, 81]

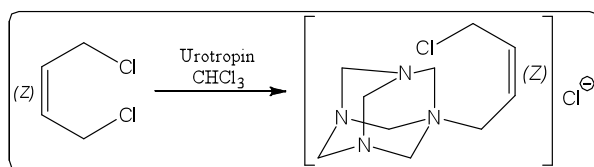


Abb. 95: Darstellung von *CBAD*.

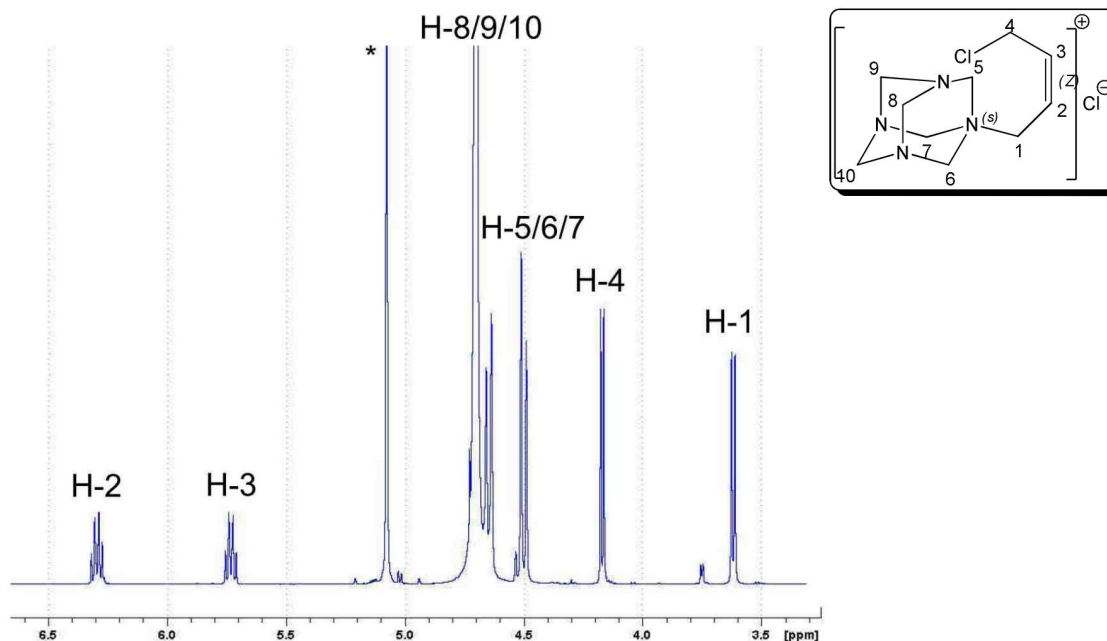


Abb. 96: $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (600 MHz) von CBAD in D_2O ; * D_2O .

3.7.3 Synthese von (Z)-1-Amino-4-chlorbut-2-enhydrochlorid

(Z)-1-Amino-4-chlorbut-2-enhydrochlorid (**94**) (ZACB) bildet sich durch die Zersetzung des Urotropinsubstituenten von **93** in einer angesäuerten ethanolischen Lösung innerhalb von 24 Stunden bei Raumtemperatur (Abb. 97).^[81] Durch Rekristallisieren des pastösen Feststoffs (kein definierter Schmelzpunkt) aus einem Ethanol/Ethylacetat-Gemisch bei $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man die Titelverbindung als farblosen kristallinen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von $T_{\text{Sm}} = 128\text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{Sm}} = 116\text{ }^\circ\text{C}$ (EtAcO)).^[81]

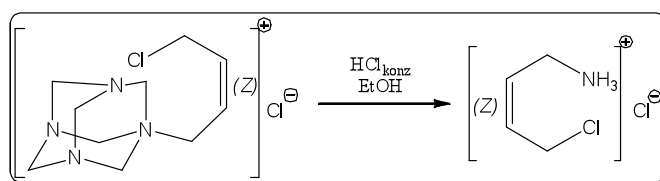


Abb. 97: Darstellung von ZACB.

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von **94** in $(\text{D}_6)\text{DMSO}$ (Abb. 98) sind die Signale der Wasserstoffatome des Amins (H-5) als breites Signal bei $\delta_{\text{H}} = 8.43\text{ ppm}$ zu erkennen. Desweiteren spalten, im Gegensatz zum Spektrum in D_2O , die Protonen H-1 in ein Triplett auf. Auch ist ein Lösungsmiteleinfluss auf die Separation der olefinischen Protonen H-2 und H-3 zu erkennen. Bei $\delta_{\text{H}} = 7.47\text{ ppm}$ ist das Triplett der Ammoniumchloridverunreinigung zu erkennen.

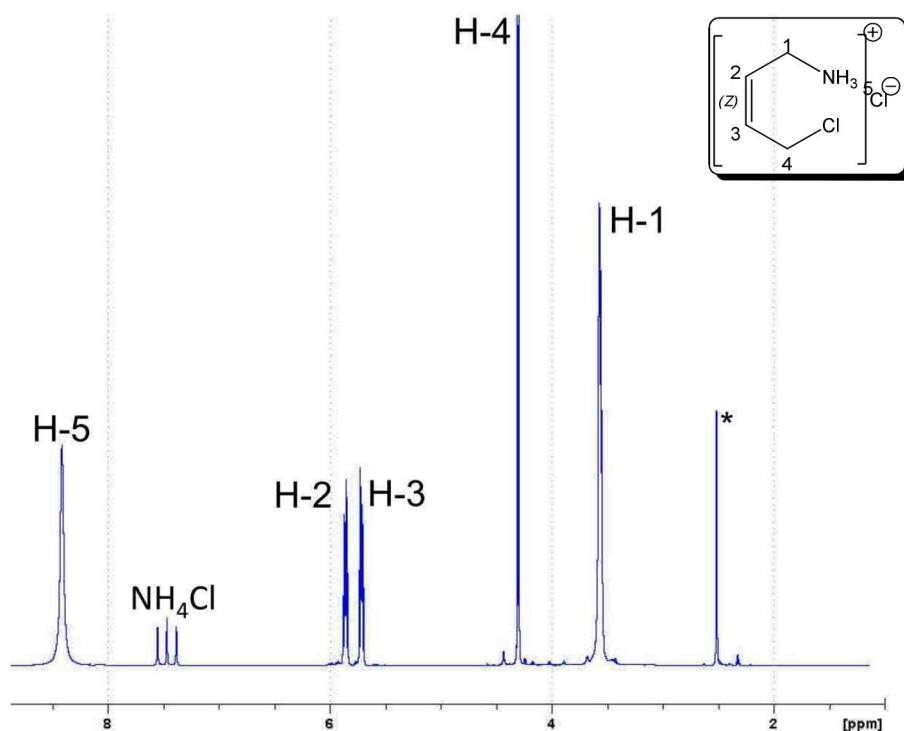


Abb. 98: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz) von ZACB in $(D_6)\text{DMSO}$; $*D_2O$.

3.7.4. Synthese von 3-Pyrrolin

Durch Deprotonieren des Hydrochloridsalzes **94** mit zwei Äquivalenten des basischen aber nicht nucleophilen DBUs erhält man das freie Amin, welches durch punktuell Erhitzen zu 3-Pyrrolin (**95**) (*Py*) cyclisiert und aus der Reaktionsmischung abdestilliert werden kann (Abb. 99).^[81] Bei **95** handelt es sich um eine übel riechende an der Luft rauchende farblose Flüssigkeit.

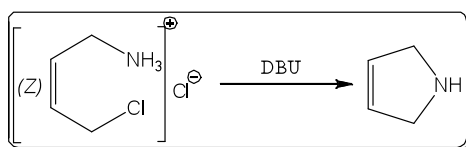


Abb. 99: Darstellung von *Py*.

Im Gegensatz zu **87** und **88** ist bei **95** im ^1H -NMR-Spektrum bedingt durch die Ringgröße keine Kopplung der Methylenprotonen (H-2/5) mit den Methinprotonen (H-3/4) zu erkennen (Abb. 100).

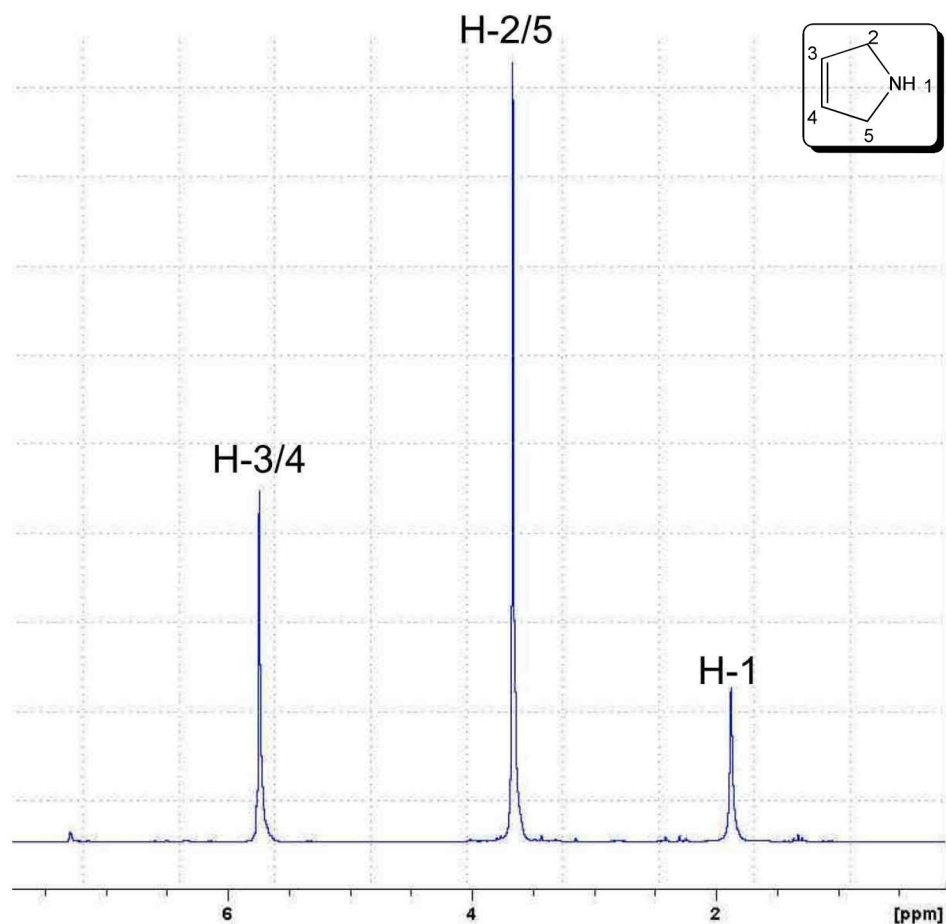


Abb. 100: ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz) von Py in C₆D₆.

3.7.5. Synthese von N-substituierten 3-Pyrrolinen

Durch die Überführung von **95** in ein Amid (*APy*) oder Sulfamid (*SPy*) mit Hilfe eines Säurechlorid oder Sulfonsäurechlorids in Methylenchlorid und Triethylamin als Base wird die leichte Flüchtigkeit von **95** herabgesetzt und zudem ist das Stickstoffatom nicht mehr oxidier- und protonierbar (Abb. 101).

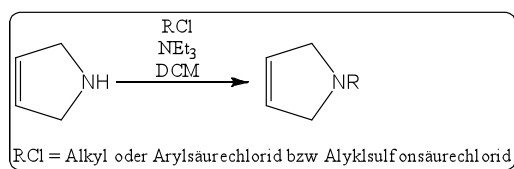


Abb. 101: Darstellung von *APy* und *SPy*.

Durch die gehinderte Rotation der Stickstoff-Carbonyl-Bindung sind die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome des Pyrrolinringes von *APy* chemisch nicht mehr äquivalent und ergeben somit in den NMR-Spektren einen doppelten Satz an Signalen.

Für die Darstellung von optisch reiner Liganden ist es von Vorteil die durch die Epoxidöffnung entstehende Enantiomere durch eine CDA-Derivatisierung in Diastereomere zu überführen. Da Diastereomere physikalisch und chemisch verschieden sein können, sollte die Trennung durch Kristallisation prinzipiell möglich sein. Hierzu wird *Py* mit dem optisch reinen (*D*)-10-Camphersulfonylchlorid zu (+)-(7*S*)-*N*-Camphersulfonyl-3-pyrrolin (**97**) ((+)-*CamPy*) umgesetzt.

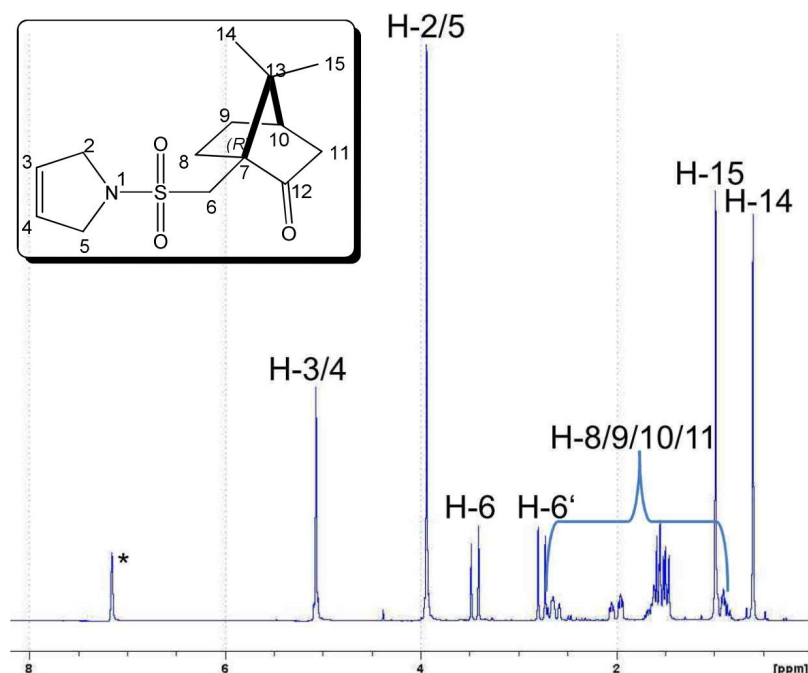


Abb. 102: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz) von (+)-*CamPy* in C_6D_6 ; * C_6D_6 .

N-substituierte-3-Pyrroline (*RPy*) sind in guten bis sehr guten Ausbeuten durch Zyklisierung von **87** oder **88** und einem beliebigen primären Amin in Methylenchlorid erhältlich (Abb. 103). Das Amin dient gleichzeitig als Base, welches die beiden Abgangsgruppen abfängt. Bei Verwendung von Triethylamin als Base verringern sich die Ausbeuten bei der Zyklisierung deutlich.^[79, 82]



Abb. 103: Darstellung von *RPy*.

In sehr guten Ausbeuten und auch in größerem Maßstab herstellbar sind die carbamatgeschützten 3-Pyrroline (*CPy*). Hierzu wird das relativ preiswerte Diallylamin mit Bocanhydrid bzw.

mit Chlorameisensäureester zu den entsprechenden carbamatgeschützten Diallylaminen umgesetzt (Abb. 104).^[83]

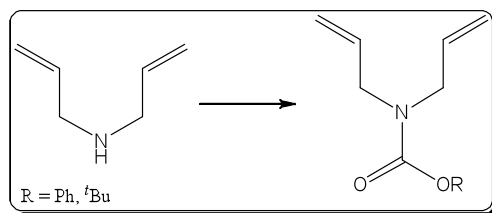


Abb. 104: Darstellung von CPy.

Im ^1H - und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (+)-Mentyl-*N,N*-diallylcarbammat (**91**) ((+)-*AMen*) sind, wie bei allen carbamatgeschützten Aminen, wegen der gehinderte Rotation eine starke Signalverbreiterungen der Protonen H-2 und H-5 bzw. der Kohlenstoffkernen C-2 und C-5 zu erkennen (Abb. 105).

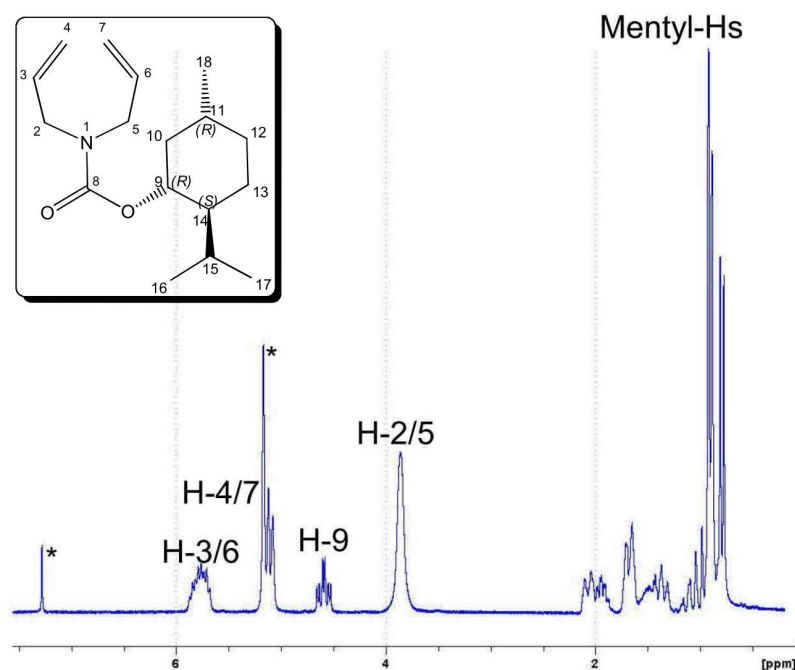


Abb. 105: ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz) von (+)-*AMen* in CDCl_3 ; * DCM, CDCl_3 .

Die anschließende Ringschlussmetathese (RCM) von *ABoc* (**89**) und *APOC* (**90**) (Festkörperstruktur Abb. 107) erfolgt mit einem Grubbs-Katalysator zweiter Generation in Methylenchlorid bei Raumtemperatur unter heftiger Gasentwicklung innerhalb weniger Stunden (Abb. 106).^[84] Keine Reaktion konnte hingegen bei **91** und (+)-*ACam* (**92**) beobachtet werden.

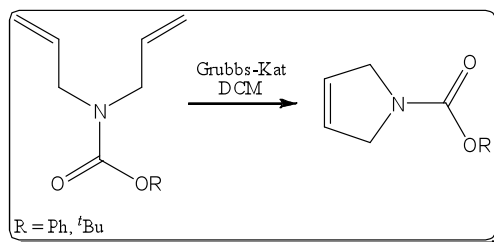


Abb. 106: Synthese von CPy durch RCM.

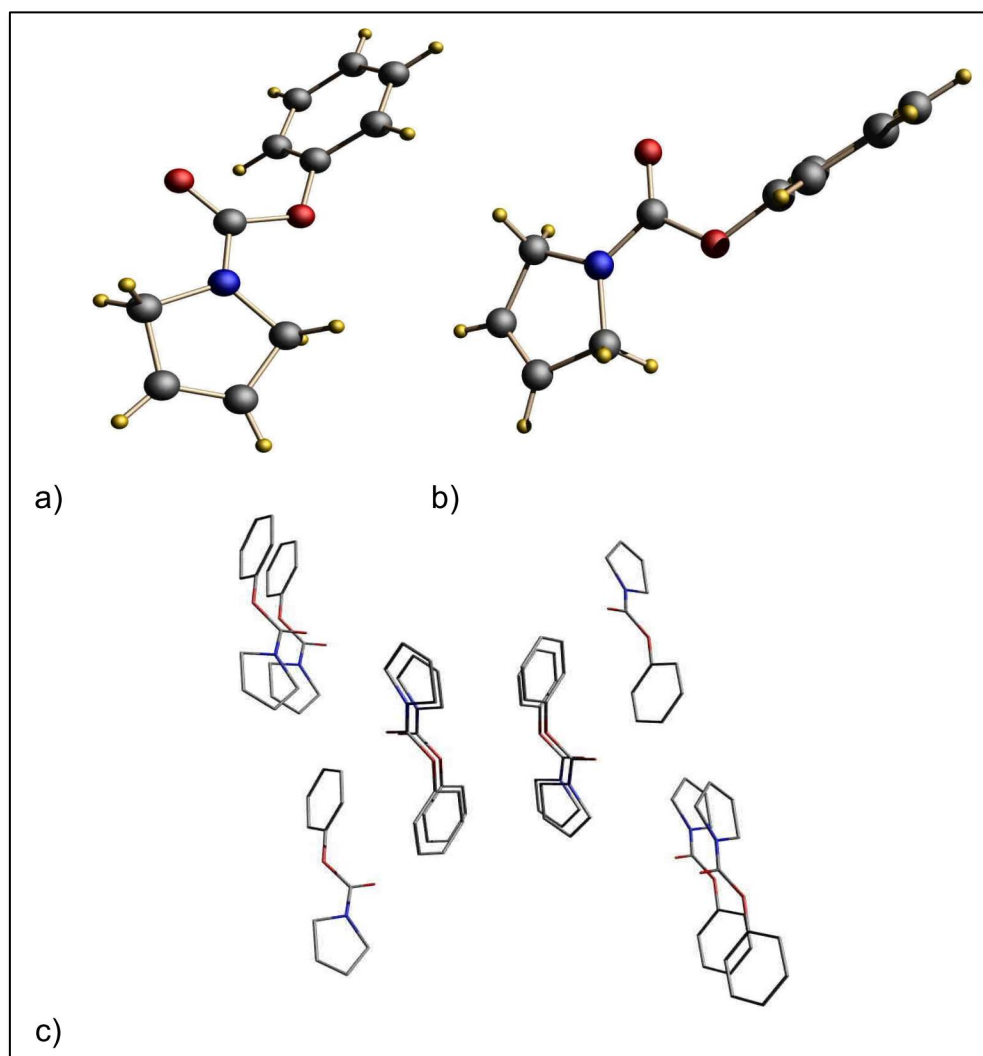


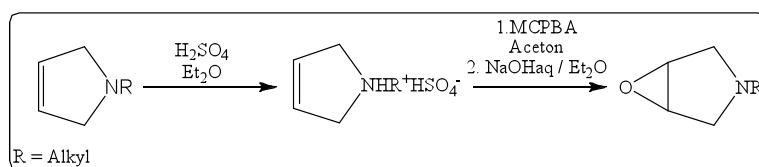
Abb. 107: Kristallstruktur von POCPy in verschiedenen Ansichten; ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: 1.3213(14) (C=C); 1.3393(11) (N-CO); 1.2111(11) (C=O); 1.3717(17) (OC-O); 109.85(7) (O-CO-N); 124.20(8) (O-C=O). Raumgruppe: $P 2_1/n$; farblose nadelförmige Kristalle aus heißem DPE.

Tab. 21 Daten zu *APy*, *SPy*, *RPy* und *CPy*

Nummer	R	Ausbeute [%]	Syntheseroute
95	H	51	S3
95	H	gering	S4
96	PhCO	98	S3
97	(<i>D</i>)-Camp	81	S3
97	(<i>D</i>)-Camp	0	S5
98	n-Bu	78	S4
99	Cy	58	S4
100	Bz	77	S4
101	(<i>R</i>)-MeBz	28	S4
102	Ph	39–91	S4
103	Boc	96	S5
104	PhCOO	99	S5
q	Menthyl	0	S5

3.7.6. Synthese von *N*-substituierte 3,4-Epoxy pyrrolidinen

Wegen der leichten Oxidierbarkeit von Aminen zu N-Oxiden muss das Stickstoffatom von *RPy* vor einer Epoxidation der Doppelbindung geschützt werden. Hierzu wird *RPy* in Diethylether mit konzentrierter Schwefelsäure zum Hydrogensulfatsalz gefällt. Wichtig ist hierbei, dass das abgeschieden Öl gut mit Diethylether gewaschen wird um überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, da sie auch in katalytischen Mengen bei der folgenden Epoxidation mit MCPBA (*meta*-Chlorperbenzoacid) in Aceton das Epoxid sofort zum Diol öffnet. Durch die Überführung in das Hydrogensulfatsalz kann das Epoxid von der überschüssigen MCPBA und Benzoesäure durch Waschen mit Diethylether quantitativ entfernt werden (was sonst nur durch Säulenchromatographie gelingt). Die 1-substituierten-3,4-Epoxy pyrrolidine (*REP*) sind durch dieses Verfahren in Ausbeuten von ca. 30–70 % erhältlich (Abb. 108).^[85]

Abb. 108: Darstellung von *REP*.

Die ¹H-NMR-Spektren von (+)-*MeBzEP* (**112**) in C₆D₆ und in CDCl₃ zeigen, wegen der gehinderten Rotation der Methylbenzylgruppe, ähnlich wie im Falle von (+)-*MeBzPy* (**101**) einen doppelten Satz an Signalen für den Pyrrolidinring (Abb. 109).

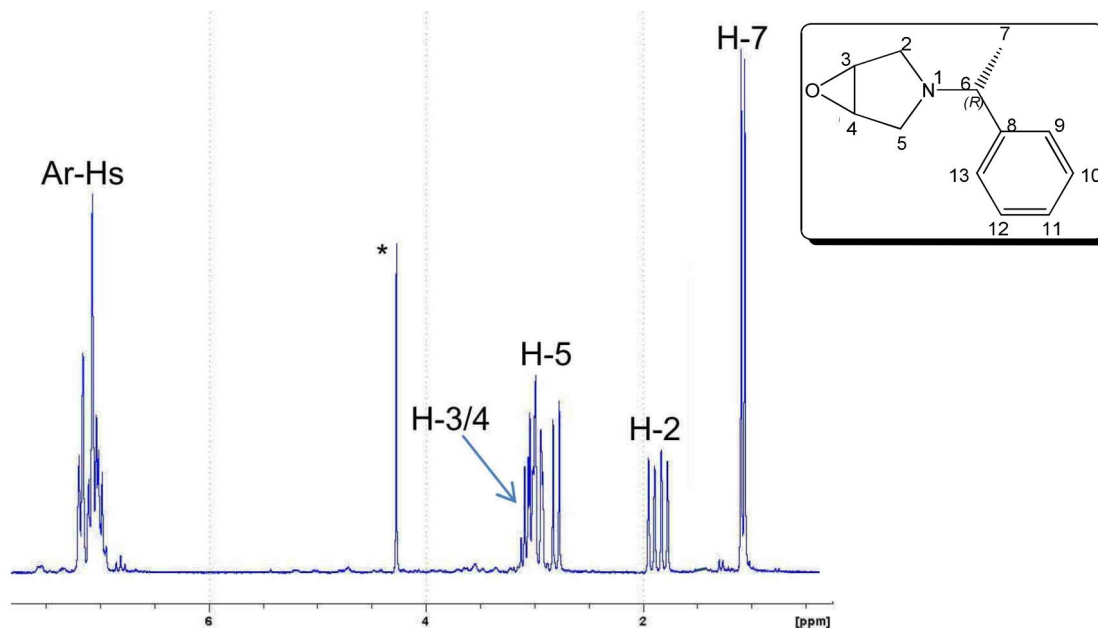


Abb. 109: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz) von (+)-MeBzEP in C_6D_6 ; * DCM.

Das Spektrum von CyEP (**111**) zeigt dagegen in CDCl_3 und in (D_6) Aceton die zu erwartenden Aufspaltungen (Abb. 110). Die diastereotopen Wasserstoffatome H-2/5 und H-2'/5' bilden ein AB-System mit einer geminalen Kopplung von $^2J_{2,2';5,5'} = 11.2$ Hz. Weitere Kopplungen zu den Methinprotonen H-3/4 sind im normalen H-H-COSY-NMR-Spektrum (200 MHz) nicht zu erkennen.

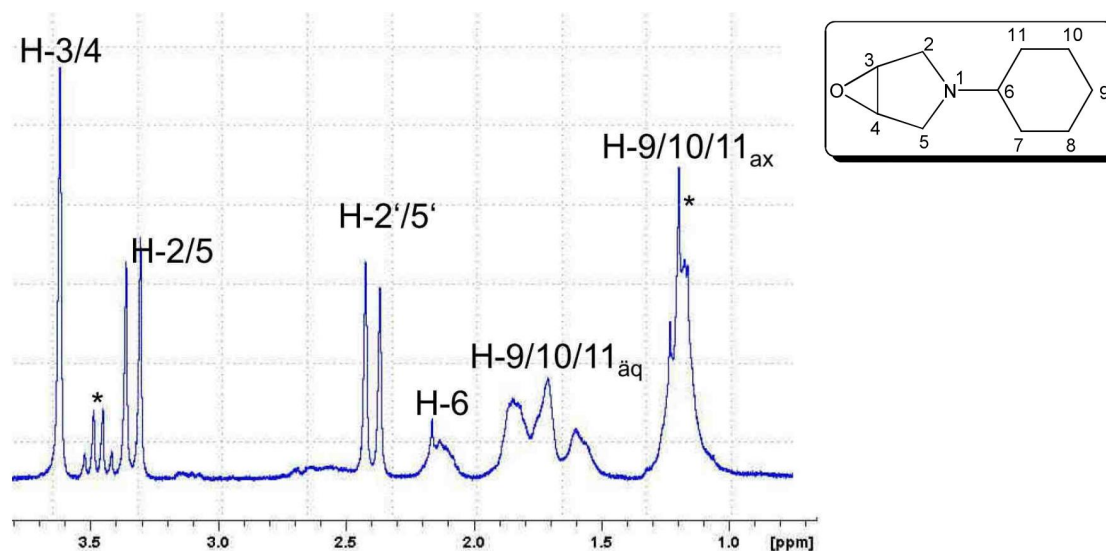


Abb. 110: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz) von CyEP in CDCl_3 bei $T = 25$ °C; * Et_2O .

Die Epoxidation der Doppelbindung von APy und SPy führt mit MCPBA in Methylenchlorid bei Raumtemperatur zu *N*-Substituierten 3,4-Epoxypyrrolidinen (AEP, SEP). Bei anschließender Aufarbeitung mit zehnpromzentiger Natronlauge bzw. gesättigter Natriumhydrogencar-

bonatlösung kann das gewünschte Produkt nur in Spuren nachgewiesen werden. Durch den alternativen Syntheseweg, der über Bromhydrine (*BHPs*) verläuft, können die Epoxide aber in zum Teil sehr guten Ausbeuten isoliert werden (Abb. 111).^[85, 86]

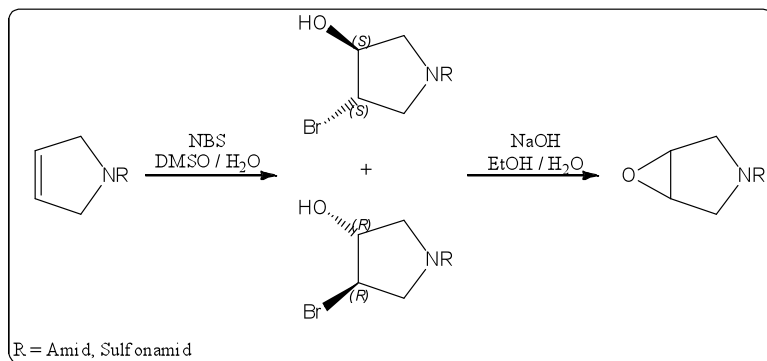


Abb. 111: Darstellung von AEP und SEP ausgehend von APy und SPy über BHPs.

Die Aryl- bzw. Alkylpyrrolidine *BuPy* und *PhPy* können mit NBS in einem DMSO-H₂O-Gemisch nicht in die entsprechende Bromhydrine überführt werden (Abb. 112). Es bildet sich unter anderem eine wasserlösliche Verbindungen, bei denen sich vermutlich um ein Ammoniumsalz handelt.

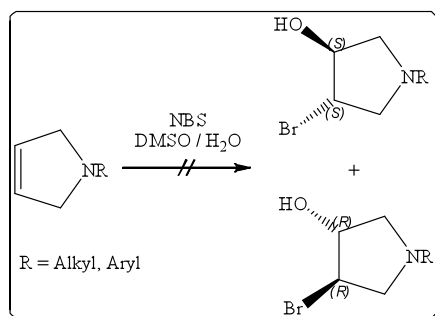


Abb. 112: Syntheserversuch zur Darstellung von REP über eine Bromhydrinzwischenstufe.

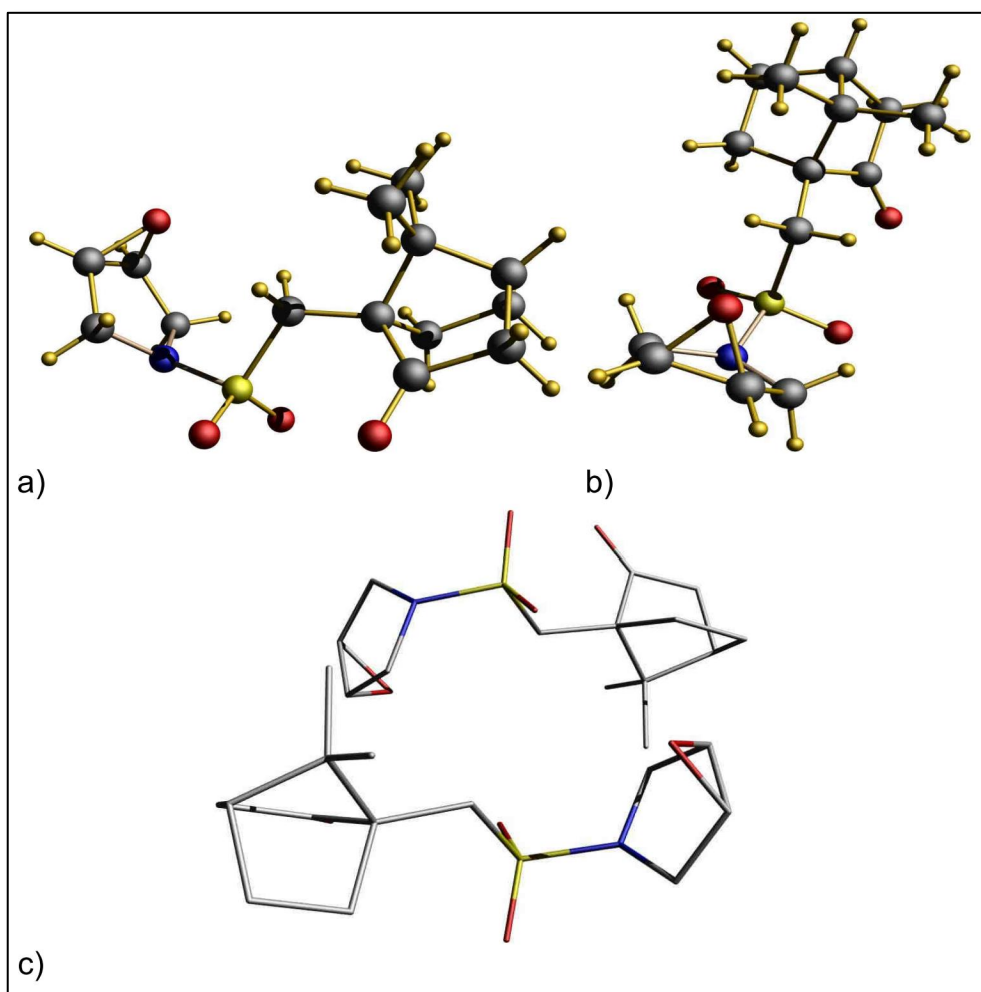


Abb. 113: Kristallstruktur von (+)-CEP in verschiedenen Ansichten; ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: 1.4501(0) (C-O Epoxid); 1.2183(0) (C=O); 59.842(1) (C-O-C Epoxid) Raumgruppe: $P 2_1$; farblose nadelförmige Kristalle aus abdampfenden CH_2Cl_2 / Hexan-Gemisch.

Bei den Verbindungen CPy kann die Doppelbindung direkt mit Hilfe von MCPBA in Methylenchlorid epoxidiert werden (Abb. 114).^[87] Bei BocEP (**107**) liegt die Ausbeute zwischen 74–84 %, bei POCEP (**108**) sinkt die Ausbeute auf ca. 30 %. Vermutlich beeinträchtigen Metallverunreinigungen von der RCM auf dem kristallinen Feststoff von **108** die Epoxidation.

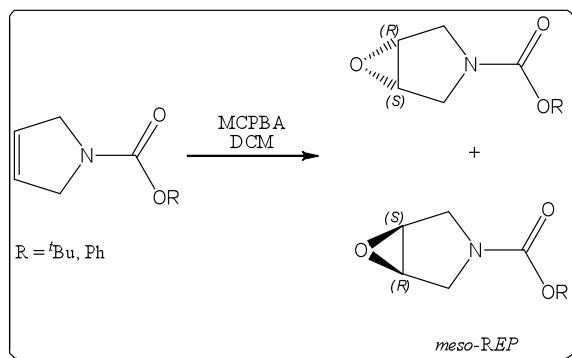


Abb. 114: Darstellung von CEP ausgehend von CPy.

Tab. 22: Datenblatt zu BHP, AEP, SEP, CEP und REP.

Nummer	R	Typ	Ausbeute [%]
105	Ph	<i>BHP</i>	52
106	(<i>D</i>)-Cam	<i>BHP</i>	94
107	Boc	<i>CEP</i>	74–84
108	PhCOO	<i>CEP</i>	20–30
109	PhCO	<i>AEP</i>	78
110	(<i>D</i>)-Camp	<i>SEP</i>	53
111	Cy	<i>REP</i>	50
112	(<i>R</i>)-MeBz	<i>REP</i>	36–76

3.8. Synthese der *P,S*-Liganden

3.8.1. Synthese der Thioetheralkohole (*SHP*)

Die Epoxidöffnung von **87**, **89**, **90** und **92** mit Benzylmercaptan zu den Thioetheralkoholen des Typs R^R *SHP* erfolgt in Ethanol mit Cäsiumcarbonat und katalytischen Mengen an 18C6 bei $T = 80$ °C. Die isolierten Ausbeuten liegen im Bereich zwischen 40 und 60 %. Bei Cam^{Bz} *SHP* (**115**) und Boc^{Bz} *SHP* (**114**) erfolgt die Reinigung durch Kristallisation. Das Diastereomeregemisch von **115** kann durch Rekristallisieren aus heißem Ethylacetat teilweise aufgetrennt werden. Aus der Lösung kristallisiert innerhalb eines Tages das Diastereomer (*S,S,S*)-**115** in Form farbloser Nadeln. Die absolute Konfiguration kann in diesem Fall kristallographisch bestimmt werden. NMR-spektroskopisch ergibt sich eine Distereoemerenreinheit von $de = 95$ %. In der Mutterlauge können noch beide Diastereomere nachgewiesen werden. Sehr gut zu erkennen ist das Vorhandensein beider Diastereomere anhand des doppelten Si-

gnalsatzes im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. In Abbildung 114 ist dies exemplarisch am dem Signal der Alkoholgruppe (C-3) gezeigt.

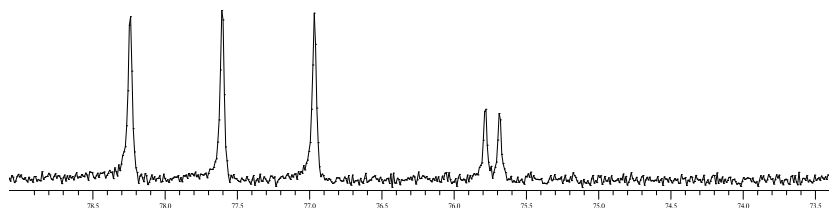


Abb. 115: Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz) von (*S*)-Cam^{Bz}SHP in CDCl_3 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

3.8.2. NMR-Spektroskopie

Die Methinprotonen H-16 Benzylsulfanylgruppe von (*S,S,S*)-115 (Abb. 115) bilden im ^1H -NMR-Spektrum ein AB-System bei $\delta_{\text{H}} = 3.81\text{ ppm}$ und $\delta_{\text{H}} = 3.84\text{ ppm}$ mit einer geminalen Kopplungskonstante von $^2J_{\text{H,H}} = 13.1\text{ Hz}$. Die Resonanz des korrespondierenden Kohlenstoffkerns tritt bei $\delta_{\text{C}} = 36.1\text{ ppm}$ in Erscheinung. Das Proton H-3 ist als Pseudoseptett bei $\delta_{\text{H}} = 4.23\text{ ppm}$ ($J_{\text{H,H}} 2.4\text{ Hz}$) ($\delta_{\text{C}} = 75.5\text{ ppm}$) in Resonanz. Die chemische Verschiebung der Hydroxygruppe H-19 ist, wie häufig in CDCl_3 zu beobachten, variabel und erscheint bei mittlerer Konzentration als Dublett bei $\delta_{\text{H}} = 2.93\text{ ppm}$ ($^3J_{\text{H,H}} = 5.5\text{ Hz}$).

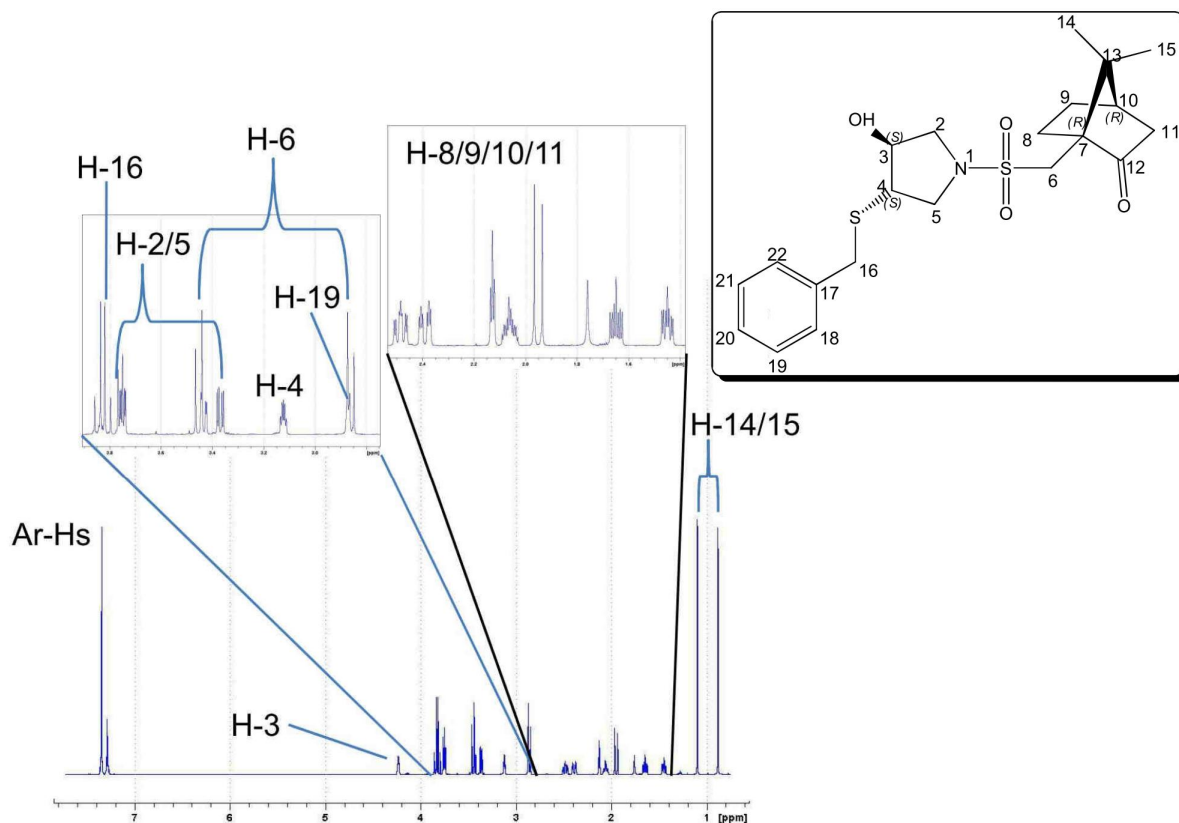


Abb. 116: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz) von (*S*)-CamSHP in CDCl_3 .

3.8.3. Infrarotspektroskopie

Abbildung 116 zeigt das IR-Spektrum von **114**. Bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 3323 \text{ cm}^{-1}$ ist die intensive und relativ scharfe Bande der Valenzschwingung der Alkoholgruppe (H-O) zu erkennen. Die C-O Valenzschwingung ist Absorptionsbande mittlerer Intensität bei $\tilde{\nu} = 1164 \text{ cm}^{-1}$. Die BOC-Schutzgruppe bildet die beiden dominierende Banden bei $\tilde{\nu} = 1651 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1432 \text{ cm}^{-1}$.

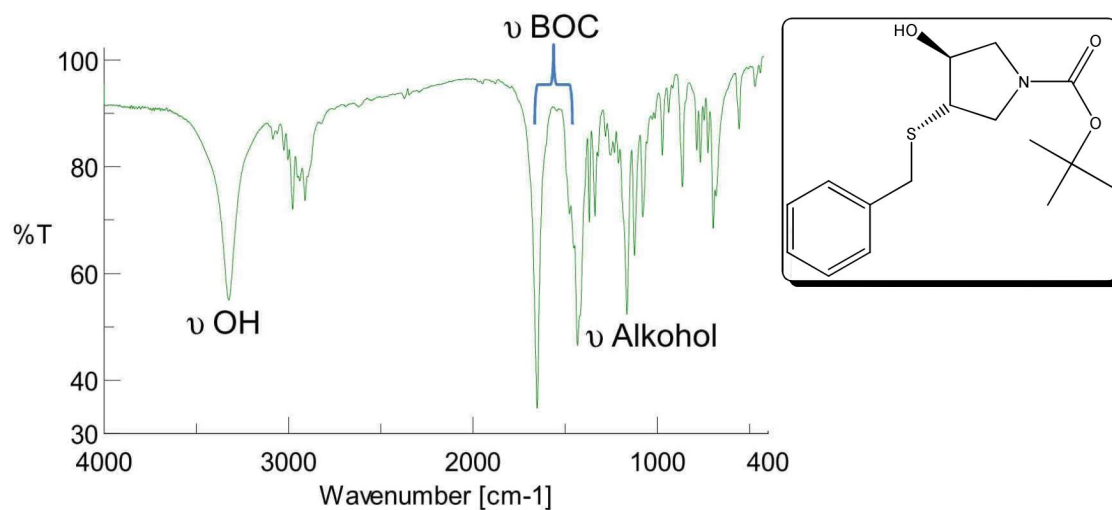


Abb. 117: IR-Spektrum von *rac*-BOCBzSHP als KBr-Pressling.

3.8.4. Kristallstruktur:

Aus heißem Ethylacetat kristallisiert (*S,S,S*)-**115** innerhalb weniger Stunden als farblose Kristalle (Abb. 117). Innerhalb des Kristallverbands sind keine Wasserstoffbrücken der Alkoholgruppe zu anderen Gruppen nachweisbar.

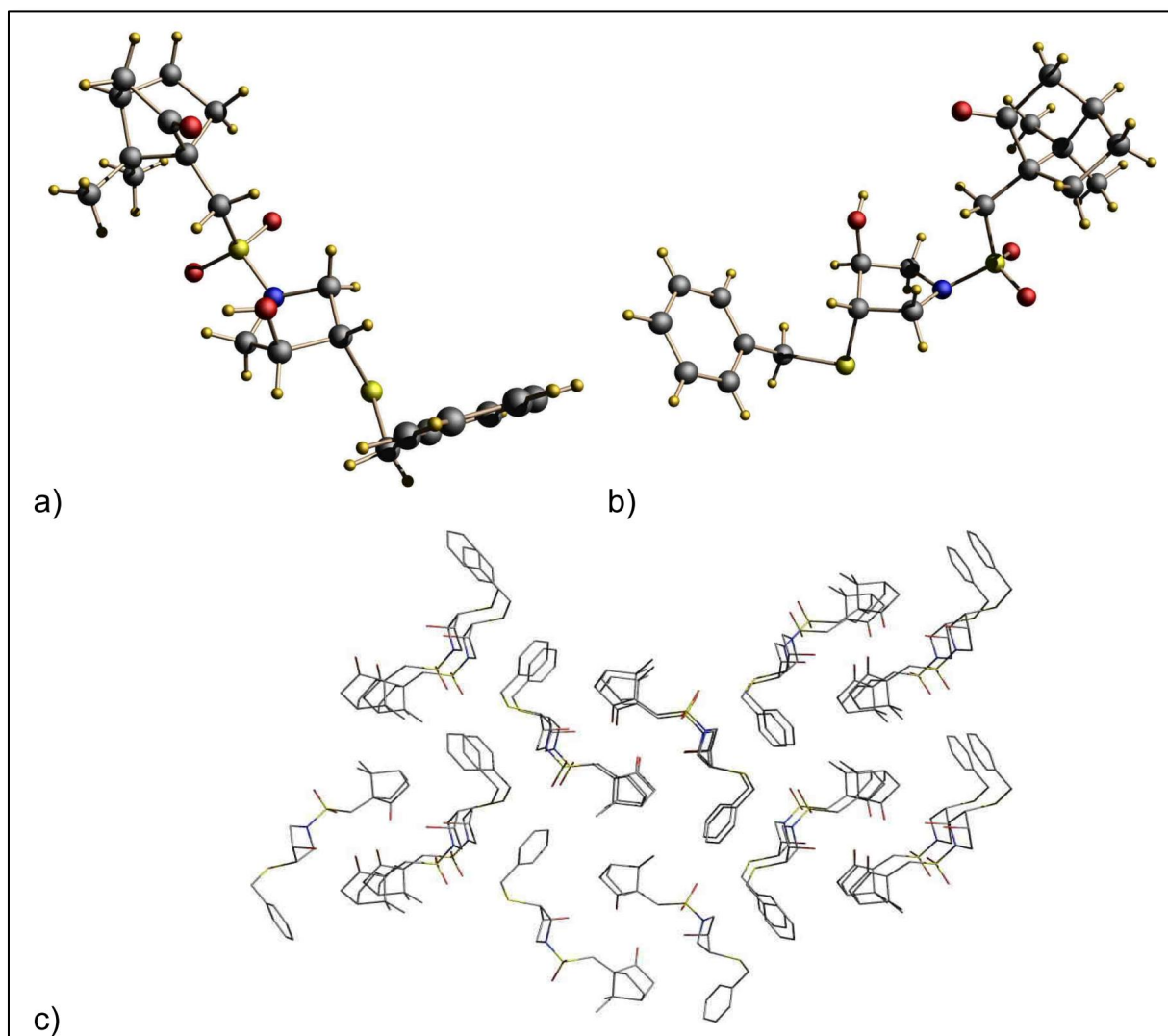


Abb. 118: Kristallstruktur von (S,S,S) -Cam^{Bz}SHP in verschiedenen Ansichten; ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: 1.8103(19) (C(4)-S), 1.4289(23) (C(3)-O), 1.7714(17) (C(6)-SO₂), 1.6171(16) (N(1)-SO₂), 1.2048(23) (C=O), 1.4376(14) (S=O), 163.675(118) (S-C(4)-C(3)-OH), 100.77(9) (C(16)-S-C(4)); Flack-Parameter: $-0.01(5)$; Raumgruppe: $P2_12_12_1$; farblose nadelförmige Kristalle aus heißem EtAcO.

3.8.5. Synthese der P,S -Liganden

Durch die Veresterung der Alkoholgruppe von (RS,RS,S) -**115** mit Chlordiphenylphosphan ist der gemischte P,S -Ligand *trans*-(3*RS*,4*RS*,7*R*)-*N*-Camphersulfonyl-3-benzylsulfanyl-4-diphenylphosphinitpyrrolidin (**124**) ($((RS,RS,S)$ -Cam^{Bz}S^{Ph}POP) als äußerst oxidationsempfindliches Öl in guten Ausbeuten erhältlich (Abb. 119).^[88, 89]

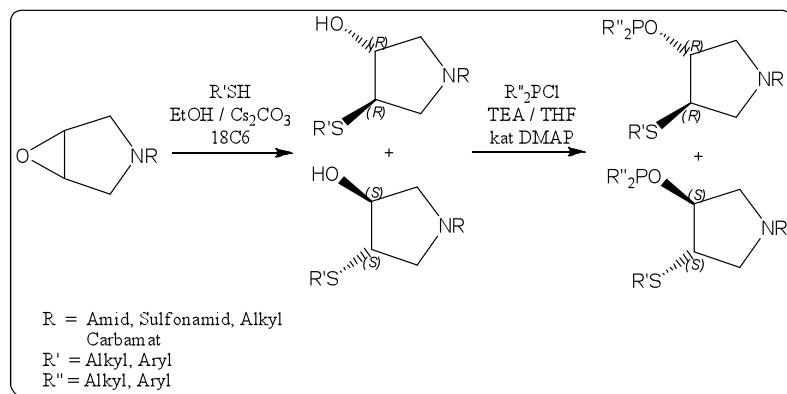


Abb. 119: Darstellung von P,S -Liganden des Typs $R^R'S^{R''}$ POP.

Im $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 120) von *rac*-*Boc*^{Bz}*S*^{Ph}POP (**125**) sind wegen der gehinderten Rotation der Boc-Schutzgruppe zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = 112.9$ und 113.7 ppm zu erkennen. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint die Boc-Schutzgruppe als Singulett bei $\delta_{\text{H}} = 1.46$ ppm. Die Wasserstoffkerne H-**2**, **4** und H-**5** bilden ein komplexes Aufspaltungsmuster im Bereich von $\delta_{\text{H}} = 3.21$ bis 3.74 ppm. Die Methylenprotonen H-**11** treten als verbreitertes Singulett bei $\delta_{\text{H}} = 3.70$ ppm in Erscheinung. Das Methinproton H-**3** ist durch das elektronegative Sauerstoffatom stärker tieffeldverschoben und erscheint als Multiplett bei $\delta_{\text{H}} = 4.42$ ppm. Die aromatischen Wasserstoffkerne des Diphenylphosphinites und der Benzylgruppe sind im Bereich zwischen $\delta_{\text{H}} = 7.26$ bis 7.92 ppm zu erkennen.

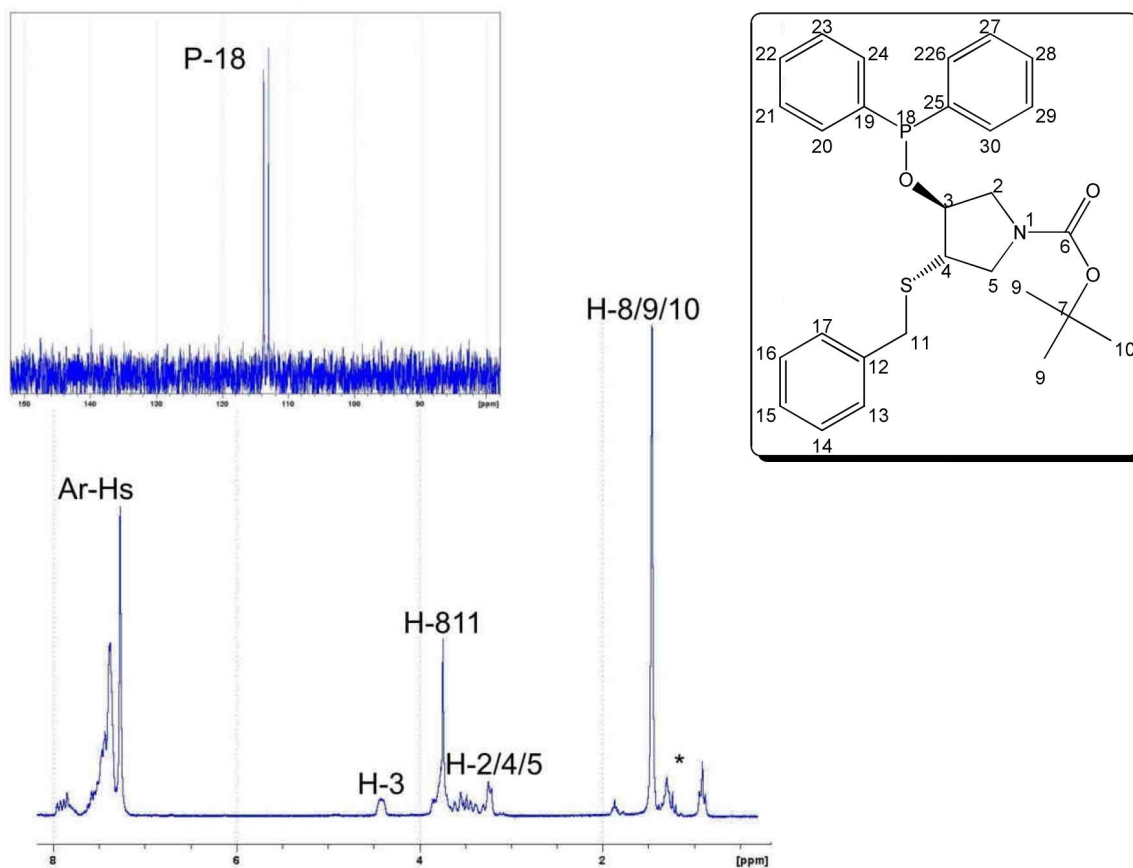


Abb. 120: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz) von *rac*-Boc^{Bz}S^{ph}POP in CDCl₃ bei $T = 25\text{ °C}$; * Pentan.

3.8.6. Infrarotspektroskopie

Im Infrarotspektrum (Abb. 121) von **125** in Methylenchlorid sind die beiden intensivsten Banden bei $\tilde{\nu} = 1689\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1406\text{ cm}^{-1}$ der Boc-Schizugruppe zuzuordnen. Das Phosphinit ist anhand der beiden Banden bei $\tilde{\nu} = 1051\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 977\text{ cm}^{-1}$ nachweisbar. Die Schwingungsbanden des Thioethers liegen im Bereich unterhalb von $\tilde{\nu} = 900\text{ cm}^{-1}$ und können somit nicht nachgewiesen werden.

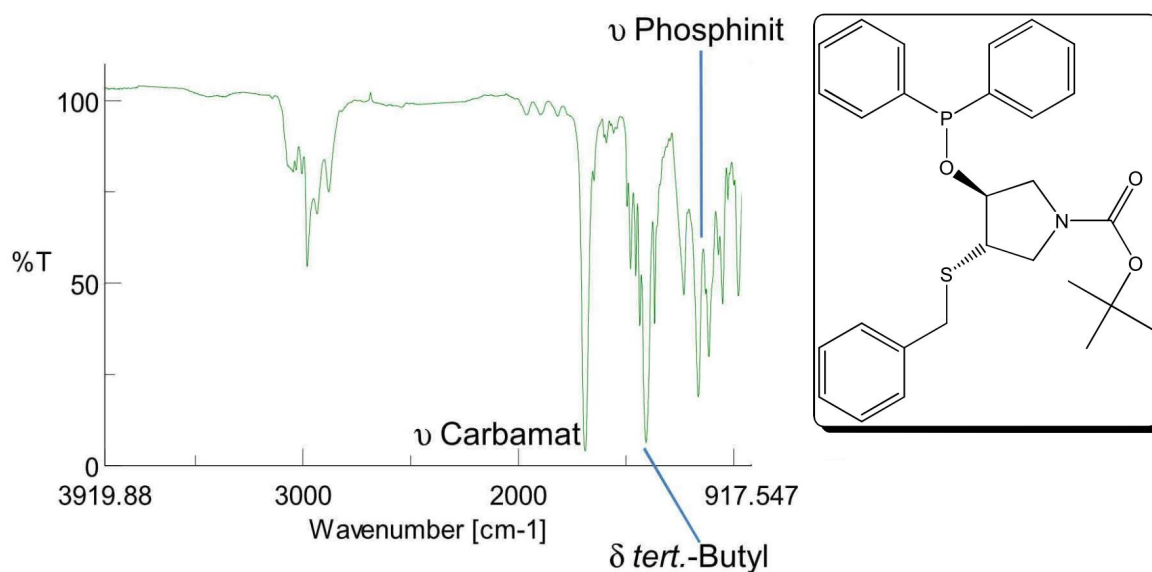


Abb. 121: IR-Spektrum von *rac*-Boc^{Bz}S^{Ph}POP in CH₂Cl₂.

3.9. Synthese von *P,N*-Liganden

3.9.1. Darstellung von Pyrazolylalkohole (*PzHP*) und Aminoalkohole (*AHP*)

Bei Öffnung der Epoxide **87**, **89** und **90** mit Pyrazol als Nucleophil in einer Schmelzreaktion bei $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann nur im Falle von **87** der Pyrazolylalkohol *rac*-BocPzHP (**120**) isoliert werden.^[90] Bei der Verwendung von DMF als Lösungsmittel und einer Reaktionstemperatur von $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. in der Mikrowelle oder durch Deprotonieren von Pyrazol mit Natriumhydrid zum Natriumpyrazolid in THF bei Raumtemperatur beobachtet man dagegen keine Epoxidöffnung. Mit dem weniger flüchtigen *tert*-Butylpyrazol kann bei allen Epoxiden in einer Schmelzreaktion die Ringöffnung zum Pyrazolylalkohol beobachtet werden (Abb. 122). Die isolierten Ausbeuten liegen im Bereich zwischen 50 und 70 %.

Die beiden Diastereomere (*R,R,S*)-**119** und (*S,S,S*)-**119** können durch eine enzymatische Racematspaltung mit Hilfe von Lipase B bzw. durch Rekristallisieren aus verschiedenen Lösungsmittel(gemischen) (u.a. EtAcO ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$); CH₂Cl₂-Hexan ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)) nicht getrennt werden.

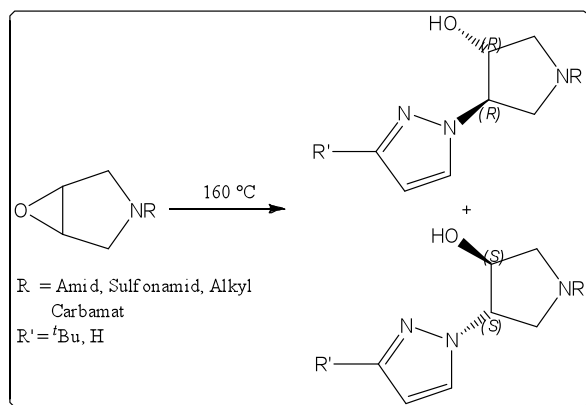


Abb. 122: Darstellung der Pyrazolylalkhole des Typs R^R PzHP.

Wenn **87** mit Salmiakgeist in Methanol bei $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h im Druckschlenkrohr erhitzt wird, bildet in Ausbeuten von 18 % der Aminoalkohol *trans*-(3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-butyloxycarboxylat-3-amino-4-hydroxypyrrolidin (**122**) (*rac*-BocAHP) als blass gelber Feststoff (Abb. 123). Die asymmetrische Ringöffnung (ARO) mit TMSN_3 mit dem Epoxid **107** liefert nach 18 Stunden bei Raumtemperatur nur in geringen Mengen den Alkohol.^[17]

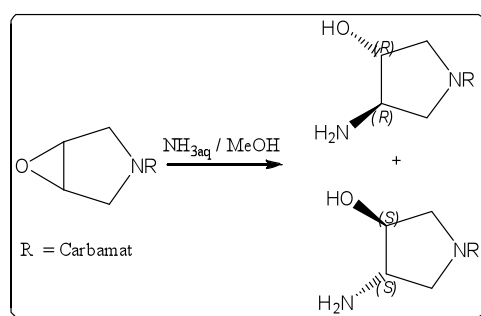


Abb. 123: Darstellung von *rac*-NHP.

Versuche **89** mit Anilin und katalytischen Mengen an $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2]$ in Diethylether bei Raumtemperatur bzw. $[\text{Bi}^{\text{III}}(\text{OTf})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ in Acetonitril bei $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ zu öffnen waren nicht erfolgreich.^[91] Erst bei hohen Temperaturen ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$) kann das Epoxid mit einem Amin ohne Zugabe eines Katalysators zum *trans*-(3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-butyloxycarboxylat-3-benzylamino-4-hydroxypyrrolidin (**123**) (*rac*-Boc^{Bz}AHP) geöffnet werden (Abb. 124). Die Reaktion erfolgt innerhalb weniger Stunden, aber offensichtlich wegen der eher mäßigen Ausbeuten auch unter Polymerbildung.

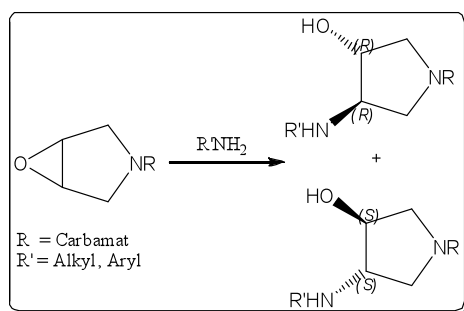


Abb. 124: Darstellung der Aminoalkohole des Typs R' AHP.

Mögliche Regioisomere die theoretisch durch eine Wasserstoffumlagerung am Pyrazol zu erwarten wären, treten, wie die Modelle von *N*-Methyl-3-(*tert*-Butylpyrazolyl)-4-hydroxypyrrolidin (Abb 125a) bzw. *N*-Methyl-5-(*tert*-Butylpyrazolyl)-4-hydroxypyrrolidin (Abb. 125b) belegen aus sterischen Gründen nicht zu beobachten.

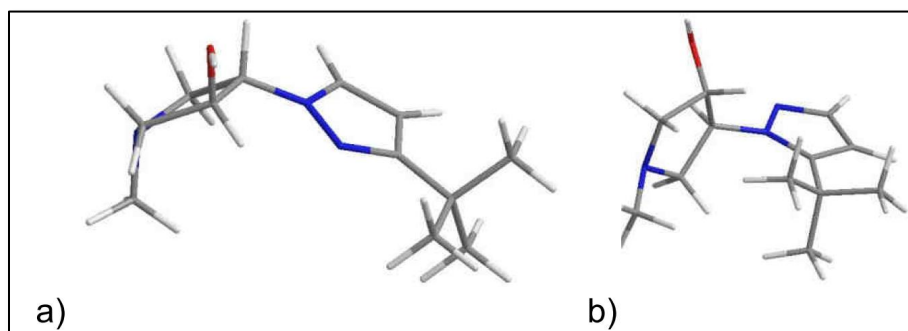


Abb. 125: Modelle der möglichen Regioisomere von Me^1PzHP .

Im CH-HMQC-NMR-Spektrum (Abb. 126) von **119** in CDCl_3 sind die beiden diastereotopen Methylgruppen H-**14** und H-**15** des Camphersulfonamids als zwei Singulets bei $\delta_{\text{H}} = 0.88$ und 1.11 ppm zu erkennen. Die *tert*-Butylgruppe H-**22/23/24** des Pyrazols erscheint bei $\delta_{\text{H}} = 1.25$ ppm als Singulett. Das Kohlenstoffatom C-**4**, welches direkt am Pyrazol gebunden ist, tritt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{C}} = 67.3$ ppm in Resonanz, während das Atom C-**3** an das die Alkoholgruppe gebunden ist bei $\delta_{\text{C}} = 75.2$ und 75.1 ppm in Form zweier Singulets bedingt durch die beiden Diastereomere in Resonanz tritt. Das substituierte Pyrazol ergibt drei Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = 102.8$ (C-**19**), 128.7 (C-**20**) und 162.7 (C-**18**) ppm. Die Ketogruppe C-**12** tritt $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als zwei Singulets bei $\delta_{\text{C}} = 215.7$ und 215,8 ppm in Resonanz.

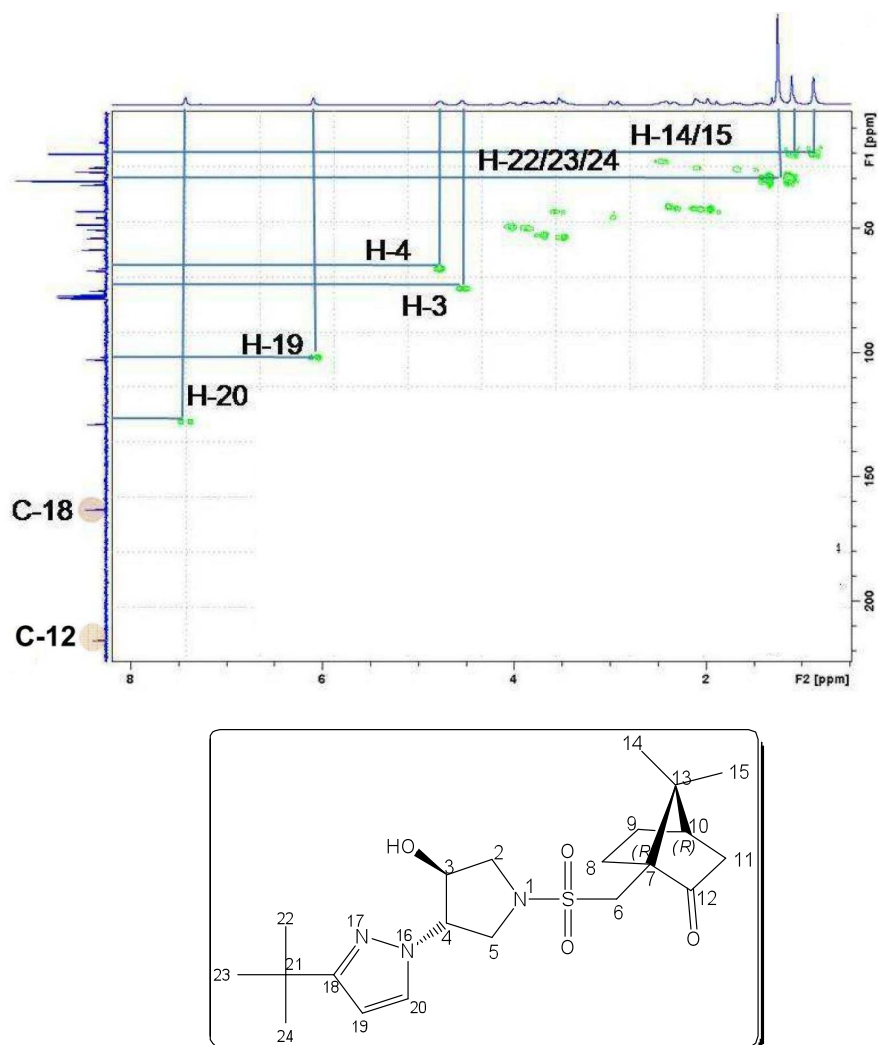


Abb. 126: CH-HMQC-Spektrum (200/50 MHz) von dias-Cam¹PzHP in CDCl₃ bei T = 25 °C.

3.9.2. Infrarotspektroskopie

Im IR-Spektrum (Abb. 127) von **119** ist neben den intensiven Absorptionsbanden der Keto-
 gruppe ($\tilde{\nu} = 1745 \text{ cm}^{-1}$) und des Sulfonamids ($\tilde{\nu} = 1340 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1141 \text{ cm}^{-1}$) eine intensive
 scharfe OH-Bande bei $\tilde{\nu} = 3511 \text{ cm}^{-1}$ erkennbar. Die relativ hohen Wellenzahlen für eine Al-
 koholvalenzschwingung, welche auch bei anderen Pyrazolylalkoholen beobachtet wird,
 spricht für das Vorliegen eines dimeren Alkohols im amorphen Feststoff.^[66]

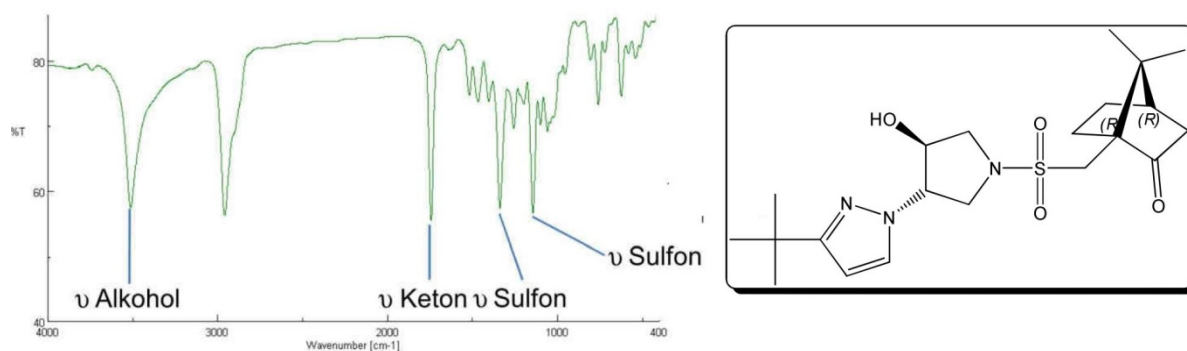


Abb. 127: IR-Spektrum von dias-Cam'PzHP als KBr-Pressling.

3.9.3. Kristallstruktur

Aus einer abdampfenden Ethanol/Wasser-Lösung von *rac*-B¹PzHP (**118**) bilden sich innerhalb einiger Tage von farblose Kristalle (Raumgruppe Pca2₁). Eine Trennung der Enantiomere er Kristallisation folgt nicht. Die Verbindung kristallisiert mit einem Äquivalent Wasser pro Molekül, das mit der Alkoholgruppe und der Amideinheit Wasserstoffbrücken eingeht.

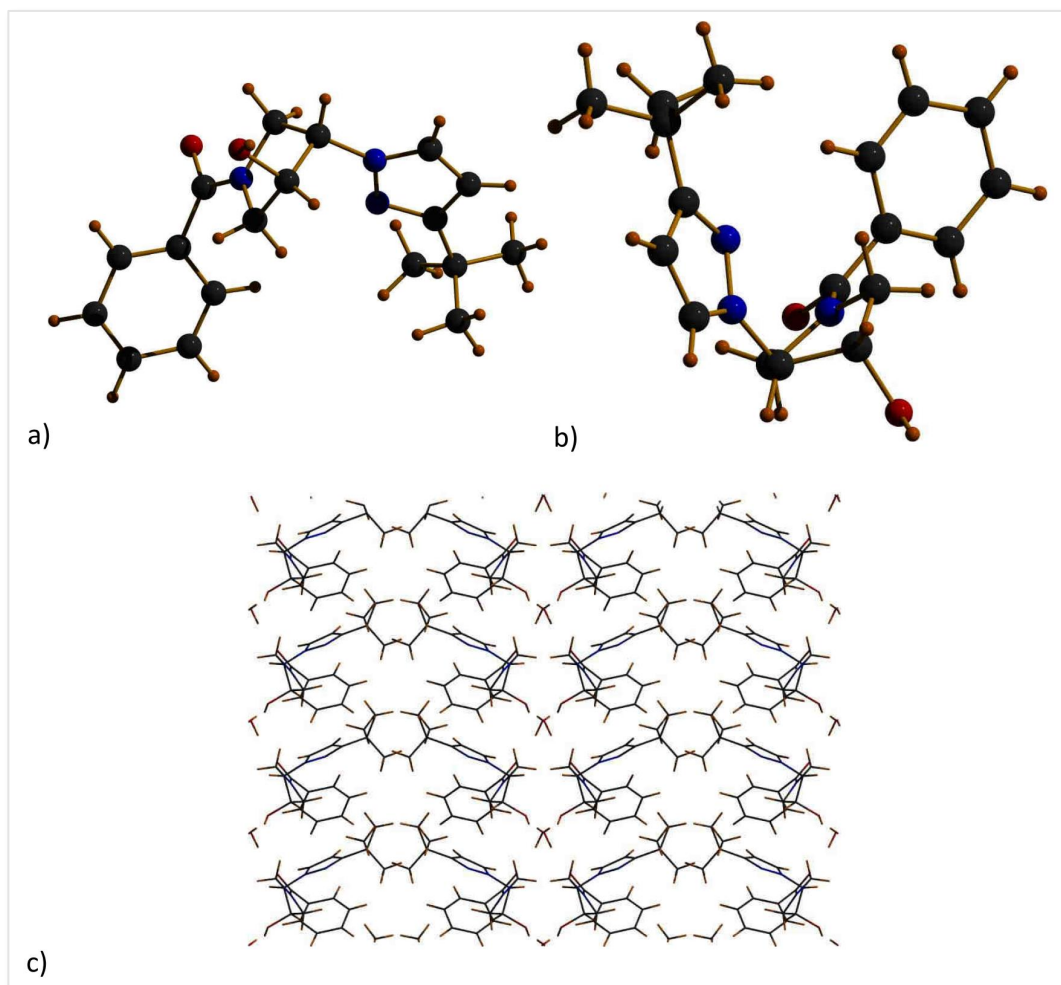


Abb. 128: Kristallstruktur von *rac*-B¹PzHP in verschiedenen Ansichten; ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: 1.3648(0) (N=N Pyrazol), 1.3591(0) (C-N Pyrazol), 1.4666(1) (C(3)-O Alkohol); 1.2635(1) (C=O Amid); 165.365(3) (Pz-C(3)-C(4)-OH); Raumgruppe: $Pca2_1$; farblose nadelförmige Kristalle aus einem abdampfenden Aceton/Wasser-Gemisch; kristallisiert mit einem Äquivalent. H_2O .

3.9.4. Darstellung der *P,N*-Liganden

Werden die racemische Pyrazolylalkhole *rac*-R^{R'}PzHP mit einem Chlorphosphan ($\text{R}^{\text{C}'}_2\text{PCl}$) in THF mit katalytischen Mengen an DMAP und Triethylamin als Base bei Raumtemperatur umgesetzt, bilden sich innerhalb weniger Stunden in guten Ausbeuten die entsprechenden racemischen *P,N*-Liganden des Typs *rac*-R^{R'}Pz^{R''}POP (Abb. 129).^[34, 92, 93] Bei keinem der Liganden kann das erhaltene Öl zur Kristallisation gebracht werden. Da die meisten der Verbindungen reaktiv rein erhalten werden, können die Rohprodukte ohne Reinigung weiter umgesetzt werden.

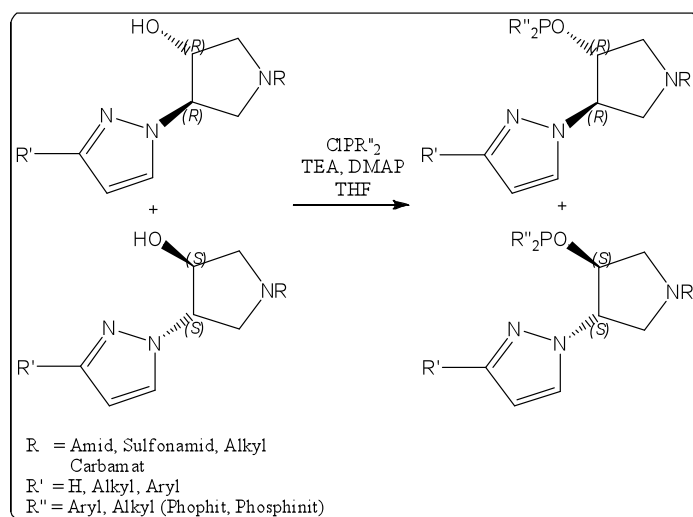


Abb. 129: Darstellung der P,N -Liganden des Typs $R'R''POP$.

Analog zu den $R'R''POP$ -Liganden verläuft die Darstellung der $R'PzR'$ POC-Liganden mit Cyclohexan als Ligandenrückgrat (Abb. 130). Hierzu werden die Verbindungen (1*R*,2*R*)-2-Pyrazol-1-yl-cyclohexan-1-ol ($PzHC$; 99 % *ee*), *trans*-(1*RS*,2*RS*)-(3-*tert*-Butylpyrazol-1-yl)-cyclohexan-1-ol (*rac*-^{*t*} $PzHC$), *trans*-(1*RS*,2*RS*)-(3-Methylpyrazol-1-yl)-cyclohexan-1-ol (*rac*-^{*Me*} $PzHC$), *trans*-(1*RS*,2*RS*)-(4',5',6',7',8'-Tetrahydro-4H-cyclo-hepta[c]pyrazol-1-yl)-cyclohexan-1-ol (*rac*-^{*CH*} $PzHC$) und *trans*-(1*RS*,2*RS*)-(3-Cyclohexylpyrazol-1-yl)-cyclohexan-1-ol *rac*-^{*Cy*} $PzHC$, welche von Dr. M. Barz hergestellt wurden, verwendet.^[37, 94] Wegen des schlechten elektrophilen Charakters von Bis(*tert*-butyl)chlorphosphan muss in diesem Fall der Alkohol mit Natriumhydrid in das nucleophilere Alkoholat überführt werden.

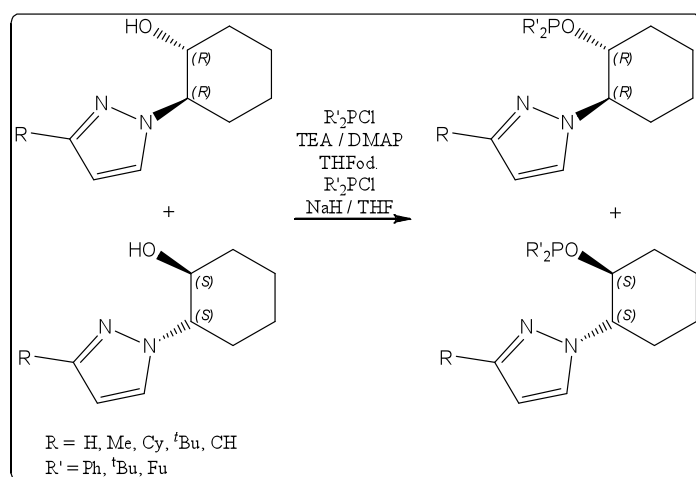


Abb. 130: Darstellung der P,N -Liganden des Typs $R'PzR'$ POC.

3.9.5. NMR-Spektroskopie

Die Abbildungen 131 und 132 zeigen die NMR-Spektren der Rohprodukte *dias*-*Cam*^t*Pz*^{Ph}*POP* (**128**) und *rac*-*Cy**Pz*^{Ph}*POC* (**131**). Die chemische Verschiebung der Phosphorkerne in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren ist weitgehend unabhängig vom Substituent in drei Position des Pyrazols und vom verwendeten Lösungsmittel (*R*^R*Pz*^{Ph}*POP*: δ_P = 114–117 ppm; *R**Pz*^{Ph}*POC*: δ_P = 111.0–112.0 ppm. In den ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren sind häufig außer Lösungsmittelresten nur geringe Mengen an oxidierten Liganden (z.B. *Cy**Pz*^{Ph}*POC=O* δ_P = 29.5 ppm) und Hydrolyseprodukte des Chlorphosphans (z.B. Ph₂P(H)O δ_P = 33.9 ppm) nachzuweisen. Die *P,N*-Liganden können im Allgemeinen ohne Schutzgasatmosphäre in nicht getrockneten Lösungsmitteln analysiert werden. Auch nach 24 h bei Raumtemperatur sind in C₆D₆ keine größeren Mengen an Phosphanoxid in den NMR-Spektren der Liganden nachweisbar. Sogar der *rac*-*Me**Pz*^t*POC*-Ligand (**135**) ist an Luft für kurze Zeit (< 1h) stabil und kann dadurch via GC/MS analysiert werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **128** in CDCl₃ (Abb. 131) erscheinen die beiden Methylgruppen H-14 und H-15 als drei Singulets bei einer chemischen Verschiebung von δ_H = 0.83, 0.86 und 1.10 ppm. Die *tert*-Butylgruppe des Pyrazolringes tritt bei δ_H = 1.26 ppm in Resonanz. Wegen der C₁-Symmetrie und der beiden Diastereomere sind die beiden Methylengruppen H-2 und H-5 chemisch nicht äquivalent und bilden mehrere Multipletts im Bereich zwischen δ_H = 3.60 und 4.05 ppm. Die Wasserstoffatome H-3 und H-4 sind isochron und treten als breites Multiplett bei δ_H = 4.81 ppm in Erscheinung. Der Kern H-19 des Pyrazolaromaten bildet ein Dublett bei δ_H = 6.16 ppm (³J_{H,H} = 1.0 Hz). Für das Lösungsmittel CDCl₃ typisch, bilden die aromatischen Wasserstoffatome des Diphenylphosphinites ein breites Singulett bei δ_H = 7.36–7.49 ppm.

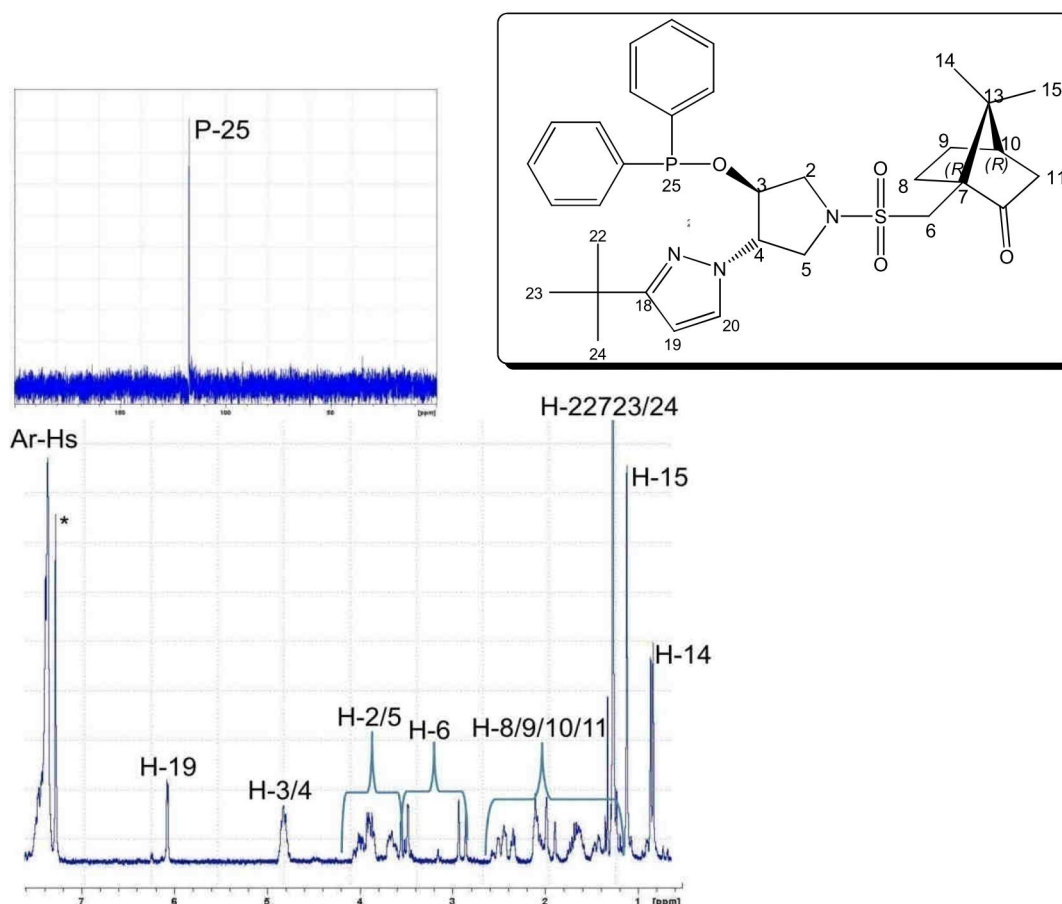


Abb. 131: ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz) von dias-Cam⁴Pz^{Ph}POP (nur ein Isomer als Struktur abgebildet) als Rohprodukt in CDCl₃ bei T = 25 °C; Einschub ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (81 MHz); * C₆D₆.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **131** in C₆D₆ (Abb. 132) erscheint das Signal des Diphenylphosphinites als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_P = 111.6$ ppm. Im ¹H-NMR-Spektrum bilden der substituierte Cyclohexanring ein komplexeres Aufspaltungsmuster im Bereich zwischen $\delta_H = 0.99$ und 2.21 ppm. Die Protonen der *tert.*-Butylgruppe tritt als Singulett bei $\delta_H = 1.61$ ppm in Resonanz. Das Methinproton H-1 tritt als Multipllett bei $\delta_H = 4.65$ ppm und das Proton H-2 bei $\delta_H = 3.91$ ppm ebenfalls als Multipllett in Resonanz. Die beiden Wasserstoffkerne des Pyrazolrings treten als zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_H = 6.19$ ppm (d; $^3J_{H,H} = 2.3$ Hz) (H-23) und $\delta_H = 7.15$ ppm (H-24) in Resonanz. Die beiden Phenylgruppen bilden in C₆D₆ gegenüber CDCl₃ zwei Multiplletts bei $\delta_H = 7.21$ –7.33 und 7.77 ppm.

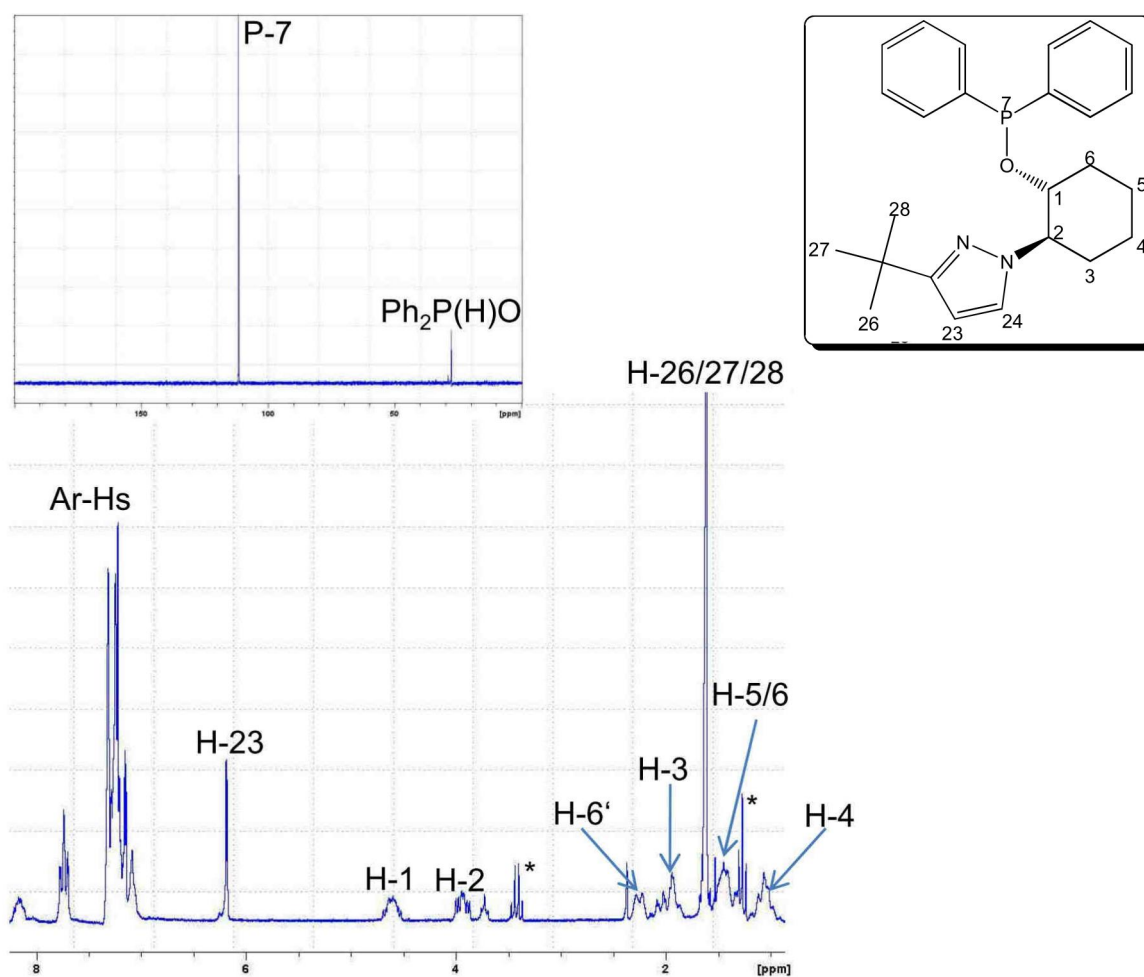


Abb. 132: ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (200/81 MHz) von $\text{rac}^1\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC}$ (nur ein Isomer als Struktur abgebildet) als Rohprodukt in C_6D_6 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; * Et_2O .

Der Ligand $\text{rac}^1\text{-1}'\text{-Difuranylphosphinit-2-(4',5',6',7',8'\text{-tetrahydro-4H-cyclohepta}[c]\text{pyrazol-1-yl)cyclohexan}$ (**134**) ($\text{rac}^{\text{-CH}}\text{-Pz}^{\text{Fu}}\text{POC}$) mit dem sehr elektronenarmen Difuranylphosphinit und dem elektronenreichem Tetrahydro-4H-cyclohepta[c]pyrazolylrests zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 65.7\text{ ppm}$ ein Singulett. Durch ^{13}C -HMQC-, H,H-COSY- (Abb. 134) und HMBC-NMR-Spektren (Abb. 132) Experimente können im Tetrahydro-4H-cyclohepta[c]pyrazolyl die Methylengruppen H-**23** ($\delta_{\text{H}} = 2.97\text{ ppm}$) und H-**27** ($\delta_{\text{H}} = 2.54\text{ ppm}$) eindeutig zugeordnet werden. Die Wasserstoffatome H-**24**, H-**25** und H-**26** sind nahezu isochron und bilden ein verbreitertes Singulett bei $\delta_{\text{H}} = 1.83\text{ ppm}$. Das Wasserstoffatom H-**22** des Pyrazolaromats tritt bei $\delta_{\text{H}} = 7.27\text{ ppm}$ als Singulett in Resonanz. Für das Kohlenstoffatom C-**22** ($\delta_{\text{C}} = 128.5\text{ ppm}$) ergibt sich aus dem HMBC-NMR-Spektrum eine $^1\text{J}_{\text{C,H}}$ -Kopplung von 158.5 Hz. Die beiden quartären Kohlenstoffatome treten bei $\delta_{\text{C}} = 119.5\text{ ppm}$ (C-**20**) und $\delta_{\text{C}} = 154.0\text{ ppm}$ (C-**21**) in Resonanz. Da die beiden Furanylringe des Phosphinites wegen der asymmetrischen Induktion des chiralen Zen-

trums C-1 diastereop sind, ergeben sie im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einen doppelten Satz an Signalen. Die Protonen H-11 und 16 bilden zwei Multipletts bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 6.14$ und 6.18 ppm. Die Kerne H-12 und H-17 treten jeweils als Dubletts bei $\delta_{\text{H}} = 6.69$ und 6.76 ppm ($^3J_{\text{H,H}} = 3.2$ Hz) in Resonanz.

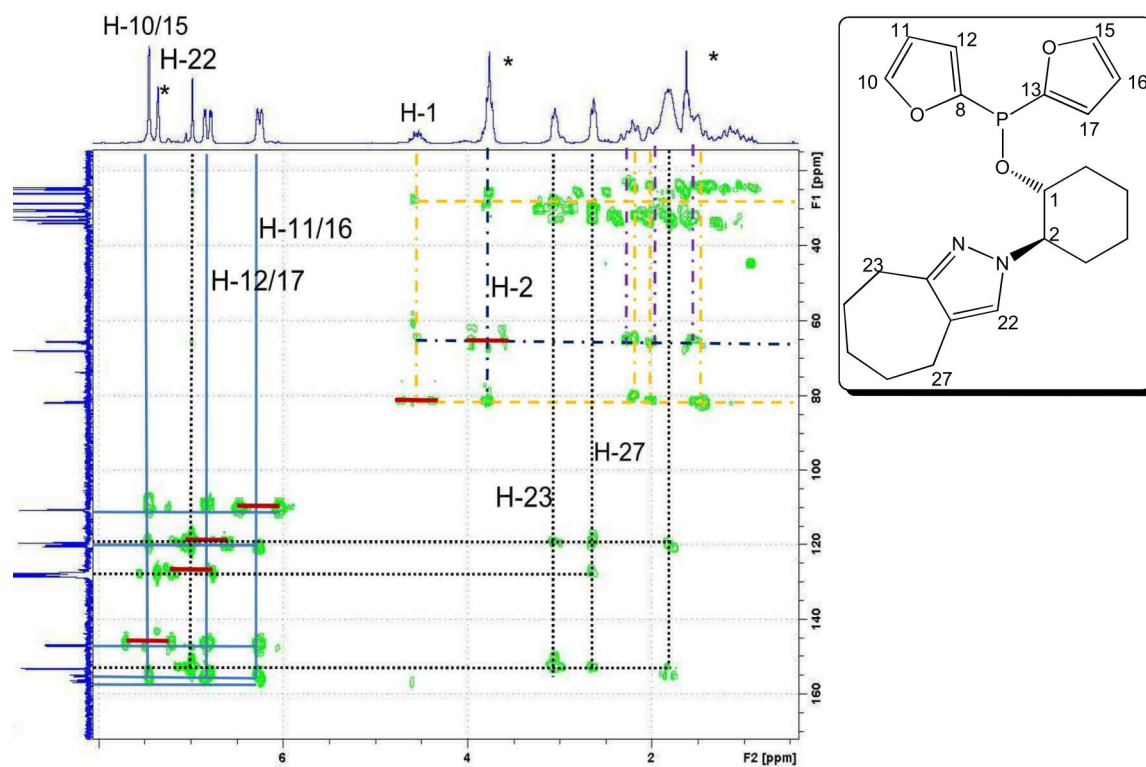


Abb. 133: HMBC-NMR-Spektrum (600/150 MHz) von $\text{rac-}^{\text{CH}}\text{Pz}^{\text{Fu}}\text{POC}$ in C_6D_6 bei $T = 25$ °C; rote Striche $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplung; * THF, C_6D_6 .

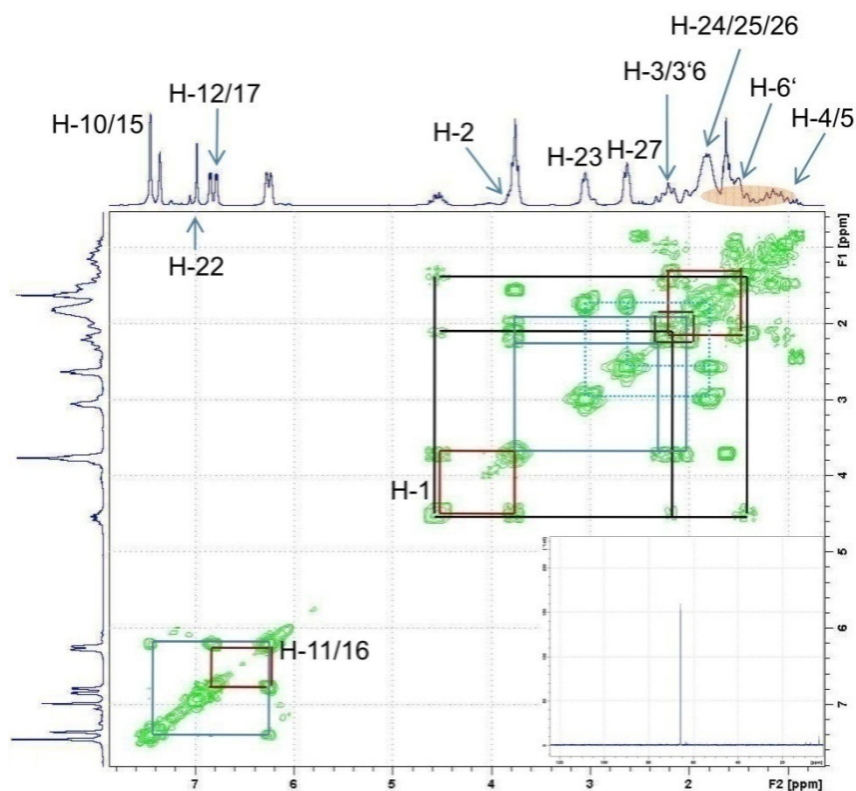


Abb. 134: H,H -COSY-NMR-Spektrum (600 MHz) von rac - $^{CH}Pz^{Fu}$ POC in C_6D_6 bei $T = 25\text{ }^\circ C$; Einschub $^3P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum.

Die korrespondierenden Signale des Bisfuranylphosphinites (Abb. 135) sowie die Phosphor-Kohlenstoff- ($^xJ_{P,C}$) und die Kohlenstoff-Wasserstoff-Kopplungen ($^1J_{C,H}$) im ^{13}C bzw. HMBC-NMR-Spektrum sind in Tab. 23 aufgelistet. Die Signalschwerpunkte für die $^xJ_{P,C}$ -Kopplungen werden durch die Korrelationssignale des HMBC-NMR-Spektrums bestimmt.^[95, 96]

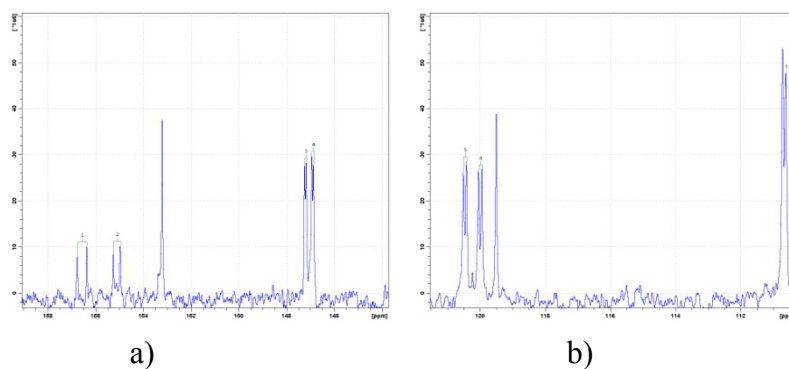


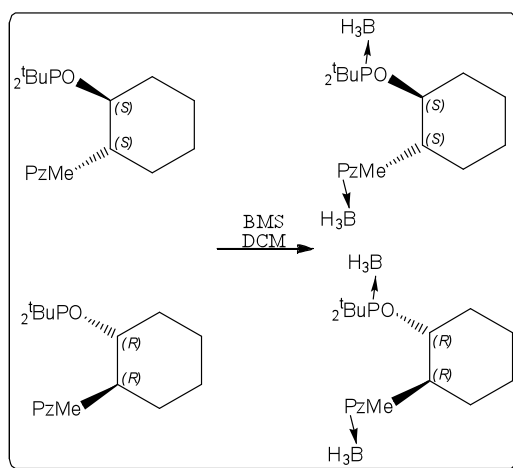
Abb. 135: Ausschnitte aus dem Aromatenbereich des $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz) von rac - $^{CH}Pz^{Fu}$ POC in C_6D_6 bei $T = 25\text{ }^\circ C$

Tab. 23: Ausgewählte $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und HMBC-Daten von $\text{rac-}^{\text{CH}}\text{Pz}^{\text{Fu}}\text{POC}$.

Nummer	δ_{C} [ppm]	$^x\text{J}_{\text{P,C}}$ [Hz]	$^1\text{J}_{\text{C,H}}$ [Hz]
11	110.6	1.1	179.9
16	110.7	-	179.9
12	120.0	12.1	171.8
17	120.5	15.1	171.8
10	146.8	3.6	202.7
15	147.2	3.9	202.7
8	155.1	14.5	-
13	156.4	19.6	-

21	119.5	-	-
22	128.4	-	179.3
20	154.0	-	-

Bei dem Ligand **135**, welcher als Rohprodukt ($\delta_{\text{P}} = 145.2$ ppm) signifikante Verunreinigungen in Form des Phosphanoxids $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{H})\text{O}$ ($\delta_{\text{P}} = 63.4$ ppm) und des Chlorphosphans ($\delta_{\text{P}} = 147.9$ ppm) beinhaltet, erfolgt die Reinigung des Produkts zu analytische Zwecken durch das Schützen des Phosphoratoms und des Stickstoffatoms mit Hilfe von BMS (Abb. 136). Als Boranaddukt **135**- BH_3 kann der Ligand an Luft aufgearbeitet werden, da er so hydrolyse- und oxidationsunempfindlich ist

Abb. 136: Schützen von freien Liganden mit Hilfe von BMS am Beispiel von $\text{rac-}^{\text{Me}}\text{Pz}^t\text{POC}$.

Dass, wie in Abbildung 138 gezeigt, das Stickstoffatom N-19 des Pyrazols und das Phosphoratom geschützt sind, kann im ^{11}B -NMR-Spektrum anhand zweier Signale in dem zu erwar-

tenden Bereich bewiesen werden. Das breite Singulett bei $\delta_B = -18.3$ ppm ist dem Boran, welches im Pyrazol koordiniert ist, zu zuordnen. Das Multipllett bei $\delta_B = -39.5$ ppm liegt im typischen Bereich von Phosphor-Boran-Addukten.^[97] Das Quadropolmoment des Boratoms verursacht im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 137) eine starke Signalverbreiterung der leicht hochfeldverschobenen Resonanz des Alkylphosphinites bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_P = 143.2$ ppm. Die Protonen der beiden BH_3 -Gruppen ergeben im ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 (Abb. 136) ein sehr breites Singulett im Bereich zwischen $\delta_H = 2.59$ und 3.33 ppm. Die beiden diastereotopen tert-Butylgruppen H-9/10/11 und H-13/14/15 bilden zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_H = 0.81$ und 1.19 ppm mit einer Phosphor-Wasserstoff-Kopplung von $^2J_{\text{P,H}} = 13.2$ Hz. Die korrespondierende Resonanzen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von C-9/10/11 und C-13/14/15 erscheinen bei $\delta_C = 26.5$ ppm (s br) und bei $\delta_C = 27.1$ ppm (d; $^3J_{\text{P,C}} = 2.1$ Hz) (Abb. 137).^[98] Die Phosphor-Kohlenstoffatom-Kopplung beträgt $^2J_{\text{P,C}} = 68.8$ Hz und ist gegenüber der Kopplung zum quartären Kohlenstoffatom C-12 und C-16 fast doppelt so groß ($\delta_C = 35.0$ (d; $^1J_{\text{P,C}} = 32.3$ Hz); 35.4 (d; $^1J_{\text{P,C}} = 31.6$ Hz)). Der Kern C-1 tritt bei $\delta_C = 80.6$ ppm als Dublett in Resonanz ($^2J_{\text{P,C}} = 5.6$ Hz). Das Kohlenstoffatom C-2 ist von der chemischen Verschiebung im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vergleichbar mit den Pyrazolylalkohlen (vgl. Abb xx). Durch die Nähe des Phosphoratoms spaltet das Signal aber in ein Dublett auf ($\delta_C = 62.1$ (d; $^3J_{\text{P,C}} = 5.5$ Hz)). Das Pyrazol zeigt im ^1H -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei $\delta_H = 5.59$ (d; $^3J_{\text{H,H}} = 3.0$ Hz) und 6.61 (d; $^3J_{\text{H,H}} = 2.9$ Hz) ppm. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden dem Pyrazol die Signale bei den chemischen Verschiebungen von $\delta_C = 106.2$ (C-20), 128.3 (C-21) und 146.9 (C-19) ppm zugeordne

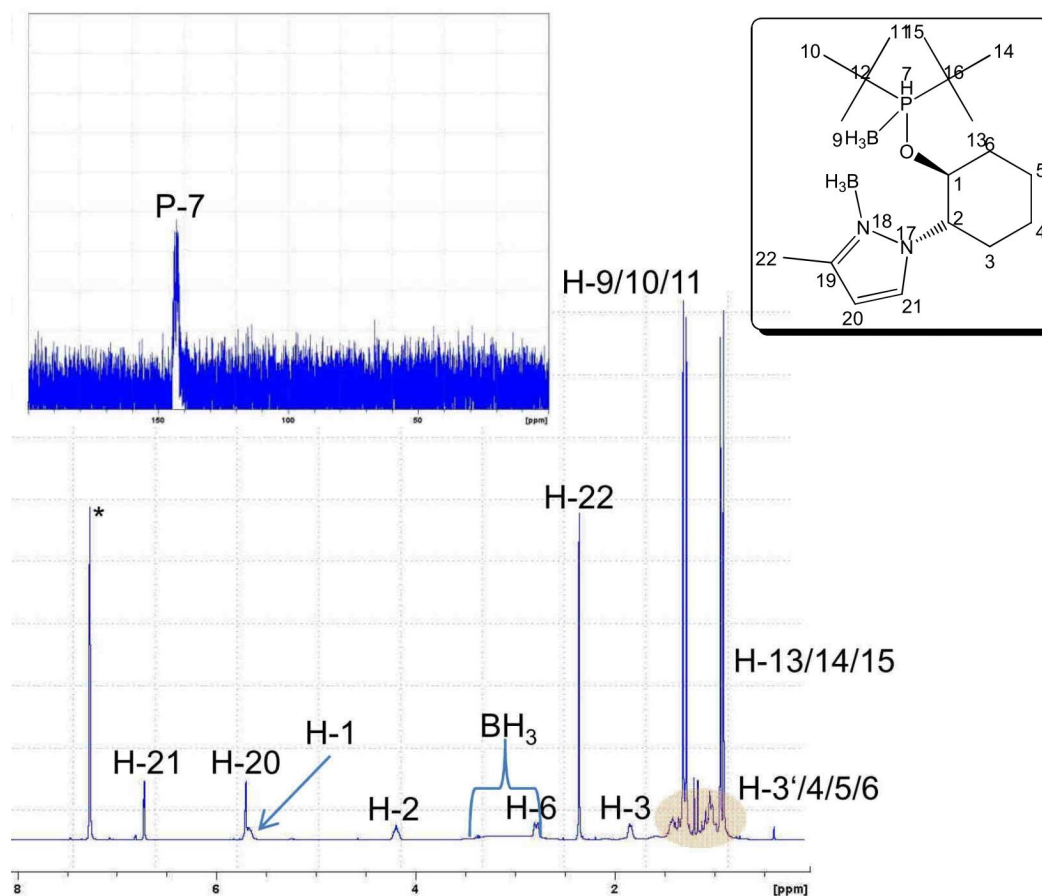


Abb. 137: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz) von $\text{rac-MePz}'\text{POCBH}_3$ in C_6D_6 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; * C_6D_6 ; Einschub: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81 MHz).

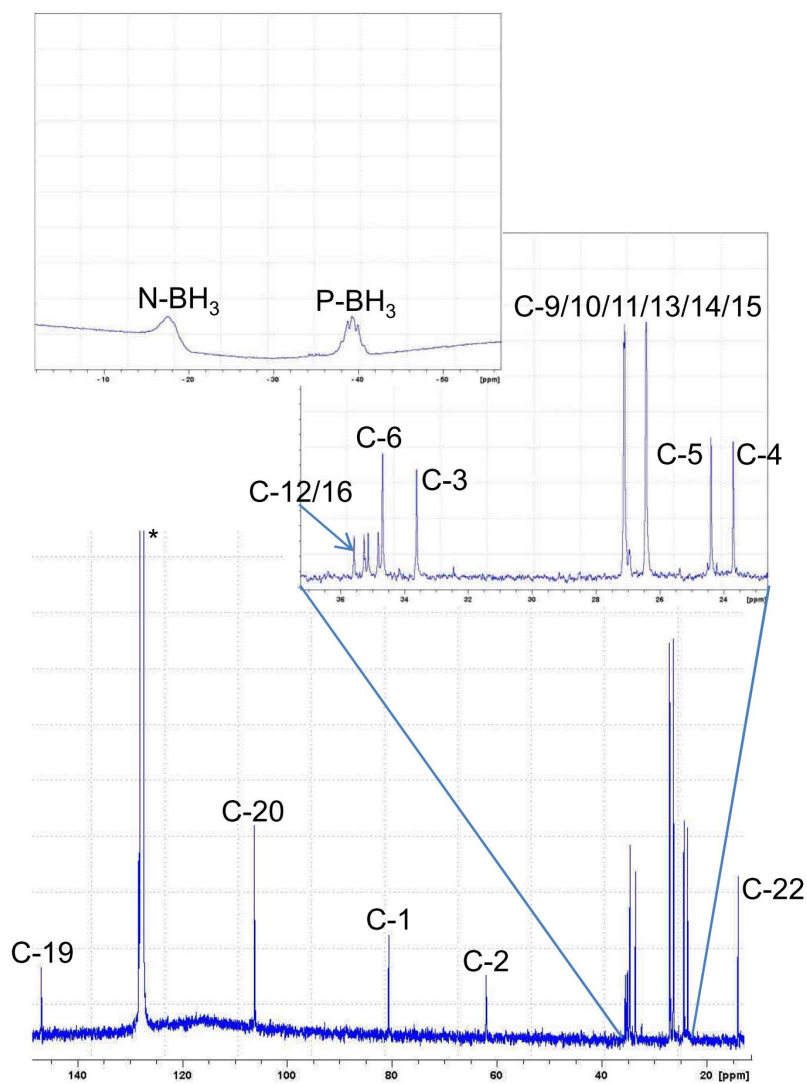


Abb. 138: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - (100 MHz)-NMR-Spektrum von *rac*- $^{\text{Me}}\text{Pz}^1\text{POC BH}_3$ in C_6D_6 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$;
 * C_6D_6 ; Einschub: ^{11}B -NMR-Spektrum.

3.9.6. Massenspektroskopie

Alle hergestellten $^R\text{Pz}^R\text{POC}$ -Liganden können mit Hilfe des GC/MS nachgewiesen werden. Beispielhaft ist im Falle von **135** (Abb. 139) das Mutterion mit geringer Intensität bei $m/z = 406$ zu erkennen. Das Ion mit $m/z = 349$ ist dem Fragment $[\text{M}-^t\text{Bu}]^+$ zu zuordnen. Das Kation mit der Masse $m/z = 204$ rührt von einer Abspaltung von Diphenylphosphinit her und ist das Signale mit der größten Intensität.

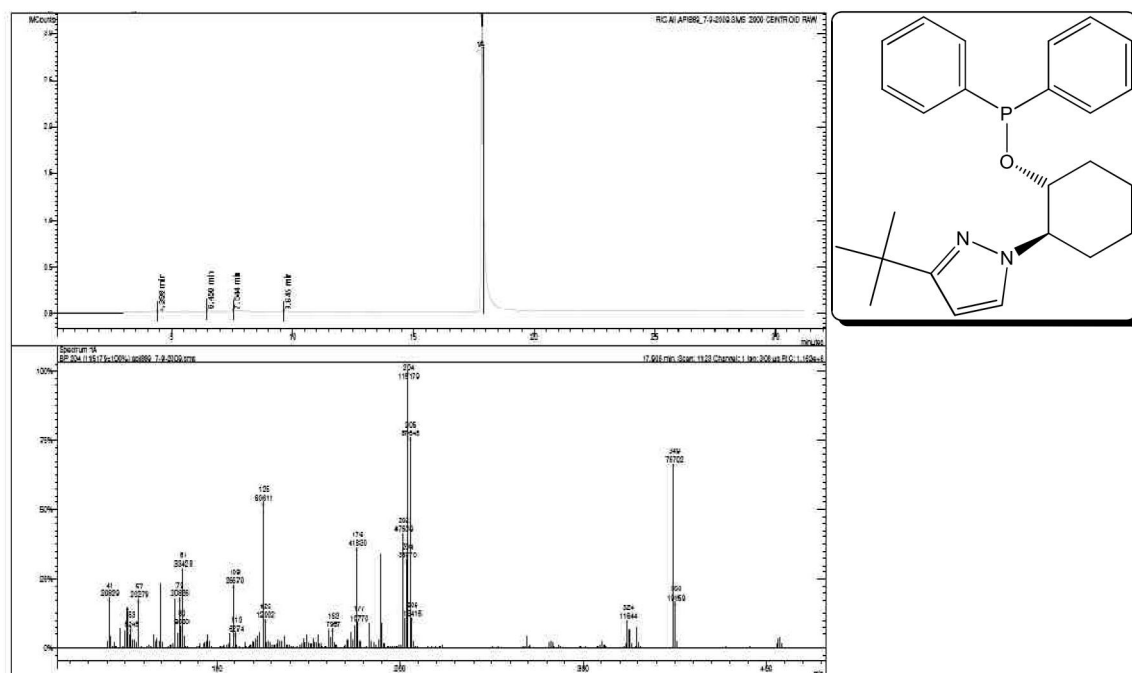


Abb. 139: GC/MS von $rac\text{-}^1Pz^{Ph}POC$ (Methode 120–150 °C; Aceton, $t = 17.8$ min).

3.9.7. Infrarotspektroskopie

Nach der Veresterung der Alkoholgruppe des Pyrazolylalkohols zum P,N -Liganden ist im Infrarotspektrum keine breite Bande der Valenzschwingung der Hydroxylgruppe mehr erkennbar. Als repräsentatives Beispiel ist in Abbildung 139 das IR-Spektrum von **132** in Methylenchlorid gezeigt. Die Bande der C-H Valenzschwingungen des Pyrazols ($\tilde{\nu} = 3072\text{ cm}^{-1}$) befindet sich bei kürzerer Wellenlänge als die Valenzschwingung des Aromaten der Phosphinitgruppe ($\tilde{\nu} = 3046\text{ cm}^{-1}$). Die *tert*-Butylgruppe und das Cyclohexangerüst erzeugen zwei sehr intensive Banden der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 2930$ und 2855 cm^{-1} . Die P–Aryl- sowie die P–O-Valenzschwingungen, welche bei $\tilde{\nu} = 1434\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1048\text{ cm}^{-1}$ Absorptionsbanden mittlerer bzw. hoher Intensität ergeben, sind charakteristisch für die Diphenylphosphinitgruppe.

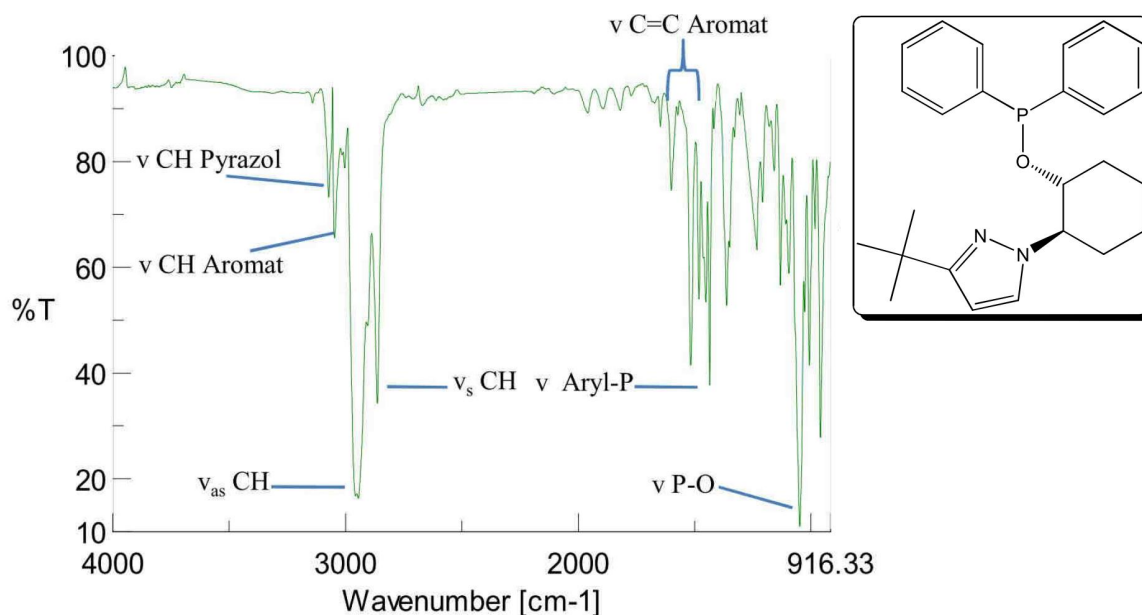


Abb. 140: IR-Spektrum von *rac*-¹Pz^{Ph}POC in CH₂Cl₂.

Im IR-Spektrum (Abb. 140) von **135**-BH₃ treten im Bereich der Phosphiniteschwingungen zwei intensive Banden bei $\tilde{\nu} = 1035 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1161 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen der beiden Boranschutzgruppen bilden im Bereich von $\tilde{\nu} = 2389\text{--}2281 \text{ cm}^{-1}$ mehrere Banden.^[73]

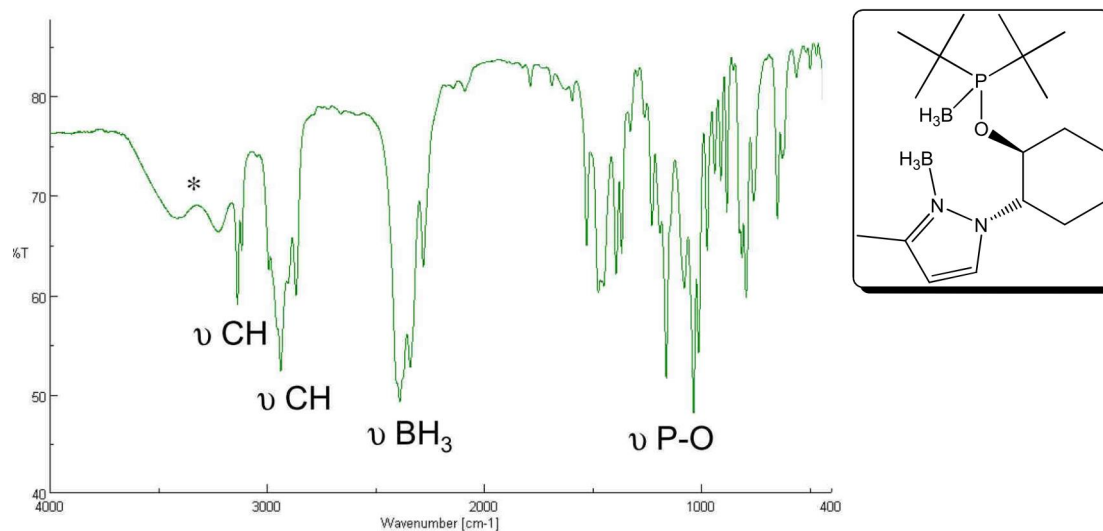


Abb. 141: IR-Spektrum von *rac*-MePztPOCBH₃ als KBr-Pressling.

3.10. Darstellung der *AMPP*-Liganden

Aus den Aminoalkoholen des Typs *rac-R^{R'}AHP* können mit Hilfe von Chlorphosphanen die *AMPP*-Liganden des Typs *R^{R'}A^{R''}POP* hergestellt werden (Abb. 142).^[99, 100] Gegenüber den Phosphiniten ist bei den Aminophosphanen eine starke Hochfeldverschiebung im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von $\Delta\delta_P = 120 - 100$ hin zu $\delta_P = 20-50$ ppm zu beobachten.^[101]

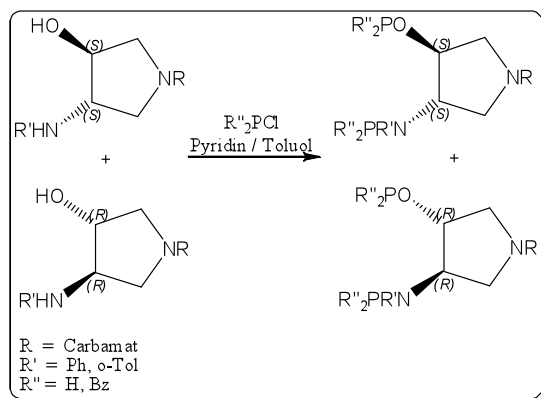


Abb. 142: Darstellung der *AMPP*-Liganden des Typs *R^{R'}A^{R''}POP*.

3.11. Darstellung der *AMPN*-Liganden

Aus *rac-cis-2*-Pyrazolylcyclohexan-1-amin kann bei der Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan in THF bei Raumtemperatur in geringen Ausbeuten und mit größeren Verunreinigungen der Aminophosphanpyrazolyligand *rac-cis-PzA^{Ph}PC* (**138**) vom Typ *AMPN* hergestellt werden (Abb. 143).^[39]

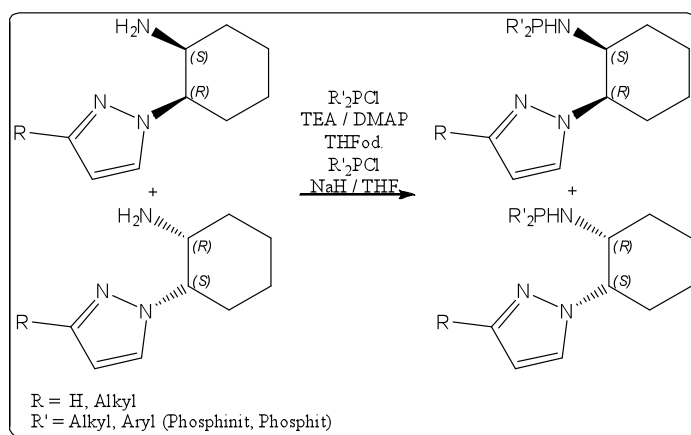


Abb. 143: Darstellung des *AMPN*-Liganden *rac-cis-PzA^{R'}PC*-Liganden.

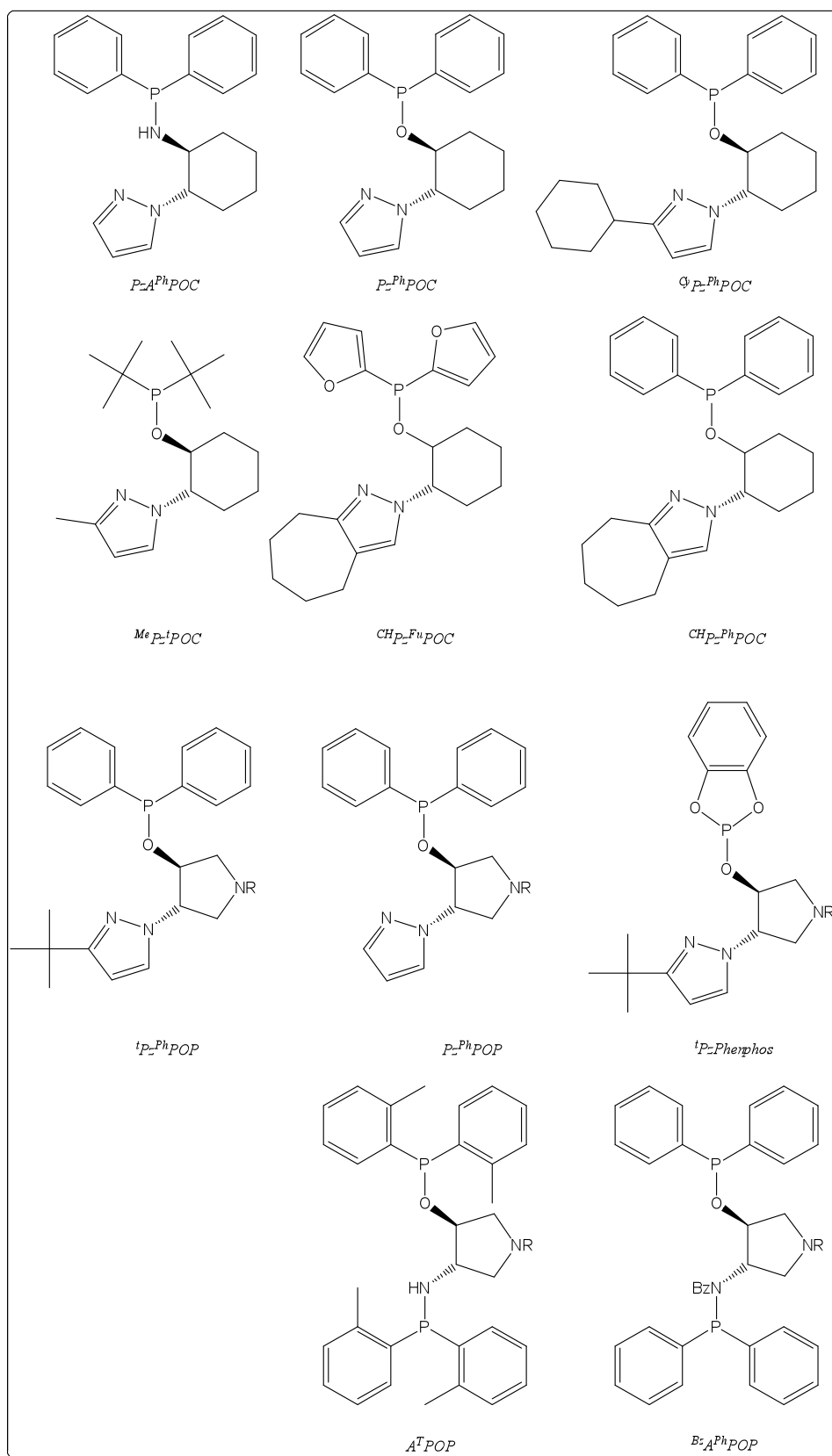


Abb. 144: Strukturen der $R^R Pz^{R'} POC$ - und $R^R Pz^{R''} POP$ -Liganden.

In Abbildung 144 sind alle synthetisierten *P,N*- und *AMPP*-Liganden abgebildet. Die chemischen Verschiebungen in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der freien Liganden sind in Tabelle 24 aufgelistet.

Tab. 24: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Daten zu *P,N*-, *AMPP*- und *AMPN*-Liganden.

Nummer	Ligand	^{31}P [ppm / Lsm] (25 °C)
126	<i>MeBz^tPz^{Ph}POP</i>	113.7; 114.2 [CDCl ₃]
127	<i>B^tPzPhenphos</i>	127.5; 128.2 (CDCl ₃)
128	<i>Cam^tPz^{Ph}POP</i>	117.3 [CDCl ₃]
129	<i>BocPz^{Ph}POP</i>	115.7; 116.3 [CDCl ₃]
130	<i>Pz^{Ph}POC</i>	111.3 [C ₆ D ₆]
131	<i>CyPz^{Ph}POC</i>	11.5 [C ₆ D ₆]
132	<i>^tPz^{Ph}POC</i>	111.6 [C ₆ D ₆]
133	<i>^{CH}Pz^{Ph}POC</i>	111.0 [C ₆ D ₆]
134	<i>^{CH}Pz^{Fu}POC</i>	65.7 [C ₆ D ₆]
135	<i>MePz^tPOC</i>	145.2 [C ₆ D ₆]
136	<i>BocA^TPOP</i>	21.8; 21.9; 101.1; 101.5 [CDCl ₃]
137	<i>Boc^{Bz}A^{Ph}POP</i>	45.7; 48.3; 112.4; 113.6 [CDCl ₃]
138	<i>PzA^{Ph}PC</i>	36.5 [C ₆ D ₆]

3.12. Synthese von *P,P'*-Liganden

Die Epoxidöffnung von **87** mit NaPPh₂ in THF bei Raumtemperatur liefert in durchschnittlichen Ausbeuten den Phosphanylalkohol *rac*-Boc^{Ph}PHP (**121**) (Abb. 145). Versuche die Verbindungen durch Kristallisation zu Reinigen waren nicht erfolgreich. Mit sehr geringen Menge konnte zwar säulenchromatographisch (unter Schutzgas) eine Reinigung erreicht werden, dies war aber im größeren Maßstab nicht mehr möglich. Somit konnte die Synthese des *PhP^{Ph}POP*-Liganden nicht mehr weitergeführt werden.

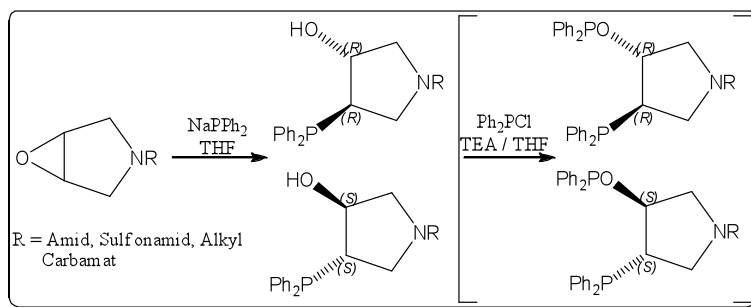


Abbildung 145: Syntheseversuch zur Darstellung von $rac\text{-}P^Ph\text{POP}$.

Die Darstellung von $trans\text{-}(1RS,2RS)\text{-1-Diphenylphosphinit-2-diphosphanylcyclohexan}$ (**139**) ($rac\text{-}P^Ph\text{POC}$) erfolgt aus $trans\text{-}(1RS,2RS)\text{-1-Diphenylphosphanylcyclohexan-1-ol}$ und Chlordiphenylphosphan in THF mit Triethylamin und katalytischen Mengen an DMAP bei Raumtemperatur (Abb. 146).^[102]

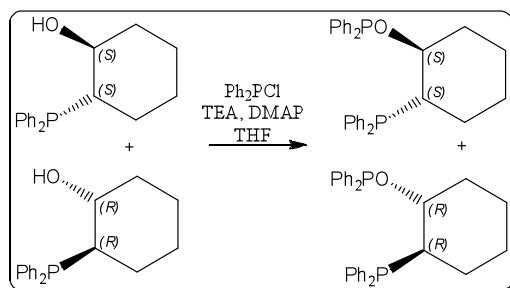


Abb. 146: Darstellung des P,P' -Liganden $rac\text{-}P^Ph\text{POC}$.

Der P,P' -Ligand **139** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta_{\text{P}} = -10.3$ ppm (Phosphan), und ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 106.7$ ppm (Phosphinit).

Im in Abbildung 147 gezeigten CH-HMQC-NMR-Spektrum von **139** in CDCl_3 erscheinen die Resonanzen der Kerne H-1 bzw. C-1 bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 3.90$ (m) ppm und $\delta_{\text{C}} = 79.1$ (pst; $^{\text{ps}}J = 18.9$ Hz) ppm. Die Signale der Methingruppe H-2 bzw. C-2 in Nachbarschaft des Phosphans erscheinen im höheren Feld bei $\delta_{\text{H}} = 2.79$ (m) ppm und $\delta_{\text{C}} = 40.1$ ppm (dd; $^1J_{\text{P,C}} = 16$ Hz; $^3J_{\text{P,C}} = 5.8$ Hz). Die Methylenprotonen H-3, H-4, H-5 und H-6 können mit Hilfe des HMQC- und des H,H-COSY-NMR-Spektrums nicht eindeutig unterschieden werden. Die aromatischen Protonen des Phosphints und Phosphans bilden im ^1H -NMR-Spektrum ein überlagertes Multiplett im Bereich zwischen $\delta_{\text{H}} = 7.32$ und 7.50 ppm. Die korrespondierenden Resonanzen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind bedingt durch die Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungen dadurch dass die vier Aromaten sich diastereotop verhalten, eine komplexe Aufspaltung im Bereich zwischen $\delta_{\text{C}} = 128.5$ ppm und $\delta_{\text{C}} = 142.7$ pp

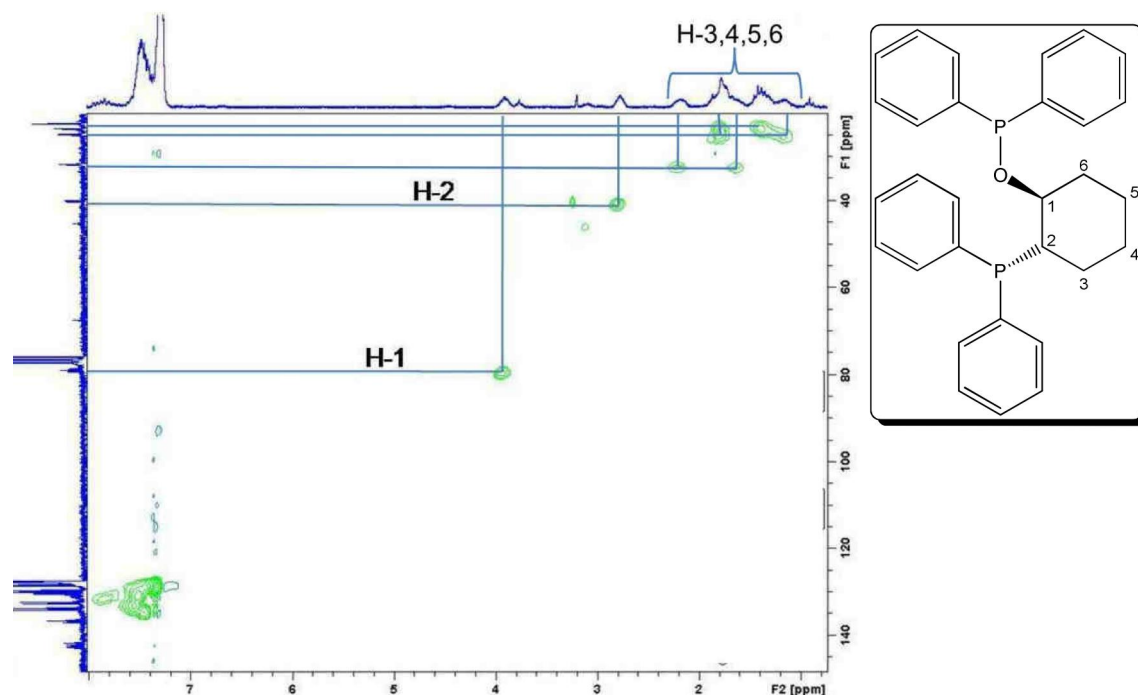


Abb. 147: CH-HMQC-Spektrum (200/50 MHz) von $rac\text{-}P^hP^hPOC$ in $CDCl_3$ bei $T = 25\text{ }^\circ C$.

Der massenspektroskopische Nachweis mit Hilfe des GC/MSs ist bei **139** ($M = 468.51\text{ g/mol}$) nicht möglich. Das Infrarotspektrum von **139** in Methylenchlorid kann die Bildung des P,P' -Liganden durch die Abwesenheit der intensivem Absorptionsbanden der Alkoholgruppe bewiesen werde.

3.13. Rutheniumkomplexe

3.13.1. Rutheniumarenkomplexe

3.13.1.1. Synthese der Komplexe der Typen $[(\text{Ru}^{\text{II}})_x(\mu_1\text{-Cl})_{2x}(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_x(\text{Ligand})]_x$ $x = 1, 2$.

Wird der chloroverbrückte Halbsandwichkomplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$ mit zwei Äquivalenten eines P,P -, P,P' -, P,N - oder P,S -Liganden in Methylenchlorid gelöst, ändert sich die Farbe der Lösung innerhalb weniger Minuten von hellrot hin zu dunkelrot.^[103-105] Durch Fällen mit Pentan erhält man rote Feststoffe. Es handelt sich dabei im Allgemeinen um luftstabile Verbindungen mit guten Löslichkeiten in den meisten organischen Lösungsmitteln. Bei den symmetrischen P,P -Liganden (Abb. 148) können beide Phosphoratome an jeweils einem Rutheniumatom koordinieren (Typ: $[(\text{Ru}^{\text{II}})_2(\mu_1\text{-Cl})_4(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2(\kappa^2\text{-Ligand})]$).^[106] Es kann aber auch nur ein Phosphoratom an das Metallzentrum koordinieren. Dann bildet sich ein Komplex des Typs $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^1\text{-Ligand})]$.^[106, 107] Bei den P,N - und P,S -Liganden koordiniert erwartungsgemäß nur das Phosphoratom an das Metallzentrum (Typ: $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2(\kappa^1\text{-Ligand})]$).^[108] Bei den P,P' -Liganden bindet nur das Phosphinit und nicht das Phosphan an das Rutheniumatom (Typ: $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2(\kappa^1\text{-Ligand})]$) wenn die Reaktion in Methylenchlorid bei Raumtemperatur durchgeführt wird.^[109]

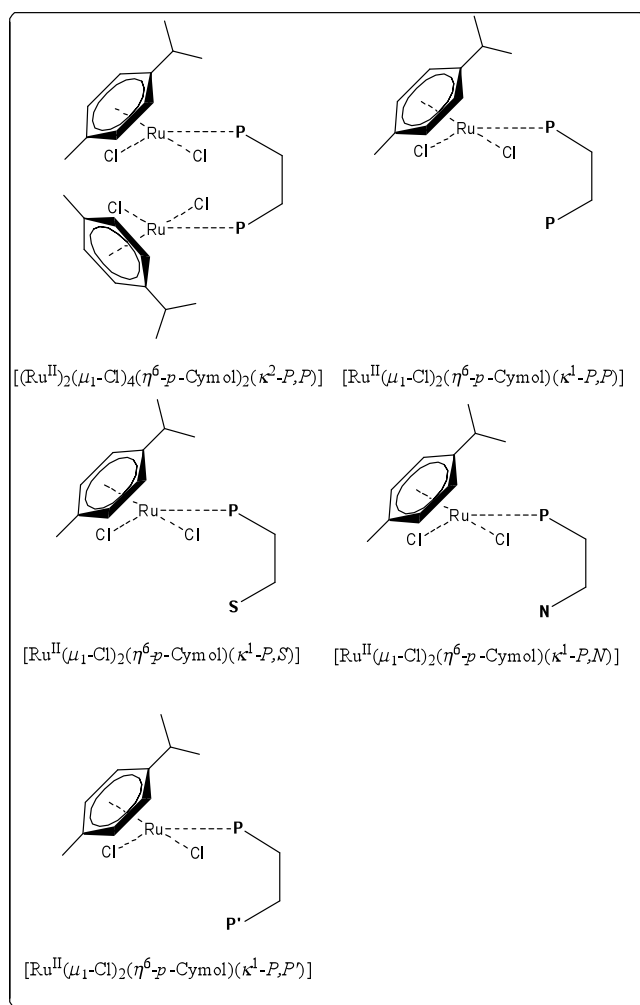
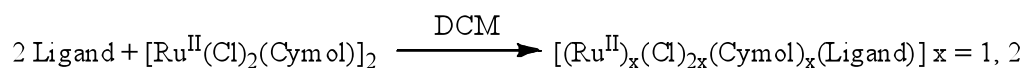


Abb. 148: Darstellung von Rutheniumkomplexen der Typen $[(\text{Ru}^{\text{II}})_x(\mu_1\text{-Cl})_{2x}(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_x(\kappa^1\text{-Ligand})]$ $x = 1, 2$.

3.13.1.2. NMR-Spektroskopie

3.13.1.3. Umsetzungen mit *P,P*-Liganden

Die Umsetzung von **71** mit $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$ (1:1) in Methylenchlorid bei Raumtemperatur kann man den Komplex $[(\text{Ru}^{\text{II}})_2(\mu_1\text{-Cl})_4(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2(\kappa^1\text{-}Ph^{Ph}POP)]$ (**147**) in einer Ausbeute von 59 % isolieren (Abb. 149 **1**). Wird die Vorstufe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_4(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2(\text{Py})]$ verwendet, erkennt man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem breiten Signal des Komplexes **147** ($\delta_{\text{P}} = 117.3$ ppm) weitere Resonanzen bei $\delta_{\text{P}} = 115.5$ ppm, $\delta_{\text{P}} = 115.1$ ppm und $\delta_{\text{P}} = 113.7$ ppm. Ein ähnliches Spektrum erhält man beim Erhitzen von **71** mit $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$ in DMF bei $T = 100$ °C ($t = 10$ Minuten). Die Umsetzung von (+)-

Ph^{Ph}POP mit $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$ mit Cyclohexandiamin in Toluol zeigen die NMR-Spektren (Abb. 149 **3**), dass neben dem Typ $[(\text{Ru}^{\text{II}})_2(\mu_1\text{-Cl})_4(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2(\kappa^1\text{-Ligand})]$ noch weitere Komplexarten sich bilden können. Wird den Ligand **71** mit $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})(\eta^6\text{-Benzol})]_2$ in DMF für kurze Zeit auf $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt bilden sich unter Abspaltung des Arenliganden ein Gemisch aus verschiedenen Solvenskomplexen ($\delta_{\text{p}} = 152.2\text{--}160.7\text{ ppm}$)

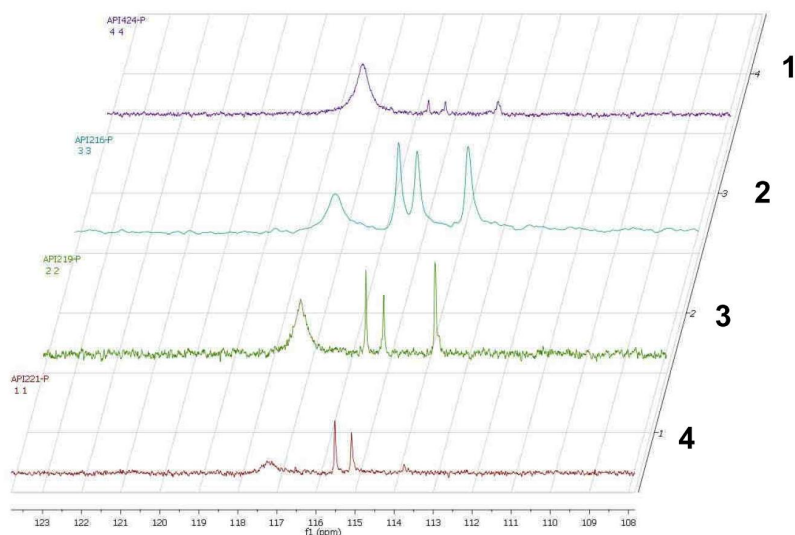


Abb. 149: Verschiedene Umsetzungen mit (+)-*Ph^{Ph}POP* und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$.

3.13.1.4. Umsetzungen mit *P,N*-Liganden

Der am Rutheniumatom η^6 -koordinierte *para*-Cymolligand zeigt im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 150) des Komplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^1\text{-(}RS,RS\text{)-}^{\text{Cy}}Pz^{\text{Ph}}POC)]$ (**144**) zwei Dubletts bei $\delta_{\text{H}} = 0.93$ ($^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$) und 1.15 ppm ($^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$) (H-G und H-G'), ein Singulett bei $\delta_{\text{H}} = 1.48\text{ ppm}$ (H-E) sowie ein Septett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 2.44\text{ ppm}$ ($^3J_{\text{H,H}} = 7.1\text{ Hz}$) (H-F). Die vier diastereotopen Wasserstoffatome des koordinierenden Aromaten (H-B, H-B', H-C, H-C') bilden jeweils ein Dublett mit im Vergleich zu dem freiem *p*-Cymol hochfeldverschobenen Signalen von $\delta_{\text{H}} = 5.04$ (d; $^3J_{\text{H,H}} = 5.54$), 5.16 (d; $^3J_{\text{H,H}} = 6.0\text{ Hz}$), 5.48 (d; $^3J_{\text{H,H}} = 6.0\text{ Hz}$) und 5.54 (d; $^3J_{\text{H,H}} = 5.54\text{ Hz}$) ppm. Die zusätzlichen Aufspaltungen der Resonanzen des koordinierenden Arenliganden gegenüber Verbindungen wie $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\text{PPh}_3)]$ oder $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\text{PCyPh}_2)]$ ist auf die asymmetrische Induktion der Chiralitätszentren zurückzuführen.^[110] Die korrespondierenden Resonanzen C-B, C-B', C-C und C-C' erscheinen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit im Vergleich

zu dem freiem *p*-Cymol hochfeldverschobenen Signalen von $\delta_C = 84.2$ (s), 86.6 (d; ${}^3J_{P,C} = 8.4$ Hz), 90.8 (d; ${}^3J_{P,C} = 5.1$ Hz) und 91.4 (s) ppm. Die beiden quartären Kohlenstoffatome C-A und C-D treten bei $\delta_C = 102.8$ und 113.3 ppm als Singulets in Resonanz. Das Verhältnis $\Delta\delta_{\text{quartären-Cs}}/\Delta\delta_{\text{sekundäre-Cs}}$, zwischen den Differenzen der chemischen Verschiebungen des freien *p*-Cymols gegenüber dem gebunden *p*-Cymol liegt im Bereich von 1.16 bis 1.25, d.h. durch die Koordination des *p*-Cymols an das Metallzentrum werden die sechs aromatischen Kohlenstoffkerne in gleichem Maße hochfeldverschoben.^[111] Die Methinprotonen H-1 und H-2 besitzen mit $\delta_H = 4.58$ und 3.89 nahezu die gleichen chemischen Verschiebungen wie im freien Liganden. Durch die Koordination des Phosphoratoms an das Metallzentrum ändert sich die chemische Verschiebung des Singulets im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kaum. Es erscheint bei $\delta_P = 110.7$ ppm (CDCl_3) (freier Ligand: $\delta_P = 111.5$ ppm (C_6D_6)). Die monodentate Koordination des *P,N*-Liganden, d.h. nur das Phosphoratom koordiniert an das Rutheniumatom, zeigt sich am Signal des Pyrazolkohlenstoffatoms C-23, welche gegenüber dem freien Liganden nicht verschoben ist. Die Koordination des Phosphoratoms an das Rutheniumatom ist im ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch die bessere Separation der aromatischen Signale zu erkennen. Desweiteren erkennt man im ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum teilweise Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungen beim koordinierenden Arenligand.

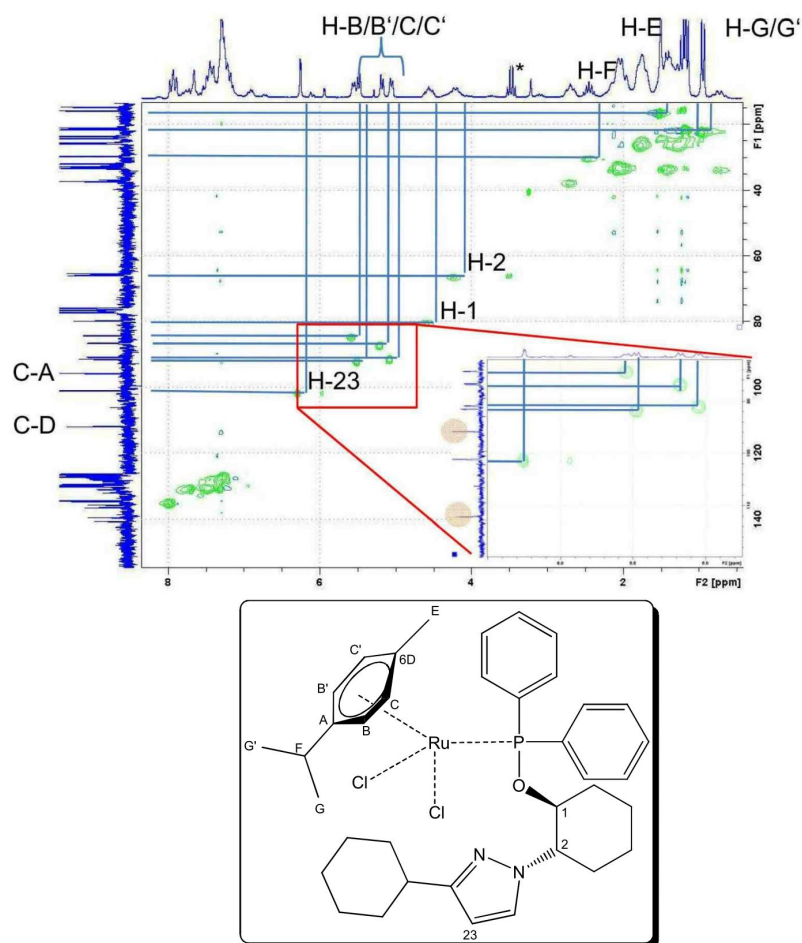


Abb. 150: CH-HMOC-NMR-Spektrum (200/50 MHz) von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^1\text{-}(\text{RS},\text{RS})\text{-}^{\text{Cy}}\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]$ in CDCl_3 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; * Et_2O .

In polaren Lösungsmitteln wie CD_3OD bildet sich aus dem neutralen Rutheniumkomplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^1\text{-}(\text{RS},\text{RS})\text{-BocPz}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ durch Erhitzen der Lösung der ionische Komplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-}(\text{RS},\text{RS})\text{-BocPz}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{Cl}^-$ mit einem bidentaten P,N-Liganden (Abb. 151).

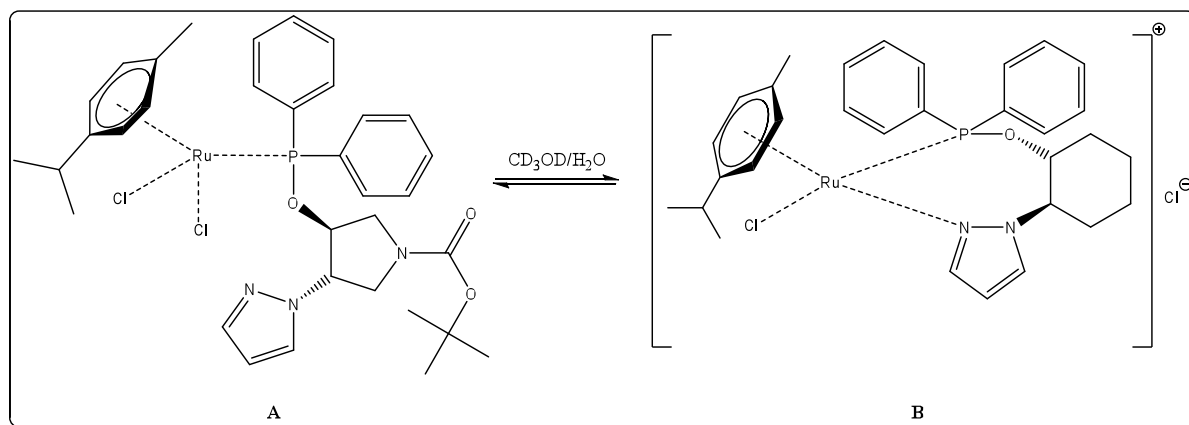
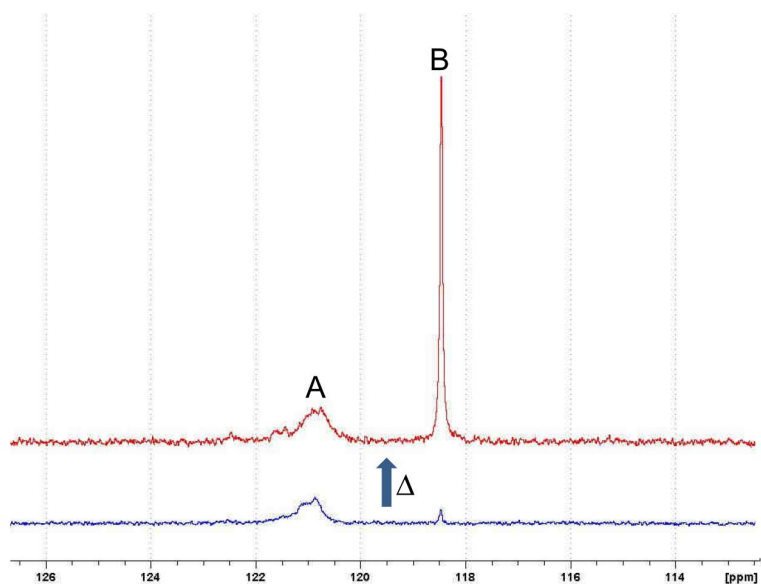


Abb. 151: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (81 MHz) aus dem *in situ* Experiment zur Überführung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^1\text{-(RS,RS)-BocPz}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ in $[\text{Ru}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-BocPz}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{Cl}^-$ in CD_3OD .

3.13.1.4. Synthese der Komplexe vom Typ $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$

Die Synthese des ionischen Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ mit $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{SbF}_6, \text{PF}_6$ oder BPh_4 (Abb.152) erfolgt im ersten Schritt durch die Umsetzung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$ in Acetonitril oder Aceton mit dem entsprechenden Silber- bzw. Natriumsalz. Es entstehen die ionische Solvenskomplexe der Typen $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\text{Solv})_2]^+\text{X}^-$ mit $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{SbF}_6, \text{PF}_6$ oder BPh_4 ; $\text{Solv} = \text{MeCN}$, Aceton.^[112] Die *in situ* erzeugten gelben Verbindungen werden ohne Aufarbeitung in Methylenchlorid oder THF mit dem entsprechenden Liganden umgesetzt (Abb. 152). Hierbei ist ein Farbumschlag von hellrot zu tiefrot zu beobachten. Die isolierten bräunlichen Komplexe sind teilweise, wie im Falle der Verbindung $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-}(RS,RS)\text{-}^{\text{Me}}\text{Pz}^t\text{POC})]^+\text{BPh}_4^-$, sehr luftempfindlich.

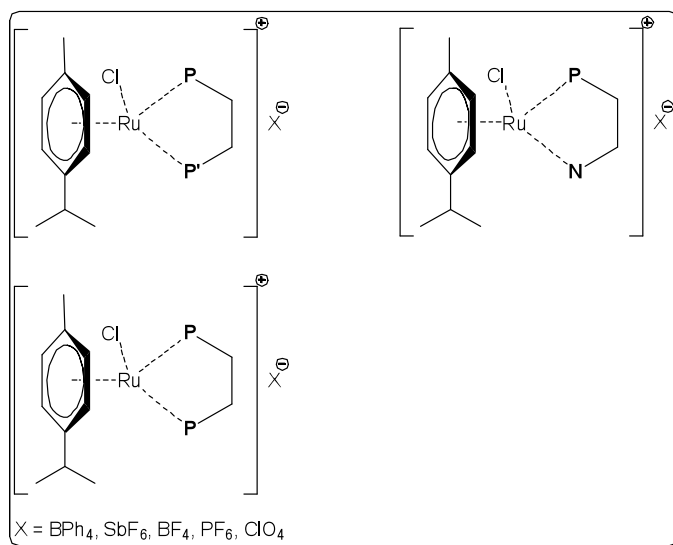
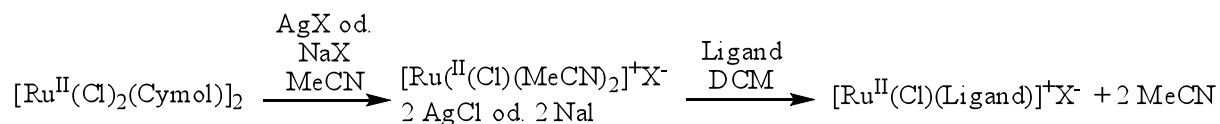


Abb.152: Darstellung der Rutheniumkomplexe der Typen $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ mit $\text{X} = \text{BPh}_4, \text{SbF}_6, \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{ClO}_4$.

3.13.1.5. NMR-Spektroskopie

3.13.1.5.1. Umsetzungen mit *P,N*-Liganden

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des ionischen Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{Cy}}\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{SbF}_6^-$ (**143**) in (D_6) Aceton zeigt bei $T = 45\text{ }^\circ\text{C}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ und $T = -80\text{ }^\circ\text{C}$ (Abb 158) ein Singulett, welches im Vergleich zum freien Liganden bzw. zum Neutralkomplex **144** mit $\delta_{\text{P}} = 109.7\text{ ppm}$ leicht hochfeldverschoben ist.^[113] Auch bei Verwendung von CDCl_3 als Lösungsmittel ist beim Rohprodukt und beim rekristallisierten Material nur eine dominante Spezies nachzuweisen, wobei aber die Signale im ^1H -NMR-Spektrum signalverbreitert sind (Abb. 157). Bei Verwendung von C_6D_6 als Lösungsmittel sind bei Erhöhung der Konzentration von **143** zwei weitere Resonanzen bei $\delta_{\text{P}} = 121.5\text{ ppm}$ und $\delta_{\text{P}} = 121.7\text{ ppm}$ erkennbar (Abb. 158a) und 158b). In (D_6) Toluol sind die zusätzlichen Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht nachweisbar (Abb. 158c)). Dies bedeutet, dass der racemische *P,N*-Ligand mit dem pseudotetraedrisch oder pseudooktaedrisch koordinierten Rutheniumatom, welches durch die vier unterschiedlichen Substituenten ein zusätzliches Chiralitätszentrum am Metallzentrum besitzt, jeweils zwei enantiotope Komplexe (S_{Ru},R,R)-**143** (E1) und (R_{Ru},S,S)-**143** (E2) bildet (Abb. 154). Die durch eine Inversion am Rutheniumatom möglichen, zu E1 und E2 diastereomeren Komplexen (R_{Ru},R,R)-**143** und (S_{Ru},S,S)-**143** können nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden (Abb. 157). Wird **143** in (D_8) Toluol für kurze Zeit von $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ auf $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt (die Verbindung löst sich anfänglich bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ in (D_8) Toluol nicht), so sind im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektrum zwei diastereotopie Komplexe zu erkennen ($\delta_{\text{P}} = 108.2\text{ (s) ppm}$ und $\delta_{\text{P}} = 109.3\text{ (s) ppm}$). Durch Integration des Pyrazolprotons H-**23** ergibt sich ein Verhältnis von 1:0.54. Bei dem neu gebildeten Komplex handelt es sich um die beiden Diastereomere zu E1 und E2, da die chemischen Verschiebungen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sehr ähnlich sind und auch im ^1H -NMR-Spektrum koordinierendes *p*-Cymol nachgewiesen werden kann. Die Komplexbildung ist somit bei Raumtemperatur diastereoselektiv ($\ln K = 2.22$) und die gebildeten Enantiomerenpaar E1 und E2 sind bei hohen Temperaturen nicht konfigurationsstabil.^[114-116] Aus den ^1H -NMR-Spektren bei $T = 193\text{ K}$ ((D_6) Aceton), $T = 233\text{ K}$ ((D_6) Aceton), $T = 295\text{ K}$ ((D_6) Aceton), $T = 315\text{ K}$ ((D_6) Aceton) und $T = 353\text{ K}$ ((D_8) Toluol) und $T = 373\text{ K}$ ((D_8) Toluol) können durch Integration der Protonen H-G von den beiden Diastereomere E1 und E2 die thermodynamische Größen $\ln K$, ΔH° , ΔG° und ΔS° bestimmt werden (Abb. 153; Tab. 25).

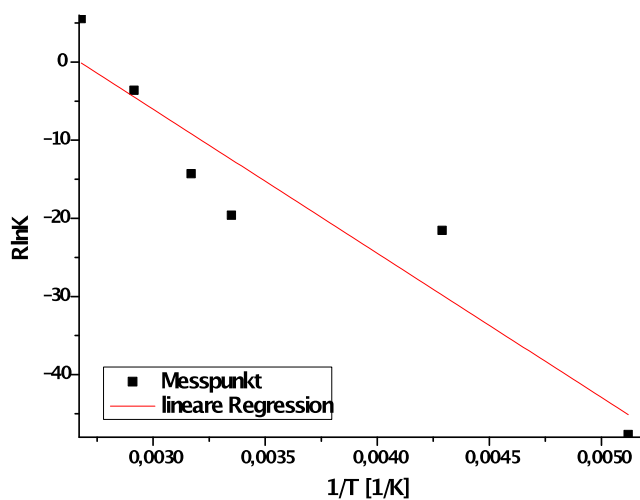


Abb. 153: Lineare Regression zur Bestimmung von ΔH° und ΔS° .

Tab. 25: Thermodynamische Daten aus VT-NMR-Messungen von $[Ru^{II}(\eta^6\text{-}o\text{-Cymol})(\mu\text{-Cl})(\kappa^2\text{-}(\text{RS},\text{RS})\text{-}^{\text{Cy}}\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+ \text{SbF}_6^-$.

T [°C]	lnK	ΔH° [kJ/mol]	ΔG° [kJ/mol]	ΔS° [J/molK]
-80	-5.40	-18.54±3.27	-9.20	49.35±12.05
-40	-2.44	-18.54±3.27	-5.02	49.35±12.05
25	-2.22	-18.54±3.27	-5.78	49.35±12.05
45	-1.62	-18.54±3.27	-4.51	49.35±12.05
70	-0.41	-18.54±3.27	-1.27	49.35±12.05
100	0.63	-18.54±3.27	2.07	49.35±12.05

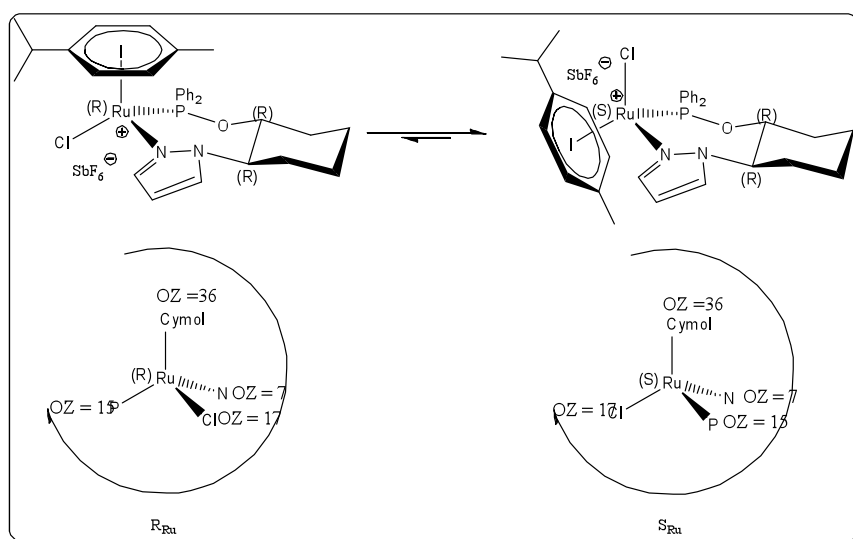


Abb. 154: Diastereomere von $[Ru^{II}(\mu\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^1\text{-}(\text{R},\text{R})\text{-}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+ \text{SbF}_6^-$.

Im ^1H - (Abb 156) und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in (D_6) Aceton sind nur geringe Unterschiede im Vergleich zum Neutralkomplex **144** zu erkennen. Die vier Kohlenstoffkerne C-B ($\delta_{\text{C}} = 86.6$ ppm), C-B' ($\delta_{\text{C}} = 90.0$ ppm), C-C ($\delta_{\text{C}} = 91.1$ ppm) und C-C' ($\delta_{\text{C}} = 91.1$ ppm) sind gegenüber dem neutralen Komplex wegen der Koordination des Stickstoffatoms leicht tiefelfdverschoben. Die aus dem gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 155) erhaltenen $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungen der vier Kohlenstoffatome des koordinierenden Aromaten liegen Bereich zwischen $^1J_{\text{C,H}} = 173.4$ Hz und $^1J_{\text{C,H}} = 177.6$ Hz und sind damit vergleichbar sind mit den Werten von freiem Aromaten. Daraus folgt, dass durch die Koordination des *p*-Cymols an das Rutheniumatom zwar starke Hochfeldverschiebungen der Signale in den NMR-Spektren zu erkennen sind, die Aromatizität des *p*-Cymols aber nicht beeinträchtigt wird. Die Verschiebungen sind eher auf Ladungsverschiebungen zwischen dem Metallzentrum und dem Arenliganden zurückzuführen.

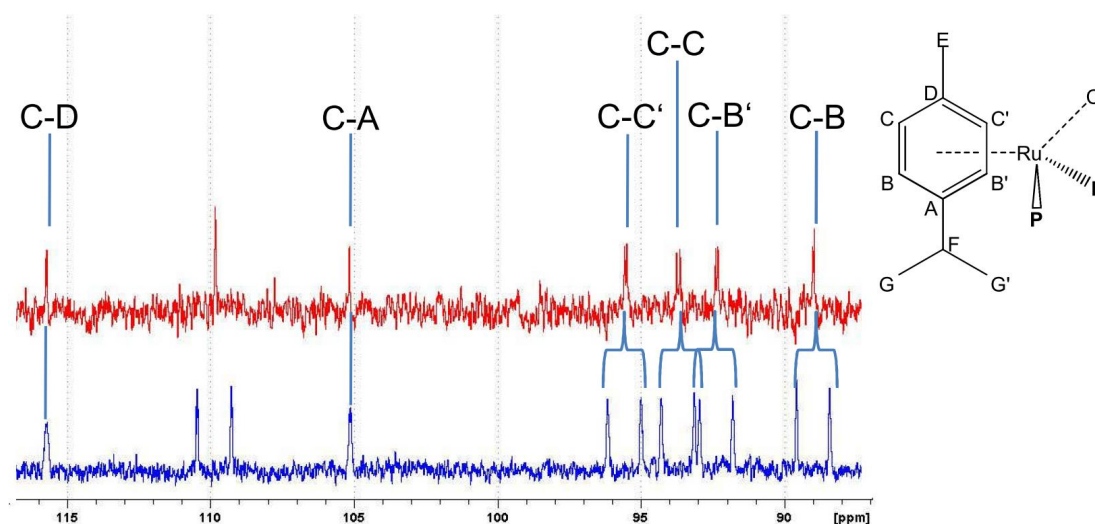


Abb. 155: Ausschnitte aus dem ^{13}C -NMR-Spektren (150 MHz) und dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrens (50 MHz) von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^1\text{-(RS,RS)-CyPz}^{\text{Ph}}\text{POC})]$ in (D_6) Aceton bei $T = 25$ °C.

Die beiden Methylgruppen H-G und H-G' sind wegen des chiralen Liganden und der C_1 -Symmetrie des *P,N*-Liganden chemisch nicht äquivalent und bilden zwei Dubletts ($\delta_{\text{H}} = 1.03$ ppm (d; $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz) und $\delta_{\text{H}} = 1.24$ ppm (d; $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz)).^[117, 118] Die Wasserstoffatome H-B, H-B', H-C und H-C sind gegenüber dem Neutralkomplex **144** leicht hochfeldverschoben und erscheinen als teilweise überlagerte Dubletts bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 5.82$ und 6.23 ppm ($T = 25$ °C).^[119] Für das Proton H-B ergibt sich aus dem *J* aufgelösten ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett von Dublett mit $^3J_{\text{A,B}} = 6.6$ Hz und $^4J_{\text{B,B'}} = 2.2$ Hz. Der Kern

C-23 an Position vier im Pyrazolring ist gegenüber dem freien Liganden um $\Delta\delta_C = 8.4$ ppm tieffeldverschoben und tritt bei $\delta_C = 109.2$ ppm in Resonanz.

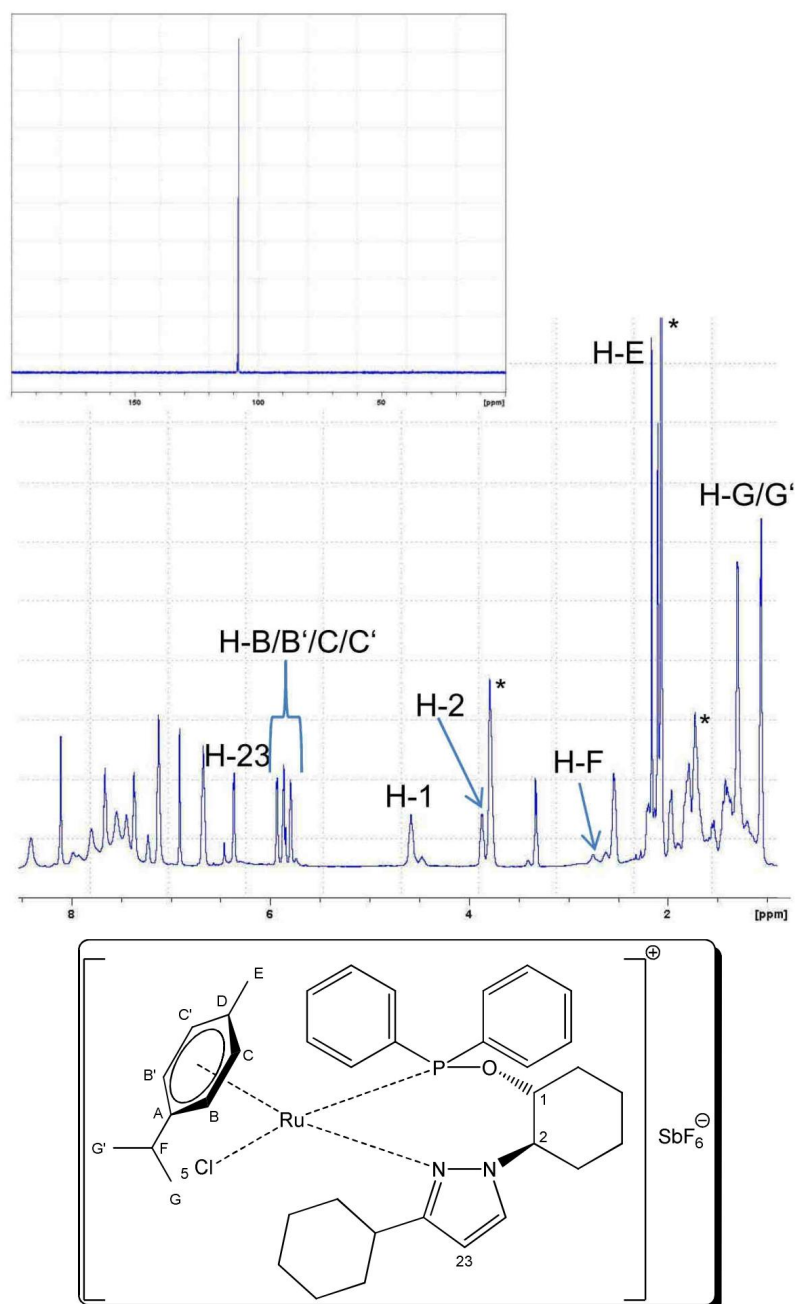


Abb 156: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz) von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{II})(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-p-Cymol})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-CyPz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{SbF}_6^-$ in (D_6) Aceton bei $T = -80$ °C; Einschub $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (242 MHz); * (D_6) Aceton, MeCN, THF, H_2O .

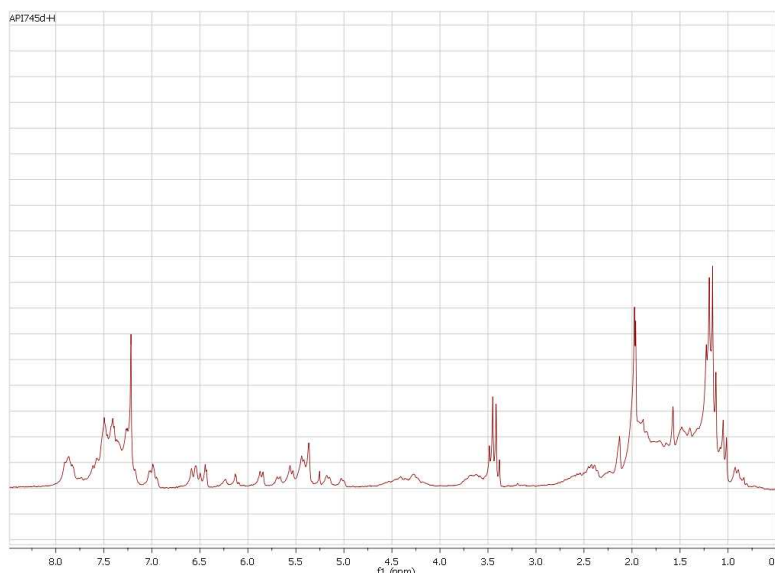


Abb. 157: ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz) von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{II})(\mu_r\text{-Cl})(\eta^6\text{-p-Cymol})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-CyPz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{SbF}_6^-$ in CDCl_3 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

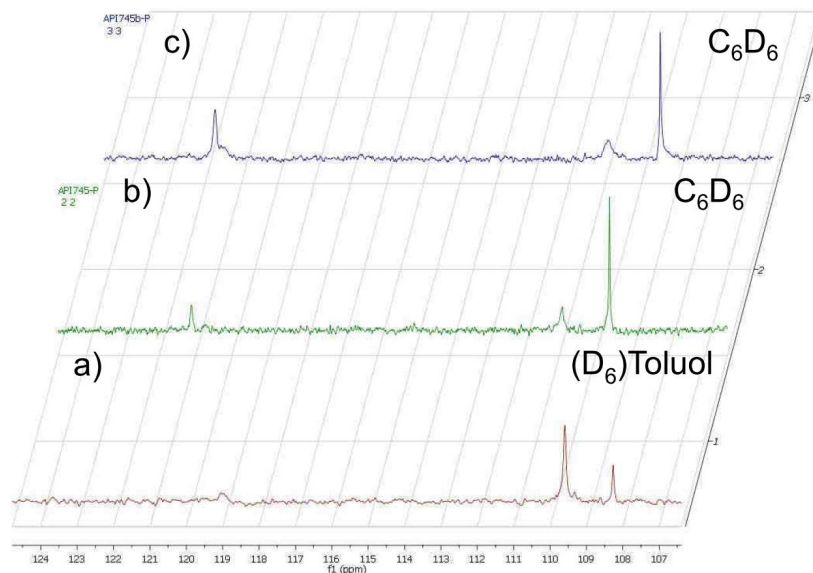


Abb. 158: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (81 MHz) von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{II})(\mu_r\text{-Cl})(\eta^6\text{-p-Cymol})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-CyPz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{SbF}_6^-$ in C_6D_6 und $(\text{D}_6)\text{Toluol}$ bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Bei dem Kohlenstoffatom C-**24** ist das Signal um $\Delta\delta_{\text{C}} = 12.7\text{ ppm}$ ($\delta_{\text{C}} = 140.7\text{ ppm}$), beim quartären Kohlenstoffatom C-**22** um $\Delta\delta_{\text{C}} = 12.0\text{ ppm}$ ($\delta_{\text{C}} = 169.7\text{ ppm}$) tieffeldverschoben. Das korrespondierende Wasserstoffatom H-**23** ist um $\Delta\delta_{\text{H}} = 0.66\text{ ppm}$ gegenüber dem freien Liganden tieffeldverschoben ($\delta_{\text{H}} = 6.10\text{ ppm}$). Mit $\delta_{\text{H}} = 3.98\text{ (ddd) ppm}$ für H-**2** bzw. $\delta_{\text{H}} = 4.69\text{ (ddd) ppm}$ für das Methinproton H-**1** sind gegenüber dem freien Liganden keine größeren Änderungen in den Resonanzen durch die Ausbildung des siebengliedrigen Chelatringes zu beobachten.

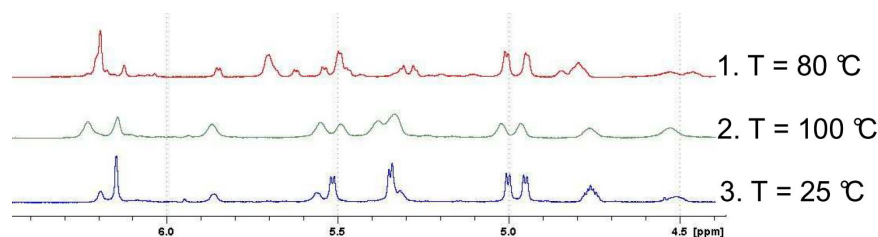


Abb. 159: Ausschnitt aus den VT- ^1H -NMR-Spektren des *p*-Cymolbereichs von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{Cy}}\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})\text{J}^+\text{SbF}_6^-$ in $(D_8)\text{Toluol}$; rot: $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ \rightarrow grünt $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ \rightarrow blau $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Wie in den Abbildungen 132 und 156 zu erkennen, ist der Aromatenbereich durch die Bildung des Komplexes gegenüber dem freien Liganden wesentlich besser separiert. In Abbildung 160 ist ein Ausschnitt aus dem CH-HMQC-NMR-Spektrum in $(D_6)\text{Aceton}$ bei Raumtemperatur gezeigt. Unter Berücksichtigung des H,H-COSY-, NOESY-, HETCOR (Abb. 161)-, gekoppelten ^{13}C - und des J -aufgelösten ^1H -NMR-Spektrums (Abb. 162) können die *ortho*-, *meta*- und *para*-ständigen Wasserstoffatome des Diphenylphosphinites den Signalen im Aromatenbereich des ^1H - und des ^{13}C -NMR-Spektrums zugeordnet werden. Im Komplex sind die beiden diastereotopen Aromatenringe äquatorial und axial relativ zur Ebene, welche durch das Rutheniumatom, Phosphoratom und das Stickstoffatom aufgespannt wird, ausgerichtet. Der Unterschied in den chemischen Verschiebungen zwischen der Gruppe in äquatorialer und der Gruppe in axialer-Position ist bei den *ortho*-Ar-Hs_{ax} und den *ortho*'-Ar-Hs_{äq} mit $\Delta\delta_{\text{H}} = 1.28$ am größten. Der geringste Unterschied ist in der *para*-Position mit $\Delta\delta_{\text{H}} = 0.28$ zu erkennen. Auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind durch die Komplexierung die größten Tieffeldverschiebungen gegenüber dem freien Liganden bei den beiden *ortho*-ständigen Kohlenstoffatomen ($\delta_{\text{C}} = 131.3$ und 134.9 ppm; freier Ligand $\delta_{\text{C}} = 127.5$ und 127.8 ppm) zu beobachten, wobei auch hier der Unterschied zwischen den Kernen *ortho*-Ar-Cs_{ax} und *ortho*-Ar-Cs_{äq} mit $\Delta\delta_{\text{C}} = 3.6$ ppm am größten ist. Die Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungen betragen bei den *meta*-ständigen Kohlenstoffatomen $^3J_{\text{P,C}} = 10.6$ Hz und bei den *ortho*-ständigen-Kohlenstoffatomen $^2J_{\text{P,C}} = 9.9$ Hz und $^2J_{\text{P,C}} = 11.0$ Hz. Die Signale der beiden *ipso*-Kohlenstoffatome können im Spektrum nicht eindeutig identifiziert werden.

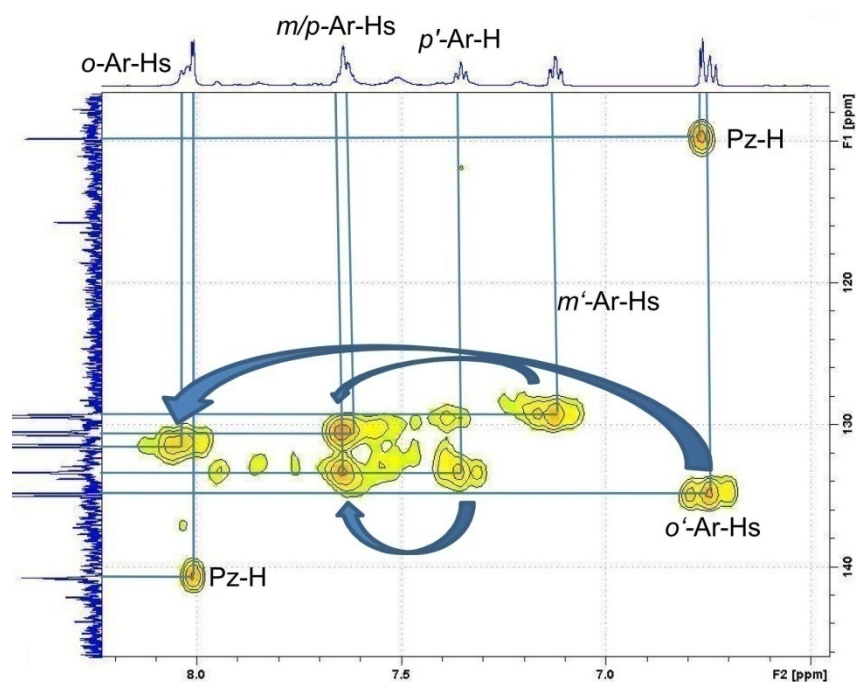


Abb. 160: Ausschnitt aus CH-HMOC-NMR-Spektrum (200/50 MHz) von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{Cy}}\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^{+}\text{SbF}_6^{-}$ in $(D_6)\text{Aceton}$ bei $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Zuordnung der *ortho*-ständigen Protonen kann durch das HETCOR-Spektrum (Abb. 161) auf ihre Richtigkeit hin überprüft werden, da das Phosphoratom in den meisten Fällen nur Korrelationsignale zu den benachbarten Protonen in *ortho*-Position erzeugen.

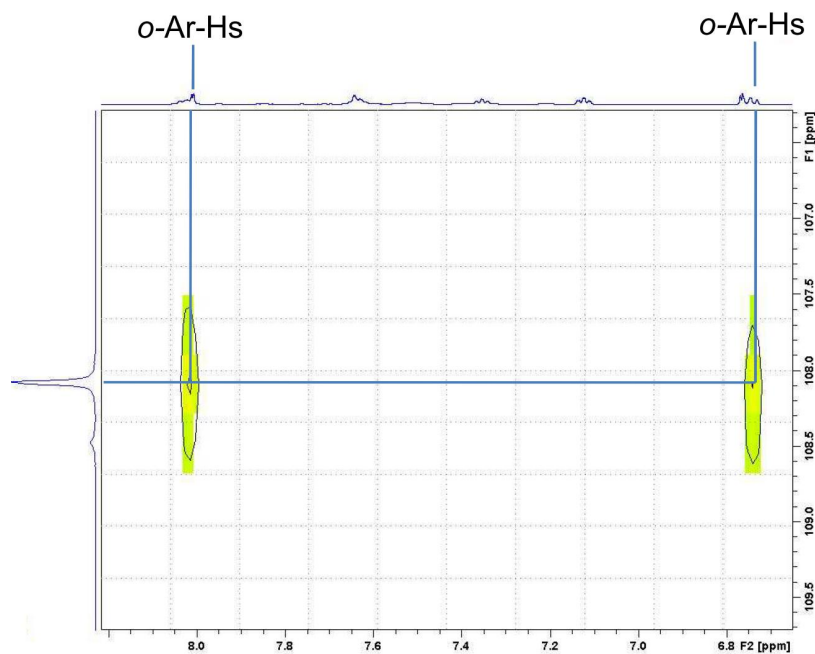


Abb. 161: PH-HETCOR-NMR-Spektrum (600/242 MHz) von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{Cy}}\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^{+}\text{SbF}_6^{-}$ in $(D_6)\text{Aceton}$ bei $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Im J -aufgelösten NMR-Spektrum (Abb. 162) von **143** in (D_6) Aceton bei Raumtemperatur bilden die drei Protonen H-B, H-C und H-C' des Cymolliganden ein überlagertes Kopplungsmuster. Bei dem Proton H-B' erkennt man gegenüber dem 1H -NMR-Spektrum eine weitere Aufspaltungen, welche durch eine $^4J_{B',B'}$ - und einer $J_{P,H}$ -Kopplung herrühren. Die Pyrazolprotonen H-23 und H-24 bilden jeweils ein Dublett mit einer $^3J_{H,H} = 3.3$ Hz. Die Wasserstoffkerne o' -Ar-Hs_{äq} treten als Dublett von Dublett in Resonanz ($^3J_{o'-Ar-Hs; m'-Ar-Hs} = 8.2$ Hz, $J = 1.0$ Hz). Die Kerne m' -Ar-Hs_{äq} erzeugen ein komplexeres Kopplungsmuster, ähnlich wie die Protonen m -Ar-Hs_{ax} und p -Ar-Hs_{ax}. Die beiden Protonen in *para*-Position spalten als Triplet von Triplet auf ($^3J_{p'-Ar-Hs; m'-Ar-Hs} = 8.2$ Hz, $J = 2.9$ Hz). Im Gegensatz zu den Wasserstoffkerne o' -Ar-Hs des Phenylringes in äquatorialer Position bilden die Kerne o -Ar-Hs des Aromaten in axialer Stellung nur ein Dublett ($^3J_{o-Ar-Hs; m-Ar-Hs} = 4.2$ Hz).

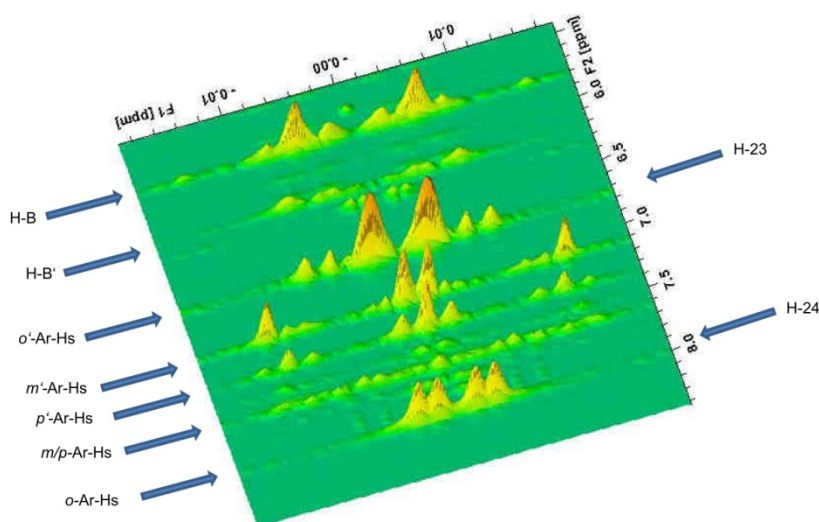


Abb. 162: J -aufgelöstes-NMR-Spektrum (600 MHz) von $[Ru^{II}(\mu_1-Cl)(\eta^6-p-Cymol)(\kappa^2-(RS,RS)-C_9Pz^{Ph}POC)]^+ SbF_6^-$ in (D_6) Aceton bei $T = 25$ °C.

Mit gs-NOESY-NMR-Experimenten in (D_6) Aceton bei Raumtemperatur und Mischzeiten von $d_8 = 1.0$ s und 2.0 s (Abb 163) sind NOE-Wechselwirkungen im gesamten Komplex **143** nachzuweisen, die in ihrer Gesamtheit hier nicht erörtert werden können. Durch den Vergleich mit der Kristallstruktur können alle NOE-Korrelationen ($d_8 = 1.0$ s) auf ihre Richtigkeit überprüft werden (Tab. 26). Intensive NOE-Wechselwirkungen sind zwischen den Wasserstoffatomen H-2 und H-C' und zwischen H-25 und H-C zu erkennen. Da durch die Methylgruppe H-E und die Isopropylgruppe H-G/G' die Protonen H-B und H-C eindeutig zugeordnet werden können, folgt daraus, dass die Methylgruppe H-E zum Pyrazol hin angeordnet ist. Die Protonen H-G und H-G' zeigen keine NOE-Korrelationssignale mit den beiden Phenyl-

gruppen der Phosphaneinheit, was darauf hindeutet, dass die Isopropylgruppe nicht frontal auf die beiden Phenylgruppen ausgerichtet ist. Das Proton H-B zeigt eine NOE-Korrelation zu einem *ortho*-ständigen Wasserstoffatom des Diphenylphosphinit. Die Abwesenheit von EX-SY/NOE-Signalen zwischen den Protonen H-B/H-B' und H-2/H-25 bei Mischzeiten von $d_8 = 0.3$, und $d_8 = 1.0$ bedeutet, dass es auch in Lösung eine bevorzugte Ausrichtung des *para*-Cymols gegenüber dem $^{Cy}Pz^{Ph}POC$ -Liganden gibt (thermodynamische Stabilität).^[120, 121] Erst bei Mischzeiten von $d_8 = 2.0$ s sind sehr schwache Korrelationssignale zu erkennen, welche auf ein weiteres Konformer hinweisen (Abb. 166).^[122-125] Eine notwendige Bedingung zum Auftreten von NOE-Effekte ist, dass die mittlere Lebensdauer τ eines Zustands größer sein muss als die Mischzeit d_8 . Da die mittlere Lebensdauer τ der Kehrwert der Geschwindigkeitskonstante ist, deutet dies auf eine sehr langsame oder gehinderte Rotation des *p*-Cymolliganden hin.^[126-128] Begründet werden könnte die gehinderte Rotation durch π - π -Wechselwirkungen zwischen dem Cymolliganden und den Phenylgruppen des Diphenylphosphinit. Normalerweise beobachtet man bei den Arenkomplexe eine freie Rotation mit Rotationsbarrieren von $E_{rot} \approx 0.8$ kJ/mol [$Cr^0(Benzol)_2$] 10.6 kJ/mol [$Ru^{II}(\mu_1-Cl)(\eta^6-Benzol)(B(Pz)_3)]^+PF_6^-$, 15.5–19.7 kJ/mol ($[Cr^0(\eta^6-Benzol)(CO)_3]$) bis 51.0 kJ/mol ($[Fe^{II}(\eta^6-C_6H_4(tBu)_2)(CO)(SiCl_3)]$).

Tab. 26: Ausgewählte Abstände aus der RSA von $[Ru^{II}(\mu_1-Cl)(\eta^6-p-Cymol)(\kappa^2-(RS,RS)-^{Cy}Pz^{Ph}POC)]^+SbF_6^-$.

Nummer	Abstände aus RSA [\AA]
H-C \rightarrow H-2	2.19
H-C' \rightarrow H-25	2.76
H-C \rightarrow H-E	2.49
H-B' \rightarrow <i>o</i> '-Ar-H	2.63
H-24 \rightarrow H-3	2.28
H-1 \rightarrow <i>o</i> -Ar-H	2.98
H-B \rightarrow H-C	2.33

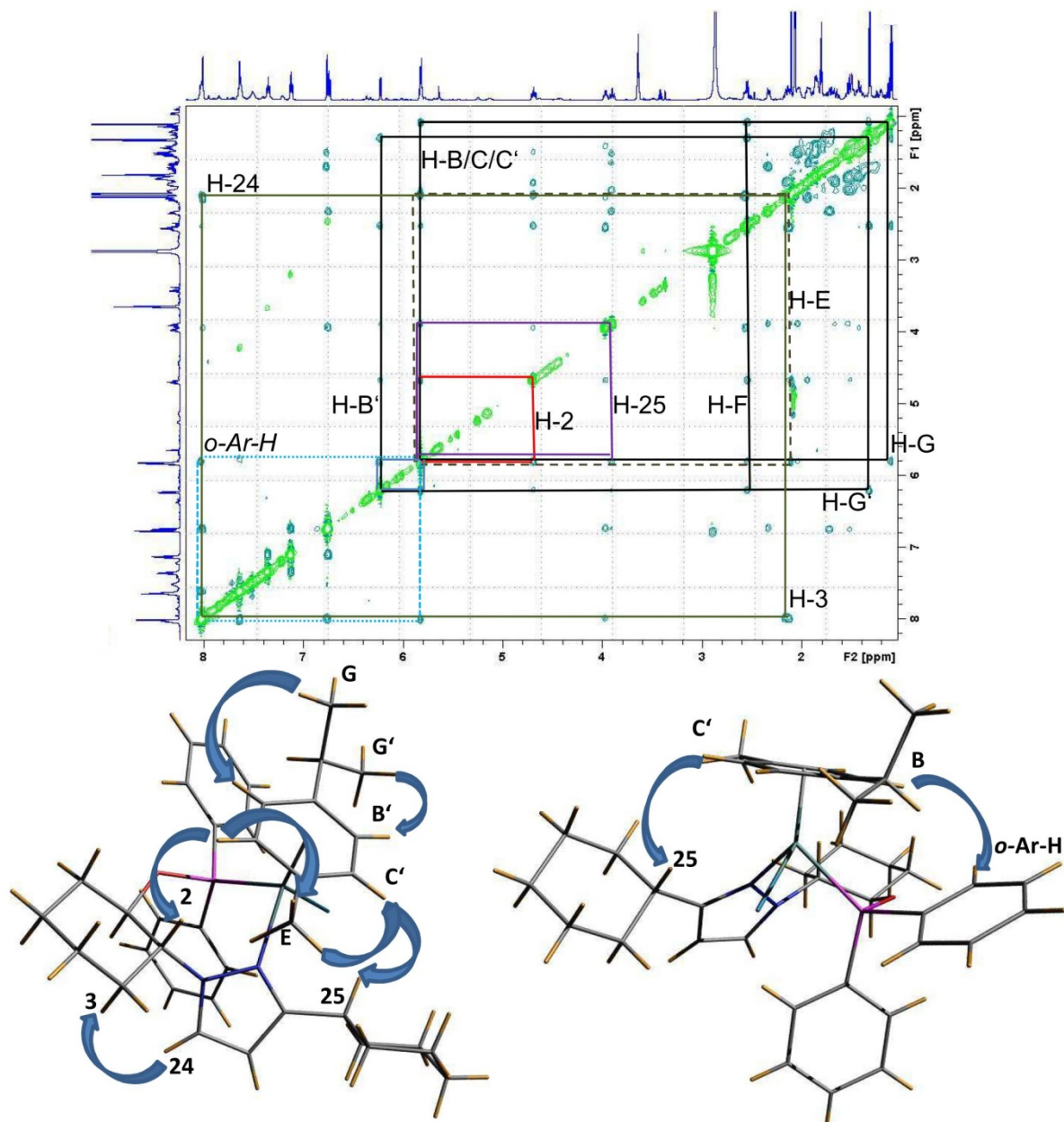


Abb. 163: *gs*-NOESY-NMR-Spektrum von $[Ru(II)(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-CyPz}^{Ph}\text{POC})]^{+}SbF_6^{-}$ in $(D_6)Aceton$ ($d_8 = 2.0$ s) bei $T = 25$ °C; NOE-Korrelationssignale nur teilweise graphisch zugeordnet.

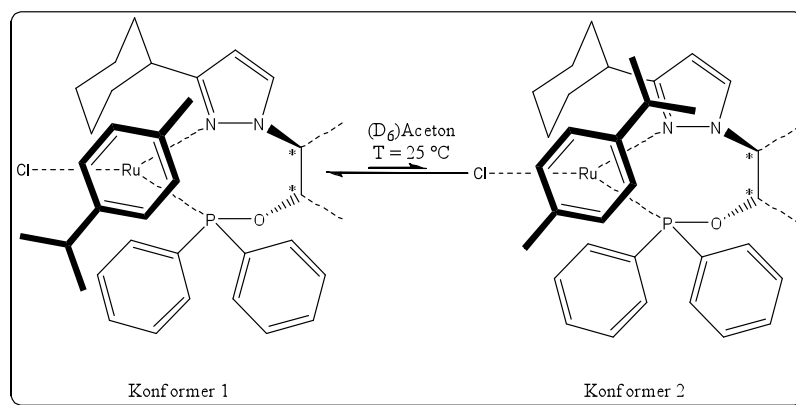


Abb. 164: Gehinderte Rotation des *p*-Cymolliganden im Komplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-}(\text{RS},\text{RS})\text{-CyPz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{SbF}_6^-$.

3.13.1.5.2. Umsetzungen mit *P,P'*Liganden

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 165) von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-}(\text{RS},\text{RS})\text{-}^{\text{Ph}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BPh}_4^-$ (**145**) ist ein doppelter Satz an Signalen zu beobachten. Es handelt sich hierbei um die beiden möglichen Diastereomere E1 und E2, welche durch das zusätzliche Stereozentrum am Rutheniumatom erzeugt werden. Dem Hauptisomer E1 können die Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 30.4$ (d; $^2J_{\text{P,P}} = 69.3$ Hz) und 123.1 (d; $^2J_{\text{P,P}} = 69.3$ Hz) ppm zugeordnet werden. Die Signale des Nebenisomers E2 treten im tieferem Feld bei $\delta_{\text{P}} = 35.7$ (d; $^2J_{\text{P,P}} = 68.2$ Hz) und 132.6 (d; $^2J_{\text{P,P}} = 68.2$ Hz) ppm in Resonanz. Die Diastereomere E1 und E2 liegen laut ^1H -NMR-Spektrum (Vergleich der Signale der Isopropylgruppe H-G/G') in einem Verhältnis von 1:0.24 vor (Abb 165). Eine Diastereomerentrennung durch eine $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$ -Diffusion bei Raumtemperatur ist nicht möglich. Auch beim Abkühlen auf $T = -40$ °C in (D_6) Aceton kann in den NMR-Spektren ebenfalls keine Änderung im Isomerenverhältnis erkannt werden. Bei **145** sind die aromatischen Protonen H-B, H-B', H-C und H-C' gegenüber dem Neutralkomplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^1\text{-}(\text{RS},\text{RS})\text{-}^{\text{Ph}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{POC})]$ (**146**) um $\Delta\delta_{\text{H}} = 0.74\text{--}0.88$ ppm tieffeldverschoben und treten bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 5.92, 6.16$ und 6.28 ppm in Resonanz. Das Verhältnisse $\Delta\delta_{\text{quartären-Cs}}/\Delta\delta_{\text{sekundären-Cs}}$ liegen bei **146** zwischen $0.98\text{--}1.18$ und bei **145** $0.89\text{--}1.14$ mit $\Delta\delta_{\text{C}} = 29.8\text{--}35.8$ ppm. Im Vergleich liegen die Werte bei **144** in einem Bereich zwischen $1.13\text{--}1.37$ mit $\Delta\delta_{\text{C}} = 32.6\text{--}38.0$ ppm. Das Methinproton H-1 in Nachbarschaft zur Phosphinitgruppe erfährt durch die Koordination des Phosphoratoms eine Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta_{\text{H}} = 0.67$ ppm ($\delta_{\text{H}} = 4.57$ ppm; freier Ligand $\delta_{\text{H}} = 3.90$ ppm) gegenüber dem freien Liganden. Das Wasserstoffatom H-2 in

Nachbarschaft zur Phosphanylgruppe tritt durch die Koordination des Phosphans um $\Delta\delta_{\text{H}} = 0.34$ ppm ($\delta_{\text{H}} = 3.13$ ppm; freier Ligand $\delta_{\text{H}} = 2.79$ ppm) tieferen Feld in Resonanz.

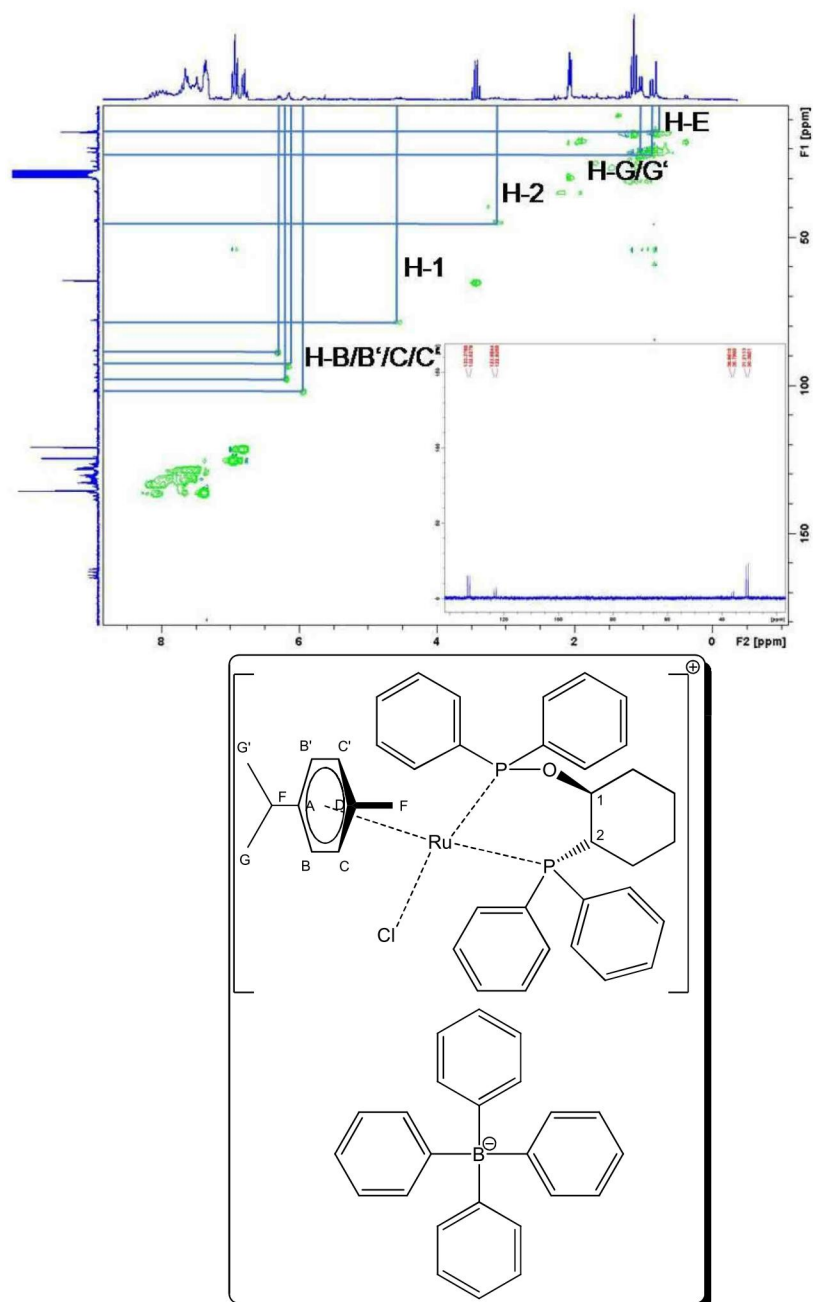


Abb. 165: CH-HMOC-NMR-Spektrum (200/50 MHz) von $[Ru(II)(\mu_1-Cl)(\eta^6-p-Cymol)(\kappa^1-(RS,RS)-Ph_2P^PhPOC)]^+ BPh_4^-$ in $(D_6)Aceton$ bei $T = 25$ °C.

3.13.1.5.3. Umsetzungen mit *P,P*-Liganden

Die Umsetzung der Metallvorstufe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\text{MeCN})_2]^+\text{X}^-$ bzw. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\text{Aceton})_2]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$) mit dem Liganden **71** liefert nach der Aufarbeitung ein gelbes Pulver, welches sich laut der analytischen Daten aus mehreren Komplexen zusammensetzt. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = 141.0$ ppm und $\delta_{\text{P}} = 135.6$ ppm zwei Dubletts mit einer Phosphor-Phosphor-Kopplung von $^2J_{\text{P,P}} = 64.4$ Hz erkennbar, welche dem Komplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{X}^-$ zugeordnet werden können.^[129] Desweiteren sind mehrere Signale bei tieferen Feld zwischen $\delta_{\text{P}} = 113.3\text{--}130.6$ ppm detektierbar (Abb. 166). Um welche Art von Komplexen es sich hier handelt ist unbekannt. Die Synthese des ionischen Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-}(S,R)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{Tadphos})]^+\text{BF}_4^-$ (**141**) liefert dagegen nur eine Spezies ($\delta_{\text{P}} = 116.1$ (d; $^2J_{\text{P,P}} = 114.3$ Hz); 118.7 (d; $^2J_{\text{P,P}} = 114.3$ Hz).

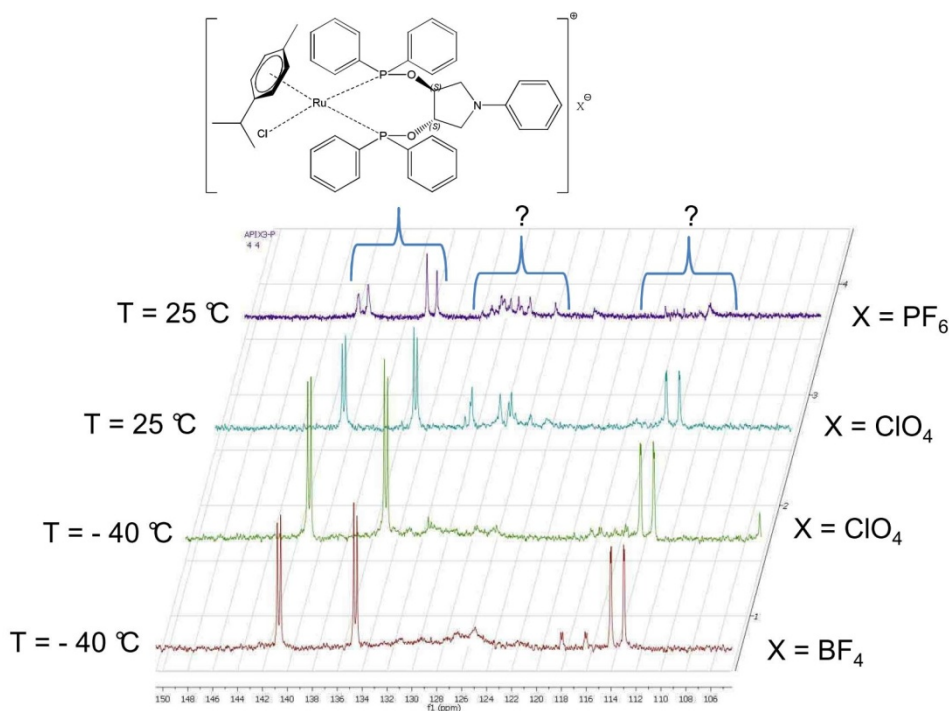


Abb. 166: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (81/242 MHz) bei verschiedene Temperaturen von Rutheniumarenkomplexe mit *Ph*^{Ph}POP in (*D*₆)Aceton.

Bei Verwendung des *BzO*^{Ph}POB-Liganden erhält man sehr komplexe Spektren, welche eine temperaturabhängige Dynamik besitzen. Da aber das Verhältnis zwischen *p*-Cymol und Ligand eins zu eins beträgt und das CH-HMQC-Spektrum das zu erwartende Spektrum wieder-

gibt, wird nach bisherigem Kenntnisstand eine erfolgreiche Komplexierung angenommen. Die Dynamik ist vermutlich auf die Bildung eines neungliedrigen Chelatringes zurückzuführen (Abb. 167).^[130]

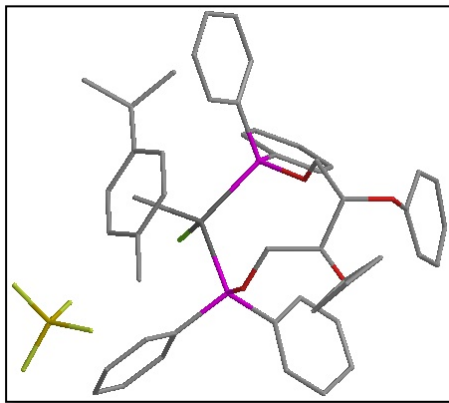
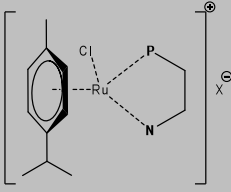
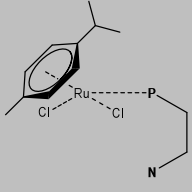
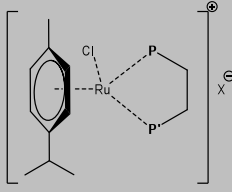
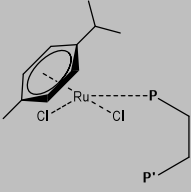


Abb. 167: 3D-Modell vom (+)- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-(S,S)-BzO}^{\text{Ph}}\text{POB})]^+\text{BF}_4^-$.

In Tabelle 27 und 28 sind ausgewählte NMR-Daten von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^1\text{-Ligand})]$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ mit den Liganden = P,P' - und P,N -Ligand aufgelistet.

Tab. 27: Ausgewählte NMR-Daten von **143**, **144**, **145** und **146** bei $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

				
	144	143	145	146
	(D ₆)Aceton	CDCl ₃	(D ₆)Aceton	CDCl ₃
	H-B, C			
¹ H	5.81, 6.14	5.04, 5.16, 5.48, 5.54	5.92, 6.16, 6.28	5.19, 5.23, 5.40, 5.49
¹³ C	88.6, 92.0, 93.1, 95.2	84.3, 86.6, 90.8, 91.4	88.1, 92.9, 97.1, 101.4	85.6, 86.790.9, 91.2
	C-A, D			
¹³ C	104.8, 115.3	95.7, 112.0	101.9, 114.7	95.3, 111.7
	H-E			
¹ H	1.99	1.48	0.81	1.54
¹³ C	19.3	15.9	14.0	16.4
	H-F			
¹ H	2.24 /	2.44	Lsm	2.51
¹³ C	33.3	29.8	Lsm	Lsm
	H-G, G'			
¹ H	1.03, 1.24	0.93, 1.15	0.88, 1.03	0.93, 1.03,
¹³ C	22.9, 23.5	21.1, 21.7	19.8, 21.2	21.221.6
	H-23			
¹ H	6.69	6.25	-	-
¹³ C	109.2	101.0	-	-

Tab. 28: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu $[(\text{Ru}^{\text{II}})_x(\mu_1\text{-Cl})_{2x}(\text{Cymol})_x(\text{Ligand})]$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\text{Cymol})(\text{Ligand})]^+\text{X}$.

Nummer	Ligand (Anion)	^{31}P [ppm / Lsm] (T = 25 °C)	$\Delta\delta$ [ppm]*
140	<i>BzO^{Ph}POB</i> (BF ₄)	117.4-129.3 (CD ₂ Cl ₂)	-
-	<i>Ph^{Ph}POP</i> (PF ₆)	141.0, 135.6; 122.4–130.6	
141	<i>Tadphos</i> (BF ₄)	116.1, 118.7 (CDCl ₃)	-15.7, -13.0
142	<i>Tadphos</i>	102.8, 132.0 (CDCl ₃)	-29.0, +0.3
143	<i>CyPz^{Ph}POC</i> (SbF ₆)	109.7 ((D ₈)Aceton)	-1.8
144	<i>CyPz^{Ph}POC</i>	110.7 (CDCl ₃)	-0.8
145	<i>Ph^{Ph}P^{Ph}POC</i> (BPh ₄)	30.4, 35.7, 123.1, 132.6 ((D ₈)Aceton)	+40.4, +25.9
146	<i>Ph^{Ph}P^{Ph}POC</i>	-9.9, 110.7 (CDCl ₃)	+0.4, + 4.0
147	<i>Ph^{Ph}POP</i>	117.3 (CDCl ₃)	+3.1
148	<i>PhPhenphos</i>	137.5; 132.5, 135.5 (CDCl ₃)	+7.9, +2.9, +5.9
149	<i>Boc^{Bz}S^{Ph}POP</i>	116.2, 118.1 (CDCl ₃)	+0.4, -0.8
150	<i>Cam^tPz^{Ph}POP</i>	120.1 (CDCl ₃)	- 2.5; - 4.3
151	<i>^tPzPhenphos</i>	135.7, 137.7 (CDCl ₃)	+7.5, +8.5

* Komplex – freier Ligand

3.13.1.6. Massenspektrometrie der Rutheniumarenkomplexe

Das Massenspektrum (Abb. 168) von **145** zeigt zwei Signale mit einem für Rutheniumkomplexe charakteristischen Isotopenmuster. Bei $m/z = 729$ ist das Fragment $[\text{M-BPh}_4^-]^+$ zu erkennen. Das Ion bei $m/z = 705$ ist dem Kation $[\text{M-BPh}_4^- \text{-Cl+H}]^+$ zu zuordnen. Die Komplexe sind Allgemeinen wegen der starken Neigung zu fragmentieren und der Clusterbildung nur schlecht nachzuweisen.

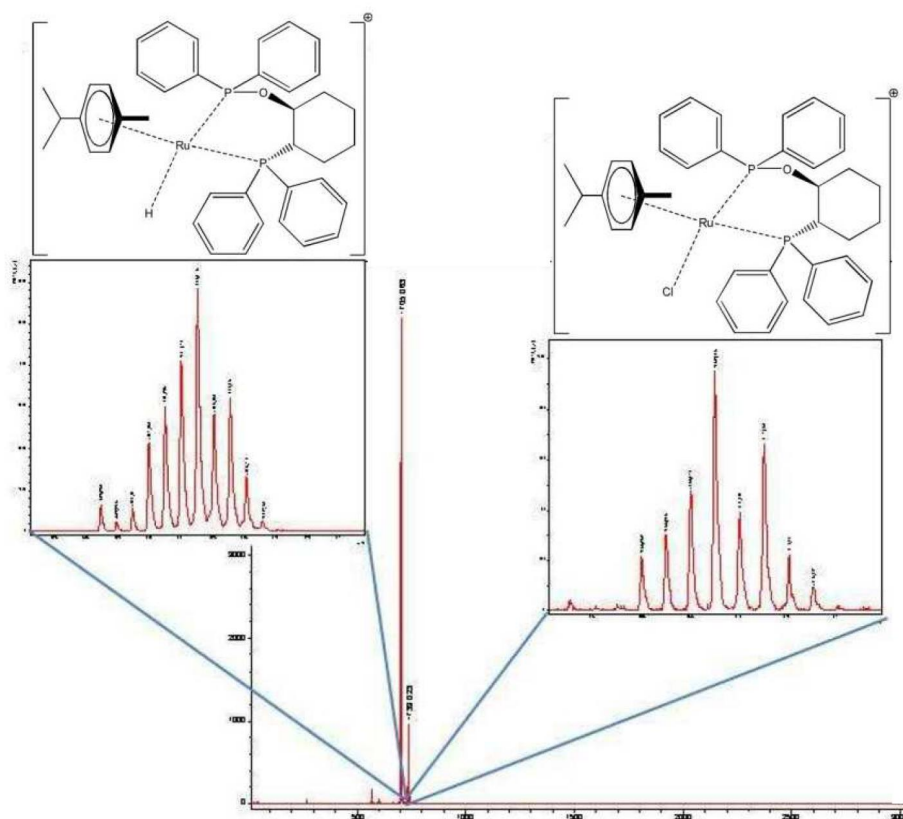


Abb. 168: MALDI-TOF-TOF-Spektrum von $[Ru(II)(\mu_1-Cl)(\eta^6-p-Cymol)(\kappa^2-(RS,RS)-PhP^PhPOC)]^+ BPh_4^-$ mit dem Fragment $[M-SbF_6]^+$ und $[M-SbF_6-Cl+H]^+$.

3.13.1.7. Infrarotspektroskopie der Rutheniumarenkomplexe

Die Infrarotspektren der neutralen Rutheniumkomplexe zeigen keine signifikanten Veränderungen in Lage und Form der Absorptionsbanden des Liganden. Die *p*-Cymolliganden erzeugen keine charakteristischen Banden im Infrarotspektrum. Die Ru-Cl Streckschwingungen können in der Standardmessung im Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 400-4000\text{ cm}^{-1}$ nicht erfasst werden. Die ionischen Verbindungen des Typs $[Ru^{II}(\mu_1-Cl)(\eta^6-p-Cymol)(\kappa^2\text{-Ligand})]^+ X^-$ können durch die intensiven Streckschwingungen der anorganischen Anionen von den Neutralkomplexen unterschieden werden. So ist die intensivste Absorptionsbande im IR-Spektrum von **143** die Sb-F Streckschwingung des SbF_6^- -Anions bei $\tilde{\nu} = 658\text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich zu dem Infrarotspektrum von **144** sind außer der Bande des Anions keine weiteren Unterschiede zu erkennen (Abb. 169).

Tab. 29: Absorptionsbanden im Bereich der Phosphinitzschwingungen von Rutheniumkomplexen der Typen $[Ru^{II}(\mu_1-Cl)(\eta^6-p-Cymol)(\kappa^2-Ligand)]^+ X^-$, $[Ru^{II}(\mu_1-Cl)_2(\eta^6-p-Cymol)(Cl)(\kappa^1-Ligand)]$ und dem freien Liganden; $n = neutral$, $k = kationisch$.

Nummer	$\nu X [\tilde{\nu}]$ (Komplex)	$\nu P-O [\tilde{\nu}]$ (Ligand)
71	1095 (m), 1055 (s), 996 (m)	1061 (m), 995 (m)
143	1097 (m), 1052 (m), 1029 (m), 990 (m)	1048 (s), 1006 (m), 959 (m)
144	1094 (m), 1042 (s)	1048 (s), 1006 (m), 959 (m)
145	1097 (m)	1095 (m), 1027 (m), 936 (s)

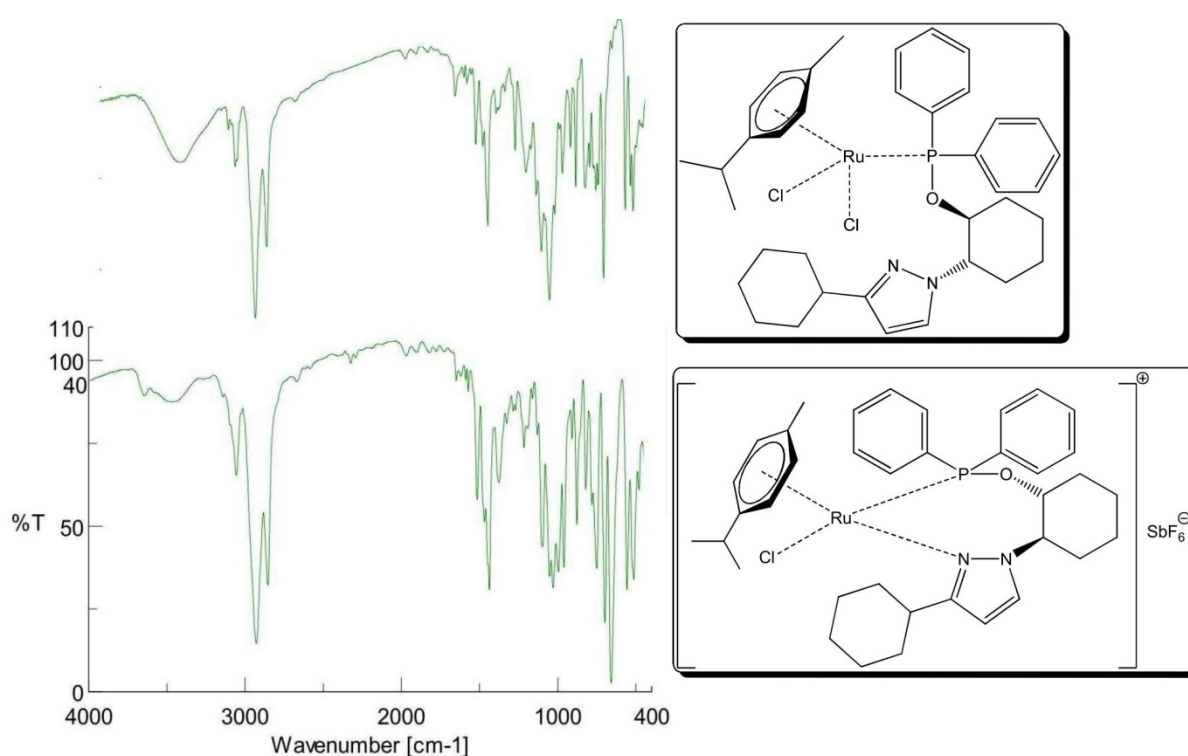


Abb. 169: Infrarotspektren von $[Ru^{II}(\mu_1-Cl)_2(\eta^6-p-Cymol)(\kappa^1-(RS,RS)-CyPz^{Ph}POC)]$ (oben) und $[Ru^{II}(\mu_1-Cl)(\eta^6-p-Cymol)(\kappa^2-(RS,RS)-CyPz^{Ph}POC)]^+ SbF_6^-$ (unten) als KBr-Pressling.

3.13.1.8. UV/Vis-Spektroskopie

Im UV/Vis-Spektrum (Abb. 170) von **143** in CHCl_3 bei $T = 20^\circ\text{C}$ ist eine intensive Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda = 243$ (20000) nm zu erkennen. Bei Wellenlängen von $\lambda = 346$ (1700) nm und $\lambda = 470$ (800) nm sind schwache Banden detektierbar. Die Banden bei $\lambda = 243$ nm können den $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge zugeordnet werden.^[131] Die Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda = 346 \text{ cm}^{-1}$ liegt im typischen Bereich eines MLCT-Übergangs zwischen Ruthenium(II) und dem Cymolliganden ($\text{Ru}^{\text{II}}(\text{t}_{2\text{g}}) \rightarrow \pi^*$).^[117] Bei Bande bei $\lambda = 470$ nm handelt es sich um MLCT-Übergänge zwischen Ruthenium^{II} und dem Pyrazol. Die sehr schwachen d-d-Übergänge werden durch die intensiven CT-Übergänge verdeckt und können somit nicht zugeordnet werden.

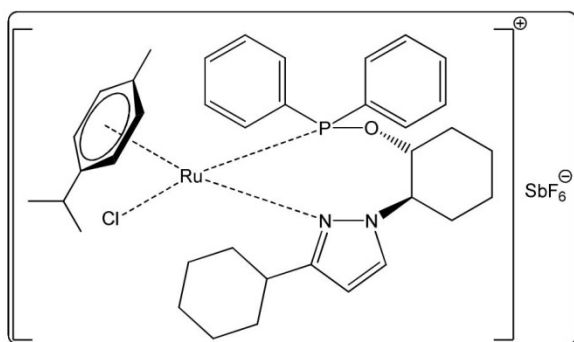
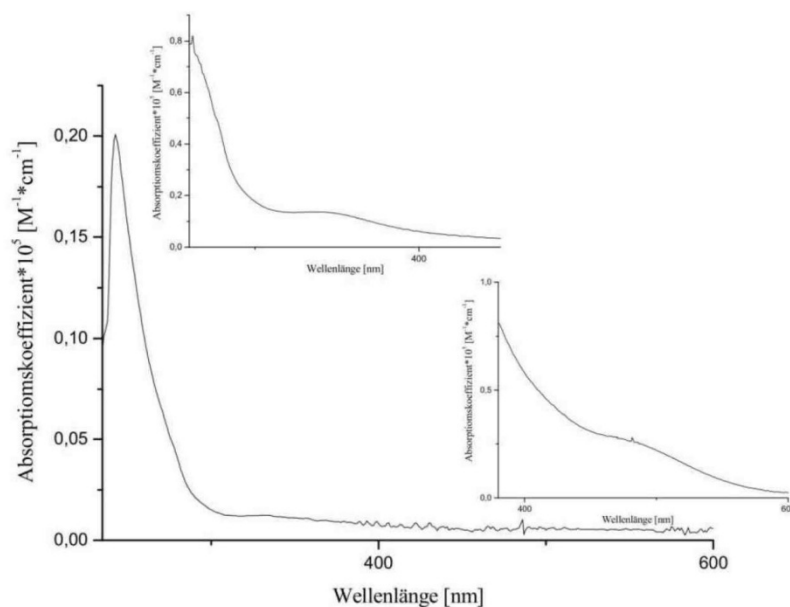


Abb. 170: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-}(\text{RS},\text{RS})\text{-CyPz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+ \text{SbF}_6^-$ in CHCl_3 bei $T = 20^\circ\text{C}$.

3.13.1.9. Kristallstrukturen

Der in Abbildung 171 gezeigte Klavierstuhl-Komplex **144** besitzt die absolute Konfiguration S_{Ru}, R, R . Der siebengliedrige Chelatring liegt in einer Sesselform der λ -Konfiguration vor. Im Kristall befindet sich wegen der achiralen polaren Raumgruppe $P2_1/n$ folglich auch das Enantiomer mit der Konfiguration R_{Ru}, RS, S . Die absolute Konfiguration am Metallzentrum wird nach CIP-Regel für Polyhaptoliganden bestimmt. Für das *p*-Cymol wird die Ordnungszahl OZ = 36 angenommen. Die Atome Stickstoff, Chlor, Phosphor und drei Kohlenstoffatome des *p*-Cymols bilden ein verzerztes Oktaeder um das Rutheniumatom (Abb. 173e) ($d(\text{Ru-Cl}) = 2.40 \text{ \AA}$, $d(\text{Ru-C}^{\prime\prime}) = 2.11 \text{ \AA}$, $d(\text{N-C}) = 3.44 \text{ \AA}$, $d(\text{C-C}^{\prime}) = 2.47 \text{ \AA}$, $d(\text{C}^{\prime}-\text{P}) = 3.60 \text{ \AA}$ und $d(\text{P-N}) = 3.01 \text{ \AA}$; $\theta(\text{P-N-C}) = 89.4^\circ$, $\theta(\text{N-C-C}^{\prime}) = 86.0^\circ$, $\theta(\text{C-C}^{\prime}-\text{P}) = 85.0^\circ$ und $\theta(\text{C}^{\prime}-\text{P-N}) = 82.6^\circ$). Der Bindungswinkel zwischen N-Ru-Cl beträgt $\theta = 90.1^\circ$ und zwischen Cl-Ru-P $\theta = 84.7^\circ$. Der Bisswinkel ϕ , d.h. der Winkel zwischen P-Ru-N beträgt $\phi = 85.7^\circ$. Hieraus ergibt sich eine relativ gleichmäßige Verteilung der koordinierenden Atome (N, O und Cl) um das Rutheniumatom. Die Bindungslänge zwischen Ruthenium- zum Phosphoratom ist mit $d = 2.35 \text{ \AA}$ deutlich länger als bei der Ruthenium-Stickstoff-Abstand von $d = 2.13 \text{ \AA}$. Der Abstand zwischen Chloroliganden und dem Metallzentrum beträgt $d = 2.40 \text{ \AA}$. Der Abstand zwischen dem Zentroid im Cymolliganden und dem Rutheniumatom beträgt $d = 1.73 \text{ \AA}$. Die Bindungslängen und Bindungswinkel stimmen gut mit den Strukturdaten des von *Ros et. al.* im Jahr 2005 publizierten ionischen Rutheniumkomplexes mit einem achiralen Pyrazol-Phosphinit-Liganden überein.^[132] Ein eindeutiger *trans*-Einfluss ist am Cymolliganden nicht zu erkennen, da der Abstand zwischen den Kohlenstoffatome des koordinierenden Arens und dem Metallatom im Durchschnitt bei $d = 2.26 \text{ \AA}$ liegt.^[108] Die Unterschiede sind allenfalls nur sehr gering ausgeprägt. Auch die Bindungslängen im Aromaten sind mit 1.39 und 1.42 \AA vergleichbar mit den Bindungslängen in einem freien Aromaten. Der koordinierende Aromat ist planar, wobei der Isopropylgruppe um 6.1° aus der Aromatenebene abgewinkelt ist. Der Cymolligand nimmt relativ zu den koordinierenden Stickstoff-, Phosphor- und Chloratome eine verdeckte Konformation ein.^[133] Ein Phenylring des Phosphinits ist nahezu äquatorial zu der P-Ru-N-Ebene angeordnet. Die Konformation der äquatorialen Phenylgruppe besitzt eine flächenorientierte Anordnung zum Arenligand (π - π -edge-to-face). Diese Konformation wird sehr häufig in Lösung und im Festkörper bei Arenkomplexen beobachtet und wird als β -phenyl effect, π - π -edge-to-face oder T-shaped-interaction bezeichnet.^[134] Der andere Phenylring besitzt eine axiale Position relativ zur P-Ru-N-Ebene. Der Torsionswinkel zwischen Cy-

clohexanring und Pyrazol beträgt $\theta(\text{C}(3)\text{-C}(2)\text{-N}(1)\text{-C}(9)) = 25.45^\circ$. Weitere Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 30 aufgelistet.

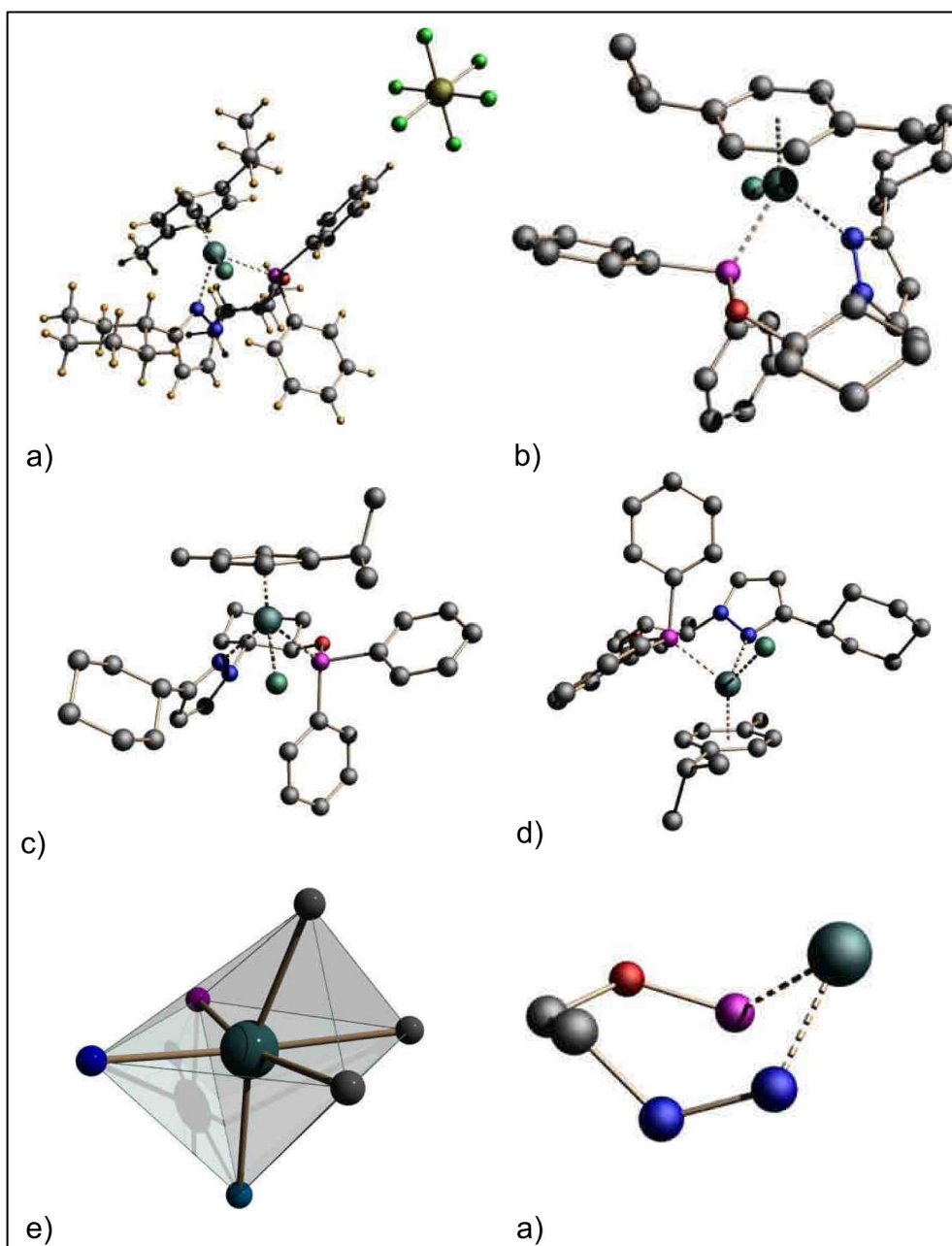


Abb. 171: Kristallstruktur von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-p-Cymol})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-CyPz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+ \text{SbF}_6^-$ in verschiedenen Ansichten; Raumgruppe: $P2_1/n$; $R1(wR2) = 0.0335(0.096)$; rote Kristalle aus $\text{CDCl}_3 / \text{Et}_2\text{O}$ -Diffusion ($T = 25^\circ\text{C}$); kristallisiert mit einem äquivalent CDCl_3 , welches aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet ist.

Tab. 30: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von $[Ru^{II}(\mu_1-Cl)(\eta^6-p-Cymol)(Cl)(\kappa^2-(RS,RS)-C^yPz^{Ph}POC)]^+SbF_6^-$.

Atomnummer	Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel [°]
Ru-N(21)	2.132(3)	
Ru-P	2.3148(10)	
Ru-Cl	2.4041(10)	
C(C)-C(D)	1.399(1)	
C(A)-C(B)	1.421(6)	
C(B)-C(C)	1.422(6)	
O-P	1.614(3)	
C(1)-O	1.457(5)	
C(8)-P	1.815(4)	
C _{zentroid} -Ru	1.7362(3)	
N(21)-Ru-Cl		85.27(9)
P-Ru-Cl		84.76(3)
N(21)-Ru-P		85.27(9) [ϕ]
C(3)-C(2)-N(20)-C(24)		25.452(522) [ζ]
(N(21)-P)-(C(8)-P)		23.199(277) [γ]
(N(21)-P)-(C(14)-P)		88.945(121) [δ]
(P-Ru)-(C(14)-P)		9.4(117) [β]
(P-Ru)-(C(8)-P)		35.959(106) [α]

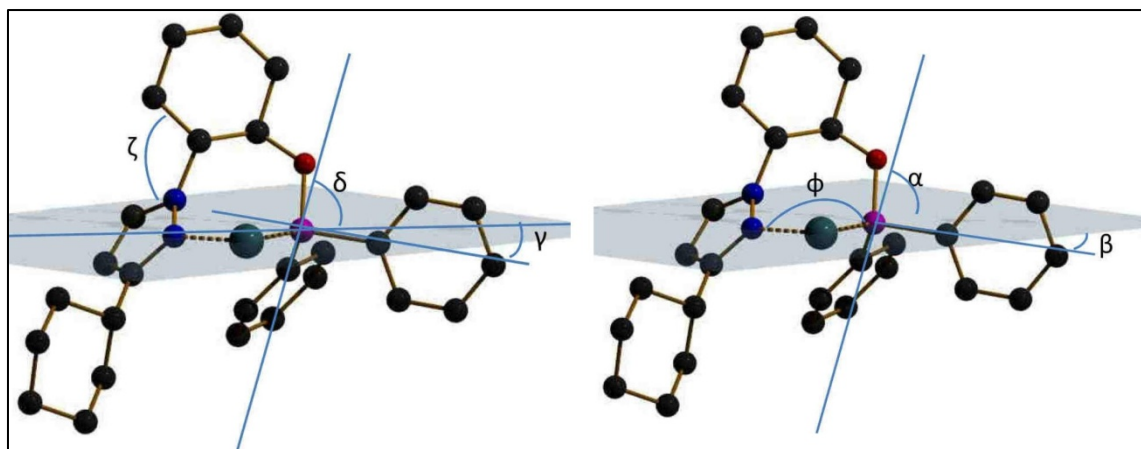


Abb. 172: Erläuterung der Winkel der Festkörperstruktur.

In der Quadrantendarstellung (Abb. 173) von **144** kann eine Blockierung des rechten oberen und linken unteren Halbraumes erkannt werden.

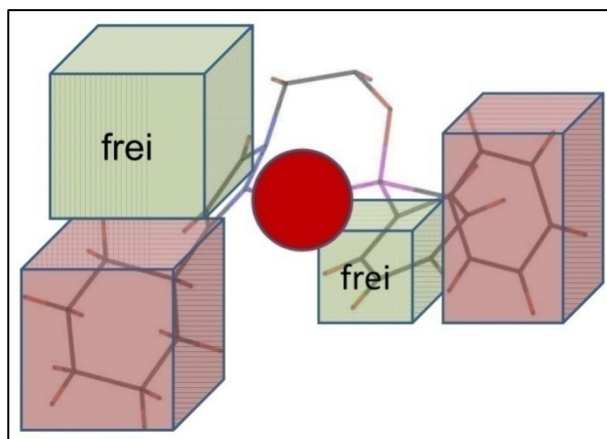


Abb. 173: Quadrantendarstellung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-CyPz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{SbF}_6^-$.

3.13.2. Rutheniumcyclopentadienylkomplexe

Die Umsetzung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^4\text{-1,5-COD})]$ mit dem *P,N*-Liganden **132** in Toluol bei Raumtemperatur liefert nach Entfernen des Lösungsmittels und anschließendem mehrmaligen Extrahieren mit Pentan und Rekrystallisieren bei $T = -20\text{ °C}$ ein gelbes Pulver (Abb. 174). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind bei $\delta_{\text{P}} = 144.7$ und 144.6 ppm sind zwei Signale sichtbar, welche gegenüber dem freien Liganden um $\Delta\delta_{\text{P}} = 34.0$ ppm tieffeldverschoben sind. Im ^1H -NMR-Spektrum ist ein verbreitertes Singulett für die fünf Methylgruppen des Cp^* -Liganden bei $\delta_{\text{H}} = 1.29$ erkennbar. Die Pyrazolprotonen **H-23** bilden zwei Dubletts bei $\delta_{\text{H}} = 5.82$ und 6.08 ppm welche im Verhältnis 1:1 zueinander stehen. Der doppelte Satz an Signalen weist auf eine Diastereomerenbildung analog zum Verhalten der Rutheniumcymolkomplexe hin.

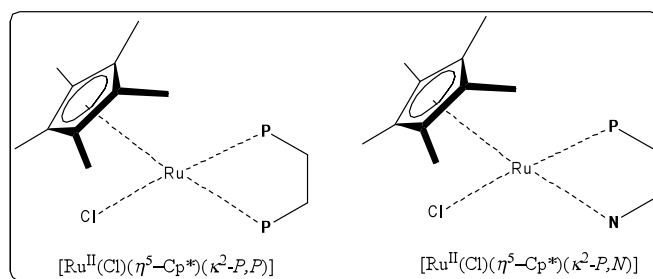
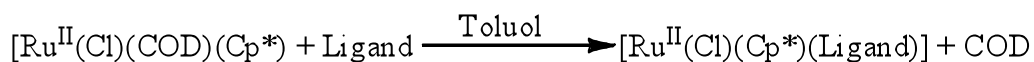


Abb. 174: Darstellung von Rutheniumkomplexe des Typs $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^5\text{-Cp}^*)(\kappa^2\text{-Ligand})]$.

Die *in situ* Erzeugung des Komplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^5\text{-Cp}^*)(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ (**153**) ausgehend von **71** mit der Vorstufe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^4\text{-1,5-COD})]$ in C_6D_6 zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 156.9$ ppm ($^2J_{\text{P,P}'} = 66.4$ Hz) und $\delta_{\text{P}} = 158.3$ ppm ($^2J_{\text{P,P}'} = 66.4$ Hz) zwei Dubletts (Komplex K1) (Abb. 175).^[135-137] Desweiteren ist bei $\delta_{\text{P}} = 148.6$ ppm ein verbreitertes Multipletts nachweisbar (Komplex K2). Im ^1H -NMR-Spektrum ergeben die fünf Methylgruppen des Cp^* -Liganden ein verbreitertes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.25$ ppm ($\delta_{\text{C}} = 9.9$ ppm). Wegen der C_1 -Symmetrie spalten die Wasserstoffkerne H-2 und H-5 in ein Multiplett im Bereich zwischen $\delta_{\text{H}} = 2.71$ bis 3.22 ppm auf. Die Methinprotonen H-3 und H-4 erscheinen als Multipletts bei $\delta_{\text{H}} = 4.32$ ppm und $\delta_{\text{H}} = 5.78$ ppm. Die quartären Kohlenstoffatome C-A des Cp^* -Liganden bildet im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Multiplett bei $\delta_{\text{C}} = 91.8$ ppm. Der zweite Komplex, welcher im Phosphorspektrum als verbreitertes Multiplett zu erkennen ist, bildet auch im ^1H - und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum verbreiterte Resonanzen. Auch diese Spezies enthält ein koordinierenden Cp^* -Kligand. Der größte Unterschied zwischen beiden Komplexen sind die chemischen Verschiebungen der Protonen H-3 und H-4, welche bei Komplex K2 bei $\delta_{\text{H}} = 4.66\text{-}5.08$ ppm in Resonanz treten. Der Rutheniumkomplex K1 kann eindeutig dem Typ $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^5\text{-Cp}^*)(\kappa^2\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ zugeordnet. Bei Verbindung K2 ist nicht eindeutig geklärt, um welchen Komplex es sich handelt.

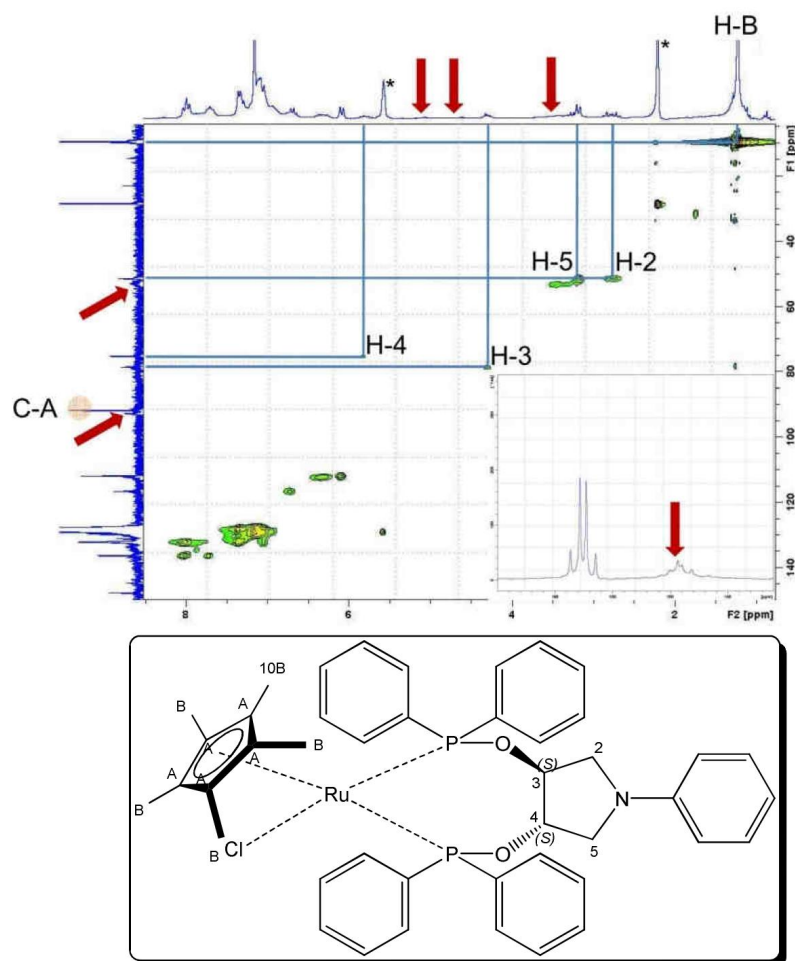


Abb. 175: CH-HMQC-NMR-Spektrum (200/50 MHz) von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^5\text{-Cp}^*)(\kappa^2\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ in C_6D_6 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; Einschub: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81 MHz); rote Pfeile Nebenprodukt; * freies COD.

Im Massenspektrum von **153** sind die Kationen $[M]^+$ ($m/z = 819$) und $[M-Cl]^+$ detektierbar (Abb. 176).

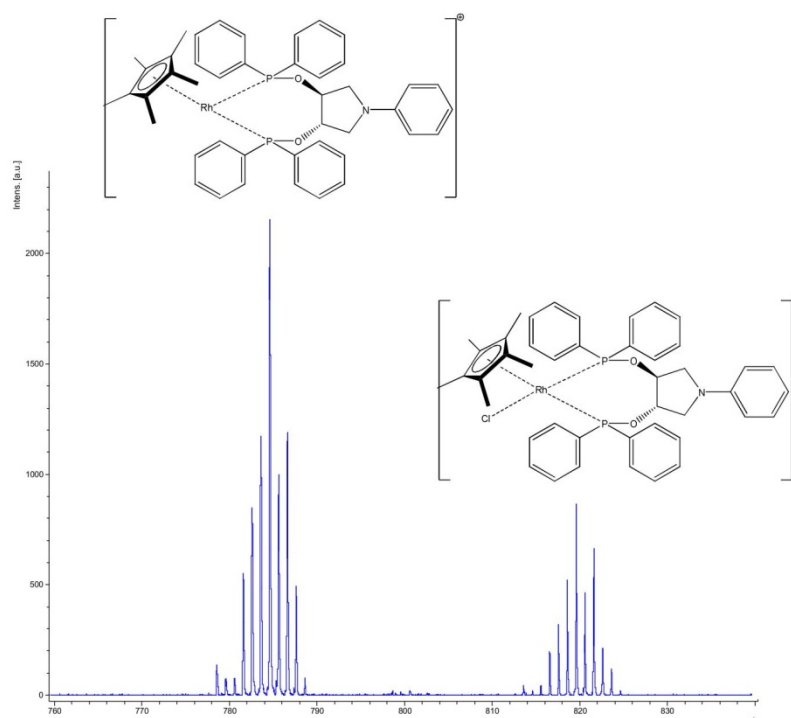


Abb. 176: MALDI-TOF-TOF-Spektrum von $[Ru^{II}(\mu_1-Cl)(\eta^5-Cp^*)(\kappa^2-Ph^PhPOP)]$.

3.14. Rhodiumkomplexe

3.14.1. Rhodiumolefinkomplexe

3.14.1.1. Umsetzungen mit $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-COD})]_2$

Die Rhodiumvorstufe zur Darstellung von verschiedenen Hydrierkatalysatoren wird aus Rhodium(III)-trichlorid und 1,5-Cyclooctadien (COD) in siedenden technischen Ethanol hergestellt (Abb. 177). Bis[μ_2 -Chloro- η^4 -1,5-Cyclooctadien-Rhodium(I)] ($[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-COD})]_2$) (**154**) kristallisiert als gelber Feststoff aus der Lösung und kann ohne Schutzgasatmosphäre aufgearbeitet werden.

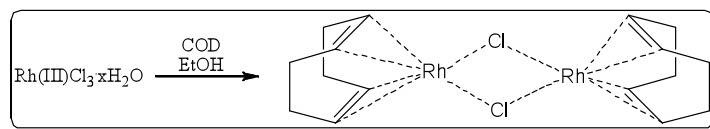
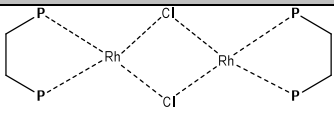
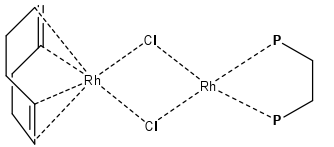
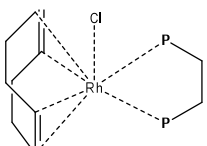
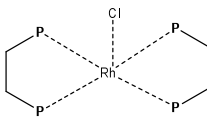


Abb. 177: Darstellung von $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-COD})]_2$.

Bei der Umsetzung von **154** mit einem bidentaten Phosphinit- bzw. Phosphitligand (1:2) in Methylchlorid bilden sich unter Substitution der beiden COD-Liganden gegen die Phosphanliganden in wenigen Minuten chlorverbrückte dinukleare Rhodium(I)-Komplexe des Typs $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^2\text{-Ligand})]_2$.^[138] Deutlich zu erkennen ist die Komplexierung durch den Farbumschlag der Lösung von gelb nach rot. Die meist gelben bis braunen Komplexe sind äußerst luftempfindlich und können mit den Lösungsmitteln wie z.B. Methanol; Wasser, THF oder Acetonitril Solvenskomplexe bilden. Indizien für die Bildung des Komplexes $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^2\text{-Ligand})]_2$ sind im Falle der Verbindung $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^2\text{-(S,S)-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]_2$ (**157**) die hohe Labilität, die chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum, die Abwesenheit eines koordinierenden COD-Liganden sowie die Elementaranalyse. In Tabelle 31 sind die gefundene Elementaranalyse für **157** und für verschiedene Komplexe, welche sich bei Umsetzung bilden können, berechnete Elementaranalysen aufgelistet. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **157** ist neben dem Dublett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 140.6$ ppm (d; $^1J_{\text{Rh,P}} = 217.9$ Hz) ein weiteres Dublett bei $\delta_{\text{P}} = 145.3$ ppm (d; $^1J_{\text{Rh,P}} = 218.1$ Hz) erkennbar (Abb. 178). Aus dem ^1H -NMR-Spektrum ergibt sich durch Integration der beiden Signale von von H-7/11 ein Verhältnis von 1:0.09. Vermutlich handelt es sich hierbei um das Gleichgewicht zwischen dem Dimer $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^2\text{-(S,S)-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]_2$ und dem Monomer $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^2\text{-(S,S)-$

$\text{Ph}^{Ph}POP]$ (Wilkinson Typ).^[139] Mit der Gleichgewichtskonstante von $\ln K = -2.41$ ergibt eine freie Reaktionsenthalpie von $\Delta G^\circ = 6.27 \text{ kJ/Mol}$.

Tab. 31: Berechnete und gefundene Elementaranalysen für **157**.

Elementaranalyse	berechnet			gefunden		
	C	H	N	C	H	N
	59.97	4.89	2.00	59.93	5.17	1.84
	54.10	4.65	1.50			
	63.52	5.46	1.76			
	66.21	5.07	2.27			

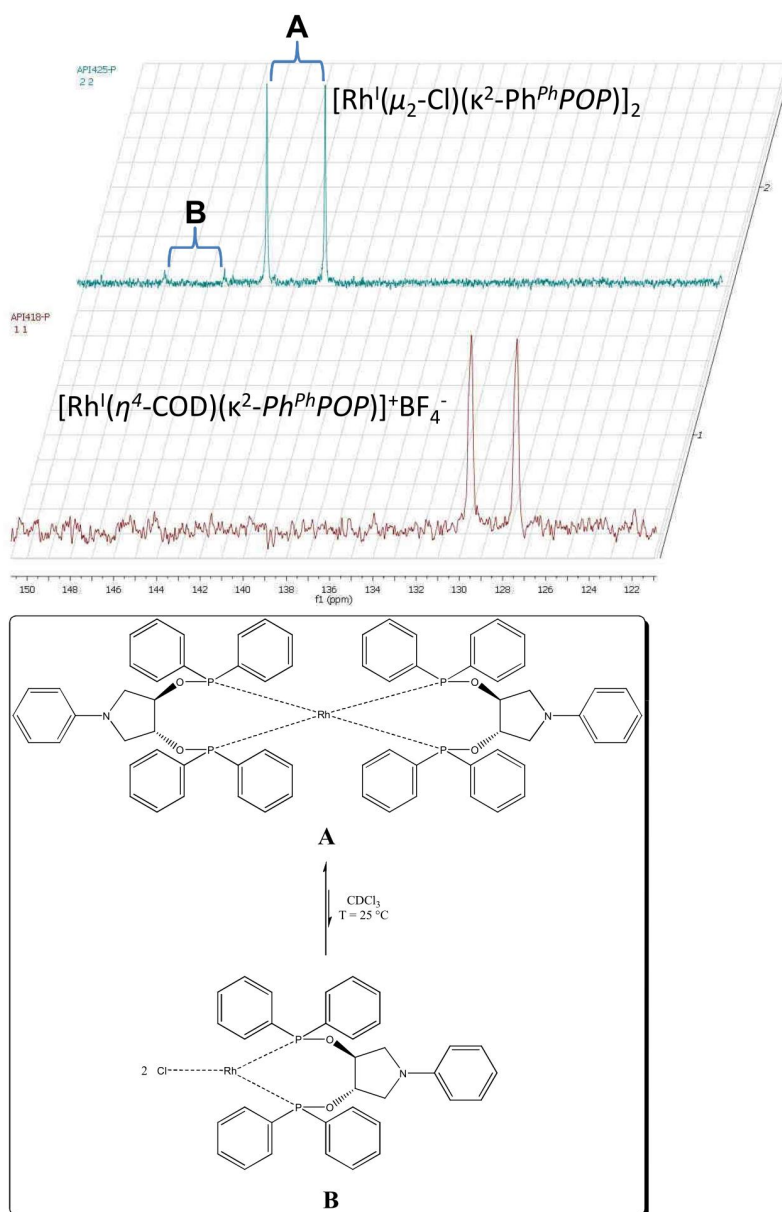


Abb. 178: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (81 MHz) von $[\text{Rh}^I(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]_2$ und (+)- $[\text{Rh}^I(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{BF}_4^-$ in CDCl_3 bei $T = 25^\circ\text{C}$.

Bei dem *Tadphos*-Liganden kann kein dinuklearer Rhodiumkomplex nachgewiesen werden. Der durch Fällen mit Pentan erhaltene braune Feststoff ändert seine Farbe beim Trocknen an der Ölpumpe nach grün, welches auf eine Oxidation zu Rhodium(III) hinweist. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann nur noch oxidierter bzw. hydrolysiertes Ligand nachgewiesen werden. Offenbar sind sterisch anspruchsvolle Liganden nicht in der Lage, einen stabilen zweikernigen Rhodiumkomplex zu bilden. Ebenfalls kann bei der Umsetzung des *S,S*-Liganden **68** mit **154** in Methylenechlorid keine Koordination des Schwefelliganden an das Rhodiumatom nachgewiesen werden. Vermutlich sind die COD-Liganden zu stark an das Metallzentrum koordiniert, um durch den schwachen Schwefelliganden substituiert zu werden. Im Falle von

$[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})((\text{S,S})\text{-BzO}^{\text{Ph}}\text{POB})]_2$ (**156**) ist wegen des stark verbreiterten Signals ($\delta_{\text{P}} = 124.7$ ppm) ähnlich wie bei dem Rutheniumkomplex **140** mit dem (S,S)-BzO^{Ph}POB-Liganden eine Dynamik im gebildeten Chelatring zu erwarten. Da das Phosphorsignal im Vergleich zur Verbindung **157** ($\delta_{\text{P}} = 140.6$ ppm (d; $^1J_{\text{Rh,P}} = 217.9$ Hz), im deutlich höheren Feld in Resonanz tritt, deutet dies auf zwei unterschiedliche Geometrien hin. Durch den siebengliedrigen Chelatring liegt vermutlich bei dem Rhodiumkomplex **157** eine *end on*-Koordination des Liganden vor. Beim neungliedrigen Metallazyklus des Komplexes **156** könnte sich ein *A-Frame*-Struktur ausgebildet haben (Abb. 179).^[138]

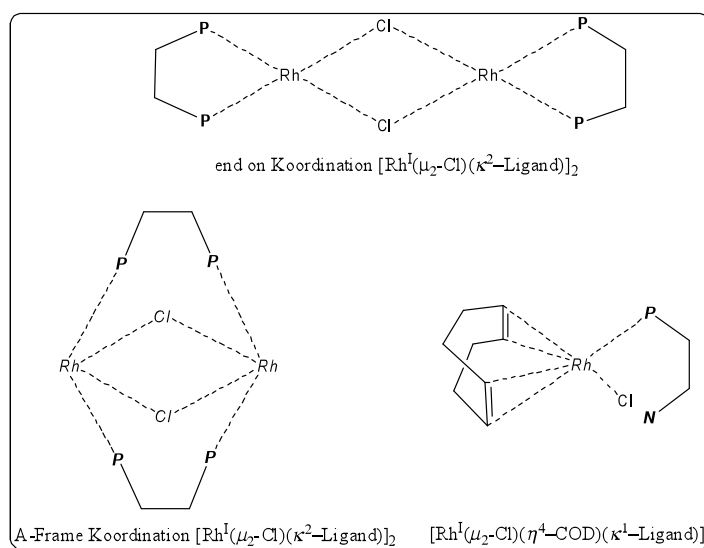
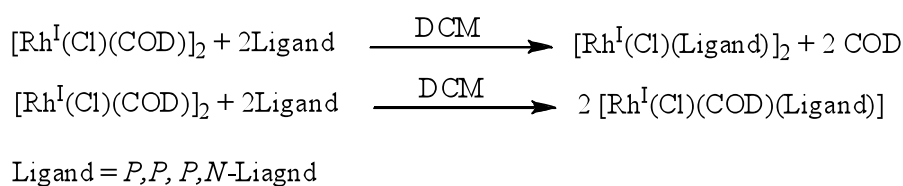


Abb. 179: Darstellung der Rhodiumkomplexen $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^2\text{-P,P-Ligand})]_2$ und $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})(\kappa^1\text{-P,N-Ligand})]$.

Bei der Umsetzung von **154** mit dem *P,N*-Liganden **130** im Verhältnis 2:1 in Methylenchlorid bei Raumtemperatur bildet sich der neutrale Komplex $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-COD})((\text{R,R})\text{-}\kappa^1\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]$ (**167**) als gelber luftstabiler Feststoff (Abb. 180).^[140, 141] Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man ein gegenüber dem freien Liganden ein leicht tieffeldverschobenes Dublett bei $\delta_{\text{P}} = 116.9$ ppm mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $^1J_{\text{Rh,P}} = 175.3$ Hz, was auf eine Koordination des Phosphoratoms an das Rhodiumatom hinweist (Abb. 177). Da sich die chemische Verschiebung der Pyrazolatome H-**23** bzw. C-**23** im ^1H - und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gegenüber dem freien Liganden nicht ändert, bedeutet dies, dass das Stickstoffatom N-**21** des Pyrazolrings nicht an das Zentralatom koordiniert. Die beiden olefi-

nischen Kohlenstoffatome des COD-Liganden C-**B** und C-**B'**, welche *trans* zum Chloroliganden angeordnet sind, bilden zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_C = 69.6$ und 70.2 ppm mit einer Rhodium-Kohlenstoff-Kopplung von $^1J_{Rh,C} = 13.5$ Hz. Die bezüglich des Phosphoratoms *trans*-ständigen olefinischen Kohlenstoffatome C-**B''** und C-**B'''** liegen bedingt durch den *trans*-Einfluss des Phosphoratoms im höheren Feld bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_C = 106.0$ und 110.0 ppm und bilden jeweils ein Dublett vom Dublett mit einer Rhodium-Kohlenstoff-Kopplung von $^1J_{Rh,C} = 9.2$ Hz und einer Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung von $^2J_{P,C} = 5.0$ Hz.

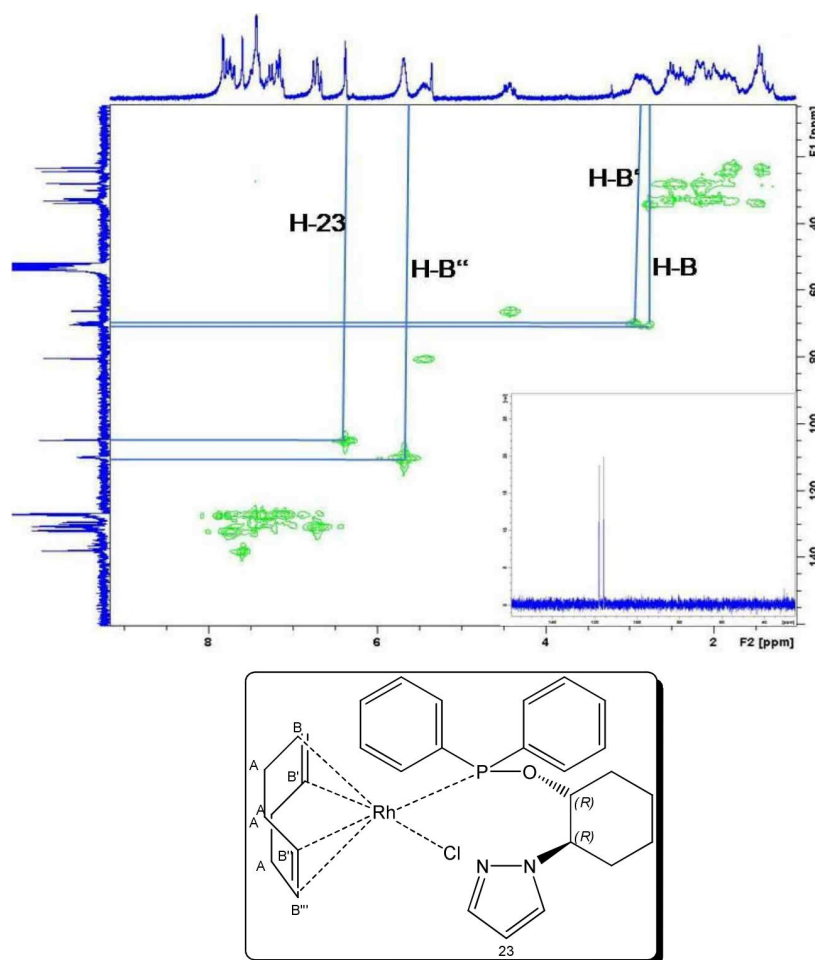


Abb. 180: CH-HMQC-NMR-Spektrum (200/50 MHz) von $[Rh^I(\mu_2-Cl)(\eta^4-1,5-COD)(\kappa^1-(R,R)-Pz^{Ph}POC)]$ in CD_2Cl_2 bei $T = 25$ °C; Einschub $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (81 MHz).

Die vinyllischen Protonen in *trans*-Position zum Phosphoratom (H-**B''**) erscheinen im 1H -NMR-Spektrum als ein signalverbreitertes Singulett bei einer Resonanz von $\delta_H = 5.68$ ppm, die Protonen in *trans*-Position zum Chloroliganden (H-**B** = H-**B'**) bei $\delta_H = 2.75$ – 2.97 ppm. Wegen der Linienverbreiterung und der nicht zu erkennenden Aufspaltung der durch den chiralen Liganden diastereotopen Protonen H-**B** bzw. H-**B'** besitzt das System ein dynamisches

Verhalten, durch die Rotation des COD-Liganden bzw. Rotation um die Rhodium-Phosphor-Bindung.^[142]

Das abgebildete gs-NOESY-NMR-Spektrum (Abb. 182) des Komplexes $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^1\text{-(RS,RS)-}^i\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]$ bei Raumtemperatur in CDCl_3 ($d_8 = 1.0$ s) zeigt intensive NOE-Wechselwirkungen zwischen den Protonen H-B, welche *trans* zum Chloroliganden angeordnet sind, und den *ortho*-ständigen Protonen des Aromaten in axialer Position sowie schwächere NOE-Signale zwischen den Protonen H-B und den *ortho*-ständigen Protonen des Aromats in äquatorialer Position. Eine räumliche Nähe zwischen den *ortho*-ständigen Protonen des Aromaten in axialer und äquatorialer Position ist ebenfalls nachweisbar. Die Wasserstoffkerne H-B'_{*trans*-P} zeigen keine Korrelationssignale zur *tert.*-Butylgruppe. Der Wasserstoffkern H-24 im Pyrazolring verursacht einen NOE-Effekt auf das Methinproton H-1. In Abbildung 184 ist exemplarisch, anhand der Protonen *m*-Ar-H_{*ax*} und H-6, die räumliche Nähe zwischen dem Diphenylphosphinit und dem Cyclohexanring gezeigt. Der aus den Daten resultierende Strukturvorschlag ist aus Abbildung 184 zu entnehmen.

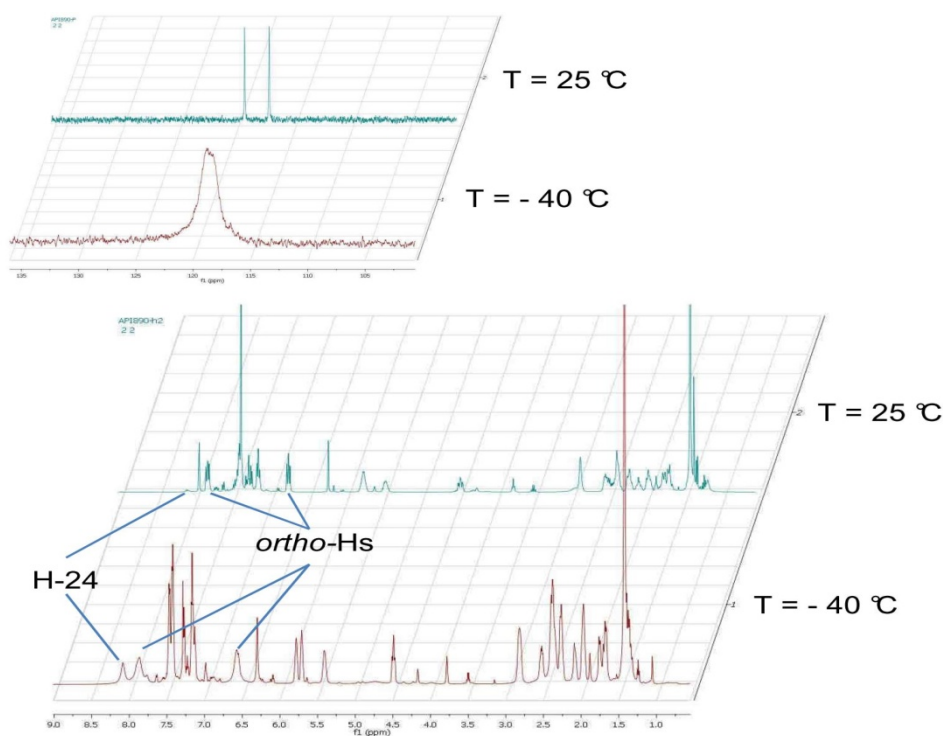


Abb. 181: ^1H -NMR-Spektren (600 MHz) von $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^1\text{-(RS,RS)-}^i\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]$ in CDCl_3 bei $T = 25$ °C und $T = -40$ °C; Einschub $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (242 MHz).

Bei $T = -40$ °C ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine starke Signalverbreiterung des Dupletts bei $\delta_{\text{P}} = 118.1$ (d; $^1J_{\text{Rh,P}} = 173.9$ Hz) zu erkennen. Ebenfalls sind im ^1H -NMR-Spektrum die Resonanzen der *ortho*-ständigen Protonen des Diphenylphosphinites wegen der gehinderten Rotation um die P-C(Ph)-Achse signalverbreitert (Abb. 181).^[125]

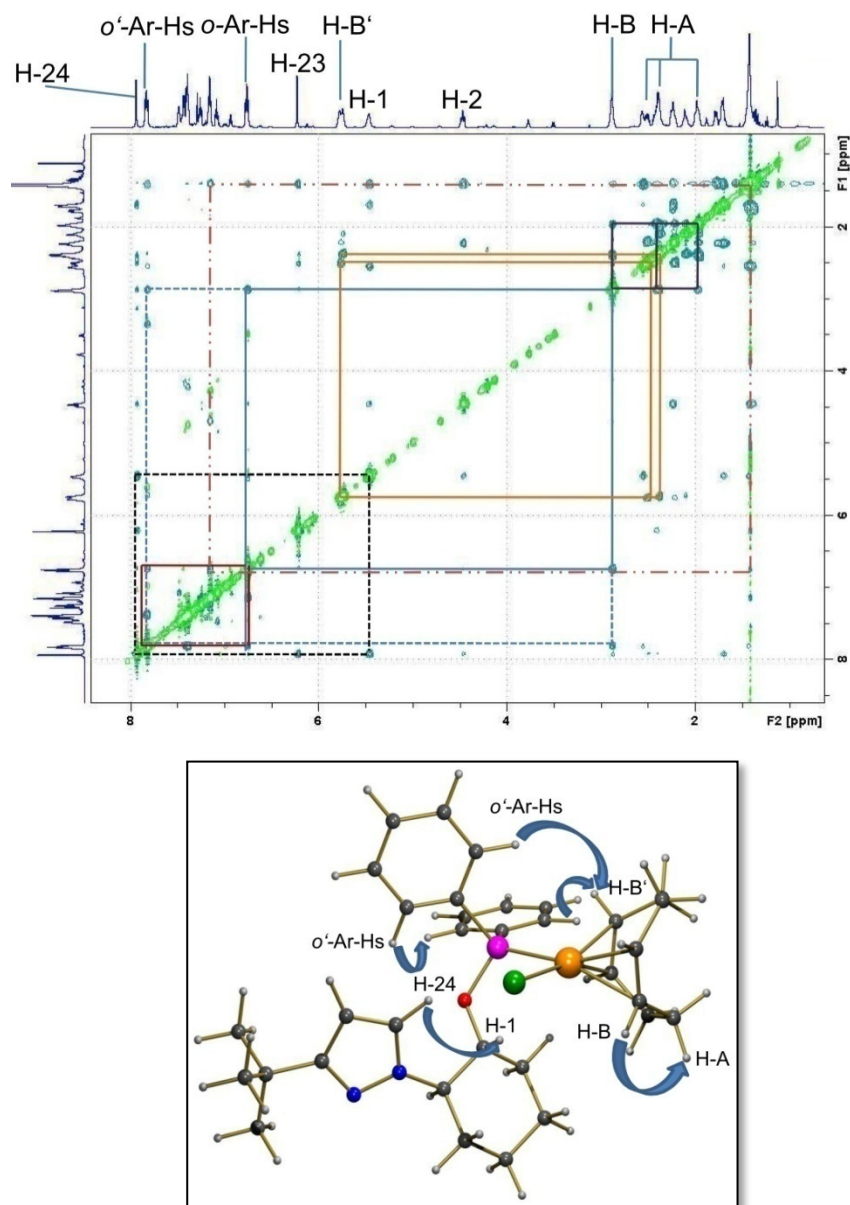


Abb. 182: gs-NOESY-NMR-Spektrum (600 MHz) von $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^1\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]$ bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ in CDCl_3 ($d_8 = 1.0\text{ s}$).

3.14.1.2. Umsetungen mit $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]^+\text{BF}_4^-$

Aus dimerem **154** kann in Methylenchlorid mit 1,5-Cyclooctadien und Silbertetrafluoroborat der monomere Rhodiumkomplex $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]^+\text{BF}_4^-$ (**155**) als weinroter Feststoff dargestellt werden (Abb. 183).^[143]

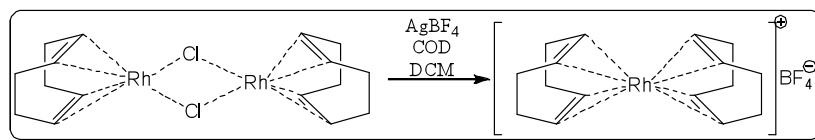


Abb. 183: Darstellung von $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]^+\text{BF}_4^-$.

Bei Umsetzungen der Rhodiumverbindungen **155** bzw. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-NBD})_2]^+\text{BF}_4^-$ mit einem bidentaten Liganden (Verhältnis 1:1) in Methylchlorid bei Raumtemperatur ändert sich die Farbe der Lösung von dunkelrot nach gelb (Abb. 184a). Die meist gelben luftstabilen Salze $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{BF}_4^-$ bzw. die dunkelroten Salze $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-NBD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{BF}_4^-$ sind gut löslich in Methylchlorid, Chloroform, THF oder Methanol, jedoch schlecht oder nicht löslich in Toluol, Pentan und Diethylether. Bei Rhodiumkomplexen in der Oxidationsstufe +1 handelt es sich um 16 VE-Komplexe, welche quadratisch-planar bzw. stark verzerrt tetraedrisch koordiniert sind.

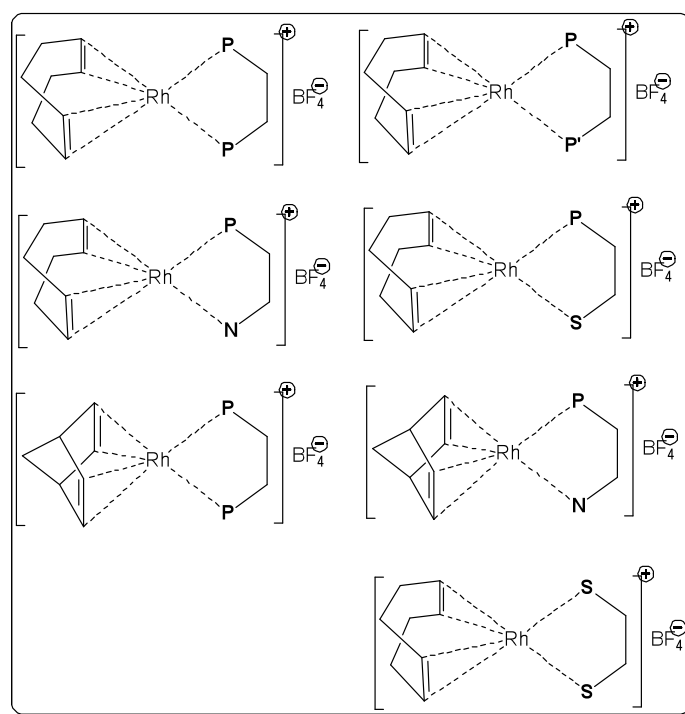
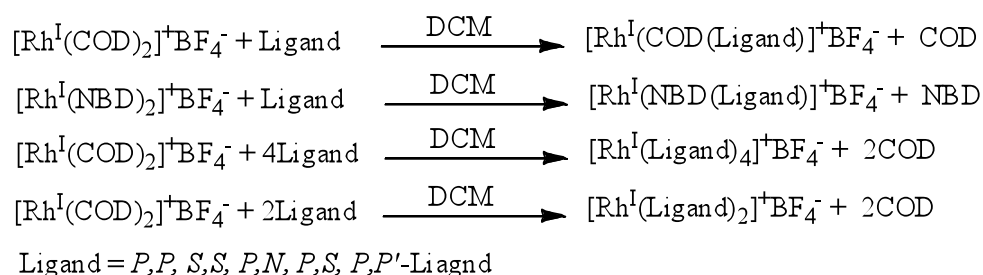


Abb. 184a: Darstellung der Rhodiumkomplexe $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{BF}_4^-$, $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-NBD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{BF}_4^-$, $[\text{Rh}^{\text{I}}(\kappa^2\text{-Ligand})_4]^+\text{BF}_4^-$ und $[\text{Rh}^{\text{I}}(\kappa^2\text{-Ligand})_2]^+\text{BF}_4^-$.

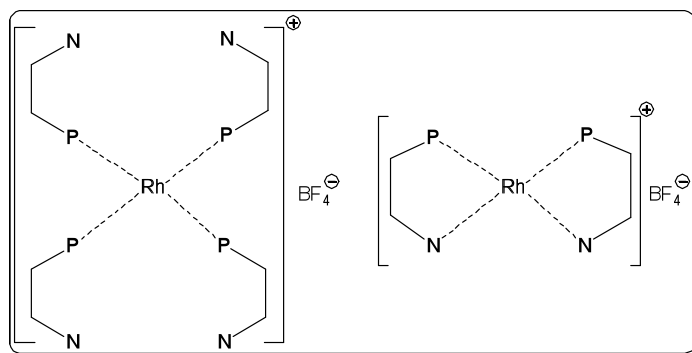


Abb. 185b: Darstellung der Rhodiumkomplexe $[Rh^I(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+BF_4^-$, $[Rh^I(\eta^4\text{-NBD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+BF_4^-$, $[Rh^I(\kappa^2\text{-Ligand})_4]^+BF_4^-$ und $[Rh^I(\kappa^2\text{-Ligand})_2]^+BF_4^-$.

Der Rhodiumkomplex $(-)[Rh^I(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-(S,R)-PhTadphos})]^+BF_4^-$ (**165**) bildet im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 112.7$ (d; $^1J_{\text{Rh,P}} = 245.6$ Hz).^[144] In dem in Abbildung 186 gezeigten CH-HMQC-NMR-Spektrum der Verbindung **165** sind wegen des Ringstromeffekts der *Taddol*-Einheit besondere Effekte in den NMR-Spektren zu beobachten. Die Methylenprotonen H-2 und H-5 des *Tadphos*-Liganden spalten in zwei Multiplett-Signale bei $\delta_{\text{H}} = 2.76$ ppm und $\delta_{\text{H}} = 2.55$ ppm auf. Die Methinprotonen H-3 und H-4 sind gegenüber dem freien Liganden um $\Delta\delta = 0.5$ ppm hochfeldverschoben ($\delta_{\text{H}} = 3.99$ ppm). Normalerweise beobachtet man durch die Komplexbildung eine Tieffeldverschiebung gleicher Größenordnung. Die Methylenprotonen H-A des 1,5-COD-Liganden spalten in vier Multipletts mit den Intensitäten 2:2:2:2 im Bereich von $\delta_{\text{H}} = 2.76$ –2.55 ppm auf. Die Olefinprotonen H-B bilden wegen des chiralen Liganden zwei Multipletts bei $\delta_{\text{H}} = 5.31$ ppm und $\delta_{\text{H}} = 6.14$ ppm. Bei achiralen Liganden ist normalerweise keine Aufspaltung zu beobachten.^[145] Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ergeben die Kohlenstoffatome C-A des 1,5-COD-Liganden zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 29.1$ ppm und $\delta_{\text{C}} = 32.0$ ppm. Die olefinischen Kohlenstoffatome C-B bilden zwei Signale bei $\delta_{\text{C}} = 107.1$ ppm und $\delta_{\text{C}} = 107.3$ ppm jeweils als Dublett mit einer Rhodium-Kohlenstoff-Kopplung von $^1J_{\text{Rh,C}} = 8.0$ Hz.^[146]

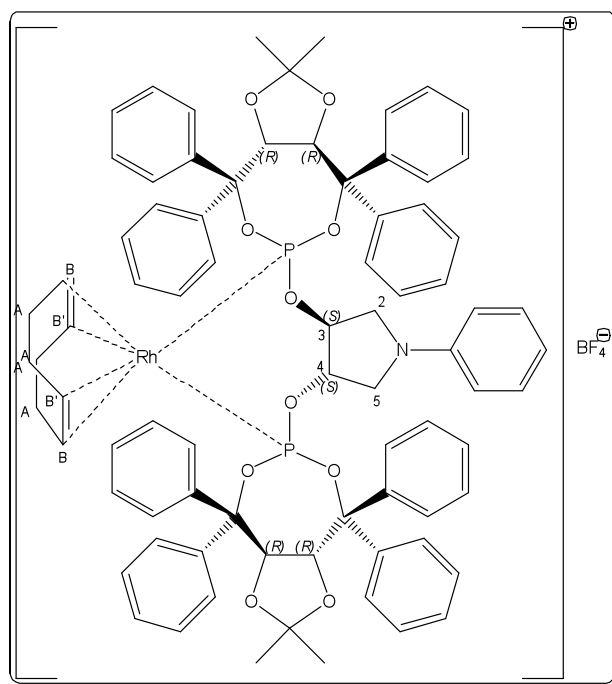
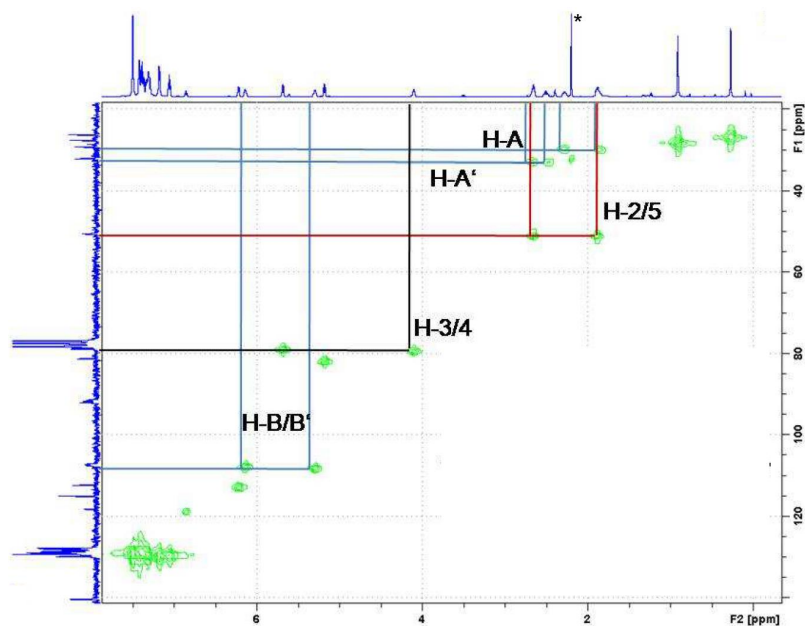


Abb. 186: CH - $HMOC$ -Spektrum (200/50 MHz) von $(-)-[Rh^I(\eta^4-1,5-COD)(\kappa^2-S,R)-PhTadphos]^+BF_4^-$ in $CDCl_3$ bei $T = 25^\circ C$.

Wie aus den NMR-Spektren (Abb. 187 und Abb. 183) im Falle von $(+)-[Rh^I(\eta^4-1,5-COD)(\kappa^2-(S,S)-Ph^TPOP]^+BF_4^-$ (**163**) zu erkennen ist, sind die benachbarten olefinischen Kohlenstoffatome **C-B** und die Wasserstoffatome **H-B** chemisch nicht äquivalent und bilden zwei Multipletts bei $\delta_H = 4.19$ ppm und $\delta_H = 4.34$ ppm bzw. $\delta_C = 99.0$ ppm und $\delta_C = 108.9$ ppm. Gegenüber dem freien 1,5-COD ist somit eine Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta_H = 1.35$ ppm und $\delta_H = 1.20$ ppm bzw. $\Delta\delta_C = 29.7$ ppm und $\delta_H = 19.8$ ppm zu erkennen. Die Methylenprotonen

H-A bilden im ^1H -NMR-Spektrum zwei Multiplettsignale im Bereich von $\delta_{\text{H}} = 1.90\text{--}2.50$ ppm. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **163** ist bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 144.3$ ppm (d; $^1J_{\text{Rh,P}} = 175.2$ Hz) erkennbar.^[14] Im Vergleich zu dem dem Komplex (+)- $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{BF}_4^-$ (**161**) ($\delta_{\text{P}} = 128.3$ ppm (d; $^1J_{\text{Rh,P}} = 178.9$ Hz) ist es um $\Delta\delta_{\text{P}} = 16.0$ ppm tieffeldverschoben.^[147] Das gs-H,H-COSY- (Abb. 187) und CH-HMQC-NMR-Spektrum (Abb. 188) des Komplexes **163** verdeutlicht nochmals, dass sich die benachbarten olefinischen Protonen jeweils diastereotop verhalten, die beiden Doppelbindungen wegen der C_2 -Symmetrie aber enantiotop sind.^[70] Die vier Tolygruppen erzeugen wegen des C_2 -symmetrischen chiralen Liganden einen doppelten Satz an Signalen, wie es sehr gut an den Methylgruppen zu erkennen ist. Die Komplexbildung verursacht eine größere Aufspaltung der aromatischen Wasserstoffatome und aromatischen Kohlenstoffkerne in den Tolygruppen (Abb. 187).

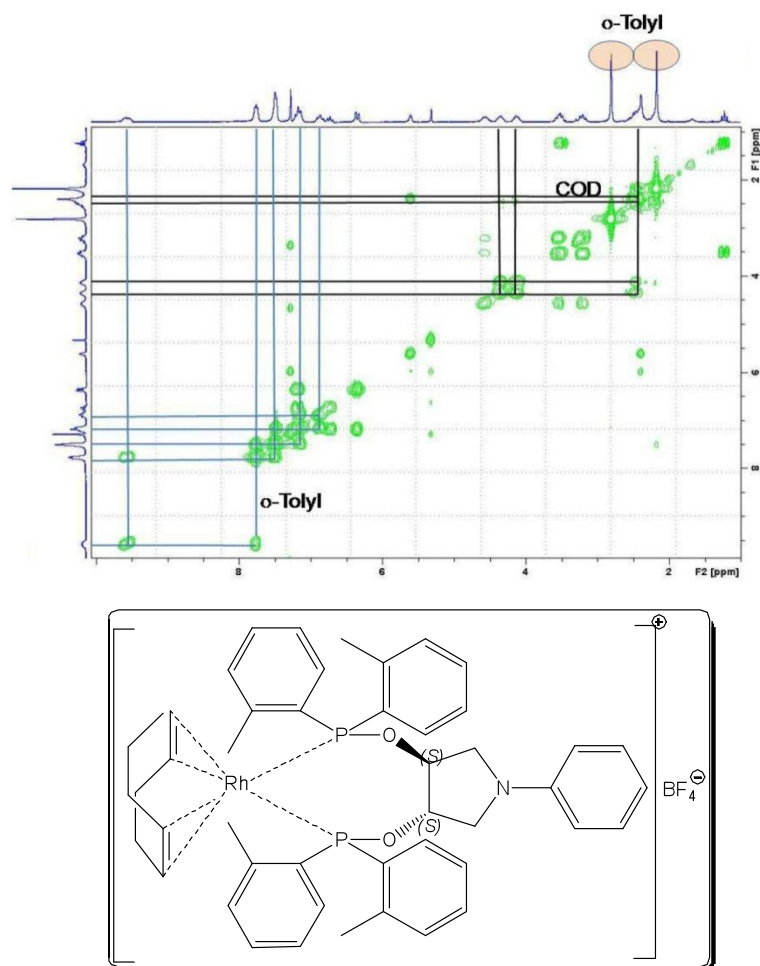


Abb. 187: gs-H,H-COSY-Spektrum (600 MHz) von (+)- $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{BF}_4^-$ in CDCl_3 bei $T = 25$ °C.

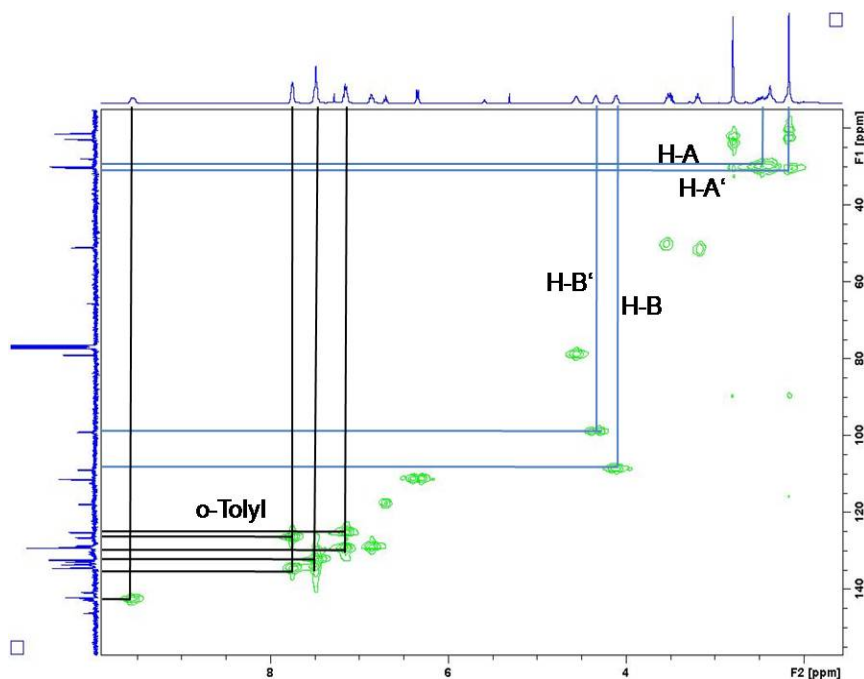


Abb. 188: CH-HMQC-NMR-Spektrum (200/50 MHz) von (+)-[Rh^I(η⁴-1,5-COD)(κ²-(S,S)-Ph^TPOP)]⁺BF₄⁻ in CDCl₃ bei T = 25 °C.

Durch die Komplexierung sind im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum leichte Veränderungen der chemischen Verschiebungen und der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungen erkennbar (Abb.189).

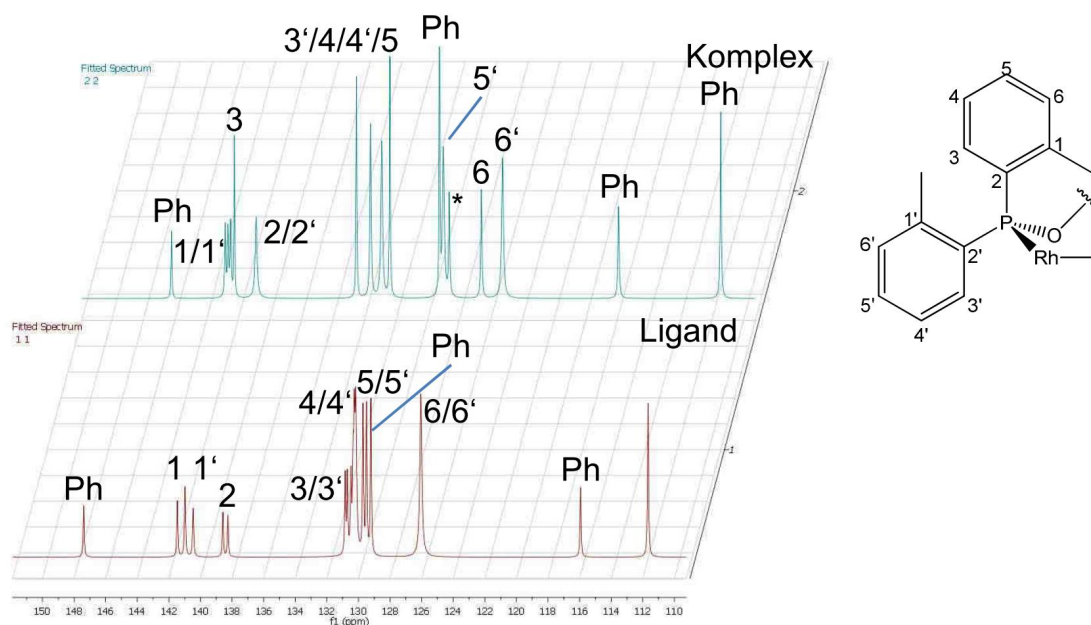


Abb. 189: Ausschnitte aus den Fits der ¹³C{¹H}-NMR-Spektren (50 MHz) von (S,S)-Ph^TPOP und (+)-[Rh^I(η⁴-1,5-COD)(κ²-(S,S)-Ph^TPOP)]⁺BF₄⁻ in CDCl₃ bei T = 25 °C; * freies COD.

Im H,H-COSY-Spektrum (Abb. 190) des Komplexes (+)-[Rh^I(η⁴-1,5-COD)(κ²-(R,R)-Ph^{Ph}SP)]⁺BF₄⁻ (159) kann man Anhand der Korrelationssignale des COD-Liganden die Auf-

spaltung in vier Signale der Wasserstoffkerne H-A, welche bei einigen Rhodiumkomplexen zu erkennen ist, erklärt werden. Die beiden diastereotopen Protonen H-B ($\delta_{\text{H}} = 4.57$ ppm) und H-B' ($\delta_{\text{H}} = 4.29$ ppm) koppeln mit dem jeweils benachbarten Proton H-A ($\delta_{\text{H}} = 2.65$ ppm) und H-A' ($\delta_{\text{H}} = 2.60$ ppm) der beiden Methylengruppen. Durch die Konformation des COD-Ringes sind aber keine Kopplungen von H-B und H-B' zu den Wasserstoffkernen H-A'' und H-A''' zu erkennen. Durch die exo-endo-Stellung der Methylenprotonen sind diese aber chemisch nicht äquivalent und spalten deshalb auf. Aus dem 2D-Spektrum sind Korrelationssignale zwischen den Protonen H-A und H-A'' ($\delta_{\text{H}} = 2.16$ ppm) sowie zwischen den Wasserstoffkernen H-A'' und H-A''' ($\delta_{\text{H}} = 1.80$ ppm) ersichtlich.

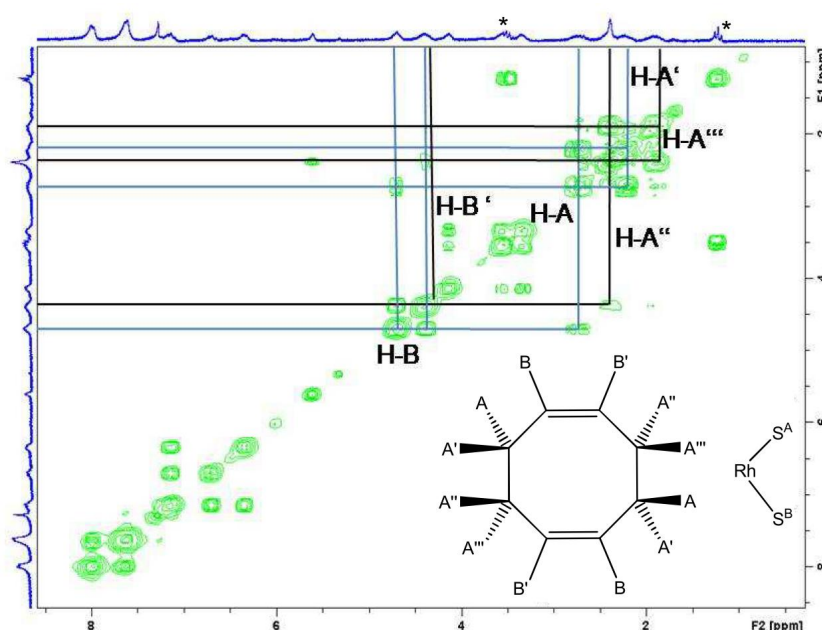


Abb. 190: *H,H*-COSY-NMR-Spektrum (200 MHz) von (+)-[Rh^I(η^4 -1,5-COD)(κ^2 -(*R,R*)-Ph^{Ph}SP)]⁺BF₄⁻ in CDCl₃.

Bei der *in situ* Erzeugung von [Rh^I(η^4 -1,5-COD)(κ^1 -(*RS,RS*)-^{CH}Pz^{Ph}POC)]⁺BARF⁻ ausgehend von **167** und NaBARF (1:1) in (D₈)THF bei Raumtemperatur kann nach *t* = 20 Minuten noch kein vollständiger Austausch des Chloroliganden gegen das schwach koordinierende BARF-Anion (WA) beobachtet werden. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum sind neben dem Dublett von **167** bei $\delta_{\text{P}} = 119.4$ (d; $^1J_{\text{Rh,P}} = 166.0$ Hz) ppm noch zwei Dubletts bei $\delta_{\text{P}} = 114.6$ (d; $^1J_{\text{Rh,P}} = 162.5$ Hz) und 105.4 (d; $^1J_{\text{Rh,P}} = 172.4$ Hz) ppm zu erkennen. Wie bei vielen *P,N*-Liganden beobachtet, ist eine Resonanz ($\delta_{\text{P}} = 114.6$) signalverbreitert. Auch im ¹H- und im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum sind drei verschiedene an Rhodium koordinierende COD-Liganden nachzuweisen. Eine Erklärung für dieses Verhalten wäre eine Dynamik, wie sie auch in vielen sie-

bengliedrigen Chelatringen beobachtet wird. Als mögliche Ringkonformere können sich die Boots- Halbboots-, Sessel- und Halbsesselform ausbilden (Abb. 191).^[148] Eine analytische Verifizierung der Ringdynamik müsste durch NOESY, ROESY- und Austauschexperimente bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Kernen zukünftig genauer untersucht werden. Dies könnte sich aber bei den verwendeten Liganden als problematisch erweisen, da sich in der näheren Umgebung vom Metallatom/Coligand keine Wasserstoffatome befinden, welche dipolare Wechselwirkungen eingehen könnten und somit NOE-Wechselwirkungen verursachen.

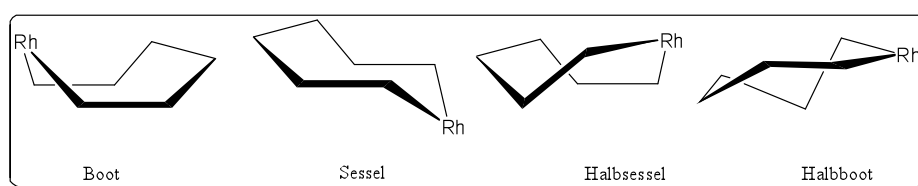


Abb. 191: Mögliche Ringkonformere im Chelatring.

Der Syntheseversuch des Rhodiumsalzes $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BPh}_4^-$ (**169**) erfolgt nach der Arbeitsvorschrift von Turner *et. Al.*^[149] Hierzu werden die Metallvorstufe **154** und zwei Äquivalente des *P,N*-Liganden **132** in THF bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt und anschließend zwei äquivalente NaBPh_4 zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten Reaktionszeit wird die Lösung leicht eingengt und Diethylether zugegeben. Bei dem kristallisierten gelben Feststoff handelt sich laut NMR-Spektroskopie aber um den Neutralkomplex $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})(\kappa^1\text{-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]$ (**168**). Durch Einengen der Mutterlauge und mehrmaliges Behandeln mit Diethylether kann in geringen Mengen ein ebenfalls gelber Feststoff isoliert werden. Das $^{31}\text{P}\{\text{^1H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt gegenüber **168** welches bei $\delta_{\text{P}} = 118.1$ (d; $^1J_{\text{Rh,P}} = 173.9$ Hz) ppm in Resonanz tritt, ein hochfeldverschobenes Dublett bei $\delta_{\text{P}} = 97.7$ (d; $^1J_{\text{Rh,P}} = 161.1$ Hz) ppm. In den ^1H - und im CH-HMQC-NMR-Spektren, welche auch signifikante Verunreinigungen zeigen, erkennt man, dass das Pyrazolkohlenstoffatom C-**23** gegenüber dem freien Liganden tieffeldverschoben ist. Auch der COD-Ligand zeigt gegenüber **168**. bei den Protonen H-**B** eine deutliche Tieffeldverschiebung. Desweiteren erkennt man die aromatischen Protonen des Tetraphenylboratanions. Dies deutet auf eine Koordination des Stickstoffatoms vom Pyrazol an das Rhodiumatom hin, was somit die Bildung des Komplexes $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BPh}_4^-$ (**169**) bestätigt. Wird der isolierte Neutralkomplex **168** in THF für 30 Minuten mit einem Überschuss AgPF_6 gerührt, beobachtet man im $^{31}\text{P}\{\text{^1H}\}$ -NMR-Spektrum, dass das Signal bei $\delta_{\text{P}} = 118.1$ ppm verschwindet und ein neues breites Signal bei $\delta_{\text{P}} = 114.3$ ppm sowie das Septett des Hexafluorophosphat-

Anions bei $\delta_P = -143.1$ ppm in Erscheinung treten. Wird die Umsetzung mit AgClO_4 in CD_3CN durchgeführt können im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Komplexe bei chemischen Verschiebungen von $\delta_P = 115.3$ (d br; $J_{\text{Rh,P}} = 163.1$ Hz) ppm und $\delta_P = 112.9$ (s br) ppm nachgewiesen werden. Im CH-HMQC-Spektrum sind die Resonanzen des koordinierenden CODs der Ausgangsverbindung bei $\delta_C = 70.1$ ppm und $\delta_C = 110.8$ ppm verschwunden. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_C = 85.5$ ppm ist hingegen ein Dublett mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplung von $^1J_{\text{Rh,P}} = 12.9$ Hz zu erkennen. Das korrespondierende Signal im ^1H -NMR-Spektrum (m br; $\delta_H = 4.60$ ppm) ist eine Überlagerung aus den Signalen der Protonen H-1 und H-2 und den Protonen H-B. Die Pyrazolkern C-23 erfährt gegenüber dem Neutralkomplex keine Tieffeldverschiebung. Die chemischen Verschiebungen des COD-Liganden liegen nicht im typischen Bereich für einen Stickstoff- oder Phosphorliganden. Ähnliches Phänomen konnte auch Kang *et. al.* mit einem *P,N*-Liganden beobachten. Die zufällige Isochronie der Signale des koordinierenden CODs ist durch eine Dynamik im Komplex erklärt worden.^[150] Durch einen Rhodium-Stickstoff-Bindungsbruch kann der *P,N*-Ligand um die verbleibende Rhodium-Phosphor-Bindung frei rotieren.^[151] Der gebildete Komplex $[\text{Rh}^I(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^1\text{-P,N-Ligand})]^+\text{X}^-$ kann durch ein polares Lösungsmittel Acetonitril wie weiter stabilisiert werden. Auch können schwach koordinierende Anionen wie Triflat oder Perchlorat die freie Koordinationstelle besetzen (Abb. 192).

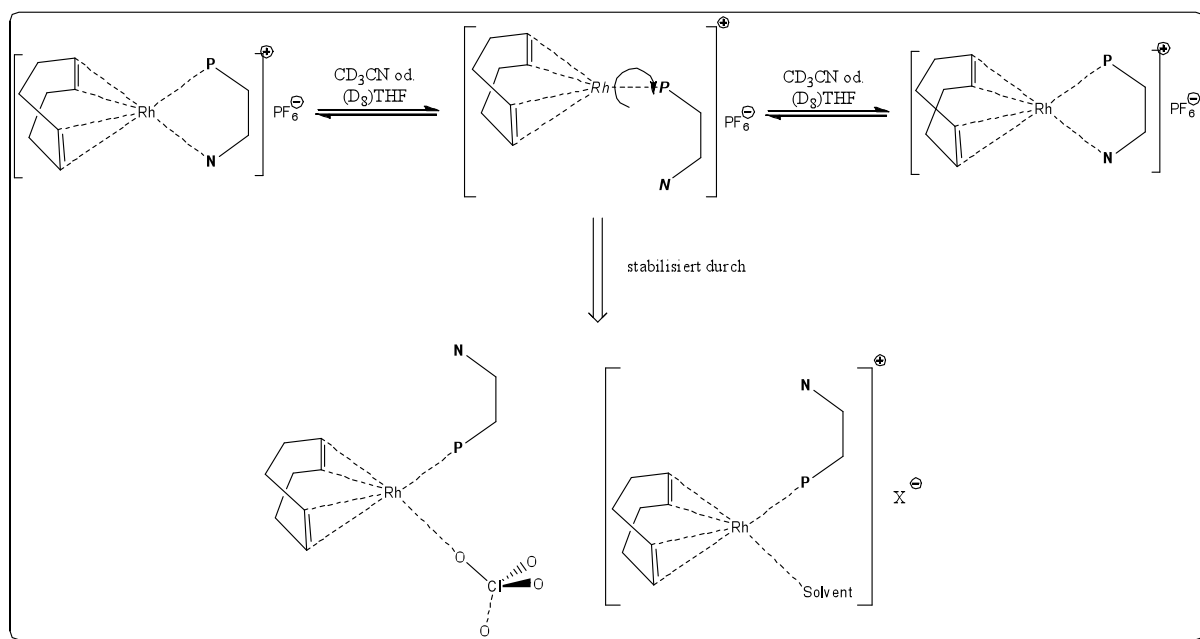
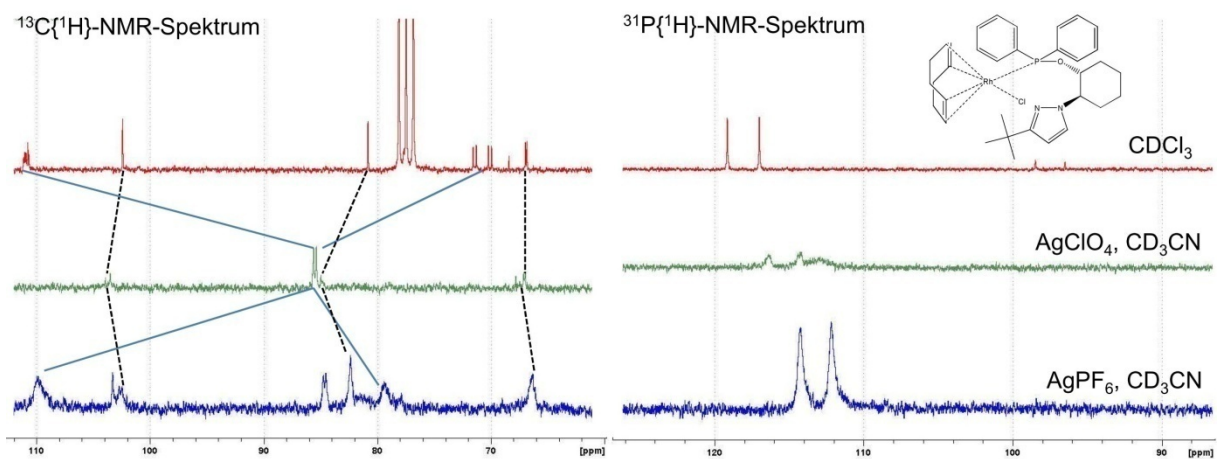


Abb. 192: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (81 MHz) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (50 MHz) der Umsetzungen von $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^1\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+$ mit einem Überschuss an AgClO_4 bzw. AgPF_6 in CD_3CN bei $T = 25^\circ\text{C}$.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-Boc}^{Bz}\text{S}^{Ph}\text{POP})]^+\text{BF}_4^-$ (**173**) sind wegen der gehinderten Rotation der Boc-Gruppe zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 130.6$ ppm (d; $^1J_{\text{Rh,P}} = 165.0$ Hz) und $\delta_{\text{P}} = 1129.9$ ppm (d; $^1J_{\text{Rh,P}} = 163.8$ Hz) zu erkennen. Die Kerne C-**B**; H-**B** und C-**B'**; H-**B'** des COD-Liganden bilden im CH-HMQC-Spektrum (Abb. 193) wegen der teilweisen Überlagerungen drei Korrelations-signale bei $\delta_{\text{C}} = 107.2$ ppm/ $\delta_{\text{H}} = 5.36$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 87.4$ ppm/ $\delta_{\text{H}} = 4.05$ ppm und $\delta_{\text{C}} = 86.8$ ppm/ $\delta_{\text{H}} = 3.91$ ppm. Die beiden Resonanzen bei tieferen Feld im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die Atome C-**A** bilden ebenfalls drei Korrelationen bei $\delta_{\text{C}} = 29.5$ ppm; $\delta_{\text{H}} = 2.21\text{--}2.63$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 28.3$ ppm/ $\delta_{\text{H}} = 2.21\text{--}2.63$ ppm und $\delta_{\text{C}} = 31.5$ ppm/ $\delta_{\text{H}} = 2.21\text{--}2.63$ ppm.^[152] Die Kerne H-**3** bzw. C-**3** spalten wegen der gehinderten Rotation der Schutzgruppe im 2D-Spektrum in zwei Signale auf ($\delta_{\text{C}} = 79.0$ ppm; $\delta_{\text{H}} = 4.23$ ppm und $\delta_{\text{C}} = 79.5$ ppm; $\delta_{\text{H}} = 4.51$ ppm) auf. Auch die *tert*-Butylgruppe H-**8/9/10** bildet im ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta_{\text{H}} = 1.31$ ppm und $\delta_{\text{H}} = 1.44$ ppm.

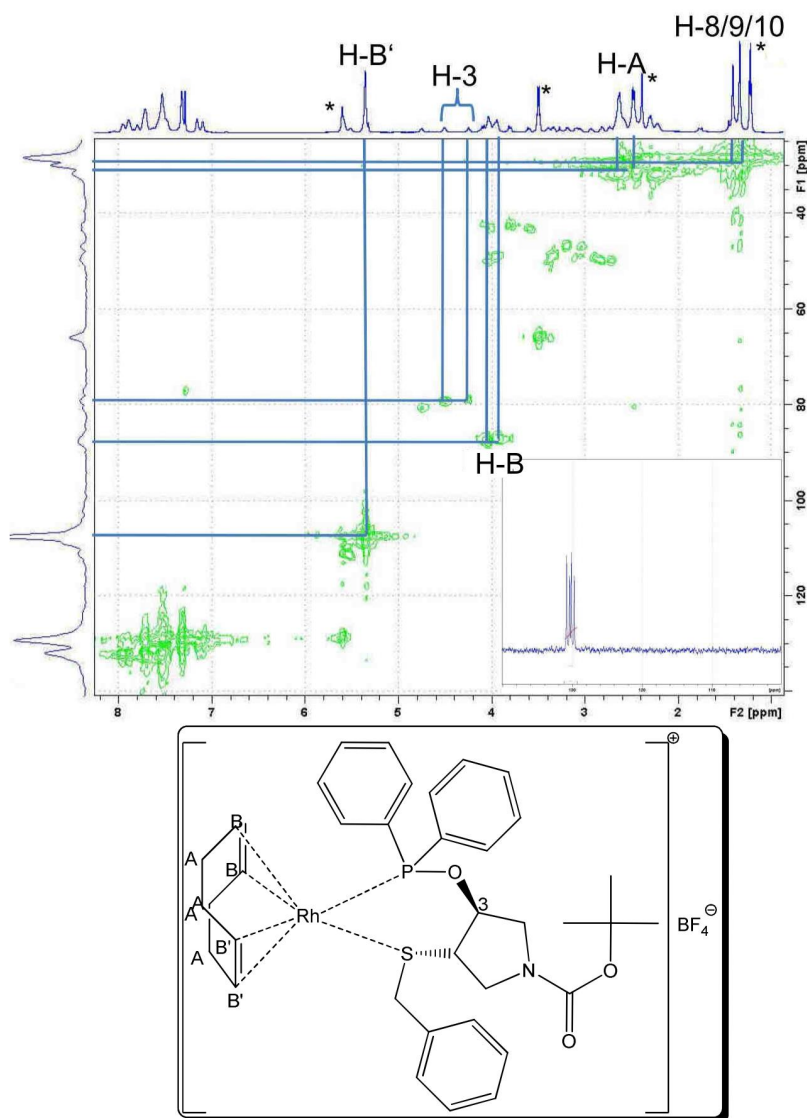


Abb. 193: CH-HMOC-Spektrum (200 MHz) von $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-Boc}^{\text{Bz}}\text{S}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{BF}_4^-$ in CD_2Cl_2 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; Einschub $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81 Hz).

3.14.3. Umsetungen mit $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-NBD})_2]^+\text{BF}_4^-$

Ähnlich wie bei **161** zeigen das ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-NBD})(\kappa^2\text{-(S,S)-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{BF}_4^-$ (**162**) bei Raumtemperatur eine stärkere Linienverbreiterung durch das dynamische Verhalten des Komplexes. Die olefinischen Kohlenstoffatome C-C und C-C' sind gegenüber **161** im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum stärker hochfeldverschoben und erscheinen bei $\delta_{\text{C}} = 93.5$ und 89.6 ppm als breite Singulets. Die Methylengruppe C-A erscheint als ein stark verbreitertes Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 70.7$ ppm. Die Resonanzen der beiden Brückenatome C-B sind bei $\delta_{\text{C}} = 53.6$ ppm zu erkennen. Aus den spektro-

skopischen Daten ergibt sich somit eine stärkere Koordination des NBD-Liganden gegenüber dem 1,5-COD-Liganden am Rhodium (Abb. 194).

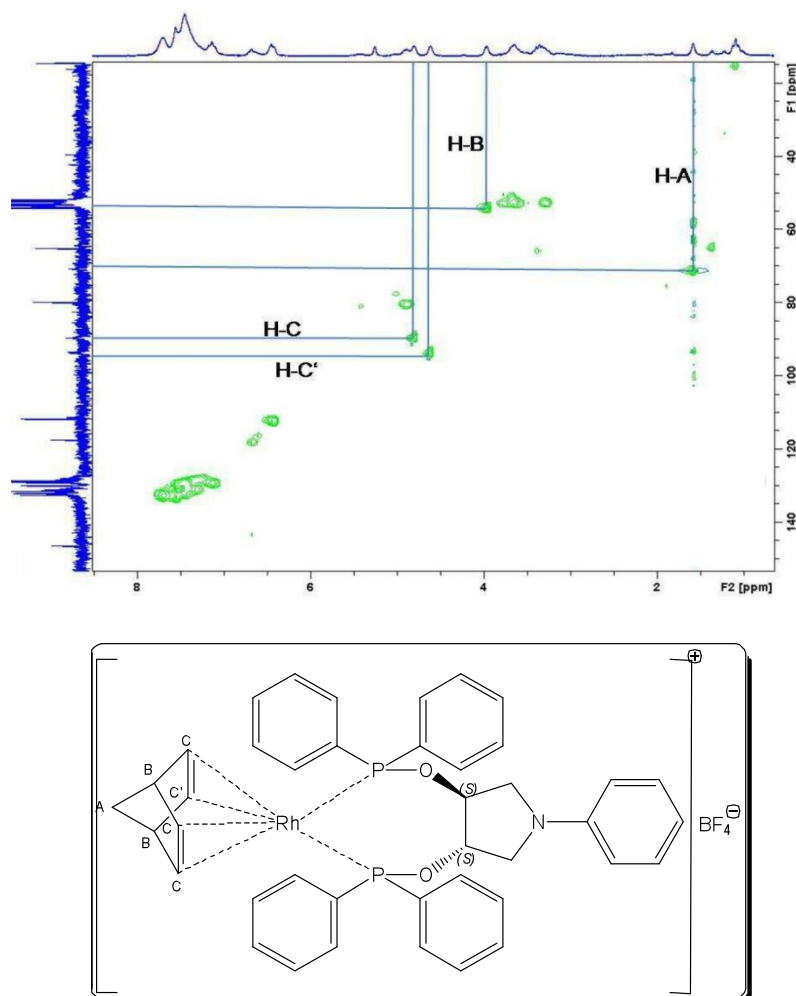


Abb. 194: CH-HMQC-NMR-Spektrum (200/50 MHz) von $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-NBD})(\kappa^2\text{-(S,S)-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{BF}_4^-$ in CD_2Cl_2 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Resonanzen der Kerne C-C'' und C-C''', welche *trans* zum Phosphoratom von $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-NBD})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{Me}}\text{Pz}'\text{POC})]^+\text{BF}_4^-$ (172) angeordnet sind, erscheinen bei $\delta_{\text{C}} = 86.9\text{ ppm}$ und $\delta_{\text{C}} = 82.8\text{ ppm}$. Die Signale der Kohlenstoffatome C-C und C-C' welche *trans* zum Pyrazol angeordnet sind, sind stärker hochfeldverschoben und treten bei $\delta_{\text{C}} = 65.5$ und 62.1 ppm in Erscheinung.^[153] Auch in diesem Komplex beobachtet man im ^1H - und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine starke Signalverbreiterung (Abb. 197). Begründet wird das literaturbekannte Phänomen durch einen Bindungsbruch zwischen dem Rhodiumatom und einem Olefinischen Kohlenstoffatom. Durch die Rotation um die verbliebene Metall-Olefin-Bindung kann der Coligand nach beiden Seiten gedreht werden. Nach der Rekoordination kann ein Platztausch der Olefinprotonen beobachtet werden (Abb. 195).^[154] Ein weiterer Mechanismus erklärt die Rotation des CODs oder NBDs durch die Koordination eines weiteren Donors wie z.B. eines

Choridanions, welches als Verunreinigung vorhanden sein kann. Hierbei bildet sich ein trigonal-bipyrimidaler Komplex, bei dem die Liganden durch eine Berry-Pseudorotation die Plätze tauschen (Abb. 196).^[155]

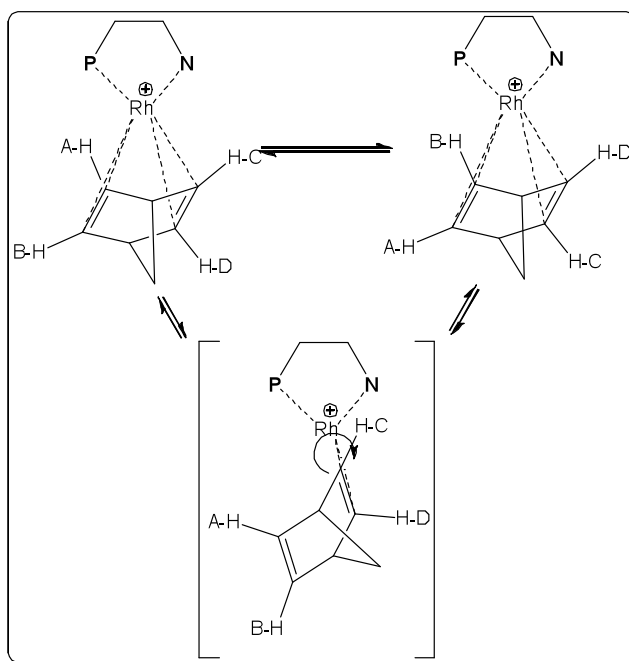


Abb. 195: Dissociativer Mechanismus.

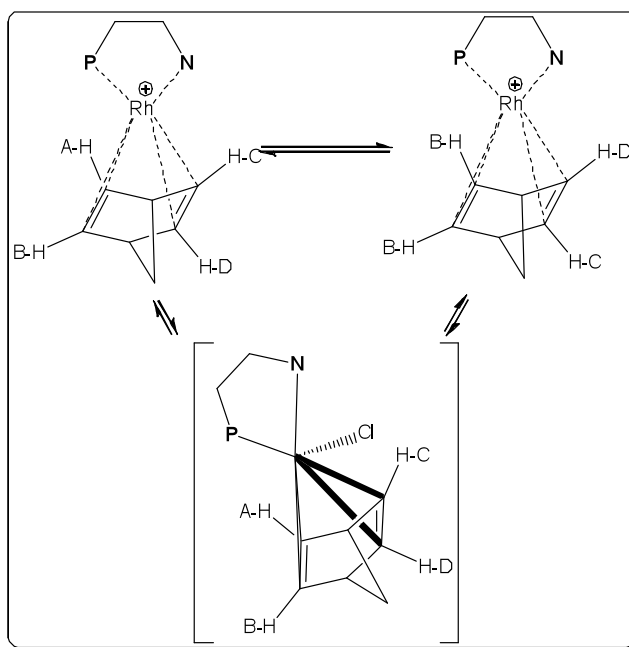


Abb. 196: Associativer Mechanismus.

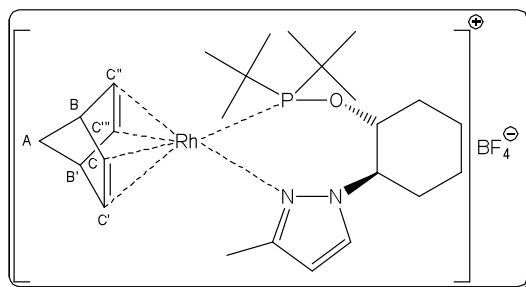
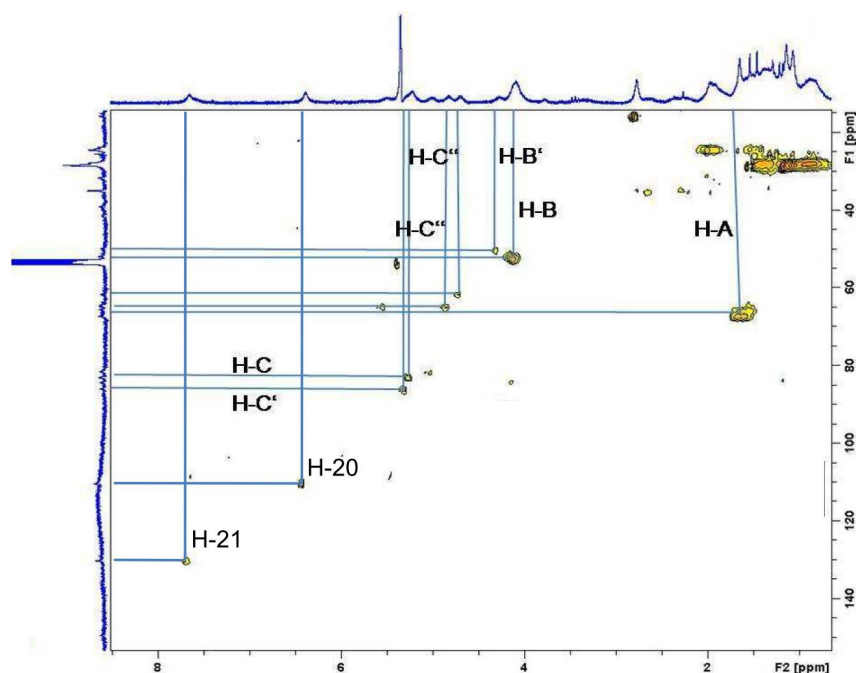


Abb 197: CH-HMOC-Spektrum (200/150 MHz) von $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-NBD})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-MePz}^t\text{POC)}]^+\text{BF}_4^-$ in CD_2Cl_2 bei $T = 25^\circ\text{C}$.

Bei den P,N -Liganden kommt es bei der Umsetzung mit den ionischen Vorstufen **154** oder $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\text{THF})_2]^+\text{PF}_6^-$ zur Substitution beider COD-Liganden gegen mehrere P,N -Liganden (Abb. 198).^[156] Im Falle der Verbindung $[\text{Rh}^{\text{I}}(\kappa^1\text{-(RS,RS)-}^{\text{CH}}\text{Pz}^{\text{Fu}}\text{POC})_2]^+\text{PF}_6^-$ (**174**) tritt das Phosphoratom bei $\delta_{\text{P}} = 85.9$ (d; $^2J_{\text{Rh,P}} = 189.5$ Hz) in Resonanz. Im ^1H - und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist kein koordinierendes COD detektierbar (Abb. 199). Im Vergleich zu den NMR-Daten des Palladiumkomplexes $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{CH}}\text{Pz}^{\text{Fu}}\text{POC})_2]^+\text{PF}_6^-$ weisen die spektroskopischen Daten des Komplexes **174** auf eine Koordination des Pyrazols hin.

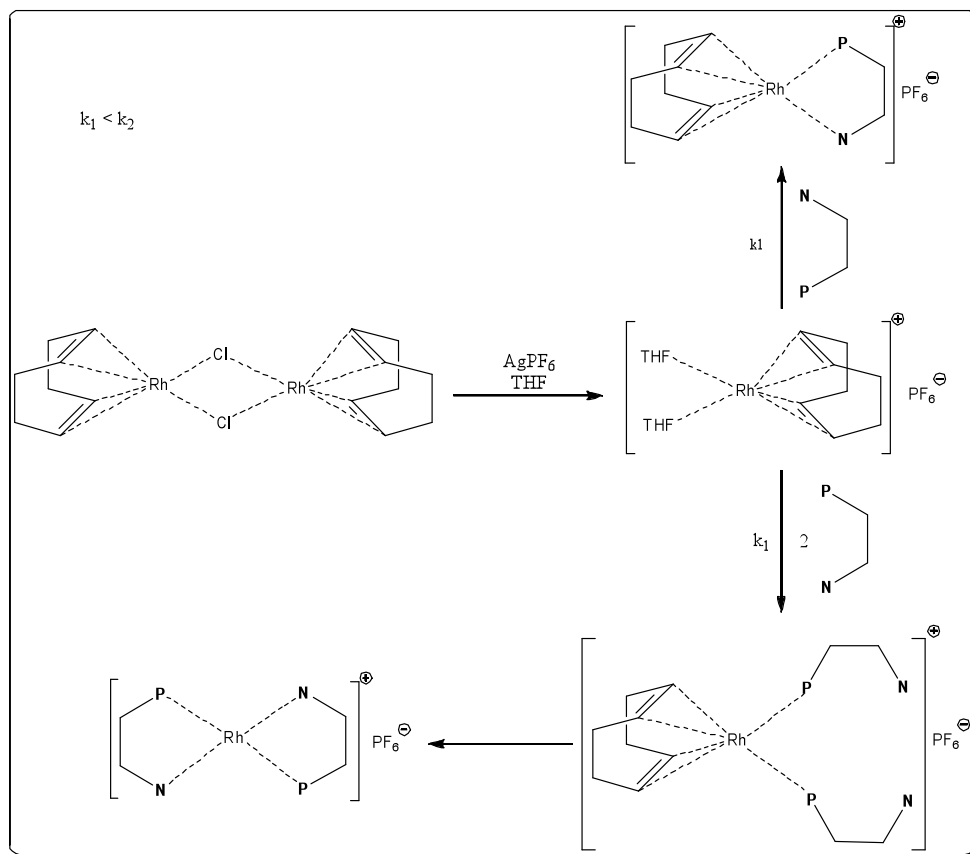


Abb. 198: Modell zur Bildung der Rhodiumkomplexe des Typs $[\text{Rh}^I(\text{P},\text{N})_2]^+\text{PF}_6^-$.

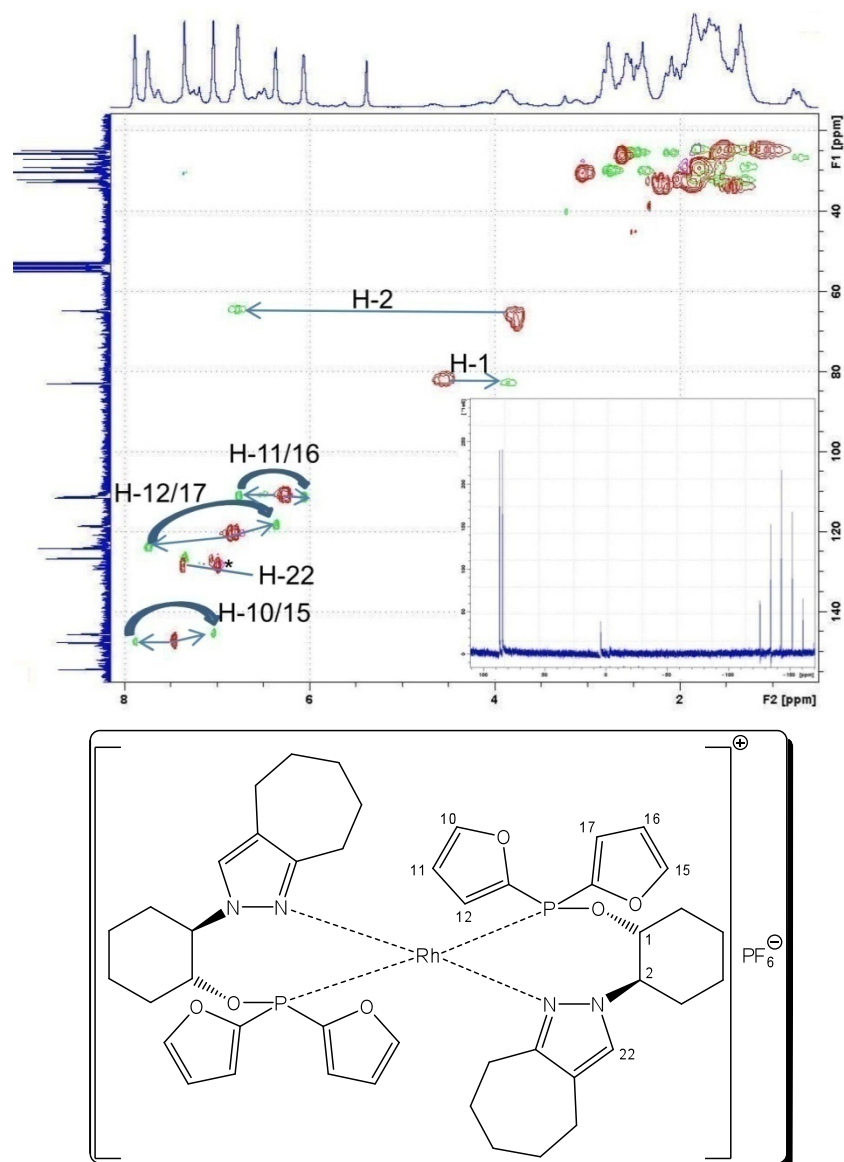


Abb. 199: CH-HMOC-Spektrum (200/150 MHz) von $[\text{Rh}^I(\kappa^1\text{-}(\text{RS},\text{RS})\text{-}^{\text{CH}}\text{Pz}^{\text{Fu}}\text{POC})_2]^+\text{PF}_6^-$ in CD_2Cl_2 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; Einschub $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81 MHz).

Tab. 32: Spektroskopische Daten von ausgewählten Rhodiumkomplexen $[Rh^I(\eta^4-COD)(\kappa^2-Ligand)]^+X^-$, $[Rh^I(\eta^4-COD)(Cl)(\kappa^2-Ligand)]$ und $[Rh^I(\eta^4-NBD)(\kappa^2-Ligand)]^+X^-$.

	CDCl ₃		CD ₂ Cl ₂		CDCl ₃		CD ₂ Cl ₂	
	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C
H-A	2.38	30.1	1.50	28.1	1.65	29.4	2.11	27.9
H-A'	2.38	30.3	1.50	30.4	1.94	31.9	2.11	28.0
H-A''	-		1.50	31.6	2.16	29.4	2.11	32.2
H-A'''	-		1.50	Lsm	2.65	31.9	2.11	32.7
H-B	4.19	99.0	4.23	99.4	4.02	89.2	2.85	69.6
H-B'	4.23	108.9	4.39	100.5	4.29	92.5	2.85	70.2
H-B''	-		4.59	105.1	-		5.68	108.0
H-B'''	-		5.02	109.4	-		5.68	110.0

	CDCl ₃		CD ₂ Cl ₂	
	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C
H-A	1.58	70.7	1.42	65.5
H-B	3.97	53.6	4.13	50.6
H-B'	-		4.13	50.6
H-C	4.61	89.6	4.73	62.1
H-C'	4.78	93.5	4.87	65.5
H-C''	-		5.29	82.8
H-C'''	-		5.35	86.0

3.14.4 Massenspektrometrie

Der massenspektrometrische Nachweis ist mittels MALDI-TOF-TOF bei den P,P - und P,P' -Ligand häufig wenig charakteristisch, da nur das Fragment $[Rh^I(Ligand)]^+$ ohne spezifisches Isotopenmuster nachgewiesen werden kann. Bei den P,N -Ligand kann dagegen auch das Fragment $[Rh^I(\eta^4-COD)(Ligand)]^+$ wegen der stärkeren Bindungen des CODs am Metall detektiert werden. Bei den ionischen Komplexen $[Rh^I(\eta^4-NBD)(Ligand)]^+BF_4^-$ können bei P,P - und bei P,N -Liganden das Kation $[Rh^I(\eta^4-NBD)(Ligand)]^+$ wie am Beispiel von **172** nachgewiesen werden (Abb. 200).

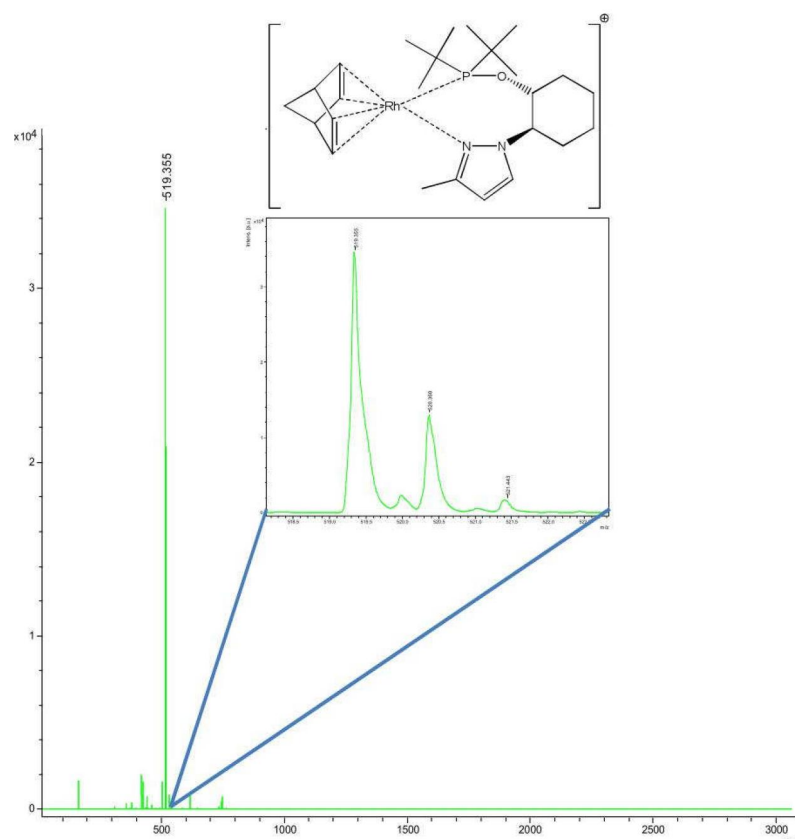


Abb 200: MALDI-TOF-TOF-Spektrum von $rac-[Rh^I(\eta^4\text{-NBD})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{Me}}\text{Pz}^t\text{POC)}]^+ BF_4^-$ mit dem Fragment $[M-BF_4^-]^+$.

Die Komplexe des Typs $[Rh^I(\kappa^2\text{-}P,N\text{-Ligand})]^+ X^-$ können, wie in Abbildung 201 gezeigt durch das Fragment $[Rh^I(\kappa^2\text{-}P,N\text{-Ligand})]^+$ massenspektrometrisch eindeutig nachgewiesen werden.

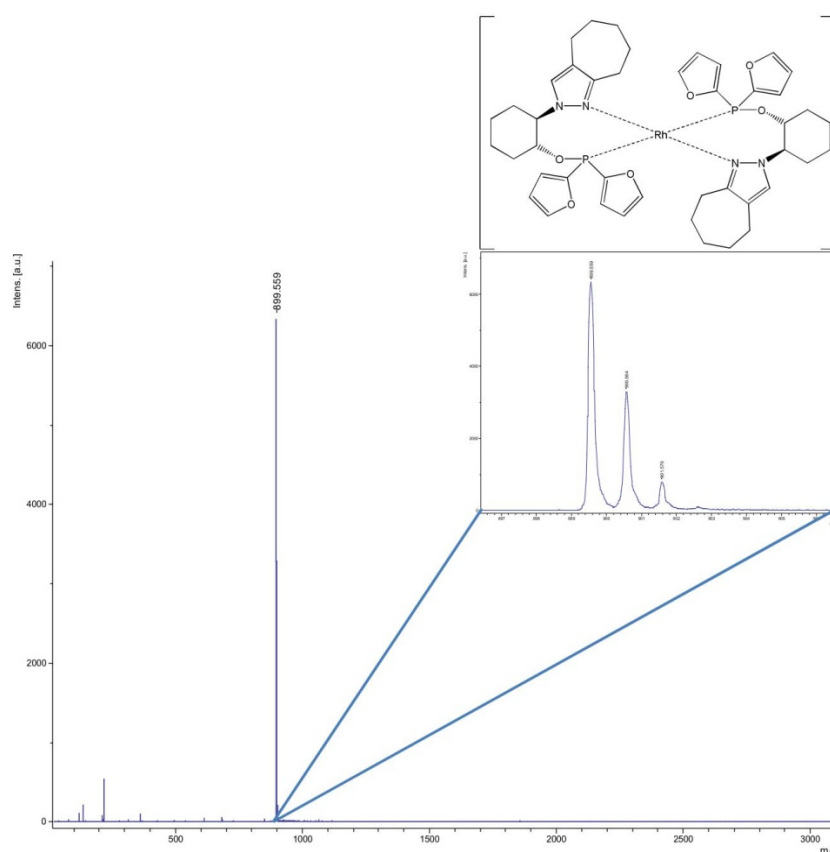


Abb. 201: MALDI-TOF-TOF-Spektrum von $[\text{Rh}^{\text{I}}(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{CH}}\text{Pz}^{\text{Fu}}\text{POC})]^+\text{PF}_6^-$ mit dem Fragment $[\text{M-BF}_4]^+$.

3.14.5. Infrarotspektroskopie

In den Infrarotspektren der kationischen Rhodiumkomplexe des Typs $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ und $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-NBD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ sind die sehr schwachen Absorptionsbanden des 1,5-COD- bzw. NBD-Liganden nicht zu erkennen. In den meisten Fällen sind nur die intensiven Banden des Anions im IR-Spektrum charakteristisch. Als Beispiel ist in Abbildung 202 das Spektrum von **163** abgebildet. Bezüglich Lage und Form der Banden des *P,P*-Liganden sind keine größere Änderungen zum freien Liganden zu erkennen. Nachteilig bei Verwendung des Tetrafluorborat-Anions ist die Überlagerung der Phosphiniteschwingungen durch die sehr intensiven Banden des Anions bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 1083$ und 1053 cm^{-1} . Die Metall-Ligand Valenzschwingungen liegen im Falle von Rhodium im Bereich unterhalb von $\tilde{\nu} = 500\text{ cm}^{-1}$ und können somit in einer Standardmessung nicht detektiert werden.^[157]

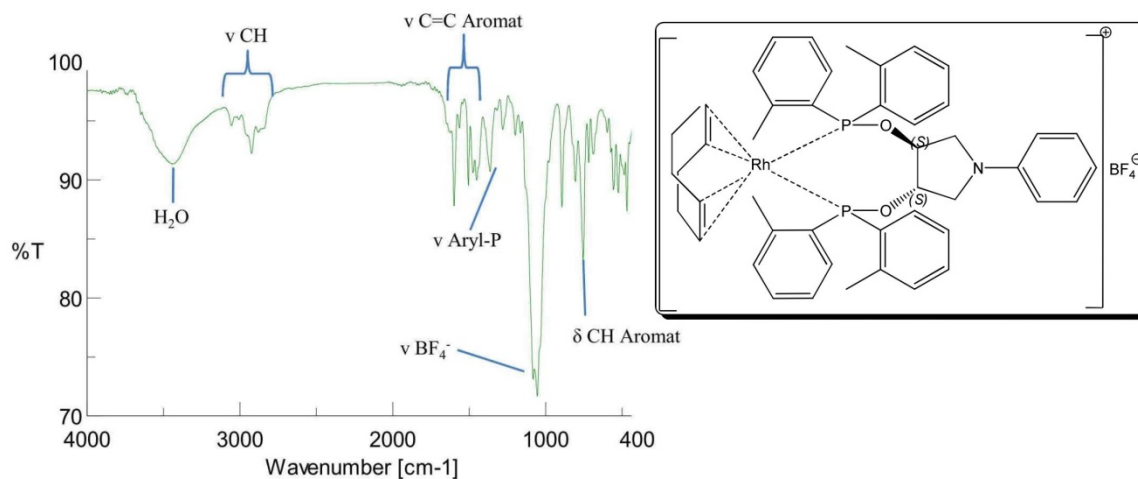


Abb. 202: IR-Spektrum von (+)-[Rh^I(η⁴-1,5-COD)(κ²-(S,S)-Ph^TPOP)]⁺BF₄⁻ als KBr-Pressling.

3.14.2. Darstellung der Rhodiumcarbonylkomplexe

3.14.2.1. Darstellung der Rhodiumcarbonylkomplexe

Zur Darstellung von Rhodiumcarbonylkomplexe dient [Rh^I(CO)₂(μ₂-Cl)]₂ als Metallvorstufe. Bei den *P,P*-Liganden wie **71** ändert sich die Farbe der Lösung unter starker Gasentwicklung von rot hin nach gelb. Die isolierten gelben Verbindungen sind im Allgemeinen sehr labil und es bilden sich häufig innerhalb wenigen Tagen neue unbekannte Komplexverbindungen. Prinzipiell ist die Bildung von *trans*- und *cis*-Rhodiumcarbonylkomplexen möglich (Abb. 203).

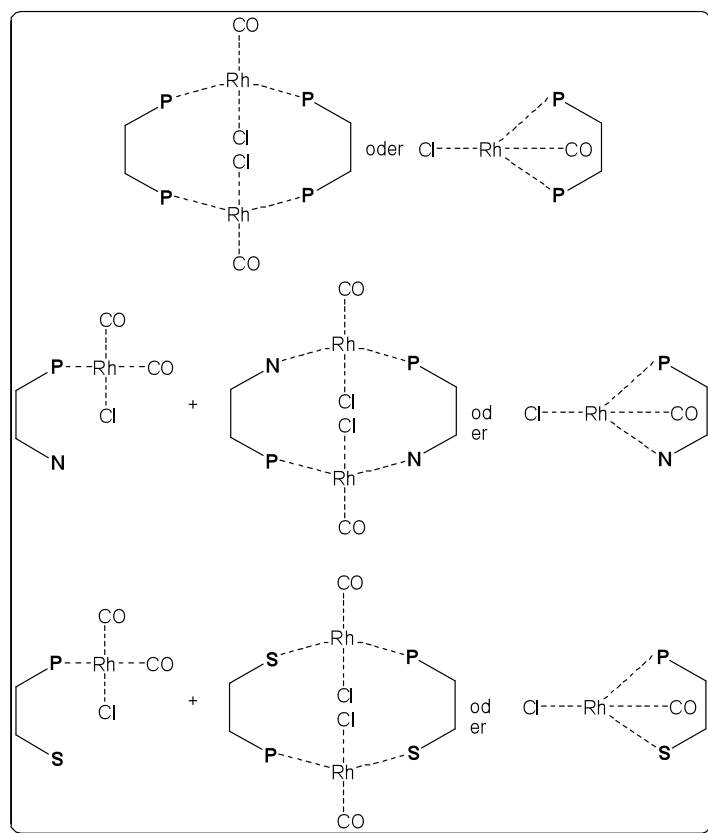
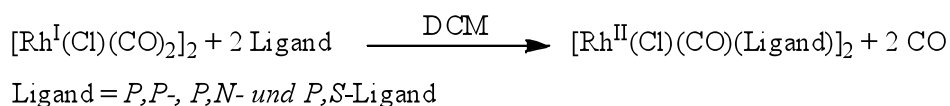


Abb. 203: Darstellung der Rhodiumcarbonylkomplexen $[(\text{Rh}^{\text{I}})_x(\text{Cl})_x(\text{CO})_y(\text{Ligand})_z]$.

Bei der Umsetzung von **71** als bidentaten Phosphinitligand und $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2(\mu_2\text{-Cl})]_2$ im Verhältnis 1:1 bildet sich der dimere Rhodiumcarbonylkomplex *trans*- $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^2\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]_2$ (**178**).^[158] Die intensiv gelbe Verbindung zeigt gute Löslichkeiten in den meisten organischen Lösungsmitteln. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist symmetriebedingt nur ein Dublett bei $\delta_{\text{P}} = 120.4$ ppm mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplung von $J_{\text{Rh,P}} = 135.0$ Hz. zu erkennen (Abb. 204). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bildet der Carbonylligand ein sehr intensitätsschwaches Triplet von Dublett mit einer Rhodium-Kohlenstoff-Kopplung von $^1J_{\text{Rh,C}} = 74.9$ Hz sowie einer Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung mit $^2J_{\text{P,C}} = 15.3$ Hz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 186.0$ ppm. Die relativ kleine Kopplungskonstante von 16 Hz ist typisch für eine *cis*-Anordnung des Phosphoratoms relativ zum Carbonylmolekül (Abb. 206).

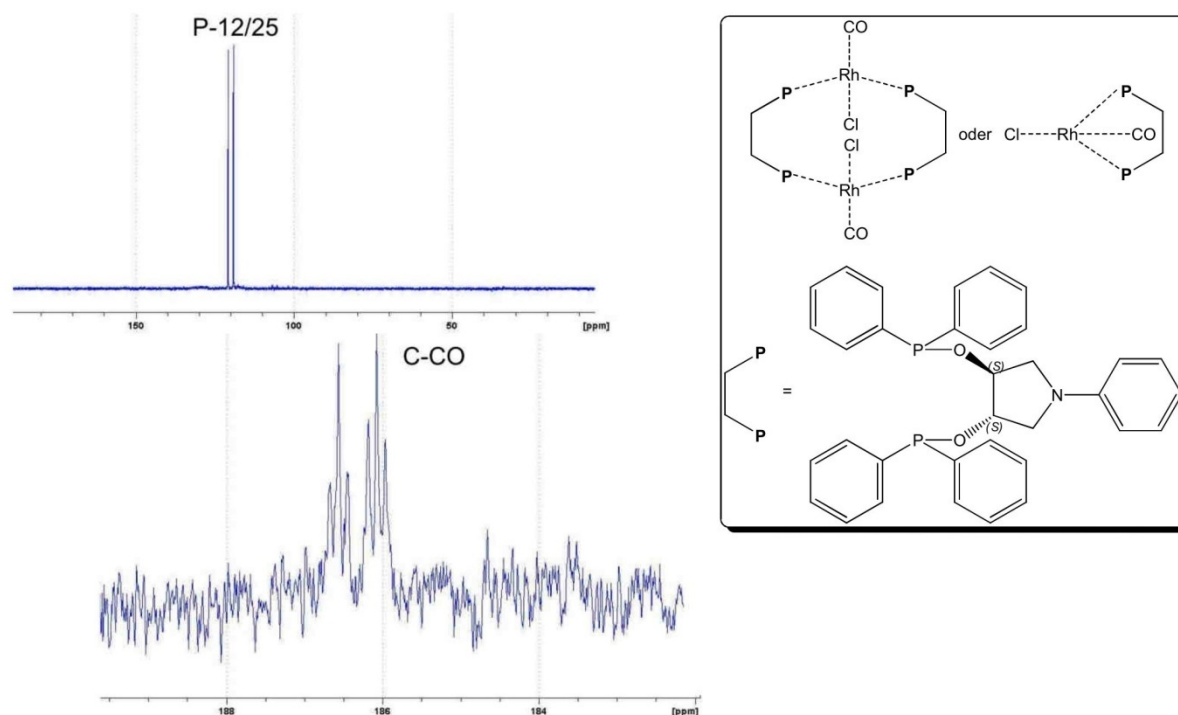


Abb. 204: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (81 MHz) und Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz) von $\text{trans}-[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})(\mu_1\text{-Cl})((\text{S},\text{S})\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]_2$ bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ in CDCl_3 .

Im Gegensatz zum mäßig stabilen Komplex **178** handelt sich bei $\text{trans}-[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})(\mu_1\text{-Cl})((\text{S},\text{S})\text{-Ph}^{\text{T}}\text{POP})]_2$ (**179**) um einen labilen Komplex. Innerhalb weniger Stunden kann man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Bildung mehrerer neuer Komplexe beobachten. Hydrolyse- oder Oxidationsprodukte sind nicht nachweisbar.

Bei den *P,S*- und *P,N*-Liganden können sich mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\mu_2\text{-Cl})]_2$ verschiedene Komplexe bilden. Neben Komplexen der Typen $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-Ligand})]$, bei dem nur das Phosphoratom an das Rhodiumatom koordiniert ist, können sich auch die Verbindungen $\text{cis/trans}-[\text{Rh}(\text{CO})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^2\text{-Ligand})]_x$ mit $x = 1$ oder 2 nachgewiesen werden.^[159]

In Abbildung 205 abgebildete $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})(\mu_1\text{-Cl})((\text{S},\text{S})\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]_x$ $x = 1, 2$ (**183**) erkennt man die Resonanzen der Kohlenstoffkerne C-**3**, C-**4**, C-**5** und C-**6** im Bereich zwischen $\delta_{\text{C}} = 32.8$ und 32.9 ppm. Die Signale der Kerne C-**1** ($\delta_{\text{C}} = 65.9$ ppm) und C-**2** ($\delta_{\text{C}} = 81.7$ ppm) ändern ihre chemische Verschiebung gegenüber dem freien Liganden kaum. Die Resonanzen der Pyrazolatome C-**22** ($\delta_{\text{C}} = 143.6$ ppm), C-**23** ($\delta_{\text{C}} = 107.3$ ppm) und C-**24** ($\delta_{\text{C}} = 1$ ppm) sind wegen der Koordination des Stickstoffatoms N-**21** um $\Delta\delta_{\text{C}} = 2.9$ bis 5.0 ppm tieffeldverschoben. Die *ipso*-Kohlenstoffatome des Diphenylphosphinit bilden zwei Dubletts bei gegenüber dem freien Liganden hochfeldverschobenen Signalen ($\delta_{\text{C}} = 131.9$ ppm und 136.8 ppm). Auch beobachtet man nahezu doppelt so große Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten ($^1J_{\text{P,C}} = 35.3$ Hz und $^1J_{\text{P,C}} = 45.8$ Hz) als

beim freien Liganden. Der Carbonylligand ist als intensitätsschwaches Dublett von Dublett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_C = 187.9$ (dd; CO; $^1J_{\text{Rh,C}} = 72.3$ Hz, $^2J_{\text{P,CO}} = 19.6$ Hz) zu erkennen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein signalverbreitertes Dublett bei $\delta_P = 130.0$ (d br; $^1J_{\text{Rh,P}} = 138.7$ Hz) ppm detektierbar. Die kleine Phosphor-Kohlenstoffkopplung deutet auf eine relativ zum Carbonylliganden *cis*-ständige Phosphorgruppe hin. Wegen der Aufspaltung koordiniert an einem Rhodiumatom jeweils nur ein Phosphoratom und ein Carbonylligand. Ob es sich bei dem Komplex um ein *cis*- $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})(\mu_1\text{-Cl})((S,S)\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]_2$ oder um ein *trans*- $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})(\mu_1\text{-Cl})((S,S)\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]_2$ handelt kann aus den NMR-spektroskopischen Daten nicht eindeutig geklärt werden.^[160, 161]

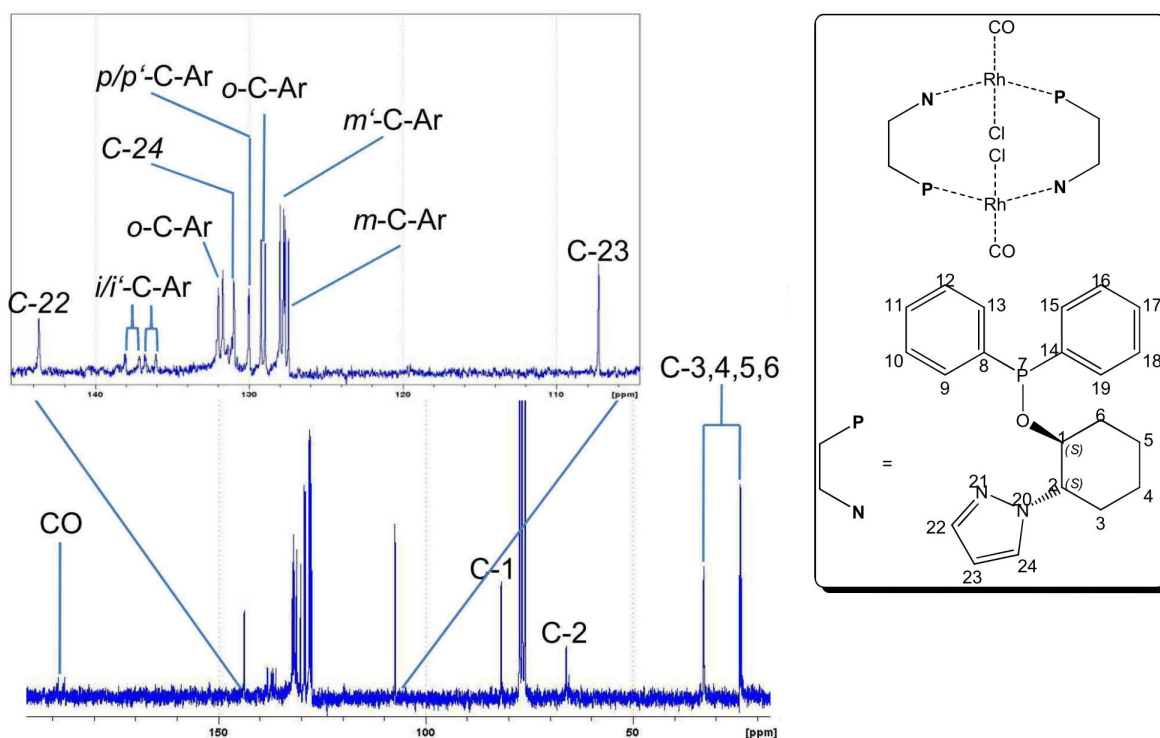


Abb. 205: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz) von $[\text{Rh}(\text{I})(\text{Cl})(\text{CO})((S,S)\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]_x$ $x = 1, 2$ in CDCl_3 bei $T = 25^\circ\text{C}$.

3.14.2.2. Massenspektrometrie

Das ESI-Spektrum von **178** zeigt mit der höchsten Intensität ein Monokation mit $m/z = 650$, welches dem Fragment $[\text{Rh}(\text{Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+$ zugeordnet werden kann. Der postulierte dimere Komplex kann aber massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden. Bei der Verbindung **183** ist im MALDI-Spektrum nur das Kation mit $m/z = 603$ detektierbar, welches dem Fragment $[\text{Rh}^{\text{I}}((S,S)\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})_2]^+$ entspricht. Diese Beispiele zeigen, dass massenspektrometrisch die dimeren Strukturen nicht bewiesen werden kann.

3.14.2.3. Infrarotspektroskopie

Die *trans*-Konformation der Verbindung **178** ergibt aus dem Vorhandensein einer Absorptionsbande der Carbonyl-Streckschwingung im Festkörper-infrarotspektrum bei $\tilde{\nu} = 1981\text{ cm}^{-1}$.⁽³²⁾ Im IR-Spektrum einer Lösung des Komplexes in Dichlormethan tritt neben der intensiven Bande bei $\tilde{\nu} = 1988\text{ cm}^{-1}$ eine weitere schwache Bande bei $\tilde{\nu} = 2038\text{ cm}^{-1}$ auf (Abb. 206). Da mittels NMR-Spektroskopie bei Verwendung von nicht getrockneten CDCl_3 ohne Schutzgasatmosphäre keine Veränderung der Probe zu erkennen ist, ist das Auftreten der

zweiten Bande nicht auf eine Zersetzung des Komplexes zurückzuführen. Mögliche Verunreinigungen durch nicht am Phosphan koordinierende Rhodiumcarbonylkomplexe können ausgeschlossen werden, da diese auch im Festkörper nachgewiesen werden müssten. Durch Zusatz von Triphenylphosphan verschwinden beide Banden und es ist eine neue Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 1977 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen.

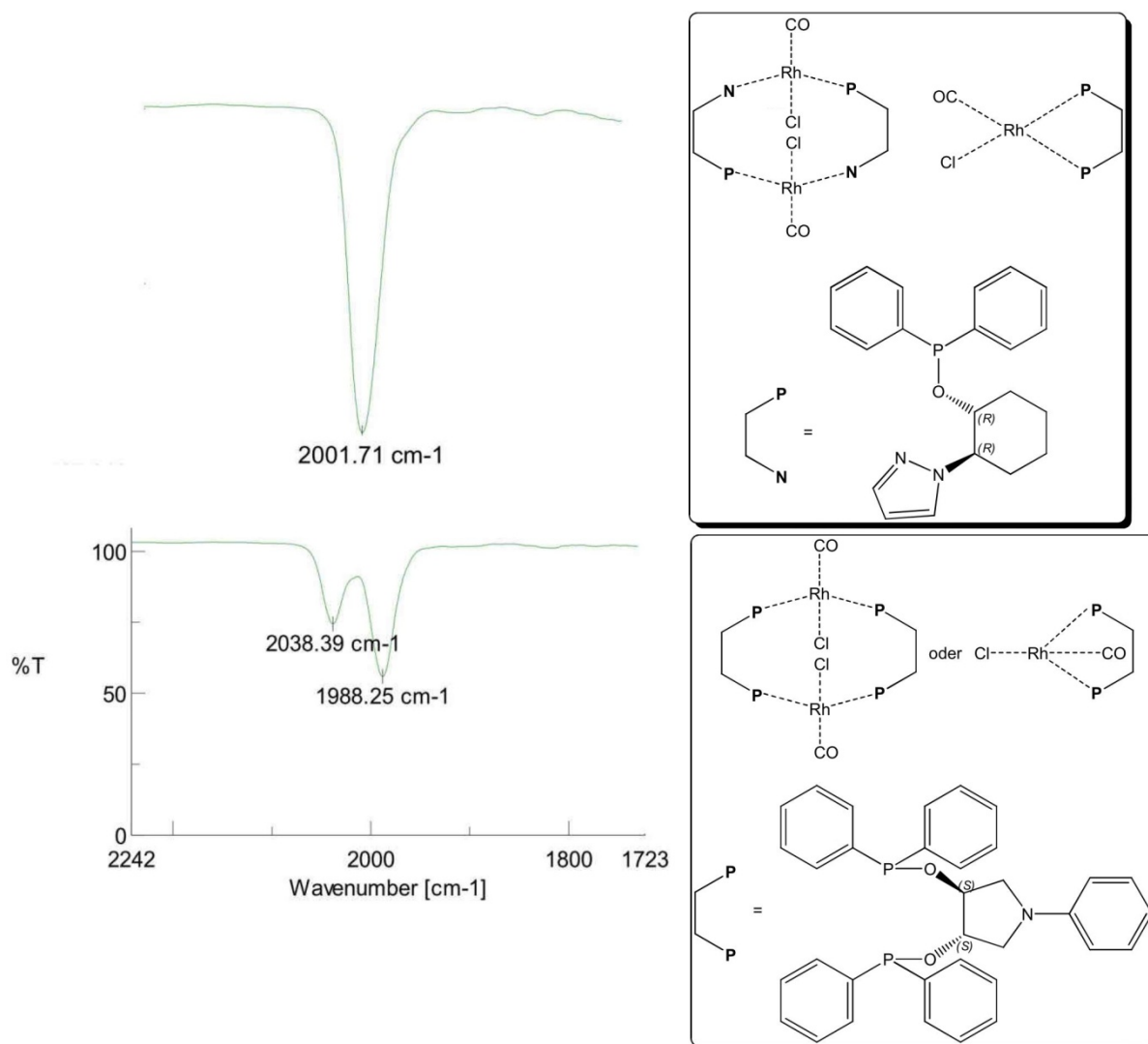


Abb. 206: IR-Spektren von $trans-[Rh^I(CO)(\mu_1-Cl)(S,S)-Ph^PhPOP]$ (unten) und $trans/cis-[Rh^I(\mu_1-Cl)(CO)(R,R)-Pz^PhPOC]$ $x = 1, 2$ (oben) in CH_2Cl_2 .

Bei der Verbindung **183** erkennt man im Infrarotspektrum bei Verwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel eine sehr intensive Bande bei $\tilde{\nu} = 2002 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 206). Die Bande ist im Vergleich zu **178** um $\Delta\tilde{\nu} = 14 \text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen verschoben. Beim Rhodiumcarbonylkomplex mit dem P,N -Ligand (RS,RS,S) -Cam^t Pz^PhPOP sind im Infrarotspektrum zwei Absorptionsbanden des Carbonylliganden zu erkennen. Eine schwache Bande $\tilde{\nu} = 2090 \text{ cm}^{-1}$ liegt im typischen Bereich eines cis-angeordneten CO-Liganden. Die breite und

intensive Bande bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 2001 \text{ cm}^{-1}$ befindet sich im Bereich eines trans-angeordneten Carbonylliganden. Im Vergleich zu publizierten Infrarotspektren ist eine hohe Übereinstimmung zu erkennen. Unter Berücksichtigung der im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zuerkennenden zwei Signale ($\delta_{\text{P}} = 121.8$ (d; $^1J_{\text{Rh,P}} = 135.7$ Hz) und 131.1 (d; $^1J_{\text{Rh,P}} = 140.7$ Hz)) ist ein Gemisch von zwei Rhodiumkomplexen der Typen $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-Ligand})]$ und $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^2\text{-Ligand})]_2$ anzunehmen.

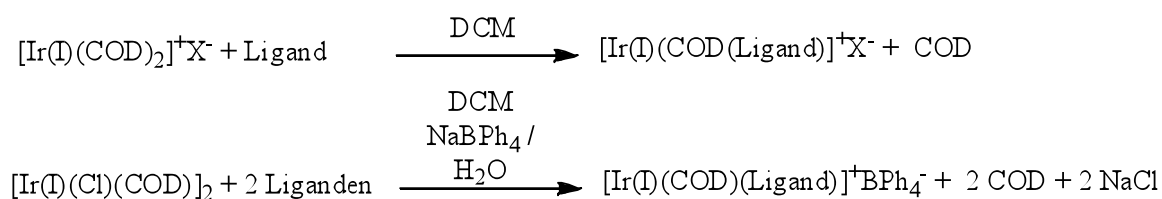
Tab. 33: Absorptionsbanden der CO-Liganden in Rhodiumcarbonylkomplexen.

Nummer	CO		Phosphinit
	KBr	Wellenzahl [cm^{-1}] CH ₂ Cl ₂	KBr
178	1981 (s)	2038 (w), 1988 (s)	1101 (s), 1056 (s), 997 (s)
180	1994 (s)	2025 (m), 2011 (w), 1994 (s)	984 (s)
181	1989 (s)	2018 (m), 1991 (s)	1101 (s); 1028 (s)
182	2084 (m), 1995 (s br)	2090 (m), 2001 (s br)	1101 (s), 1056 (s)
183	-	1995 (s)	1104 (s), 1040 (s)

3.15. Iridiumkomplexe

3.15.1. Synthese der Komplexe

Die Darstellung der tiefroten Metallvorstufe $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]^+\text{X}^-$ mit $\text{X}^- = \text{BF}_4$ und PF_6 (**187a/b**) erfolgt analog der des Rhodiumkomplexes **154**. Bei den Komplexierungen von $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]^+\text{X}^-$ mit $\text{X} = \text{BF}_4$ und PF_6 (**184a/b**) mit den *P,P*-Liganden im Verhältnis 1:1 in Methylenchlorid bei Raumtemperatur ist eine leichte Farbänderung von dunkelrot hin zu kaminrot zu beobachten (Abb. 207).^[162] Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Iridiumkomplexen des Typs $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ ist die Umsetzung von $[\text{Ir}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-COD})]_2$ mit dem entsprechenden Liganden im Verhältnis 1:2 in Methylenchlorid. Anschließend wird Natriumtetraphenylborat und Wasser zur Reaktionslösung gegeben und es kann anschließend ohne Schutzgasatmosphäre aufgearbeitet werden (Abb. 207).^[163] Die isolierten Komplexe des Typs $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ mit $\text{X} = \text{BF}_4$, PF_6 und BPh_4 besitzen im Allgemeinen einen hellroten bis kaminroten Farbton und sind oxidations- und hydrolysestabil. Die Löslichkeit der Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln ist stark abhängig vom verwendeten Liganden und Anion.



Ligand = *P,P*, *P,N*
 $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$

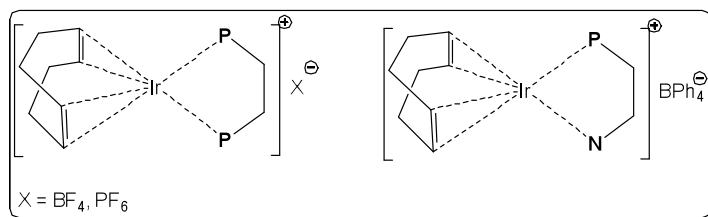


Abb. 207: Darstellung der Iridiumkomplexe des Typs $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ mit $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$ und BPh_4 .

3.15.2. NMR-Spektroskopie

Im Gegensatz zu den strukturellen Analoga $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ erkennt man bei den Iridiumkomplexen des Typs $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ mit $\text{X} = \text{BF}_4$, PF_6 und BPh_4 im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett, welches relativ zum freien Liganden leicht hochfeldverschoben ist. Für $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{PF}_6^-$ (**185**) mit einem Phosphinitligand ergibt sich eine chemische Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 111.7$ ppm. Bei $\delta_{\text{P}} = -142.9$ ppm ist in Abbildung 208 noch das Septett des Hexafluorophosphatanions mit einer Phosphor-Fluor-Kopplung von $^1J_{\text{P,F}} = 713.3$ Hz zu erkennen.

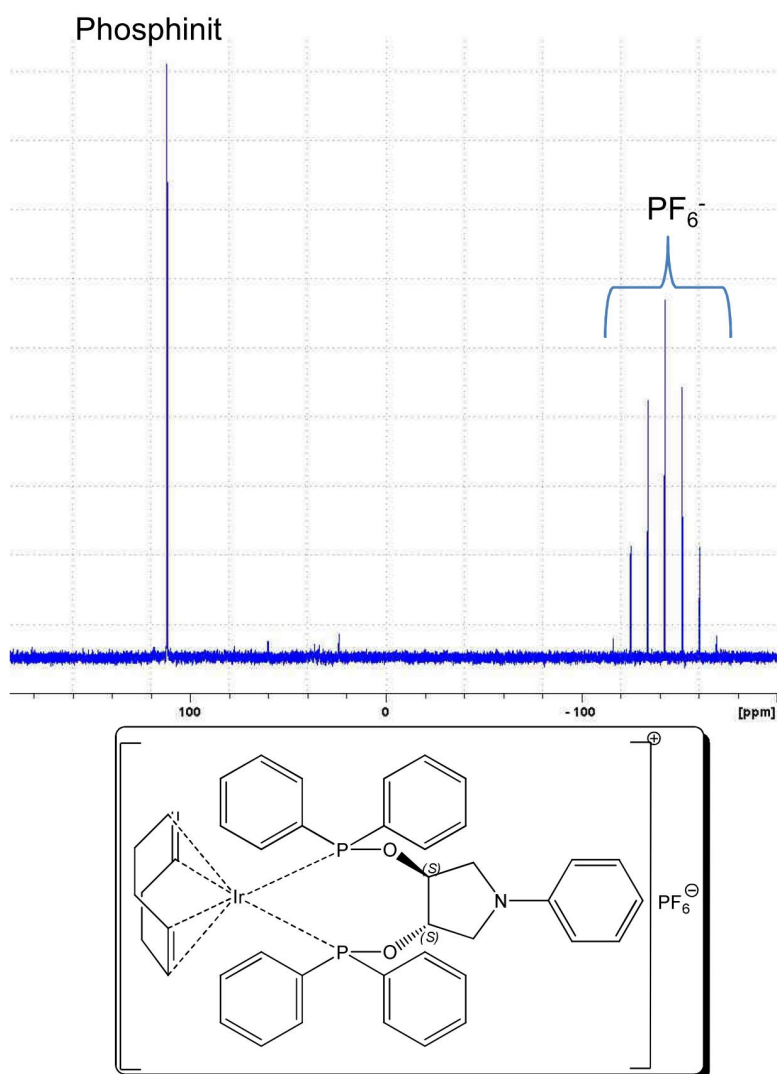


Abb. 208: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81 MHz) von $(-)-[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{PF}_6^-$ in CDCl_3 bei $T = 25$ °C.

In Abbildung 209 sind zwei überlagerte ^1H -NMR-Spektren von der Metallvorstufe **184a** (rot) und nach Zugabe von einem Äquivalent an **82** (blau) in CDCl_3 nach ca. 10 min Reaktionszeit

bei Raumtemperatur gezeigt. Die Metallvorstufe erzeugt zwei Signale bei $\delta_{\text{H}} = 2.44$ (s; H-A) und 5.19 (s; H-B) ppm. Durch die Koordination des bidentaten Phosphitliganden an das Metallatom wird ein Äquivalent 1,5-COD freigesetzt ($\delta_{\text{H}} = 2.18$ (s; 8H) und 5.40 (s; 4H)). Die Resonanzen des noch am Metallatom gebundenen Koliganden 1,5-COD spalten wegen des chiralen Liganden in zwei Multipletts für die Methylenprotonen H-A ($\delta_{\text{H}} = 1.64$ – 1.82 und 2.47 ppm) und zwei breite Singuletts für die Protonen H-B und H-B' ($\delta_{\text{H}} = 4.72$ (2H) und 5.59 (2H)) auf. Die Kohlenstoffatome C-A und C-A treten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als zwei Singuletts bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = 29.1$ und 32.7 ppm in Resonanz. Die koordinierenden Doppelbindungen erscheinen gegenüber dem freien 1,5-COD im höheren Feld bei $\delta_{\text{C}} = 96.9$ und 97.2 ppm.^[164] Gegenüber dem Rhodiumkomplex **165** ($\delta_{\text{C}} = 107.1$ und 107.3 ppm) treten die beiden Signale der gebundenen Doppelbindungen um $\Delta\delta_{\text{C}} = 10.1$ ppm tieferem Feld in Resonanz (Abb.210). Der Unterschied in den chemischen Verschiebungen des gebundenen 1,5-CODs bei den Rhodium- und Iridiumkomplexen kann durch die stärkere Koordination des Koliganden am Iridiumatom im Vergleich zum Rhodiumatom erklärt werden. Wegen des Erhalts der C_2 -Symmetrie im Komplex bilden die vier Methylgruppen H-**18**, H-**19**, H-**50** und H-**51** zwei Singuletts bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 0.04$ (6H) und 0.67 (6H) ppm). Dem Komplex **165** vergleichbar liegen die beiden Wasserstoffatome H-**3** und H-**4** im Anisotropiekegel eines Aromaten und werden relativ zum freien Liganden um $\Delta\delta_{\text{H}} = 0.56$ ppm hochfeldverschoben ($\delta_{\text{H}} = 3.80$ ppm). Ähnlich wie bei dem Phosphinitliganden ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein zum freien Liganden um $\Delta\delta_{\text{P}} = 29.6$ ppm hochfeldverschobenes Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 102.2$ ppm zu erkennen.

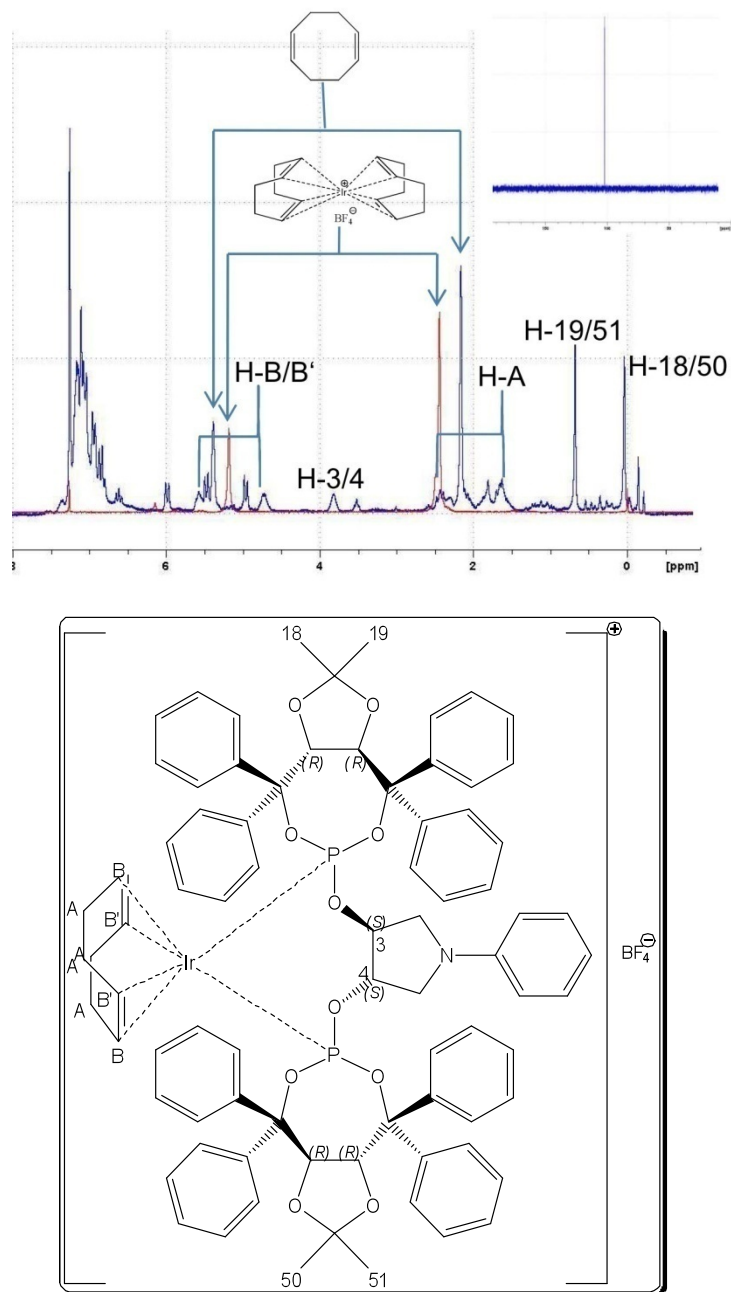


Abb. 209: Superposition der ^1H -NMR-Spektren (200 MHz) von $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]^+\text{BF}_4^-$ (rot) und $(-)-[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-PhTadphos})]^+\text{BF}_4^-$ (blau) bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ in CDCl_3 ; Einschub $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81 MHz).

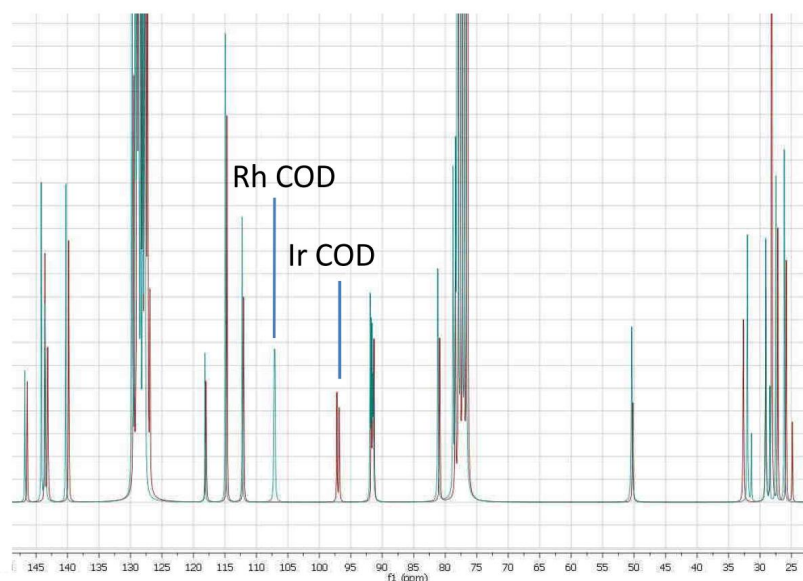


Abb. 210: Superposition der Fits der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (50 MHz) von (-)- $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-PhTadphos})]^+\text{BF}_4^-$ (rot) und von (-)- $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-PhTadphos})]^+\text{BF}_4^-$ (blau) in CDCl_3 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BPh}_4^-$ (**187**) zeigt bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 ein scharfes Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 102.7$ und bei $\delta_{\text{P}} = 105.9$ ppm ein breites Signal.^[165] Beim Abkühlen auf $T = -60\text{ }^\circ\text{C}$ verbreitert sich das Signal bei $\delta_{\text{P}} = 102.7$ ppm (I2) und die Resonanz bei $\delta_{\text{P}} = 105.9$ ppm (I1) bildet ein scharfes Singulett (Abb. 211). Die Olefinkohlenstoffatome C-B'' und C-B'''' des COD-Liganden des Hauptisomers I1, welche *trans* zum Phosphoratom angeordnet sind, ergeben im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $T = -60\text{ }^\circ\text{C}$ zwei Dubletts bei $\delta_{\text{C}} = 99.2$ und 100.0 ppm mit einer Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung von $^2J_{\text{P,C}} = 11.9$ Hz. Die entsprechenden Protonen H-B'' und H-B'''' erscheinen jeweils als breites Singulett bei $\delta_{\text{H}} = 4.77$ ppm und $\delta_{\text{H}} = 5.47$ ppm. Die Kerne C-B und C-B', welche *trans* zum Pyrazol aromaten angeordnet sind, erfahren wegen des *trans* Einflusses des Stickstoffatoms eine starke Hochfeldverschiebung und ergeben zwei Singuletts bei $\delta_{\text{C}} = 61.1$ und 62.2 ppm. Die korrespondierenden Wasserstoffatome H-B und H-B' treten im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{H}} = 2.84$ und 3.48 ppm in Resonanz. Die vier diastereotopen Kohlenstoffatome C-A, C-A', C-A'' und C-A'''' ergeben im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Signal bei $\delta_{\text{C}} = 26.5, 29.4, 33.9$ und 36.4 ppm. Die acht Protonen H-A sind chemisch nicht äquivalent und bilden jeweils ein Multiplett im Bereich zwischen $\delta_{\text{H}} = 1.45$ und 2.66 ppm.^[166] Die Koordination des Stickstoffatoms N-21 an das Metallzentrum verursacht bei C-23 des Pyrazolringes eine Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta_{\text{C}} = 4.7$ ppm gegenüber dem freien Liganden ($\delta_{\text{C}} = 108.7$ ppm). Die Methingruppe H-2, an die der Pyrazolrest gebunden ist, erscheint im ^1H -NMR-Spektrum bei

$\delta_{\text{H}} = 4.16$ ppm ($\delta_{\text{C}} = 68.0$ ppm). Das Wasserstoffatom H-1 ist gegenüber dem freien Liganden im ^1H -NMR-Spektrum stark entschirmt und tritt bei $\delta_{\text{H}} = 6.42$ ppm ($\delta_{\text{C}} = 82.6$ ppm) in Resonanz (freier Ligand $\delta_{\text{H}} = 4.51$ ppm). Im gs- H_2H -COSY-NMR-Spektrum können mit Hilfe der Korrelationssignale von H-1 und H-2 die diastereotopen Protonen an den beiden Methylen-gruppen H-3/3' und H-6/6' eindeutig identifiziert werden (Abb. 212). Desweiteren erkennt man im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMRSpektrum die Resonanzen des Tetraphenylboratanions ($\delta_{\text{H}} = 6.94$ (t), 7.09 (t), und 7.35 ppm; $\delta_{\text{C}} = 122.1$ (s), 126.1 (s); 135.8 (s), 163.9 (q) ppm).

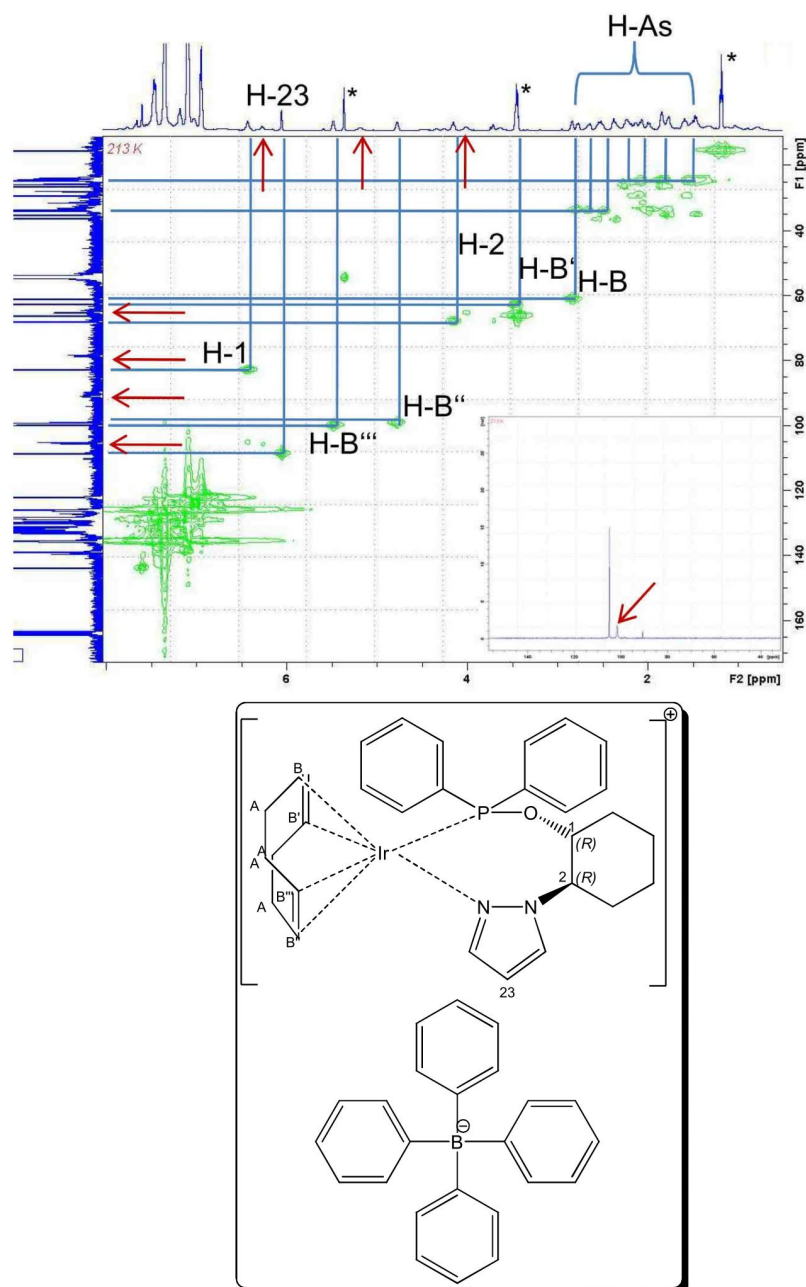


Abb. 211: gs-CH-HMOC-Spektrum (600/150 MHz) von $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-(R,R)-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BPh}_4^-$ bei $T = -60$ °C in CD_2Cl_2 ; Einschub $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (242 MHz); Isomer 2 mit roten Pfeilen teilweise kenntlich gemacht; * Et_2O , CD_2Cl_2 .

Das Verhältnis (Integration der beiden Signale von H-23 und H-B''/B''') zwischen den Isomeren I1 und I2 beträgt bei $T = 25\text{ °C}$ 1:0.9 (I1:I2), kühlt man die Lösung auf $T = -60\text{ °C}$ ab, ändert sich das Verhältnis hin zu 1:0.5 (I1:I2). Bei dem Nebenisomer I2 koalysieren die Resonanzen des COD-Liganden im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen. Bei dem Kern C-23 ist die Verschiebung des Signals gegenüber dem freien Liganden zu tieferen Feld mit $\Delta\delta_{\text{C}} = 1.7\text{ ppm}$ kleiner als beim Hauptisomer I1.

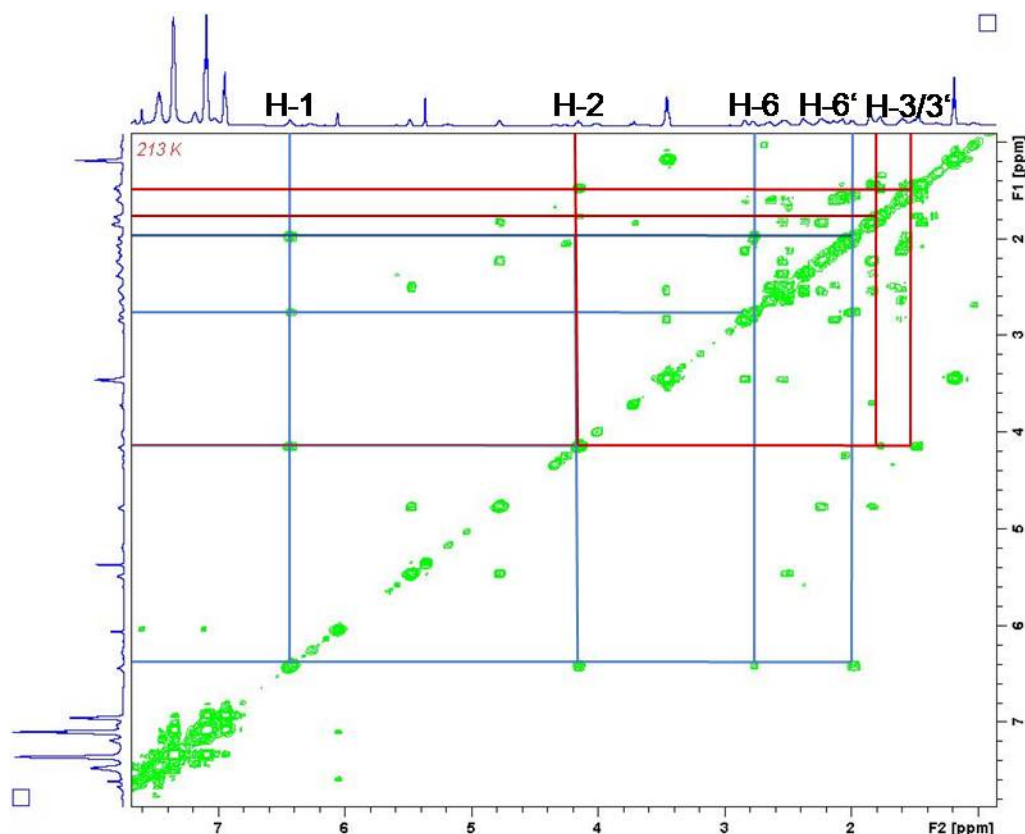


Abb. 212: gs -H,H-COSY-NMR-Spektrum (600 MHz) von $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-(R,R)-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BPh}_4^-$ (I1) bei $T = -60\text{ °C}$ in CD_2Cl_2 .

Eine Erklärung für Vorhandensein zweier Isomere ist, wie schon in Kapitel 3.2. erwähnt, eine mögliche Ringdynamik im Cheltaring. Aus DFT-Rechnungen (Abb. 213) in der Gasphase bei $T = 298\text{ K}$ ergibt sich ein energetischer Unterschied zwischen Sessel (SF)- und Bootsform (BF) von $\Delta\Delta G^0 = 1.0\text{ kJ/mol}$ zugunsten der Sesselform. Bei $T = 233\text{ K}$ vergrößert sich der energetische Unterschied auf $\Delta\Delta G^0 = 1.3\text{ kJ/mol}$. Der Unterschied zwischen Boots- und invertierter Bootsform (BF*) liegt bei $\Delta\Delta G^0 = 7.3\text{ kJ/mol}$ ($T = 298\text{ K}$) bzw. $\Delta\Delta G^0 = 7.6\text{ kJ/mol}$ ($T = 233\text{ K}$). Die berechneten freien Umwandlungsenthalpien für Isomer I1 und I2 bei $T = 298\text{ K}$ ergeben einen Wert von $\Delta\Delta G^0 = 0.3\text{ kJ/mol}$ und bei $T = 233\text{ K}$ einen Wert von $\Delta\Delta G^0 = 0.9\text{ kJ/mol}$ (Tab. 34).

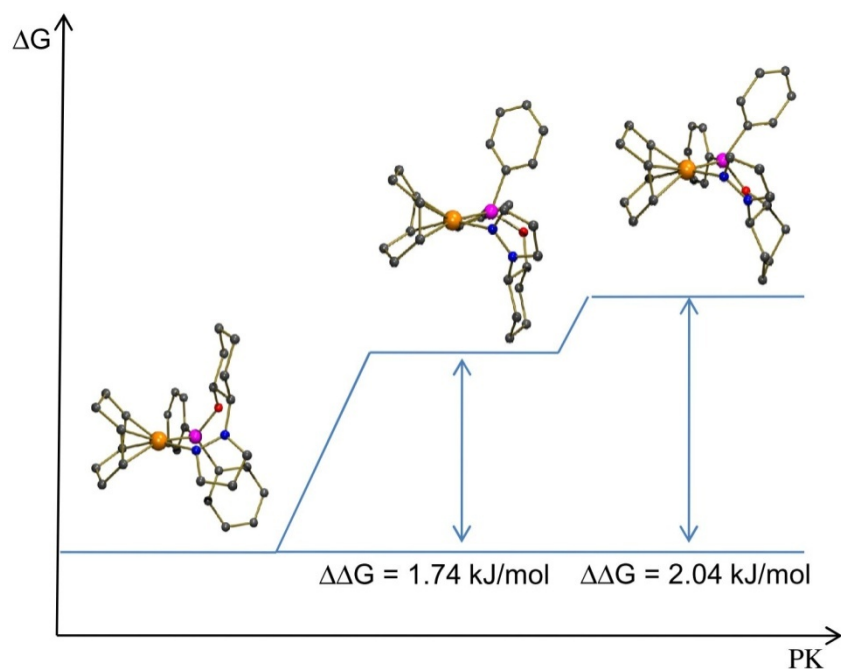


Abb. 213: DFT-Rechnungen zur möglichen Ringdynamik bei $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BPh}_4^-$ bei $T = 298\text{ K}$.

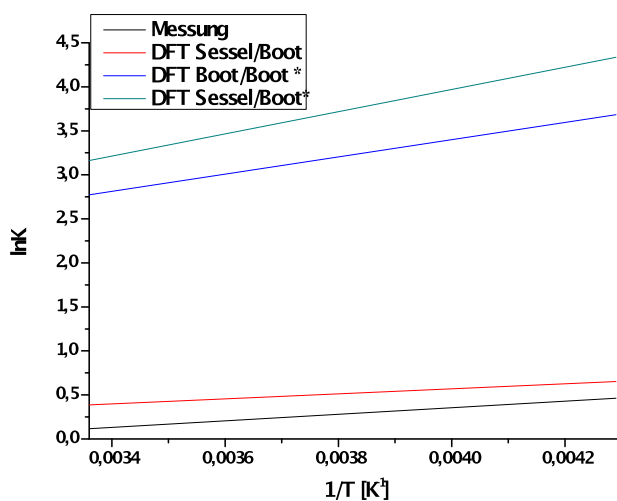


Abb. 214: Lineare Regression zur Bestimmung von ΔH^0 und ΔS^0 .

Tab. 34: Thermodynamische Größen.

	Messung	SF-BF	BF*-BF	BF*-SF
$\Delta G^0(298)$ [kJ/mol]	0.3	1.0	7.3	9.6
$\Delta G^0(233)$ [kJ/mol]	0.9	1.3	8.6	11.0
ΔH^0 [kJ/mol]	3.3	2.5	8.6	11.1
ΔS^0 [J/mol·K]	10.0	5.0	4.5	9.4

Die Überlagerung der Sessel- und Bootsform (Abb. 215) zeigt, dass beide Isomere sich diastereotop verhalten und somit NMR-spektroskopisch unterschieden werden können. Die Umwandlung der Boots- in die Sesselform kann formal durch die Inversion des Sauerstoffatoms des Phosphinitats unter Erhalt der absoluten Konfiguration beschrieben werden. Hierdurch ist auch eine leichte Änderung in der Lage der Phenylringe zu erkennen. Im ^1H -NMR-Spektrum ist bei den Wasserstoffkernen H-1 (I2; $\delta_{\text{H}} = 4.40$ ppm; $\delta_{\text{C}} = 78.5$ ppm ($T = -60$ °C)) und H-1' (I1; $\delta_{\text{H}} = 6.42$ ppm; $\delta_{\text{C}} = 82.9$ ppm ($T = -60$ °C)) zwischen den beiden Isomeren ein Unterschied von $\Delta\delta_{\text{H}} = 2.00$ ppm zu erkennen (Abb. 216). Die starke Tieffeldverschiebung bei Isomer 1 wird vermutlich durch einen Anisotropieeffekt verursacht. Bei der Bootsform könnte sich das Proton H-1 im Anisotropiekegel der Phenylgruppe in äquatorialer Position befinden.

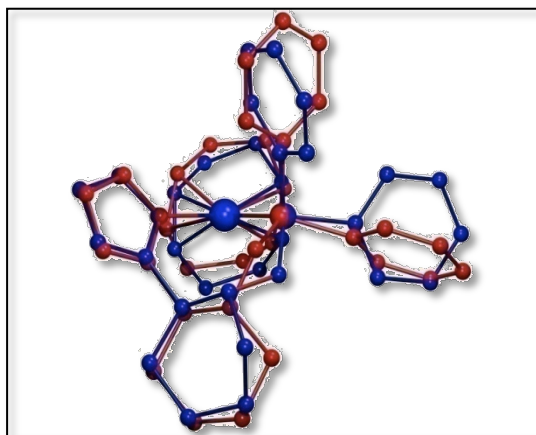


Abb. 215: Überlagerte Struktur der Boots- und Sesselform von $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-(R,R)-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+$.

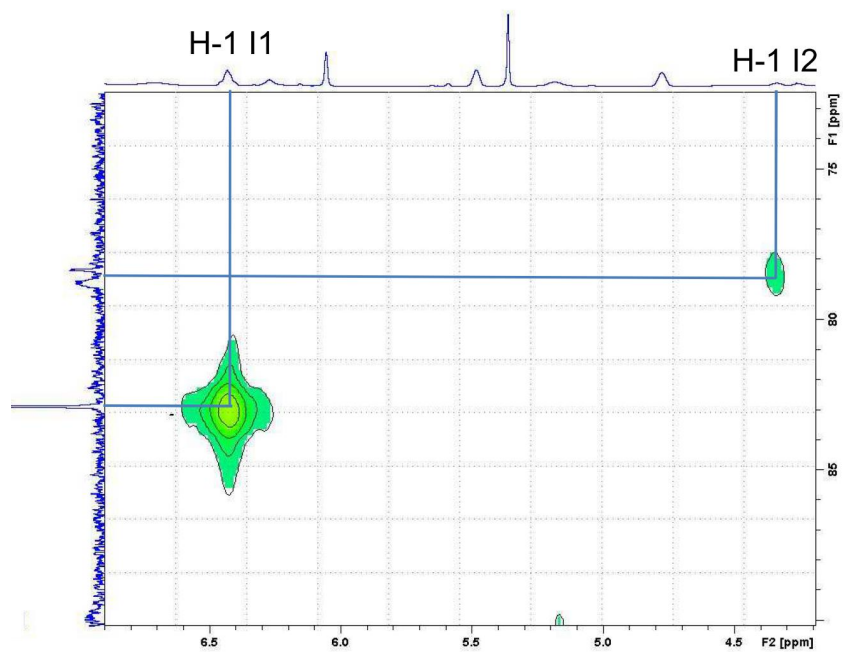
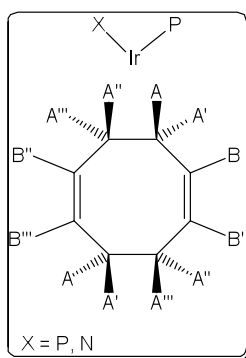


Abb. 216: Ausschnitt aus CH-HMQC-Spektrum (600/150 MHz) von $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-(R,R)-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BPh}_4^-$ bei $T = -60\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 .

Tab. 35: Ausgewählte spektroskopische Daten von Iridiumkomplexen des Typs $[\text{Ir}(\text{I})(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+ \text{X}^-$.

	188		189	
	CDCl_3		CD_2Cl_2	
			H-A	
^1H	2.03			1.50, 1.85
^{13}C	30.8			26.5
			H-A'	
^1H	2.33			1.85, 2.09
^{13}C	31.6			29.5
			H-A''	
^1H	-			2.33; 2.52
^{13}C	-			35.2
			H-A'''	
^1H	-			2.66
^{13}C	-			36.4
			H-B	
^1H	4.31			2.84
^{13}C	93.1			61.1
			H-B'	
^1H	5.00			3.48
^{13}C	95.6			62.5
			H-B''	
^1H	-			4.77
^{13}C	-			99.2
			H-B'''	
^1H	-			5.47
^{13}C	-			100.0

* Isomer I1



3.15.3. Massenspektrometrie

Massenspektroskopisch sind bei den Komplexen des Typs $[\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+ \text{X}^-$ die Fragmente $[\text{M-X}]^+$ und $[\text{M-COD-X}]^+$ mit einer charakteristischen Isotopenverteilung für

das Edelmetall Iridium detektierbar. Das abgebildete Massenspektrum von **187** zeigt das Fragment $[M-BPh_4]^{+}$ mit $m/z = 651$.

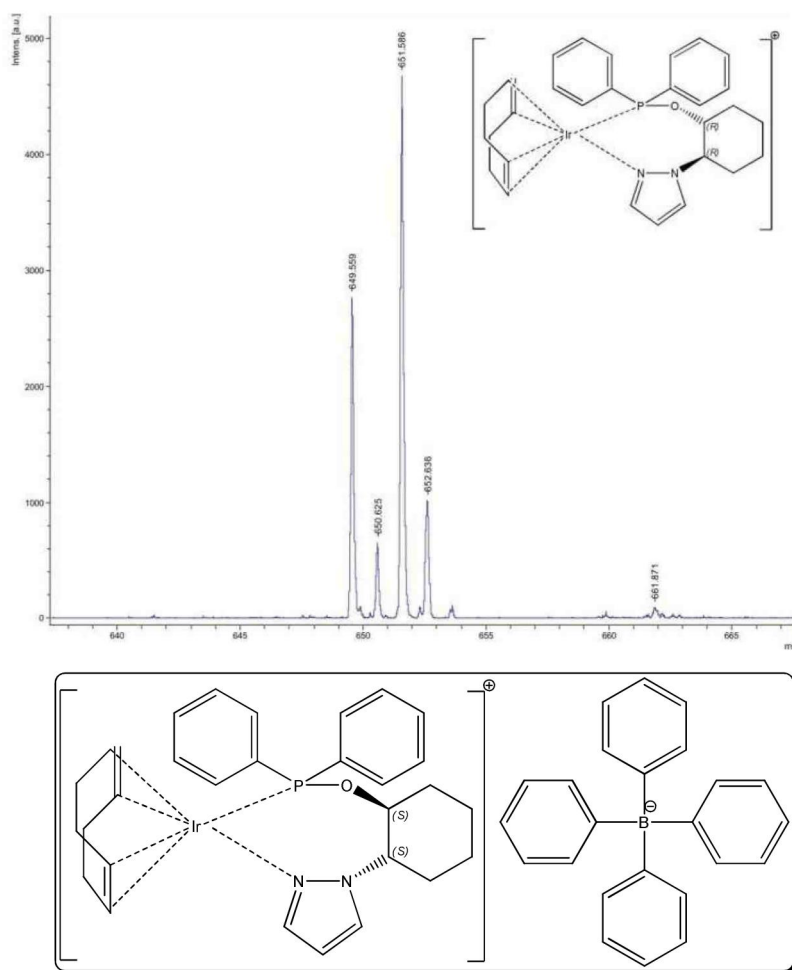


Abb. 217: MALDI-TOF-TOF-Spektrum von $[Ir^I(\eta^4-COD)(\kappa^2(R,R)-Pz^{Ph}POC)]^+ BPh_4^-$ mit dem Fragment $[M-BPh_4]^{+}$.

3.15.4. Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren der Iridiumkomplexe des Typs $[Ir^I(\eta^4-1,5-COD)(\kappa^2-Ligand)]^+ X^-$ zeigen keine Veränderungen in Form und Lage im Ligandenrückgrat. Die Absorptionsbanden des koordinierenden COD-Liganden sind sehr schwach und können somit nicht eindeutig zugeordnet werden. Im Falle von **187** verursacht das Tetraphenylboratanion zwei sehr intensive Banden der CH-Deformationschwingungen des Aromaten bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 732$ (m) und 701 (s) cm^{-1} (Abb. 218). Auffällig sind die beiden Banden gleicher Intensität bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 1032$ (m) und 1105 (m) cm^{-1} die der P-O-Valenzschwingungen zugeordnet

werden. Normalerweise beobachtet wie im Falle von **185** man nur eine intensive Bande bei $\tilde{\nu} = 1100 \text{ (m) cm}^{-1}$

Tab. 36: Absorptionsbanden der Phosphinit-Valenzschwingungen von Iridiumkomplexen des Typs $[\text{Ir}^I(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+ X^-$ und dem freien Liganden.

Nummer	Wellenzahl (Komplex) $[\text{cm}^{-1}]$	Wellenzahl (freier Ligand) $[\text{cm}^{-1}]$
185	1100 (s)	1061 (m), 995 (m)
186	1031 (s), 977 (s), 960 (s)	988 (s), 887 (s)
187	1105 (s), 1032 (s)	1045 (s)*

* in CH_2Cl_2

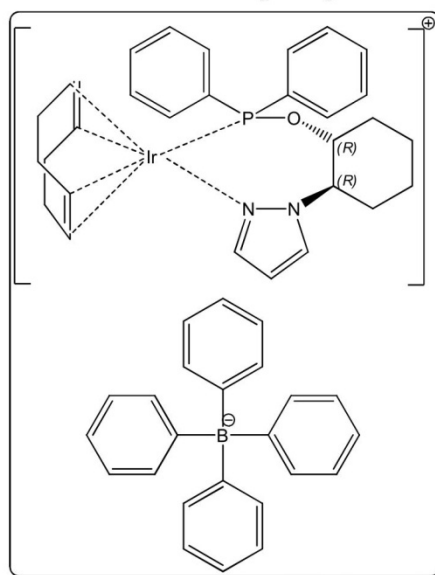
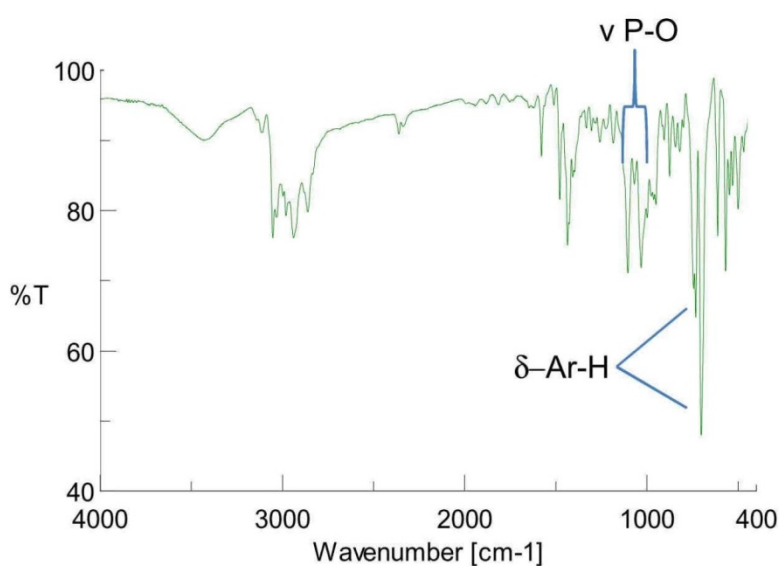


Abb. 218: Infrarotspektrum von $[\text{Ir}^I(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-(R,R)-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+ \text{BPh}_4^-$ als KBr-Pressling.

3.16 Palladiumkomplexe

3.16.1. Dichloropalladiumkomplexe

3.16.1.1. Synthese der Dichloropalladiumkomplexe

Die weichen Lewis-basischen Phosphonit- und Phosphitliganden (Typ *P,P*-Ligand) bilden mit weichen Lewis-sauren Metallen der VIII. Nebengruppe im Allgemeinen stabile Komplexe. Mit der Metallvorstufe $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ und einem Liganden im Verhältnis 1:1 in Methylchlorid oder Toluol bilden sich in wenigen Minuten die Palladiumkomplexe des Typs $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-Ligand})]$ (Abb. 219). Deutlich zu erkennen ist die Komplexbildung am Farbumschlag der Lösung von tiefrot hin zu gelb. Die isolierten blaß gelben bis farblosen Verbindungen sind gut löslich in Chloroform, Methylchlorid und nahezu unlöslich in Toluol, Diethylether, Pentan und im Falle der Alkylphosphinite in Methanol.

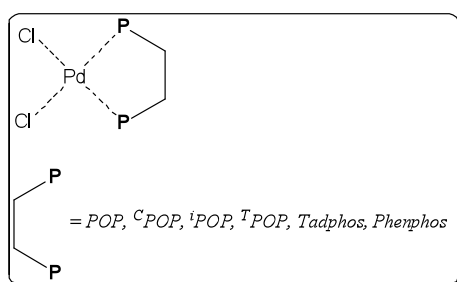


Abb. 219: Darstellung der Palladiumkomplexe $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2\kappa^2\text{-Ligand}]$.

Die thermische Stabilität der verschiedenen Palladiumkomplexe ist stark verschieden. Bei $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ (**192**) liegt der Zersetzungsbereich bei $T = 135 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Verbindungen $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Ph}^{\text{T}}\text{POP})]$ (**194**) ($T \approx 290 \text{ }^\circ\text{C}$), $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Ph}^{\text{C}}\text{POP})]$ ($T \approx 270 \text{ }^\circ\text{C}$) (**195**) besitzen keine definierten Zersetzungsbereiche sondern schmelzen langsam, ohne sich zu zersetzen.

3.16.1.2. NMR-Spektroskopie

Die diamagnetischen und somit quadratisch planaren 16 VE-Komplexe besitzen im Allgemeinen eine hohe Luft- und Hydrolysestabilität. Da bei den Palladiumkomplexen mit Phosphinitliganden mit Ausnahme von (+)-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*S,S*)-*BzO^{Ph}POB*)] (**190**) im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum das Signal relativ zum freien Liganden tieffeldverschoben ist, deutet dies auf eine *cis*-Koordination hin.^[167] Dieser Sachverhalt weist auf die Bildung eines Chelatkomplexes hin, bei dem beide Phosphoratome am Metallzentrum koordiniert sind. Die chemischen Verschiebungen relativ zum freien Liganden liegen im Bereich von Δδ_P = + 9 bis + 30 ppm. Bei den beiden Phosphitliganden *PhTadphos* und *PhPhenphos* ist eine Hochfeldverschiebung von Δδ_P = - 50 ppm zu beobachten. Begründet werden kann diese unterschiedliche Verschiebung von Phosphinit und Phosphitliganden gegenüber den freien Liganden im ³¹P{¹H}-NMR-Spektren dadurch, dass die Phosphinitliganden einen reinen σ-Donor darstellen, Phosphitliganden hingegen schon ausgeprägte π-Akzeptoreigenschaften besitzen. Im Allgemeinen sind die Gruppen, welche direkt am Phosphoratom gebunden sind in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe wesentlich besser separiert als in den Spektren der freien Liganden.

Der Komplex *ent*-**192** reagiert mit AgClO₄ in wässrigem CD₃CN unter Substitution der eines Chloroliganden gegen ein Solvensmoleküle zum ionischen Komplex [Pd^{II}(μ₁-Cl)(Solvent)(κ²-(*R,R*)-*Ph^{Ph}POP*)]⁺ClO₄⁻ (Abb. 220). Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ist eine Hochfeldverschiebung des verbreiterten Singulettts von δ_P = 123.1 ppm hin zu δ_P = 109.7 ppm zu beobachten. Im ¹H-NMR-Spektrum sind gegenüber dem Ausgangskomplex keine Änderungen in den chemischen Verschiebungen zu erkennen. Bei Zugabe von COD ist auch nach zwei Tagen keine Koordinations des Diens am Palladium nachweisbar.

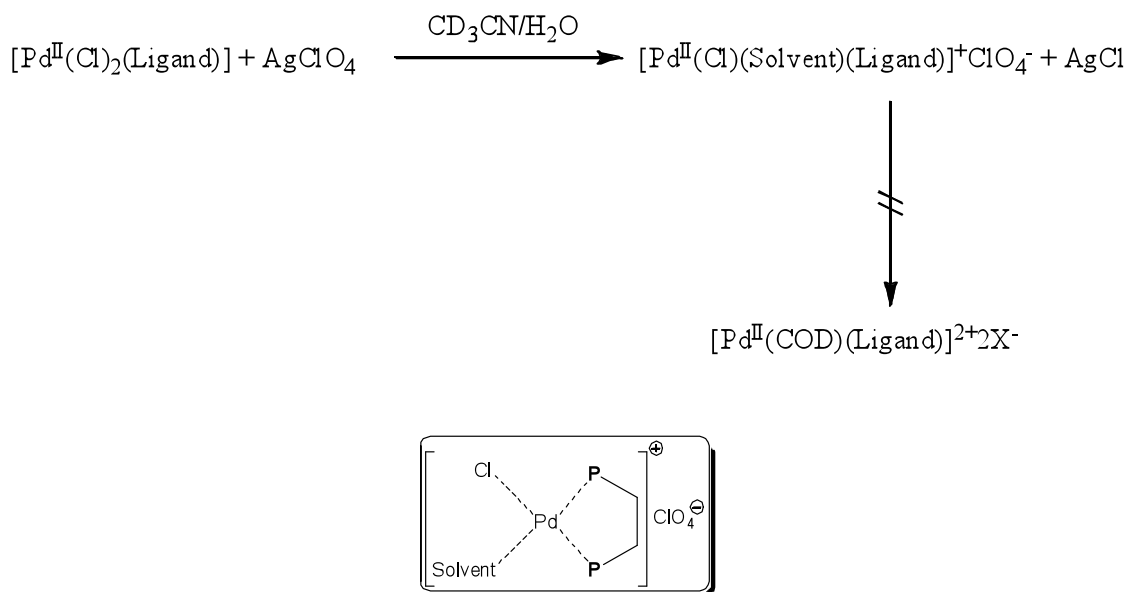


Abb. 220: Umsetzung von Dichloropalladiumkomplexen mit Silberperchlorat in CD_3CN .

Mit dem Palladiumkomplex **190** und einen Überschuss an AgClO_4 in CD_2Cl_2 sind im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Hauptsignal bei $\delta_{\text{P}} = 113.1$ ppm und zwei weitere Signale bei $\delta_{\text{P}} = 111.5$ ppm und $\delta_{\text{P}} = 116.4$ ppm detektierbar. Auch diese neu gebildeten Komplexe reagieren nicht mit einem Überschuss an COD innerhalb mehrerer Tage bei Raumtemperatur. Da CD_2Cl_2 sehr schlecht am Palladiumatom koordinieren kann, bildet sich vermutlich das chlorverbrückte Palladiumdimer (Abb. 221).

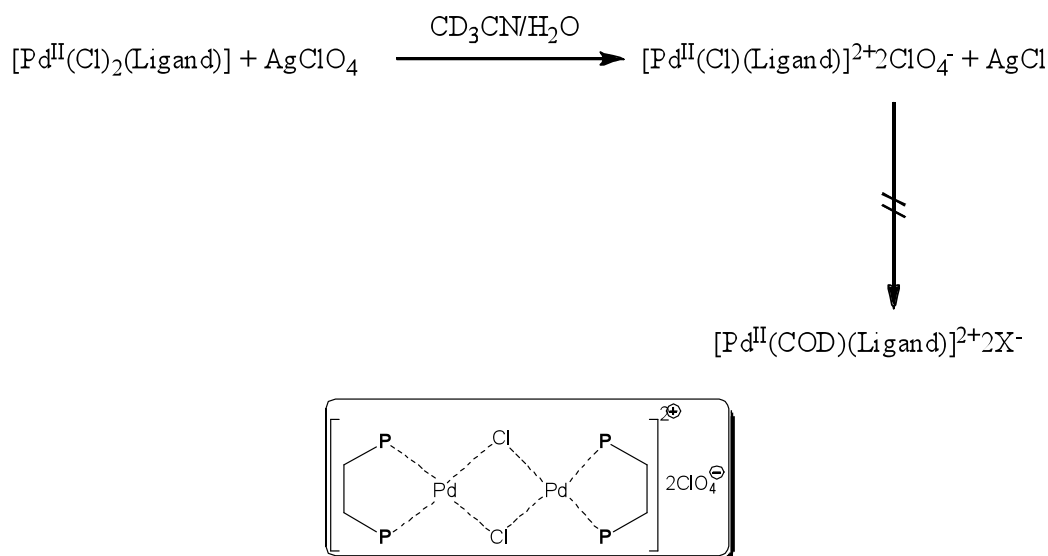


Abb. 221: Umsetzung von Dichloropalladiumkomplexen mit Silberperchlorat in CD_2Cl_2 .

Das Signal des farblosen Palladiumkomplexes (+)-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(S,S)-PhⁱPOP] (**196**) erscheint im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wegen des elektronenreichen Alkylphosphinites im tieferen Feld (δ_P = 163.1 ppm) als bei dem Palladiumkomplex **192** mit zwei Diphenylphosphiniteinheiten (δ_P = 123.1 ppm). Die Isopropylgruppen in *axialer* Position sind zu den Isopropylgruppen in äquatorialer Position diastereotop. Wegen der sp³-Hybridisierung der Isopropylgruppe sind die beiden Methylgruppen chemisch inäquivalent. Aus der C₂-Symmetrie des Liganden ergeben sich für die acht Methylgruppen (H-**14**, H-**15**, H-**17**, H-**18**, H-**21**, H-**22**, H-**24** und H-**25**) vier Dubletts von Dubletts. Die vier Methinprotonen (H-**13**, H-**16**, H-**20** und H-**23**) erscheinen als ein Septett und ein Dublett von Septett (Tab. 37; Abb. 222). Die sekundären Kohlenstoffatome der vier Isopropylgruppen (C-**13**, C-**16**, C-**20** und C-**23**) treten als drei teilweise überlagerte Dubletts bei δ_C = 33.8 ppm in Erscheinung. Die acht Methylgruppen (C-**14**, C-**15**, C-**17**, C-**18**, C-**21**, C-**22**, C-**24** und C-**25**) bilden vier Signale im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum bei δ_C = 17.5, 19.0, 20.9 und 23.3 ppm, wobei bei einer Resonanz eine Aufspaltung in ein Pseudotriplett zu erkennen ist (Abb. 223).

Tab. 37: Ausgewählte NMR-Daten zu (+)-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(S,S)-PhⁱPOP].

	¹ H [ppm]	³ J _{H,H}	^x J _{P,H}	¹³ C{ ¹ H}[ppm]
ⁱ Pr ₂ - <i>ax</i> -CH ₃	1.30 dd	6.9	14.5	17.5 (pst)
ⁱ Pr ₂ - <i>ax</i> -CH ₃	1.37 dd	6.9	14.7	19.0 (s)
ⁱ Pr ₂ - <i>äq</i> -CH ₃	1.64 dd	7.3	20.0	20.0 (s)
ⁱ Pr ₂ - <i>ax</i> -CH ₃	1.74 dd	7.3	20.0	23.2 (s)
ⁱ Pr ₂ - <i>ax</i> -CH	2.79 dsept	7.0	2.1	33.8 (m)
ⁱ Pr ₂ - <i>äq</i> -CH	3.08 sept	7.0	0.0	33.8 (m)

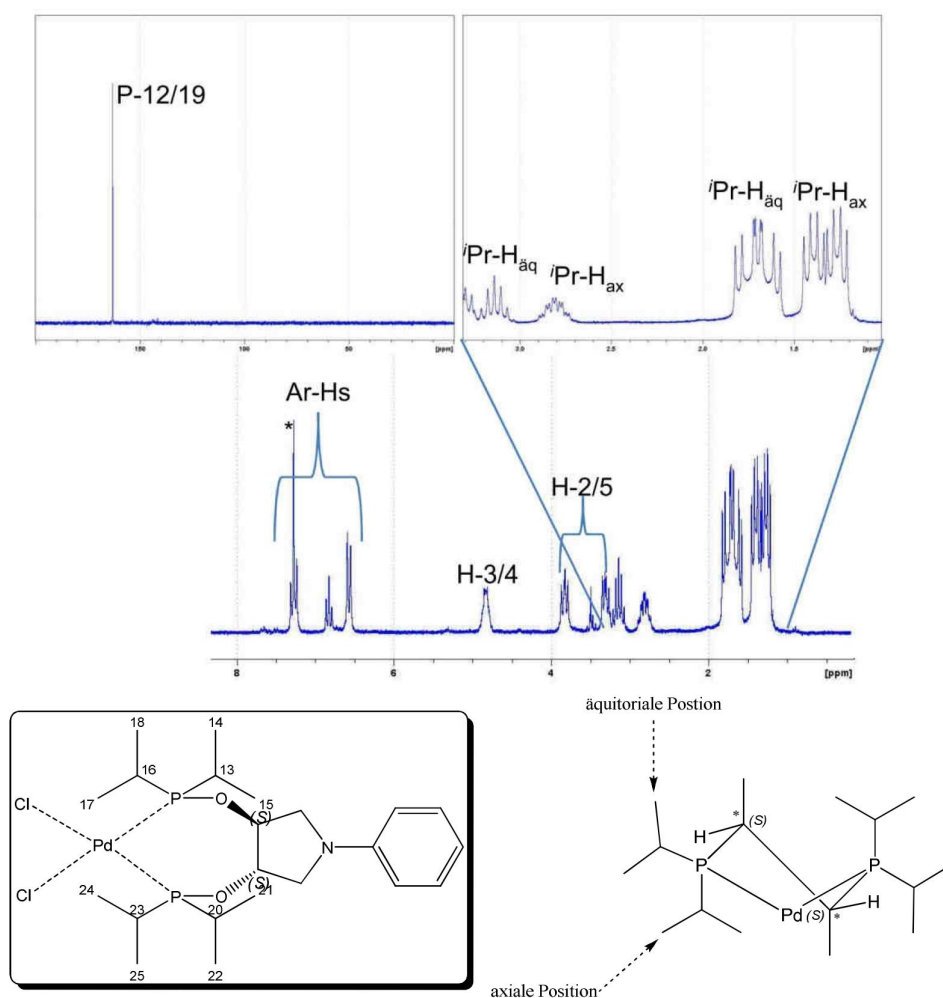


Abb. 222: ^1H -Spektrum (200 MHz) von $(+)\text{-}[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{Ph}^i\text{POP})]$ in CDCl_3 .

Bei dem Komplex **195** können im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei den sekundären Kohlenstoffatomen der vier Cyclohexylgruppen drei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 43.5\text{--}43.8$ ppm nachgewiesen werden. Zu erwarten wären bei einem C_2 -symmetrischen Komplex jeweils zwei Dubletts für die beiden axial und äquatorial positionierten Cyclohexylringe (vgl. **193** Abb. 224). Die Bestimmung der Kopplungskonstanten ist unsicher, da das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht vom Phosphorkern entkoppelt gemessen werden kann. Nur die relativen Intensitäten geben einen Hinweis zur Aufspaltung. Zwei Kohlenstoffatome besitzen eine identische Kopplungskonstante von $J_{\text{P,C}} = 15.0$ Hz. Für die übrigen beiden Kerne betragen die Kopplungskonstanten $J_{\text{P,C}} = 40.3$ Hz und $J_{\text{P,C}} = 23.1$ Hz. Begründet werden kann das Auftreten dreier Signale für die sekundären Kohlenstoffatome durch eine lokale Symmetrierniedrigung bei den Isopropyl- bzw. Cyclohexylgruppen.

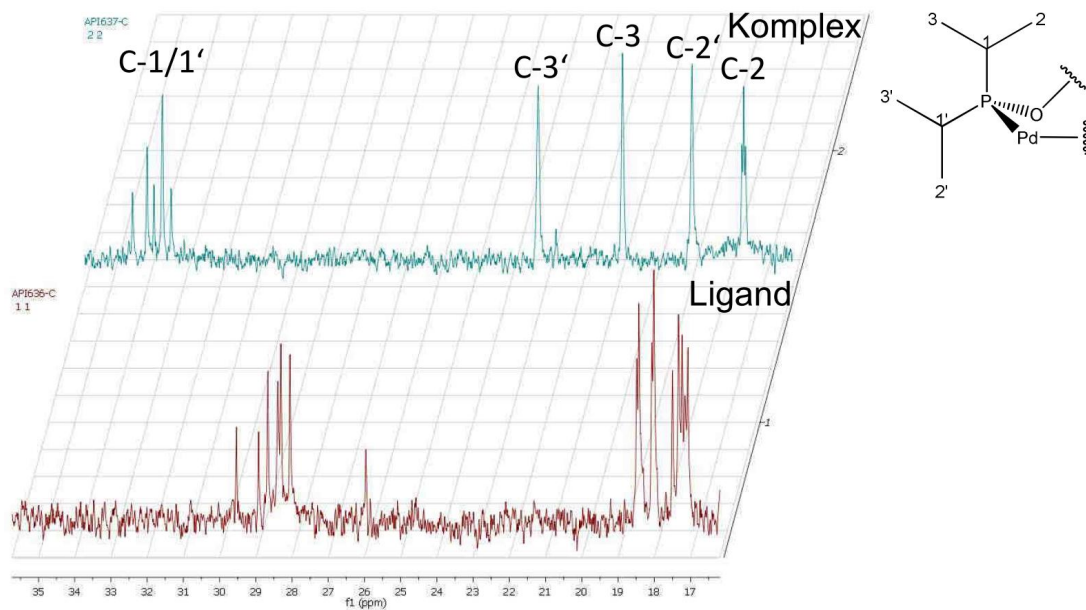


Abb. 223: Ausschnitte aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (50 MHz) von $(S,S)\text{-Ph}^i\text{POP}$ und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{Ph}^i\text{POP})]$ in CDCl_3 bei $T = 25^\circ\text{C}$.

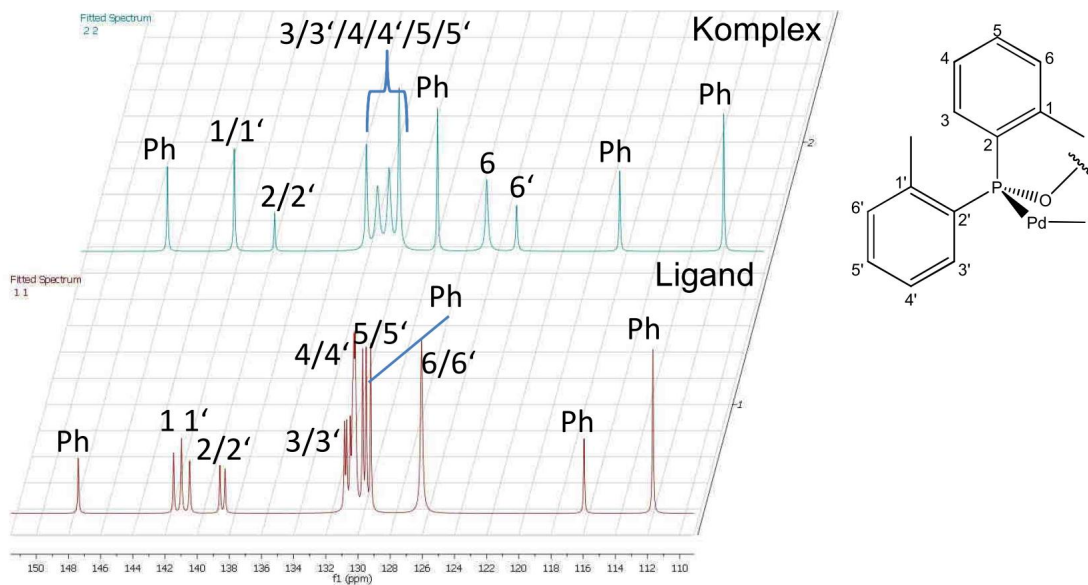


Abb. 224: Ausschnitte aus den Fits der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (50 MHz) von $(+)\text{-Ph}^T\text{POP}$ und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{Ph}^T\text{POP})]$ in CDCl_3 bei $T = 25^\circ\text{C}$.

Die diastereomeren Palladiumkomplexe $(-)-[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2((S,R)\text{-PhTadphos})]$ (**186**) ($\delta_{\text{P}} = 80.9$ ppm) und $(+)-[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2((S,S)\text{-PhTadphos})]$ (*dias*-**186**) ($\delta_{\text{P}} = 81.1$ ppm) zeigen gegenüber dem freien Liganden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur noch eine geringe Differenz in der chemischen Verschiebung von $\Delta\delta_{\text{D1-D2}} = 0.2$ ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man beim Isomer **186** eine Aufspaltung des Signales der Methylenprotonen des Pyrrolidinsringes H-2 und H-5 ($\delta_{\text{H}} = 0.94$ und 1.54 ppm) welche bei Isomer *dias*-**121** ($\delta_{\text{H}} = 1.17$ ppm) nicht zu beobachten ist. Eine Verbesserung der Signalschärfe im ^1H -NMR-Spektrum kann durch eine Tieftemperaturmessung von (*dias*-**186**) erreicht werden. Da bei tiefen Temperaturen die dynamischen Bewegungen (Schwingungen, Rotationen) des Liganden stark eingeschränkt sind, ergeben sich kleinere Halbwertsbreiten der einzelnen Signale und dadurch auch eine höhere Intensität der Resonanzen. Eine Symmetrierniedrigung im Komplex kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektrum nicht erkannt werden. In Abbildung 225 sind neben den NMR-Spektren auch die beiden Modelle (MM2) der Zinkkomplexe $[\text{Zn}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2((S,S)\text{-PhTadphos})]$ und $[\text{Zn}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2((S,R)\text{-PhTadphos})]$ abgebildet. Sie sollen als Modelle zur Analyse der Konformationen der Palladiumkomplexe dienen.

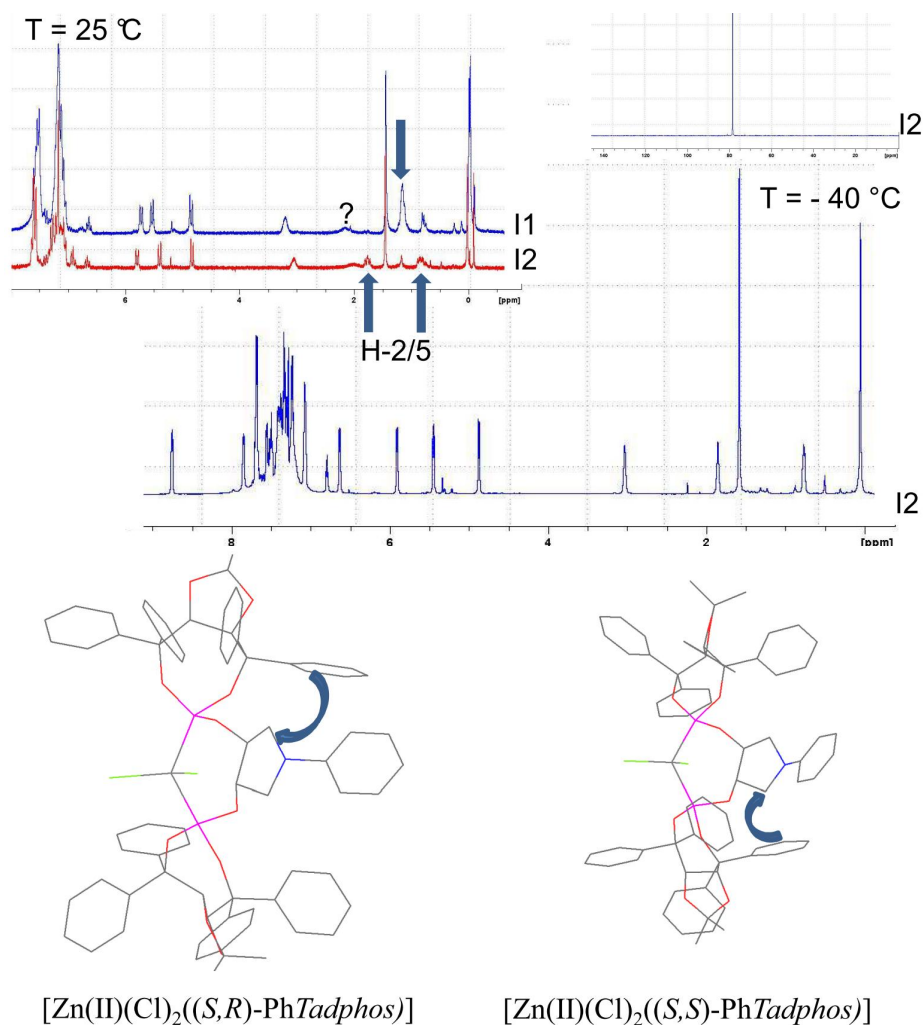


Abb. 225: a) 1H -NMR-Spektren von (-)- $[Pd^{II}(\mu_1\text{-Cl})_2(S,R)\text{-PhTadphos}]$, (+)- $[Pd(II)(Cl)_2(S,R)\text{-PhTadphos}]$ ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$) und 1H - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von (-)- $[Pd(II)(Cl)_2(S,R)\text{-PhTadphos}]$ ($T = -40\text{ }^\circ\text{C}$) in $CDCl_3$; b) Berechnete Modell der Zinkkomplexe $[Zn(II)(Cl)_2((S,S)\text{-PhTadphos})]$ und $[Zn(II)(Cl)_2((S,R)\text{-PhTadphos})]$

Bei der Umsetzung des S,S -Liganden **67** mit $[Pd^{II}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ in Methylenchlorid kann eine augenblickliche Farbänderung der Lösung von hellrot hin zu schwarz beobachtet werden. Der Versuch den Komplex mit Diethylether zu fällen, war nicht erfolgreich. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene ölige Rückstand kann nur noch in CD_3CN gelöst werden. Das erhaltene 1H -NMR-Spektrum zeigt Zersetzungsprodukte des eingesetzten Liganden. Bei (+)-**68** kann dagegen ein leichter Farbumschlag der Lösung beobachtet werden. Der durch das Fällen mit Diethylether erhaltene hellrote Feststoff, welcher nur noch in $(D_6)DMSO$ löslich ist, zeigt im 1H -NMR-Spektrum nur bei den beiden Phenylgruppen eine geringe Tieffeld-

verschiebung von ca. 0.2 ppm gegenüber dem freien Liganden. Eine Diasstereomerenbildung durch die relative Stellung der Phenylgruppen kann nicht beobachtet werden.

Bei den δ -*P,N*- bzw. γ -*P,S*-Liganden können sich mit der Metallvorstufe $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ die zwei Komplexe *cis*- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-Ligand})]$ und *trans*- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^1\text{-Ligand})_2]$ ausbilden (Abb. 228).^[168] Dass sich beide Arten von Komplexen bei den verschiedenen Ligandentypen (*tPz^{Ph}POP*, *BzS^{Ph}POP*, *tPzPhenphos* usw.) laut Analytik in verschiedenen Verhältnisse isolieren lassen, hat wahrscheinlich mit den unterschiedlichen Löslicheitseigenschaften der Komplexe zu tun. Bedingt durch diesen Sachverhalt und durch die gehinderte Rotation der Amidgruppe bei *B^tPzPhenphos* bzw. dem Diastereomerenmisch bei *MeBz^tPzPhPOP* sind viele gemessene NMR-Spektren stark linienverbreitert. Insbesondere bei $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{Cl})_2(\text{SR,SR,S})\text{-MeBz^tPz^{Ph}POP}]$ ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine extreme Linienverbreiterung des Signals zu beobachten, welche sich teilweise über mehrere hundert Megahertz erstreckt.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des schwer löslichen Komplexes $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(\text{RS,RS})\text{-}^t\text{Pz^{Ph}POC})]$ (**205**) in CD_2Cl_2 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ erscheinen zwei Signale bei gegenüber dem freien Liganden höherem Feld ($\delta_{\text{P}} = 92.0$ (s) ppm und $\delta_{\text{P}} = 97.5$ (s br) ppm). Die chemischen Verschiebungen im relativ hohen Feld schließen die Bildung eines Pincer-Palladiumkomplex vom Typ PCN aus.^[169] Das CH-HMQC-Spektrum zeigt ein sehr häufig zu beobachtendes Phänomen bei bidentaten Komplexe mit *P,N*-Liganden. Das Methinproton H-1 tritt als breites Singulett bei $\delta_{\text{H}} = 3.86$ ppm in Resonanz. Das benachbarte Wasserstoffatom H-2 ist gegenüber dem freien Liganden um $\Delta\delta_{\text{H}} = 1.81$ ppm tieffeldverschoben. Das Kohlenstoffatom C-23 ist, bedingt durch die Koordination des Pyrazols an das Palladiumatom, um $\Delta\delta_{\text{C}} = 7.5$ ppm tieffeldverschoben und erscheint bei chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 106.7$ und 107.9 ppm (Abb. 226).

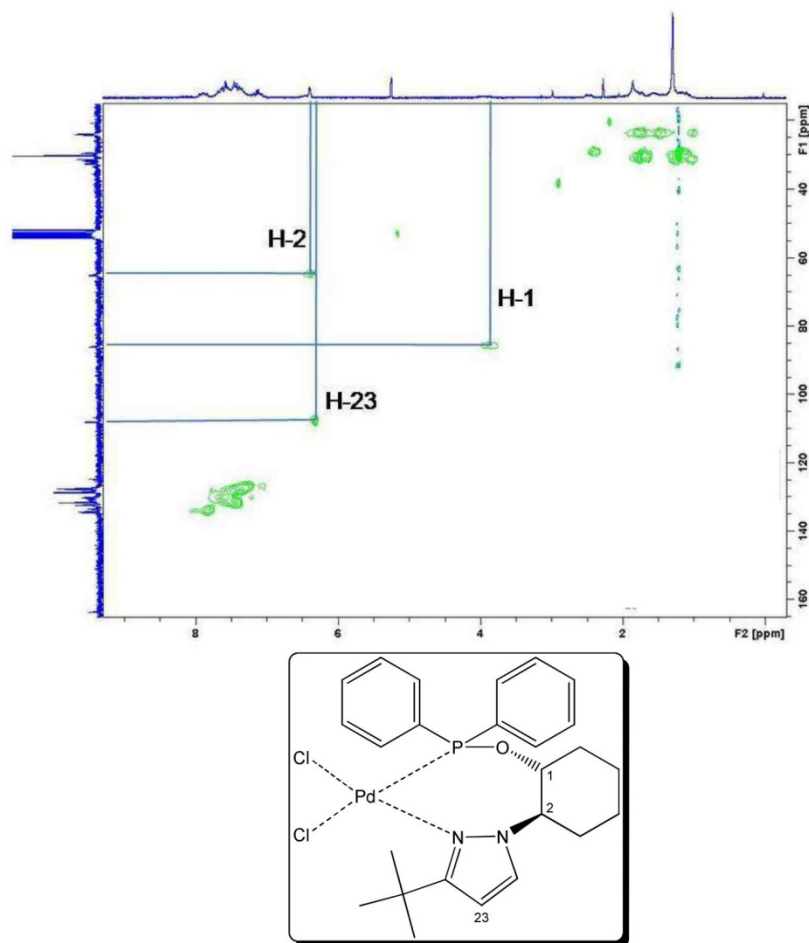


Abb. 226: CH-HMOC-Spektrum (200/50 MHz) von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]$ in CD_2Cl_2 und $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Bei der Umsetzung von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ mit **130** (1:1) in Methylenchlorid bei Raumtemperatur kristallisiert nach ca. einer Stunde ein blass gelber Feststoff, welcher sich in keinem Lösungsmittel mehr löst. Mit einem Überschuss an AgPF_6 reagiert der in CD_3CN suspendierte Komplex und es bildet sich der farblose Silberchlorid Niederschlag. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind drei Signale bei $\delta_{\text{P}} = 89.0\text{ ppm}$ (s) (K-A), $\delta_{\text{P}} = 95.1\text{ ppm}$ (s) (K-B) und $\delta_{\text{P}} = 116.6\text{ ppm}$ (s br) (K-C) erkennbar. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 76.5\text{ ppm}$ ist ein weiteres Signal detektierbar, welches dem Komplex $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{H})\text{O})_4]$ zugeordnet werden kann. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind für das Pyrazolkohlenstoffatom C-23 drei Signale nachweisbar ($\delta_{\text{C}} = 110.4\text{ ppm}$ (s br), $\delta_{\text{C}} = 111.0\text{ ppm}$ (s) und $\delta_{\text{C}} = 111.7\text{ ppm}$ (s)) welche gegenüber dem freien Liganden tieffeldverschoben sind. Bei den gebildeten ionischen Palladiumkomplexen koordiniert demnach das Pyrazol am Palladiumatom. Durch Zugabe von Triphenylphosphan zur Lösung ist ein langsamer Farbwechsel von gelb nach rot zu beobachten. Die Intensitäten der drei Resonanzen der Komplexe K-A, B und C werden geringer und zwei neue Signale bei $\delta_{\text{P}} = 35.6\text{ ppm}$ und $\delta_{\text{P}} = 111.3\text{ ppm}$ sind zu erkennen. Wegen der feh-

lenden Phosphor-Phosphor-Kopplung ist das Triphenylphosphan ($\delta_P = 35.6$ ppm) *trans* zum Phosphinit ($\delta_P = 111.3$ ppm) angeordnet. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum ergibt sich ein Verhältnis von PPh_3 zu $Pz^{Ph}POC$ von 1:1. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist für das Atom C-23 nur ein Signal bei $\delta_C = 111.1$ ppm erkennbar. Die analytischen Daten deuten auf die Bildung der Verbindung $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\text{PPh}_3)(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-}Pz^{Ph}POC)]^+\text{PF}_6^-$ hin (Abb. 227).

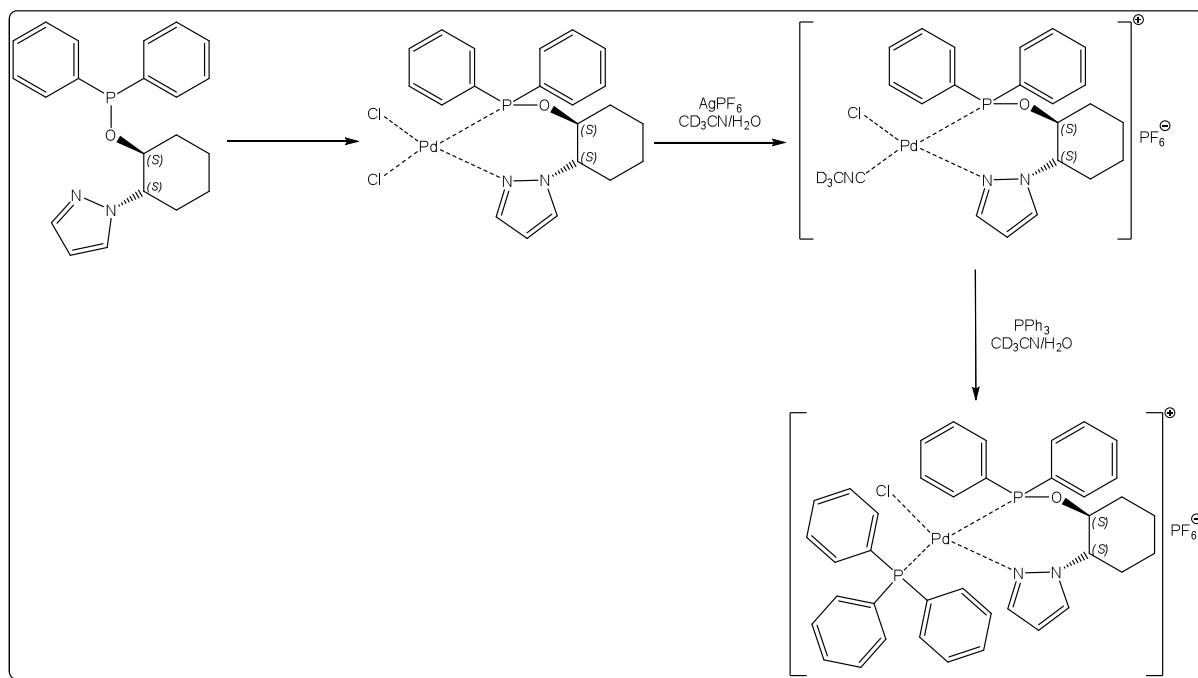


Abb 227: Synthese von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\text{PPh}_3)(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-}Pz^{Ph}POC)]^+\text{PF}_6^-$.

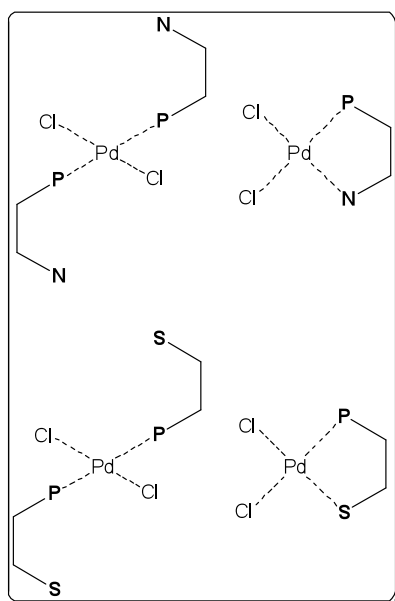
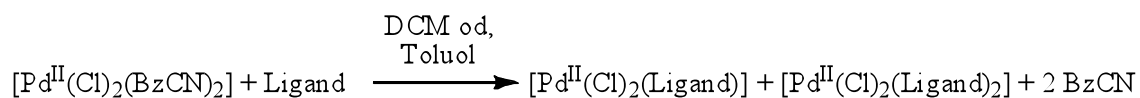


Abb. 228: Darstellung der Palladiumkomplexe der Typen $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{Ligand})_x]$ $x = 1, 2$.

Bei der Umsetzung des *P,S*-Liganden *rac*-Boc^{Bz}S^{Ph}POP (**125**) mit $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ in Methylenchlorid bei $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$ und sehr langsamer Zugabe der Metallvorstufe bildet sich laut Analytik nur der Chelatkomplex $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-(RS,RS)-Boc}^{\text{Bz}}\text{S}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ (**203**).^[170] Durch die Komplexierung verschiebt sich das Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\delta_{\text{P}} = 113.0\text{ ppm}$ hin zu $\delta_{\text{P}} = 119.6\text{ ppm}$. Abbildung 229 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes. Durch die gehinderte Rotation der Boc-Schutzgruppe kommt es im ^1H - und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit Ausnahme der Signale der Boc-Schutzgruppe zur Verdopplung der Resonanzen. Man erkennt, dass die Wasserstoffatome der Phenylgruppen direkt am Phosphoratom (Ar-Hs) sowie die Protonen der Benzylgruppe H-11 am Schwefelatom durch die Komplexierung gegenüber dem freien Liganden besser separiert werden. Desweiteren ist eine signifikante Veränderung in der chemischen Aufspaltung der Signale der Protonen H-2 und H-5 im Pyrrolidinring zu beobachten. Die Koordination des Schwefelatoms am Metallzentrum zeigt sich durch eine Hochfeldverschiebung der beiden Signale C-11 der Benzylgruppe um $\Delta\delta_{\text{C}} = 4.2$ und 4.9 ppm hin zu $\delta_{\text{C}} = 40.7$ und 41.4 ppm .

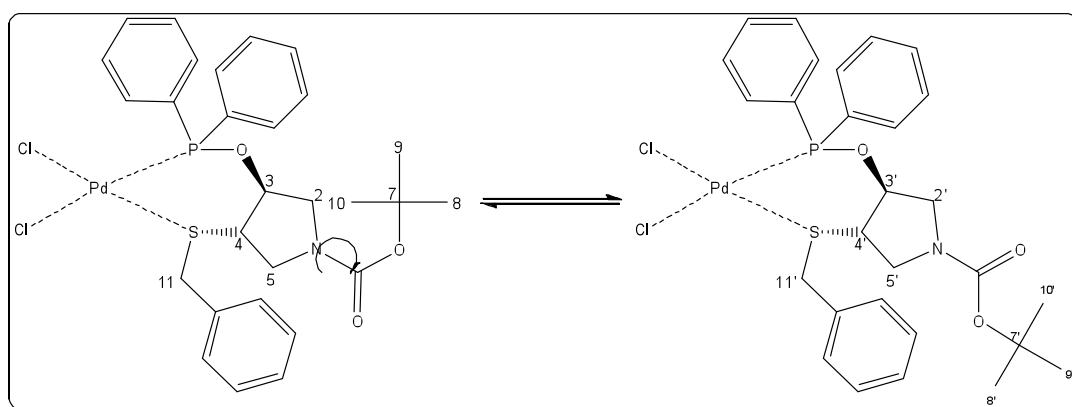
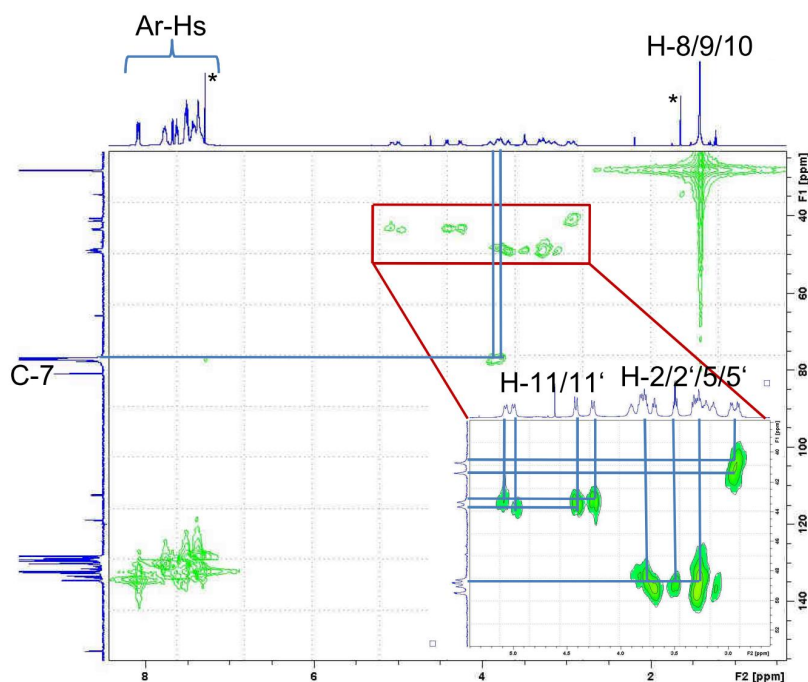


Abb. 229: CH-HMQC-NMR-Spektren (600/242 MHz) von $[Pd^{II}(\mu_1-Cl)_2(\kappa^2-(RS,RS)-Boc^{Bz}S^{Ph}POP)]$ in $CDCl_3$ bei $T = 25\text{ }^\circ C$; * $CDCl_3$, Verunreinigung.

Bei der Verbindung $[Pd^{II}(\mu_1-Cl)_2(\kappa^2-(RS,RS)-BocA^TPOP)]$ (**206**) mit einem *AMPP*-Liganden kann durch Abkühlen der Probe auf $T = -40\text{ }^\circ C$ im $^{31}P\{^1H\}$ - sowie im 1H -NMR-Spektrum eine wesentliche Verbesserung der Signalschärfe beobachtet werden. Da die beiden Phosphoratome chemisch nicht äquivalent sind, beobachtet man im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zwei Signalsätze. Für das Phosphanamin ergibt sich eine chemische Verschiebung von $\delta_P = 75.8$ und $\delta_P = 75.9$ ppm ($d; {}^2J_{P,P'} = 41.5$ Hz), für das Phosphinit eine Verschiebung von $\delta_P = 130.0$ ppm und $\delta_P = 130.1$ ppm ($d; {}^2J_{P,P'} = 41.5$ Hz), vergleichbar mit der von **194** (Abb. 230). Die Methylgruppen der vier Tolygruppen bilden im 1H -NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen die zu erwartenden acht Signale, da alle vier Methylgruppen chemisch nicht äquivalent sind und durch die gehinderte Rotation verdoppelt werden.

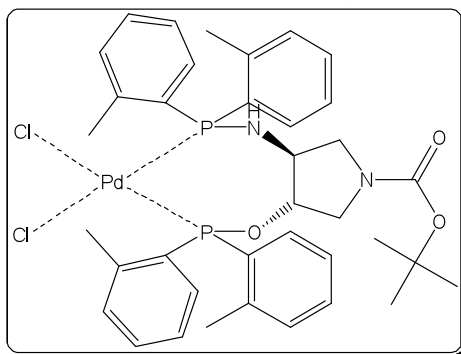
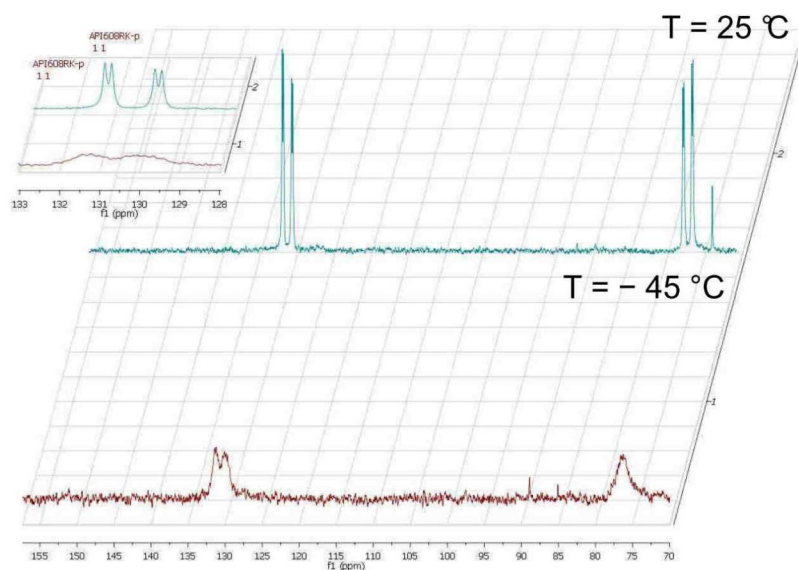


Abb. 230: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-(RS,RS)-BocA}^T\text{POP})]$ bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ und bei $T = -40\text{ }^\circ\text{C}$ in CDCl_3 .

In Tabelle 38 sind die chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren und die Differenzen zu den freien Liganden (Δ_{P}) der verschiedenen Dichloropalladiumkomplexe aufgelistet.

Tab. 38: ^{31}P -NMR-Datenblatt zu Palladiumkomplexe des Typs $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{Ligand})]$.

Nummer	Ligand	^{31}P [ppm / CDCl_3]	Δ_{P} [ppm]*
190	$\text{BzO}^{\text{Ph}}\text{POB}$	115.3	- 1.3
191	$\text{Ph}^{\text{Ph}}\text{POPD}$	129.9	+ 4.3
192	$\text{Ph}^{\text{Ph}}\text{POP}$	123.1	+ 9.3
<i>ent</i> - 192	$\text{Ph}^{\text{Ph}}\text{POP}$	122.7	+ 11.0
193	$\text{Bz}^{\text{Ph}}\text{POP}$	123.1	+ 9.7
194	$\text{Ph}^{\text{T}}\text{POP}$	132.9	+ 31.7
195	$\text{Ph}^{\text{C}}\text{POP}$	159.4	+ 13.8
196	$\text{Ph}^{\text{i}}\text{POP}$	163.1	+ 12.5
197	PhPhenphos	78.6	- 51.0
198	PhTadphos	80.9	- 50.9
<i>dias</i> - 198	PhTadphos	81.1	- 52.6
199	$\text{Cam}^{\text{Bz}}\text{S}^{\text{Ph}}\text{POP}$	119.6	+ 6.1
200	$\text{Boc}^{\text{Bz}}\text{S}^{\text{Ph}}\text{POP}$	120.7	+ 6.1
201	$\text{Cam}^{\text{i}}\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POP}$	112.7; 111.1; 110.2	- 4.4; - 6.0; - 5.9
202	$^{\text{i}}\text{PzPhenphos}$	80.7	- 48.2
203	$\text{BocPz}^{\text{Ph}}\text{POP}$	109.4	- 6.2
204	$\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC}$	-	-
205	$^{\text{i}}\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC}$	92.0; 97.5	-19.3; - 13.8
206	$\text{BocA}^{\text{T}}\text{POP}$	130.4; 76.0	30.3; 54.2
207	$\text{Boc}^{\text{Bz}}\text{A}^{\text{Ph}}\text{POP}$	130.6; 132.0; 67.9; 68.3	18.3; 19.0; 22.2; 20.0

3.16.1.3. Massenspektrometrie

Durch die charakteristische Isotopenverteilung des Palladiumatoms können die Komplexe mit Hilfe der Massenspektrometrie eindeutig nachgewiesen werden. Als Fragmente können im MADI-TOF-TOF-Spektrum die Kationen $[\text{M-Cl}]^+$ und $[\text{M-2Cl}]^+$ jedoch nur bei Komplexen mit Phosphinitliganden detektiert werden (Abb. 231).

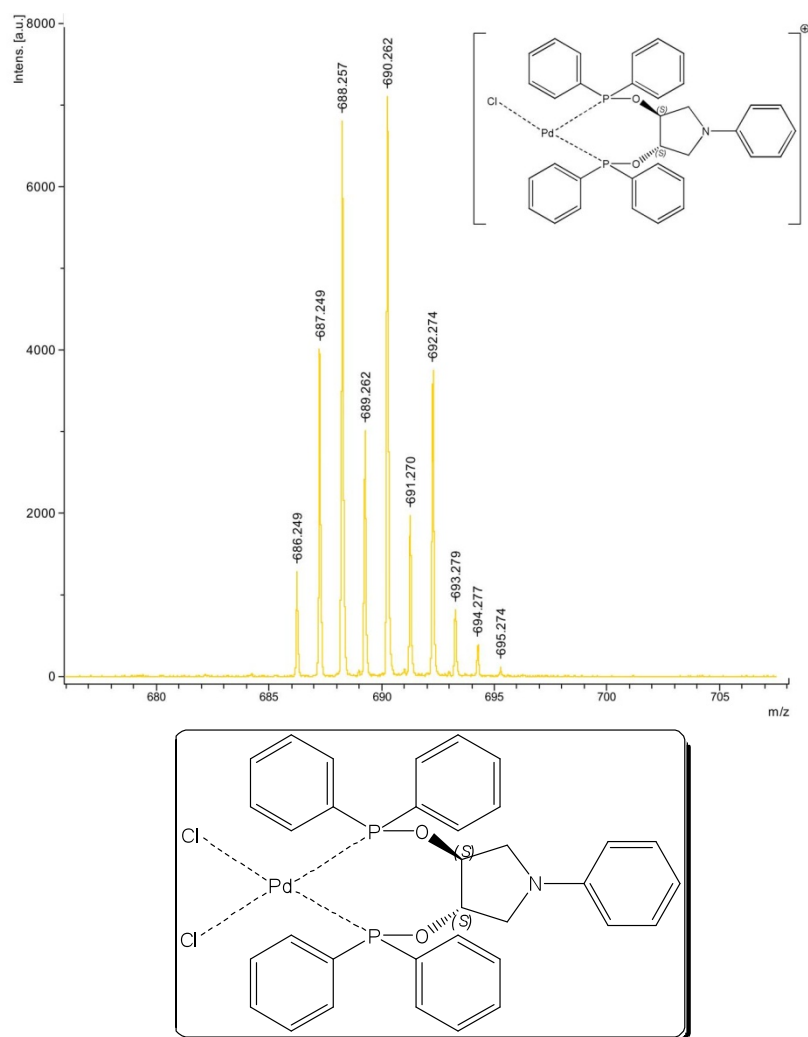


Abb. 231: MALDI-TOF-TOF-Spektrum von (+)-*cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*S,S*)-Ph^{Ph}POP)] mit dem Fragment [M-Cl]⁺.

3.16.1.4. Infrarotspektroskopie

In den Infrarotspektren der Dichlorokomplexe sind gegenüber dem freien Liganden keine größeren Änderungen in Form und Lage erkennbar. Leichte Unterschiede sind bei den Valenzschwingungen der Phosphinite bzw. Phosphite erkennbar. So tritt, wie in Abbildung 232 am Beispiel von **196** gezeigt, häufig eine mittelintensive Bande bei $\tilde{\nu} = 1100 \text{ cm}^{-1}$ in Erscheinung, wohingegen beim freien Liganden diese Bande fehlt.

Tab. 39: Wellenzahlen der Absorptionsbanden im Bereich der Phosphinitvalenzschwingungen im freien Liganden und im Komplex.

Nummer	Wellenzahl (Komplex) [cm ⁻¹]	Wellenzahl (freier Ligand) [cm ⁻¹]
190	1104 (s)	1094 (s)
191	1100 (s)	1061 (m), 995 (m)
194	1078 (s)	1057 (m), 1001 (m)
195	1104 (s)	-
196	1102 (s)	-
198	986 (s)	988 (m)
204	1101 (m), 1034 (s), 997 (m)	1045 (m)
205	1103 (s)	1048 (m)

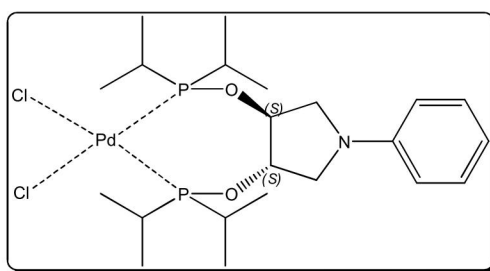
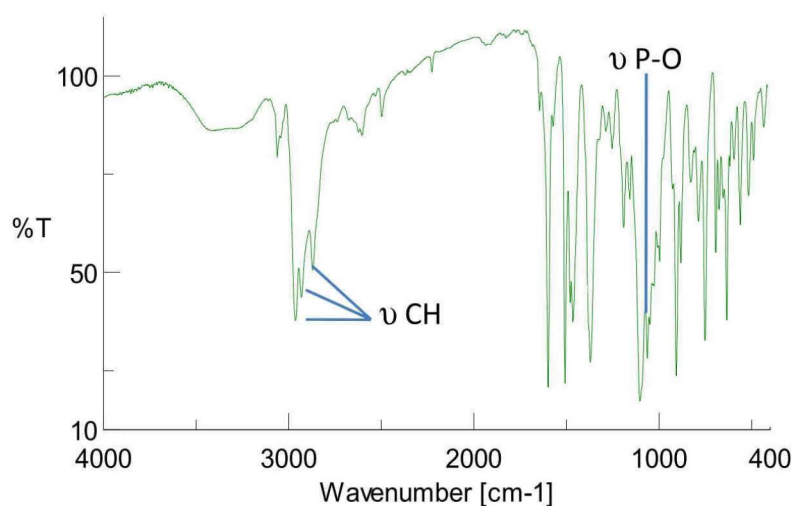


Abb. 232: IR-Spektrum von (+)-*cis*-[Pd^{II}(μ_1 -Cl)₂(κ^2 -(*S,S*)-Ph^{Ph}POP)] als KBr-Pressling.

Im Falle der Umsetzung des *P,N*-Liganden **130** mit der Metallvorstufe [Pd^{II}(μ_1 -Cl)₂(BzCN)₂] kristallisiert aus der Reaktionslösung nach einer Stunde ein hellgelber Feststoff, welcher sich in keinem Lösungsmittel mehr löst. Das Infrarotspektrum (Abb. 233) zeigt im Vergleich zum freien Liganden leichte Änderungen bei Bereich von $\tilde{\nu} = 1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, welche auch bei anderen Komplexen beobachtet wird. Wenn man die Wellenzahlen der verschiedenen eindeutig als Palladiumkomplexe identifizierten Verbindungen (Tab. 24) mit der unbekanntem Sub-

stanz vergleicht, erkennt man aber größere Unterschiede. Vermutlich handelt es sich bei dem gelben Feststoff um eine Mischung aus verschiedenen Komplexarten (CHN, MALDI).

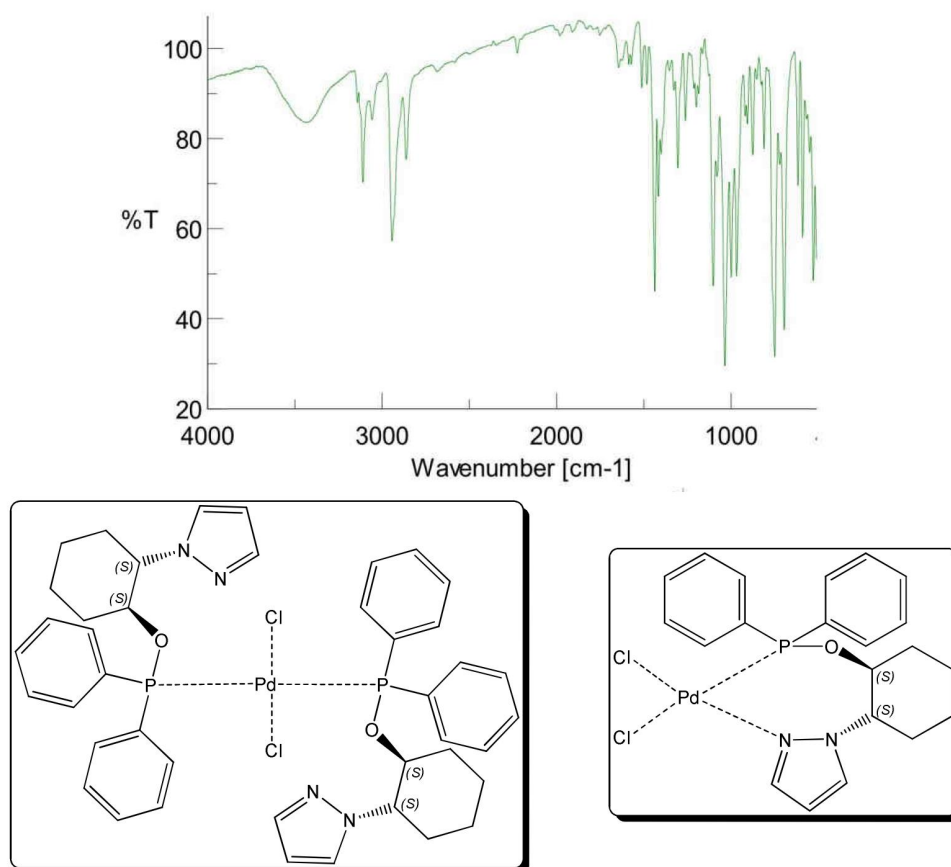


Abb. 233: IR-Spektrum von $[Pd^{II}(\mu_1-Cl)_2(\kappa^2-(R,R)-Pz^{Ph}POC)]$ und $[Pd^{II}(\mu_1-Cl)_2(\kappa^1-(R,R)-Pz^{Ph}POC)_2]$ als KBr-Pressling.

3.16.1.5. Kristallstrukturen

In den Abbildungen 234–239 sind die Festkörperstrukturen der Palladiumkomplexe **191**, **192**, **194**, **195**, **196** und **206** abgebildet. Die Verbindungen kristallisieren durch Diffusion von Diethylether bzw. Petrolether bei Raumtemperatur in $CDCl_3$ in dem die Komplexe gelöst sind (NMR-Röhrchen). Nach wenigen Tagen bis einigen Wochen kristallisieren aus den Lösungen farblose bis gelbe nadelförmige Kristalle. Die Verbindungen kristallisieren mit Ausnahme von **206**, welcher einen racemischen Liganden beinhaltet, in den chiralen Raumgruppen $P2_1$ oder $P2_12_12_1$. Die Elementarzellen der Palladiumkomplexe **192**, **194**, **195** und **196** enthalten jeweils zwei unabhängige Moleküle, welche sich in den Bindungslängen und Bindungswinkeln leicht unterscheiden. Die Komplexe **192**, **196** und **196** kristallisieren mit unterschiedlichen Mengen an $CDCl_3$ und/oder Diethylether. Bei Verbindung **194** kann das kokristallisierte Molekül nicht bestimmt werden.

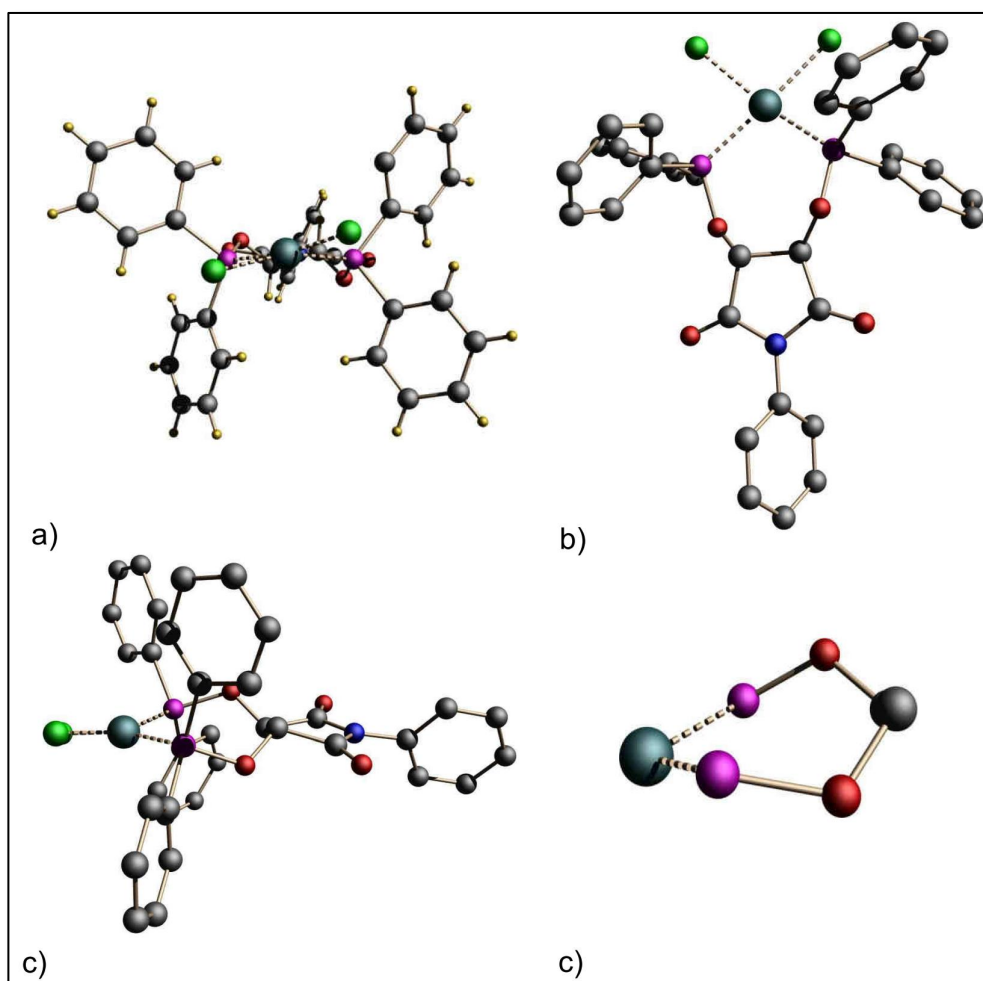


Abb. 234: Kristallstruktur von $[Pd^{II}(\mu_1-Cl)_2(\kappa^2-(R,R)-Ph^{Ph}POP D)]$ in verschiedenen Ansichten; Raumgruppe: $P2_12_12_1$; blass gelbe nadelförmige Kristalle aus $CDCl_3$ / Petrolether-Diffusion (25 °C).

Bei allen sechs Kristallstrukturen handelt es sich um nahezu quadratisch planare *cis*-Dichloropalladium(II)komplexe. Die absolute Konfigurationen der chiralen Liganden konnte mit Ausnahme von Verbindung **206** bestimmt werden. Diese stimmen mit den aus den Synthesen zu erwarteten Konfigurationen überein. Die Chelatringe der Dichloropalladiumkomplexe mit Bisphosphiniten der absoluten Konfigurationen $(S,S)-R^{R'}POP$ besitzen λ -Konformationen. Die Substituenten R' an den Phosphoratomen nehmen axiale Positionen ein (vgl. Tab. 40 und Abb. 235). Die Blockierungen der Halbräume an den Zentralatomen sind in den meisten Festkörperstrukturen nur sehr schwach ausgeprägt. In der Quadrantendarstellung (Abb. 241) ergibt sich für die Komplexe mit einem $(S,S)-R^{R'}POP$ -Liganden eine Blockierung des linken oberen und rechten unteren Halbraums.

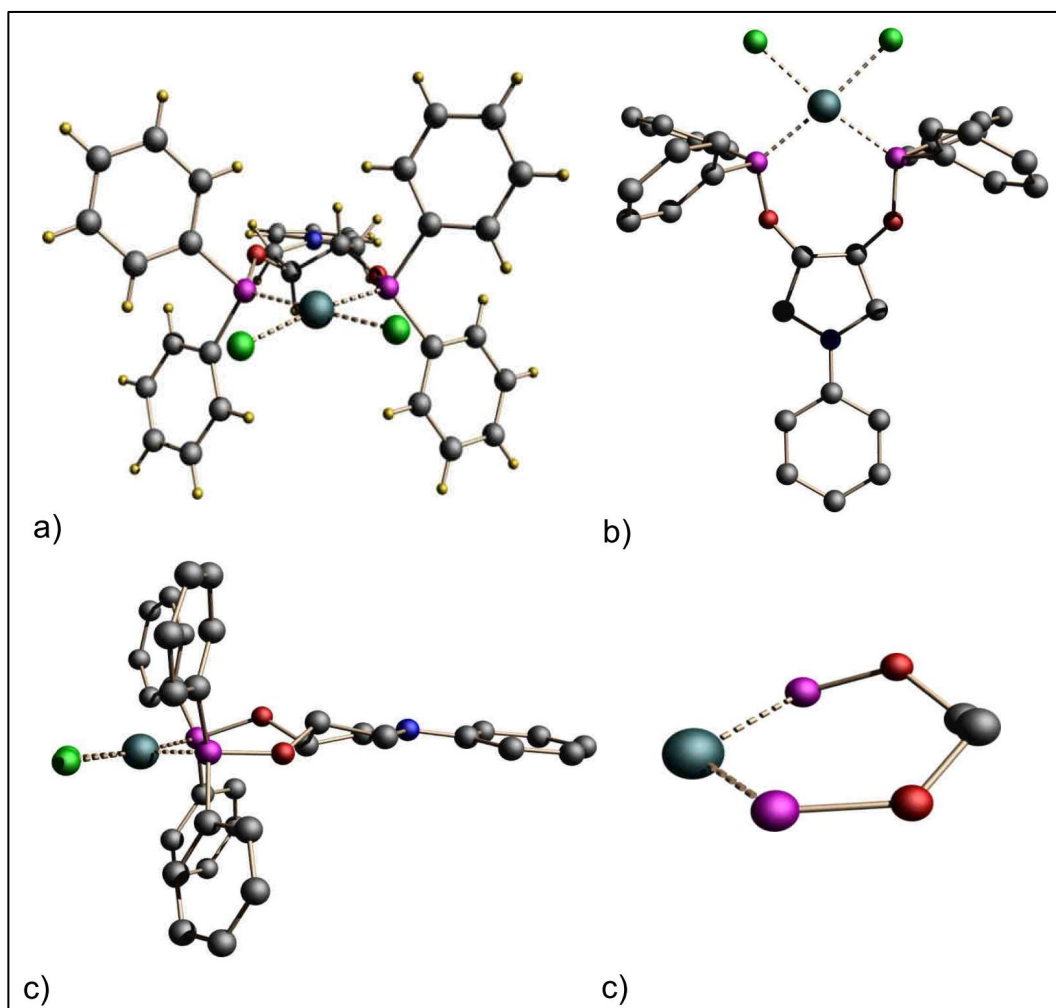


Abb. 235: Kristallstruktur von (+)-[Pd^{II}(μ_1 -Cl)₂(κ^2 -(S,S)-Ph^{Ph}POP)] in verschiedenen Ansichten; Flack-Parameter: 0.005(6). Raumgruppe: P2₁2₁2₁; zwei unabhängige Moleküle pro Elementarzelle; blassgelbe, nadelförmige Kristalle aus CDCl₃ / Et₂O-Diffusion (25 °C); kristallisiert mit einem Äquivalent CDCl₃.

Die Bißwinkel ϕ (P-Pd-P') der Palladiumkomplexe liegen Bereich zwischen $\phi = 100.6^\circ$ und $\phi = 106.4^\circ$ (Tab. 40). Für die Diederwinkel ξ (O(2)-C(3)-C(2)-O(1)) ergeben Werte zwischen $\xi = 93.4^\circ$ (**193**) und $\xi = 102.9^\circ$ (**195**). Die berechneten mittleren Tolmanwinkel θ liegen zwischen $\theta = 146.9^\circ$ (**192**) und $\theta = 170.4^\circ$ (**195**). Die Bindungslängen zwischen dem Palladiumatomen und den Phosphoratomen liegen im Bereich zwischen $d = 2.2346 \text{ \AA}$ und $d = 2.2667 \text{ \AA}$ (Tab. 41). Bei der Verbindung **206** mit einem AMPP-Liganden sind keine Bindungslängenunterschiede zwischen Phosphinit und Aminophosphan nachweisbar.^[171] Die Abstände zwischen den Chloroliganden und den Zentralatom schwanken zwischen $d = 2.3436 \text{ \AA}$ und 2.3592 \AA .

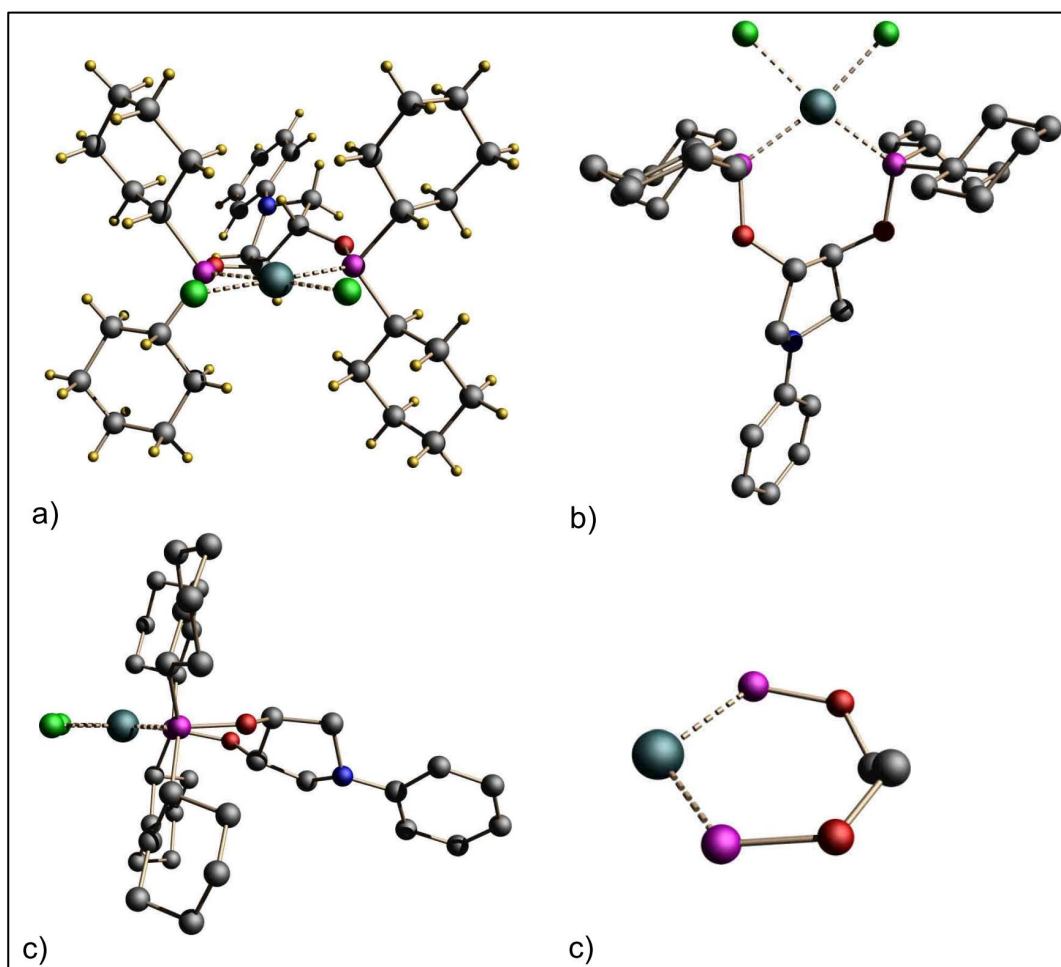


Abb. 236: Kristallstruktur von $(+)-[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{C}}\text{POP})]$ in verschiedenen Ansichten; Flack-Parameter: 0.02(2). Raumgruppe: $P2_1$; zwei unabhängige Moleküle pro Elementarzelle; blassgelbe, nadelförmige Kristalle aus $\text{CDCl}_3 / \text{Et}_2\text{O}$ -Diffusion ($25\text{ }^\circ\text{C}$); kristallisiert mit unbekanntem Lösungsmittel.

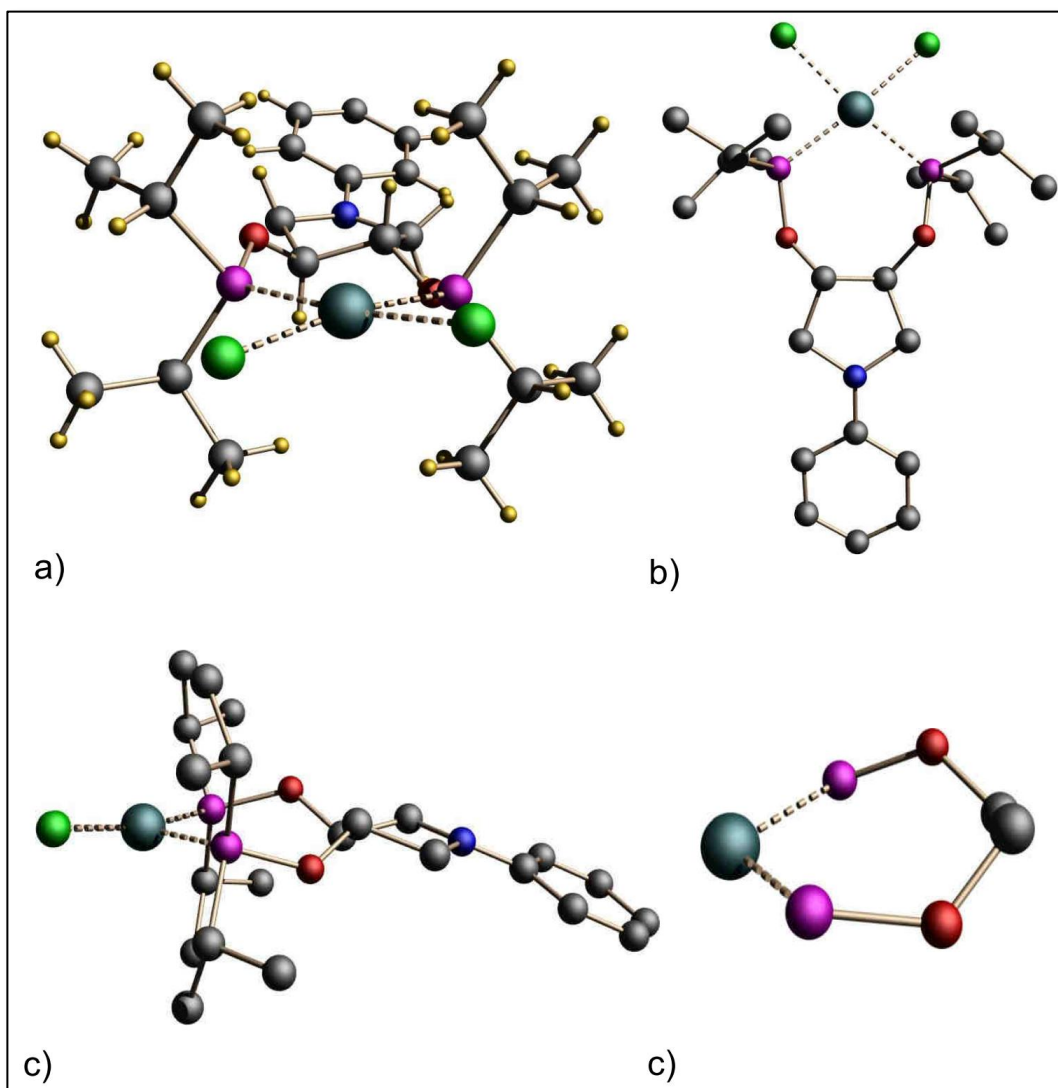


Abb. 237: Kristallstruktur von $(+)\text{-}[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(\text{S,S})\text{-Ph}^1\text{POP})]$ in verschiedenen Ansichten; Flack-Parameter: $-0.006(7)$. Raumgruppe: $P2_1$; zwei unabhängige Moleküle pro Elementarzelle; farblose, nadelförmige Kristalle aus $\text{CDCl}_3 / \text{Et}_2\text{O}$ -Diffusion ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$).

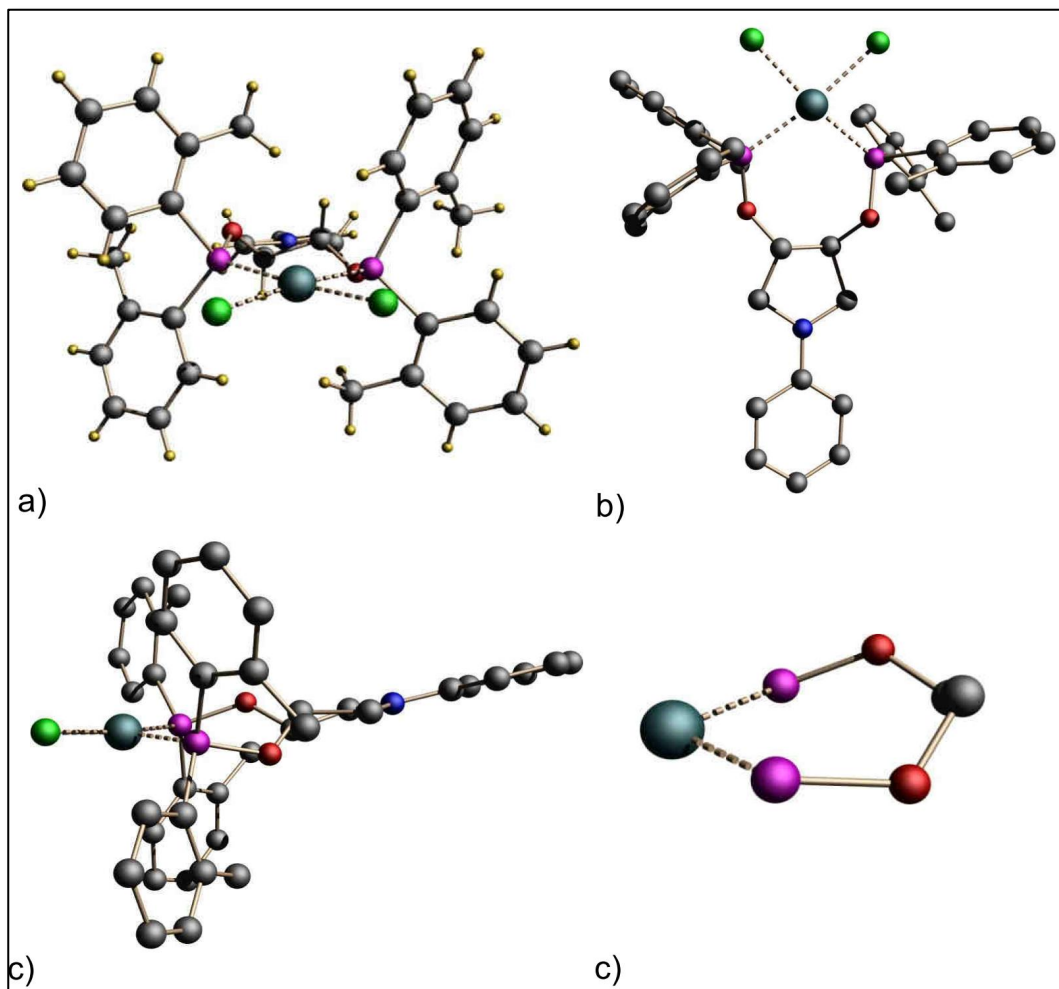


Abb. 238: Kristallstruktur von (+)- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(\text{S,S})\text{-Ph}^{\text{T}}\text{POP})]$ in verschiedenen Ansichten; Flack-Parameter: 0.010(10). Raumgruppe: $P2_12_12_1$; blassgelbe, nadelförmige Kristalle aus CDCl_3 / Et_2O -Diffusion (25 °C); kristallisiert mit zwei Äquivalen CDCl_3 .

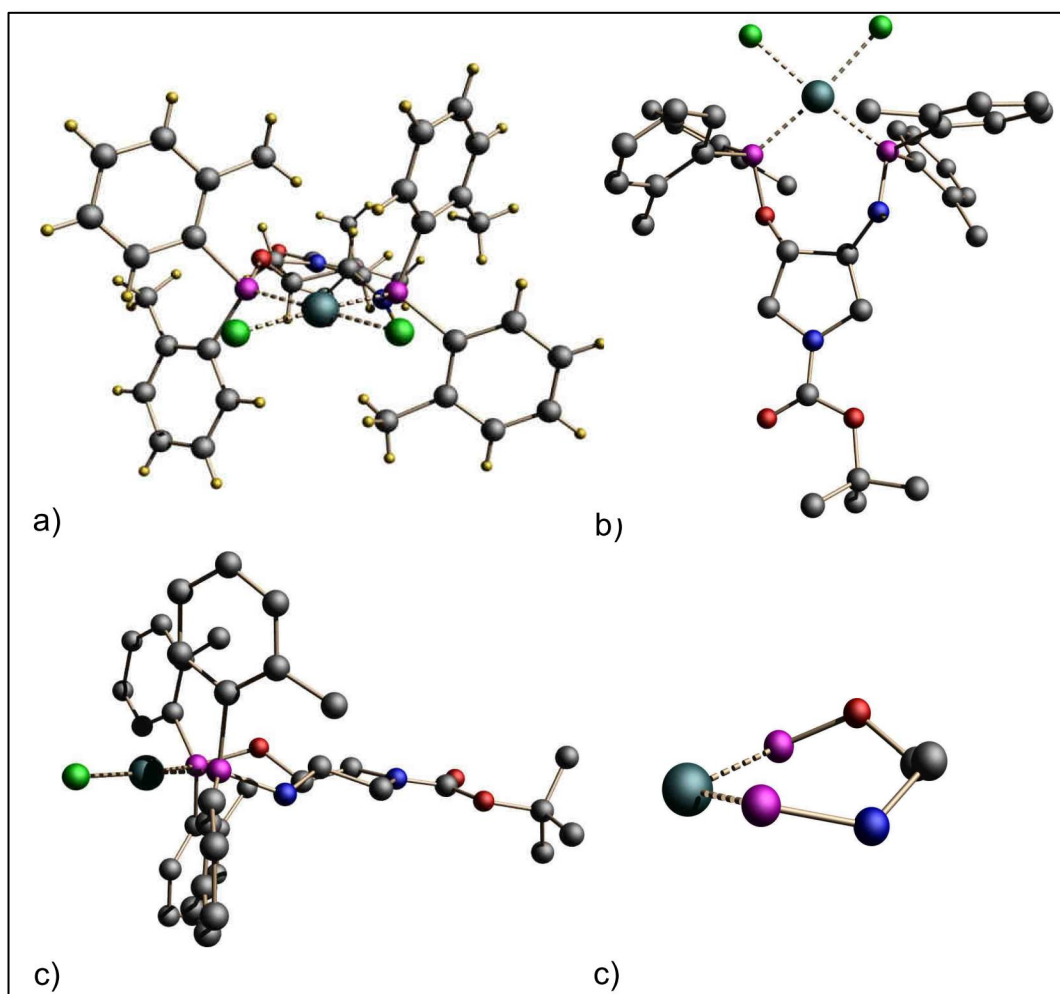


Abb. 239: Kristallstruktur von $[Pd^{II}(\mu_1-Cl)_2(\kappa^2-(RS,RS)\text{-BocA}^T\text{POP})]$ in verschiedenen Ansichten; Raumgruppe: $P2_1/n$; farblose nadelförmige Kristalle aus $CDCl_3 / Et_2O$ -Diffusion ($25^\circ C$); kristallisiert mit 2 Äquivalente $CDCl_3$ und einem Äquivalent. Et_2O .

Tab. 40: Berechnete Winkel aus den Festkörperstrukturen.

Nummer	ω	ω'	δ	δ'	γ	γ'	α	α'	β	β'	ϕ
191	118,3	118.0	35.8	48.4	35.8	20.7	53.7	64.3	51.1	35.5	102.7
192	118,4	119.4	34.8	31.1	37.6	40.4	50.1	58.7	55.1	48.7	104.6 103.9
194	119,6	120.0	37.4	46.7	32.6	22.8	57.4	65.9	50.6	38.4	102.7
195	124.6	119.6	31.7	31.7	37.9	37.9	49.6	46.5	58.0	58.2	106.4 100.6
196	120.4	121.9	40.5	37.2	29.9	32.2	59.7	57.4	47.2	50.5	105.0 102.2
206	120,5	119.9	39.6	50.1	29.5	18.5	60.5	70.2	48.2	34.1	100.8

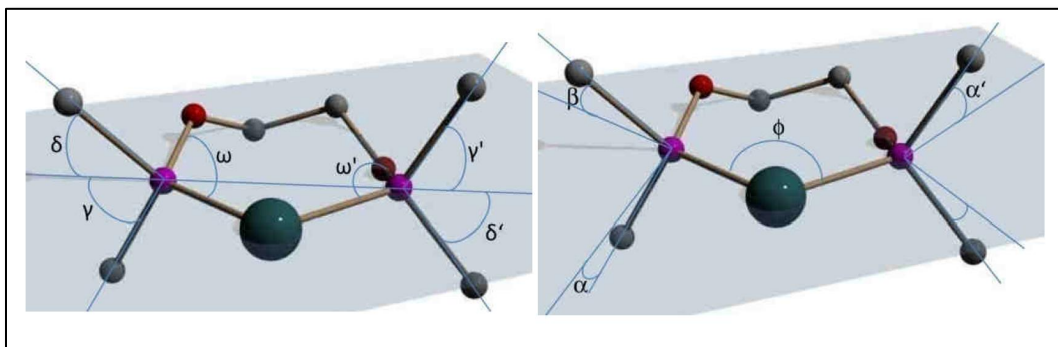


Abb. 240: Erläuterung der Winkel bei den Kristallstrukturen.

Tab. 41: Ausgewählte Bindungslängen aus den Festkörperstrukturen.

d [Å]	191	192	194	195	196	206
Pd(1)-P(1)	2.2349(16)	2.2489(11)	2.2589(17)	2.2738(12)	2.2563(14)	2.2559(14)
Pd(1)-P(2)	2.2465(16)	2.2431(10)	2.2510(17)	2.2606(13)	2.2517(16)	2.2667(13)
Pd(2)-P(3)	-	2.2385(10)	-	2.2478(12)	2.2503(15)	-
Pd(2)-P(4)	-	2.2476(10)	-	2.2550(13)	2.2393(13)	-
Pd(1)-Cl(1)	2.3443(16)	2.3387(10)	2.3592(17)	2.3445(11)	2.3660(16)	2.3436(12)
Pd(1)-Cl(2)	2.3481(16)	2.3546(10)	2.3447(17)	2.3690(12)	2.3477(16)	2.3596(14)
Pd(2)-Cl(3)	-	2.3479(10)	-	2.3541(11)	2.3567(12)	-
Pd(2)-Cl(4)	-	2.3434(10)	-	2.3629(13)	2.3787(16)	-

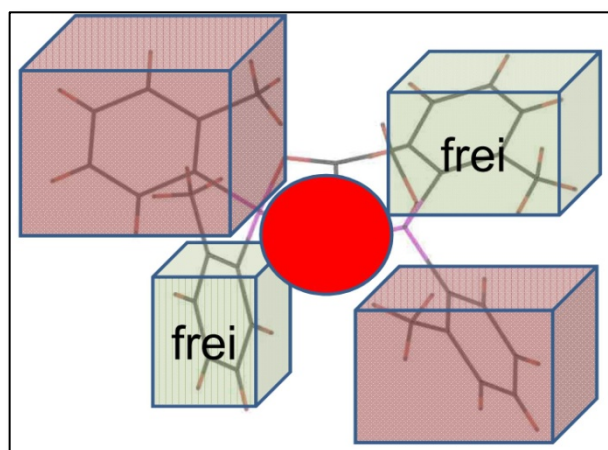


Abb. 241: Quadrantendarstellung eines Palladiumkomplexes mit einem (S,S)-R^{R'}POP-Liganden.

3.16.2. Palladiumallylkomplexe

3.16.2.1. Synthese der Palladiumallylkomplexe

Für die Darstellung von Allylkomplexen des Typs $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ mit *P,P*-, *S,S*-, *P,S*-, *P,N*-, und *P,P'*-Liganden wird im ersten Schritt die synthetisierte oder käuflich erworbene gelbe Ausgangsverbindung $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ in Acetonitril mit AgX ($\text{X} = \text{BF}_4^-$, ClO_4^- , SbF_6^- , PF_6^-) oder NaBARF zu den Solvenskomplexen des Typs $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\text{MeCN})_2]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{BF}_4$, ClO_4 , SbF_6 , PF_6 , BARF) umgesetzt.^[172] Die Reinigung der farblosen Verbindungen ist nicht notwendig. Die Synthese von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\text{MeCN})_2]^+\text{BPh}_4^-$ ausgehend von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ in Acetonitril mit NaBPh₄ gelingt jedoch nicht. Hier wird eine Phenylgruppe von NaBPh₄ auf den Allylliganden übertragen und durch eine nachfolgende reduktive Eliminierung Allylbenzol und Palladium(0) freigesetzt werden.^[173] Die Komplexbildung mit dem Liganden wird wegen der besseren Löslichkeit des freien Liganden in Methylenchlorid durchgeführt (Abb. 242). Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der nach dem Fällen erhaltenen farblosen bis blass gelben Verbindungen zeigen die Bildung von nur einer Spezies des Typs $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{BF}_4$, ClO_4 , SbF_6 , PF_6 , BARF). Werden beide Schritte in Methylenchlorid durchgeführt, erhält man in geringen Mengen die Nebenprodukte $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{Cl}^-$ oder $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-Ligand})]$, welches durch den nicht vollständigen Austausch des Chloridanions gegen die schwach gekoordinierende Anionen X⁻ ($\text{X} = \text{BF}_4$, ClO_4 , SbF_6 , PF_6 , BARF) entstehen.

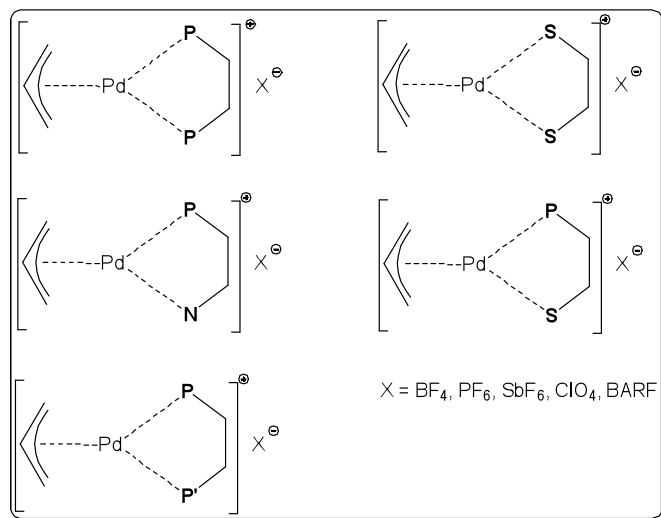
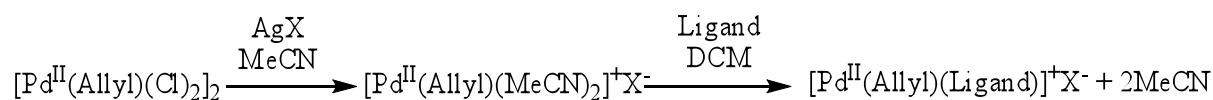


Abb. 242: Darstellung von Palladiumkomplexen des Typs $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+ \text{X}^-$.

Dies kann durch *in situ* Experimente bewiesen werden, in denen $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ und der entsprechende *P,P*-, *P,N*- oder *P,P'*-Ligand in einem Verhältnis 1:2 in CD_2Cl_2 gelöst werden (Abb. 243). Die gelben Lösungen werden direkt NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch analysiert. Hierbei kann festgestellt werden, dass die *P,P*- sowie *P,P'*-Liganden ionische Komplexe des Typs $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+ \text{Cl}^-$ bilden. Beide Phosphoratome koordinieren hierbei an das Metallzentrum. Bei den *P,N*-Liganden dagegen koordiniert nur das Phosphoratom an das Palladiumatom, was die Bildung von Komplexen des Typ $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-Ligand})]$ nahelegt.^[174-177]

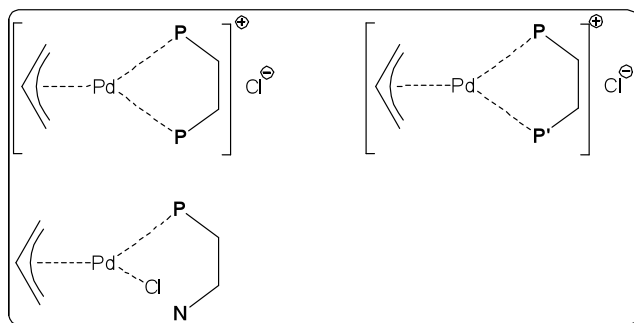
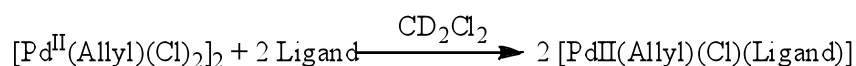


Abb. 243: Darstellung von Palladiumkomplexen der Typen $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-Ligand})]$ und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+ \text{Cl}^-$.

3.16.2.2. NMR-Spektroskopie der Palladiumkomplexe der Typen $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-Ligand})]$ und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{Cl}^-$

Die CH-HMQC-NMR-Spektren von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(R,R)-Ph}^{Ph}\text{POP})]^+\text{Cl}^-$ (**211**) und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{Ph}P^{Ph}\text{POC})]^+\text{Cl}^-$ (**227**) in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur zeigen gut aufgelöste Resonanzen des Allylliganden. Die Wasserstoffkerne H-A des Allylliganden weisen keine *syn/anti*-Separation bzw. keine Aufspaltung durch den chiralen Liganden auf. Dies deutet auf eine schnelle $\pi\text{-}\sigma\text{-}\pi$ -Umlagerung des Allylfragments bedingt durch die reversible Koordination des Chloridanions an das Metallzentrum hin. Da die Umlagerung schon bei Raumtemperatur sehr schnell erfolgt, ergeben sich für die Resonanzen der von der Umlagerung betroffenen Wasserstoffkerne geringe Halbwertsbreiten in den NMR-Spektren.

Das Allylanion kann mit den Orbitalen π , n und π^* , wobei π und n jeweils doppelt besetzt sind und das energetisch höchstliegende Orbital π^* nicht besetzt ist, mit den leeren und besetzten s -, p - und d -Orbitale des Metallatoms überlappen (Abb. 244).^[178-180] Dadurch geben sich zwei σ -(Hinn)Bindungen und eine δ -(Rück)Bindung vom Liganden zum Zentralatom. Im Falle von Palladium können nicht wie Rhodium die Rückbindung vernachlässigt werden. Ein Palladiumallylkomplex besitzt somit eine elektronische Rotationbarriere.^[181] Die $\pi\text{-}\sigma\text{-}\pi$ -Umlagerung (Abb. 245) erfolgt durch Koordination des Chloridanions an das Metallzentrum. Hierbei dissoziiert der η^3 -gebundene Allylligand an einer Seite und kann somit um die verbliebene σ -Bindung frei rotieren. Nach Rekoordination des η^1 -gebundenen Allylliganden durch die Dissoziation des Chloroliganden hat sich die relative Anordnung bezüglich des Ligandenrückgrats geändert. Neben dem Chloridanion können auch andere Donoren wie z.B. DMSO diese Umlagerung beschleunigen. Für C_2 -symmetrische P,P -Liganden sind die beiden gebildeten Isomere I1 und I2 enantiotop. Nur die beiden Wasserstoffatome an dem Kohlenstoffatom, an der sich die σ -Bindung ausgebildet hat, tauschen die *syn*- und *anti*-Positionen. Bei den C_1 -symmetrischen P,N -, P,S - und P,P' -Liganden sollten sich die beiden Isomere I1 und I2 diastereotop verhalten.^[182] In der Literatur gibt es aber auch Hinweise, dass bei bestimmten Palladiumallylkomplexe der Allylligand auch rotieren kann.^[183, 184]

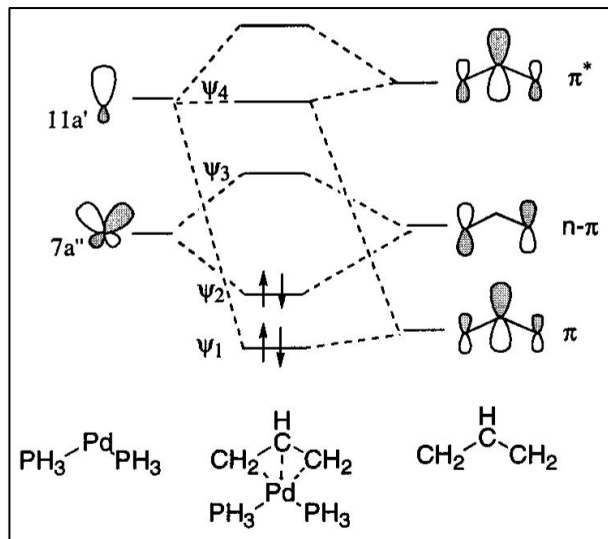


Abb. 244: Vereinfachtes Bindungsmodell eines Palladiumallylkomplexes.

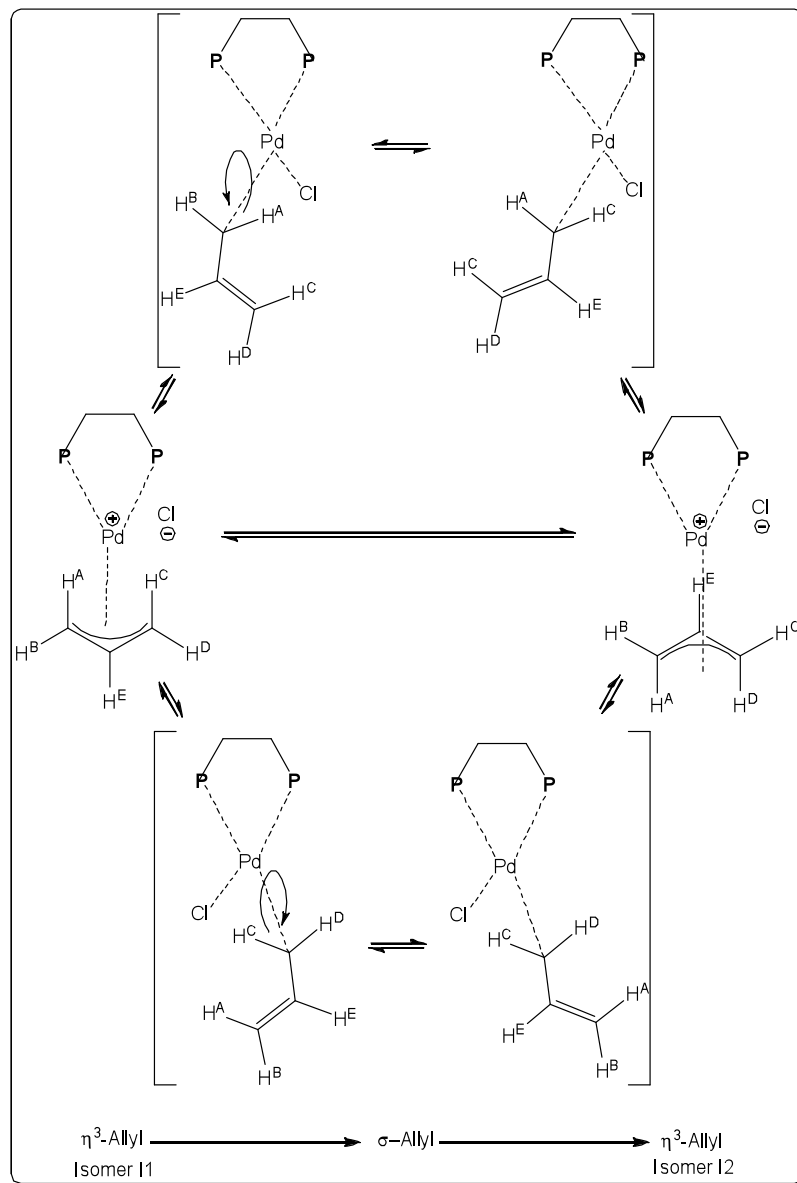


Abb. 245: π - σ - π -Umlagerung bei dem System $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-P,P-Ligand})]^+ Cl^-$.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **211** in CD_2Cl_2 erscheinen die beiden Phosphoratome als verbreitertes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 123.3$ ppm. Die Ausbildung des siebengliedrigen Chelatringes verursacht eine Entschirmung der beiden Phosphorkerne um $\Delta\delta_{\text{P}} = +9.1$ ppm gegenüber dem freien Liganden. Bei $T = -40$ °C spaltet das Singulett in zwei Dubletts mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = 122.2$ ppm ($^2J_{\text{P,P}^{\text{A}}} = 51.2$ Hz) und $\delta_{\text{P}} = 124.5$ ppm ($^2J_{\text{P,P}^{\text{B}}} = 51.2$ Hz) auf. Aufgrund der Koordination an das Metallzentrum koppeln die beiden Phosphorkerne über das Palladium miteinander. Die beiden Chiralitätszentren an den Kohlenstoffatomen C-**3** und C-**4** verursachen eine asymmetrische Induktion auf die beiden Phosphoratome P^{A} und P^{B} . Hierdurch ordnen sich die beiden Phenylringe in eine äquatoriale und axiale Position relativ zur Ebene, welche von den beiden Phosphoratomen und dem Palladiumatom aufgespannt wird an (Abb. 246). Die Phenylringe sind so positioniert, dass sich die C_2 -Symmetrie des Komplexes (ohne Allylligand) nicht ändert. Die räumliche Ausrichtung der Substituenten am Phosphoratom, welche im Idealfall eine Blockierung zweier diagonal gegenüberstehender Halbräume am Metallzentrum verursacht, übt wiederum eine asymmetrische Induktion auf den Allylliganden aus, was in den Spektren zur chemischen Inäquivalenz von prochiralen Gruppen führt. So ist die chemische Umgebung von P^{A} im Vergleich zu P^{B} in Abbildung bei Isomer II nicht identisch, "da von vorne gesehen" bei P^{A} die axiale Phenylgruppe nach unten und die Allylspitze nach oben ausgerichtet ist. Bei P^{B} zeigen die axiale Phenylgruppe die Allylspitze nach oben. Hierdurch werden auch die beiden Methylengruppen unterschiedlich und können somit im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum unterschiedlich werden. Wegen der relativen Anordnung des Allylliganden gegenüber dem chiralen Phosphanliganden sind die Phosphoratome und dadurch auch die Methinprotonen H-**3** und H-**4** chemisch nicht mehr äquivalent.^[172]

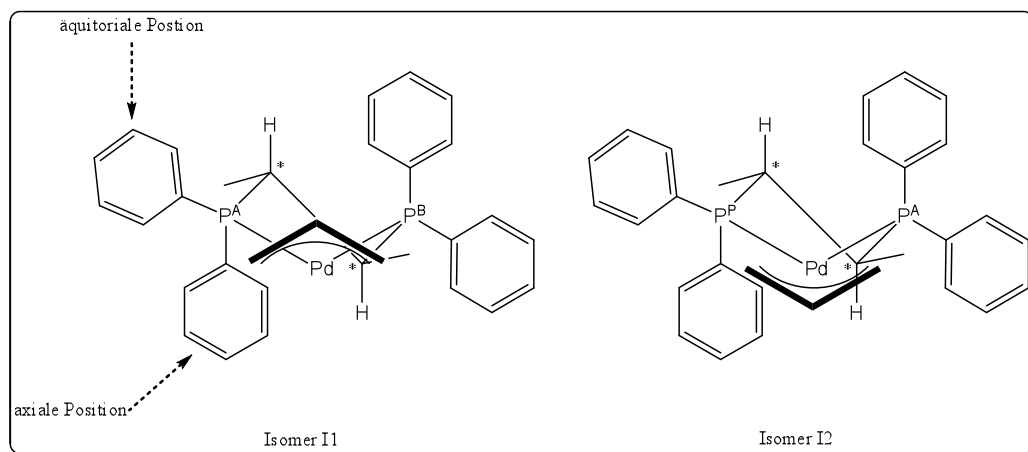


Abb 246: Modelle der beiden enantiotopen Allylpalladiumkomplexe I1 und I2 mit einem C_2 -symmetrischen P,P -Liganden.

Im Vergleich zur Tieftemperaturmessung bei $T = -40\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **211** bei Raumtemperatur eine wesentlich bessere Auflösung im gesamten Spektrum (Abb. 247). Die beiden Wasserstoffatome H-3 und H-4 des Pyrrolidinringes erfahren bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ eine starke Hochfeldverschiebung von $\delta_{\text{H}} = 4.75\text{ ppm}$ hin zu $\delta_{\text{H}} = 5.84\text{ ppm}$, wobei das Signal bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ nur als breites Singulett in Erscheinung tritt. Bei tiefen Temperaturen spalteten die diastereotopen Protonen H-3 und H-4 in zwei breite Singulets bei $\delta_{\text{H}} = 4.59$ und 7.10 ppm auf. Die vier Wasserstoffkerne H-A des Allylliganden bilden wegen der schnellen π - σ - π -Umlagerung nur ein Pseudoquintett bei $\delta_{\text{H}} = 3.89\text{ ppm}$. Das Methinproton H-B tritt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 5.61\text{ ppm}$ als Quintett ($^3J_{\text{A,B}} = 9.9\text{ Hz}$) in Resonanz. Der durch die Umlagerung gebildete Komplex $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^1\text{-Allyl})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^2\text{-(R,R)-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ kann wegen der zeitlichen Auflösung der NMR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden.

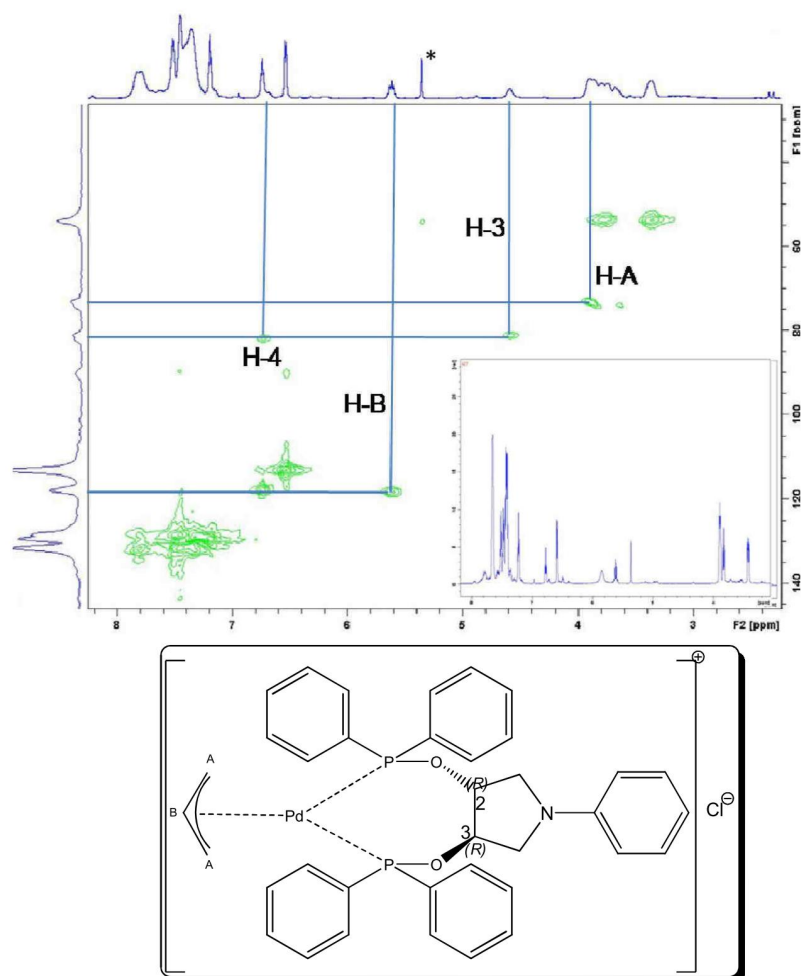


Abb. 247: *gs-CH-HMQC-NMR-Spektrum* (600 MHz) von $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Ph}^{ph}\text{POP})]^+Cl^-$ in CD_2Cl_2 bei $T = -40\text{ }^\circ C$; *Einschub* $^1H\text{-NMR-Spektrum}$ bei $T = 25\text{ }^\circ C$; * CD_2Cl_2 .

Im Falle des Komplexes **227** sind die beiden Phosphorsignale des Phosphans und des Phosphinites gegenüber dem freien Liganden von $\delta_P = -10.3\text{ ppm}$ (s br; Phosphan) und $\delta_P = 106.7\text{ ppm}$ (s; Phosphinit) zu $\delta_P = 21.7\text{ ppm}$ (d; Phosphan; $^2J_{P,P'} = 71.3\text{ Hz}$) und $\delta_P = 122.3\text{ ppm}$ (d; Phosphinit; $^2J_{P,P'} = 70.5\text{ Hz}$) verschoben (Abb. 248 Einschub). Die Kopplungskonstante von $^2J_{P,P'} = 71.3\text{ Hz}$ beweist, dass beide Phosphoratome am Palladiumkern koordiniert sind. Desweiteren erkennt man im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum anhand der Anwesenheit einer Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung von $^2J_{P,C} = 33.1$, dass beide Kohlenstoffatome C-A und C-A' ($\delta_C = 65.7\text{ ppm}$ (d; $^3J_{P,A} = 33.4\text{ Hz}$) und $\delta_C = 74.3\text{ ppm}$ (d; $^3J_{P,A'} = 33.1\text{ Hz}$)) des Allylliganden im zeitlichen Mittel an das Palladiumatom gebunden sind. Die vier Wasserstoffatome H-A, H-A', H-A'' und H-A''' bilden im $^1H\text{-NMR-Spektrum}$ wegen der schnellen $\sigma\text{-}\pi\text{-}\sigma$ -Umlagerung ein Multiplett bei $\delta_H = 4.01\text{ ppm}$ (Abb 248).

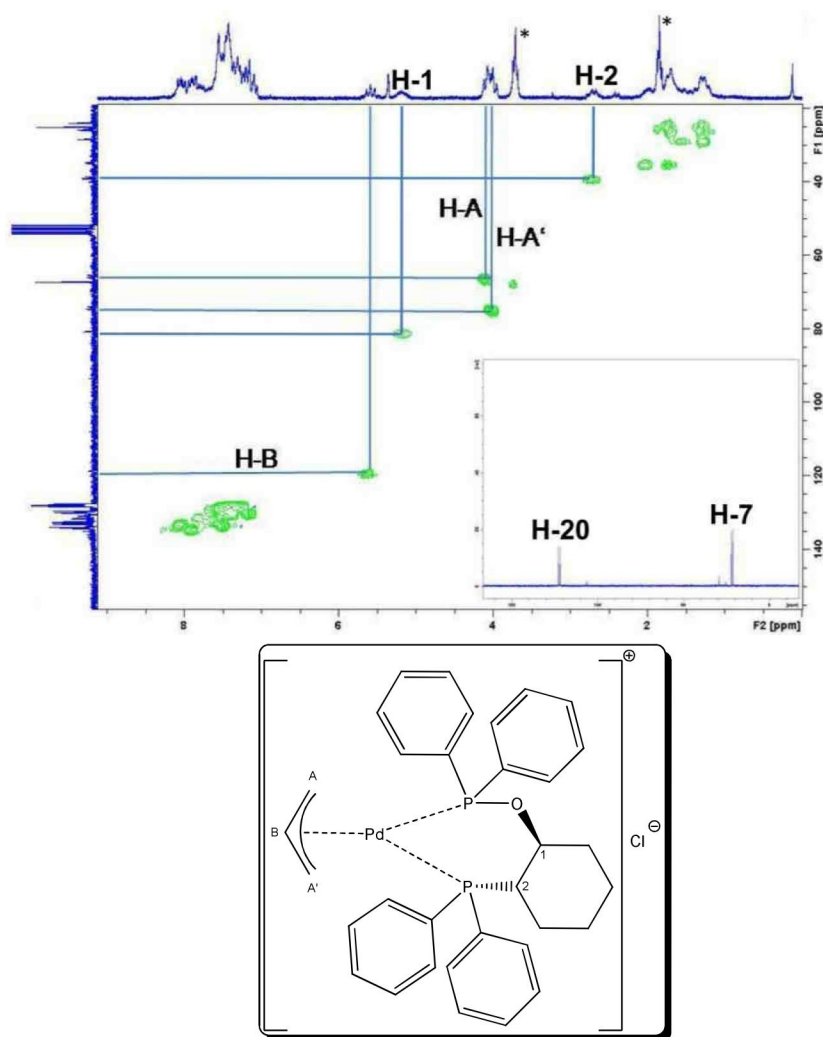


Abb. 248: CH-HMQC-NMR-Spektrum (200/50 MHz) von $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{Ph}}P^{\text{Ph}}\text{POC})J^+Cl^-$ in CD_2Cl_2 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; Einschub $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum; * Et_2O .

Das CH-HMQC-NMR-Spektrum (Abb. 249) von $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-}^{\text{Cy}}Pz^{\text{Ph}}\text{POC})]$ (**226**) in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur zeigt, dass nur das Methinwasserstoffatom H-B des Allyliganden ein fein aufgelöstes Quintett mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{A,B} = 9.7\text{ Hz}$ bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_H = 5.73\text{ ppm}$ ergibt. Die vier Protonen H-A dagegen erzeugen ein stark linienverbreitertes Signal im Bereich zwischen $\delta_H = 2.50\text{ ppm}$ und $\delta_H = 4.50\text{ ppm}$. Somit ergeben die Methylengruppen H-A auch keine Korrelationssignale im 2D-Spektrum. Analog verhalten sich die Kohlenstoffatome C-A im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum. Das Pyrazolproton H-23 ($\delta_H = 6.08\text{ ppm}$; freier Ligand: $\delta_H = 6.10\text{ ppm}$) bzw. das Pyrazolkohlenstoffatom C-23 ($\delta_C = 101.4\text{ ppm}$; freier Ligand: $\delta_H = 100.8\text{ ppm}$) zeigen gegenüber dem freien Ligand keine Tieffeldverschiebung. Dies deutet auf eine Nichtkoordination des Stickstoffatoms N-21 an das Metallzentrum hin. Der aus den analytischen Daten resultierende Strukturvorschlag beinhaltet ein monodentat koordinierenden *P,N*-Ligandeb, bei dem das

Phosphoratom an das Metallzentrum gebunden ist. Da das Stickstoffatom des Heteroaromaten nicht an das Palladiumatom koordiniert, muss wegen des η^3 -gebundenen Allylliganden die freie Koordinationstelle durch den Chloroliganden besetzt werden.^[185]

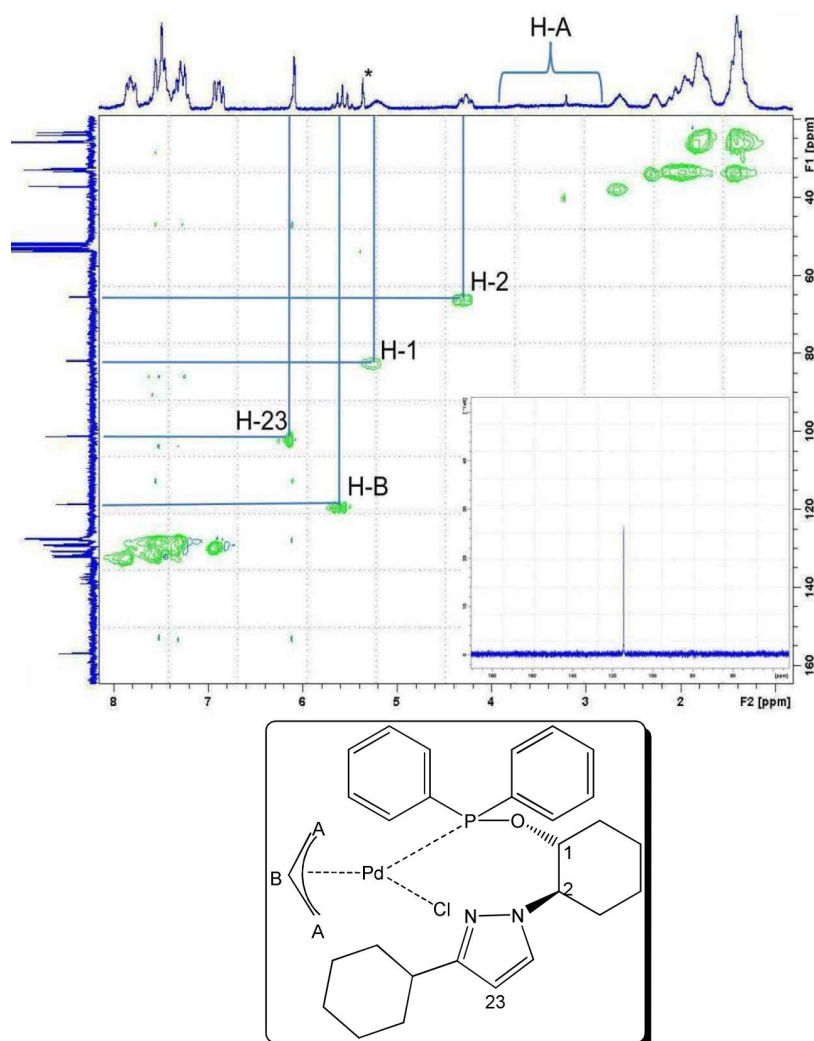


Abb. 249: CH-HMQC-NMR-Spektrum (200/50 MHz) von $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^1\text{-}(RS,RS)\text{-}CyPz^hPOC)]$ in CD_2Cl_2 bei $T = 25\text{ }^\circ C$; Einschub $^3P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum; * CD_2Cl_2 .

Im abgebildeten CH-HMQC-NMR-Spektrum (Abb 250) des *in situ* hergestellten Komplexes $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-}(RS,RS)\text{-}PzP^hPOC)]$ (**222**) ist auch noch die Vorstufe **189** ($\delta_H = 5.35$ ppm; $\delta_C = 111.5$ ppm; rot unterlegt) zu erkennen.¹ Im Gegensatz zur Verbindung **226** sind neben dem Signal des Kerns ($\delta_H = 5.42$ ppm; $\delta_C = 119.7$ ppm) auch die Signale der vier Protonen der beiden Methylengruppen H-A zu erkennen. Die beidem Protonen H-A und H-A' ($\delta_H = 2.29\text{--}2.42$ ppm; $\delta_C = 59.6$ ppm), welche *trans* zum Chloroliganden angeordnet sind,

¹ Von den Liganden wird im Allgemeinen eine Stammlösung hergestellt. Dadurch kann die Stöchiometrie zwischen Ligand und Metallvorstufe nicht immer exakt eingehalten werden.

erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum gegenüber dem Protonen H-A'' und H-A''' ($\delta_{\text{H}} = 3.80$ und 4.81 ppm; $\delta_{\text{C}} = 82.0$ ppm), welche *trans* zum Phosphoratom P-7 angeordnet sind, bei deutlich höherem Feld. Im Vergleich zu den beiden Methylengruppen H-A der Metallvorstufe **189** ($\delta_{\text{H}} = 2.93$ ppm (H_{anti}) und $\delta_{\text{H}} = 3.98$ ppm (H_{syn}) ppm; $\delta_{\text{C}} = 63.5$ ppm (C-A)) ist das Signal des Kerns C-A_{trans-N} im ^{13}C -NMR-Spektrum nur leicht hochfeldverschoben. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die *syn*- und *anti*-ständigen Wasserstoffatome in Bezug auf ihre chemische Verschiebung nahezu identisch und treten gegenüber der Vorstufe bei wesentlich höherem Feld in Resonanz. Der Kern C-A_{trans-P} ist wegen des stärkeren *trans*-Einflusses des Phosphoratoms stärker entschirmt und tritt bei tieferem Feld in Resonanz. Mit einem Unterschied von $\Delta\delta_{\text{H}} = 1.01$ ppm sind die Signale der *syn*- und *anti*-ständigen Protonen H-A'' und H-A''' wesentlich stärker aufgespalten als die Signale der Kerne H-A und H-A' (asymmetrische Induktion). Die Resonanzen der beiden Protonen H-1 und H-2 des Cyclohexanringes sind im Unterschied zu **226** stark linienverbreitert. Das Proton H-1 ergibt im CH-HMQC-NMR-Spektrum kein Korrelationssignal zu dem stark linienverbreiterten Signal des Kohlenstoffkerns C-1. Das Kohlenstoffatom C-23 im Pyrazolring besitzt mit $\delta_{\text{C}} = 102.2$ ppm eine ähnliche chemische Verschiebung wie im freien Ligand ($\delta_{\text{C}} = 101.1$ ppm).

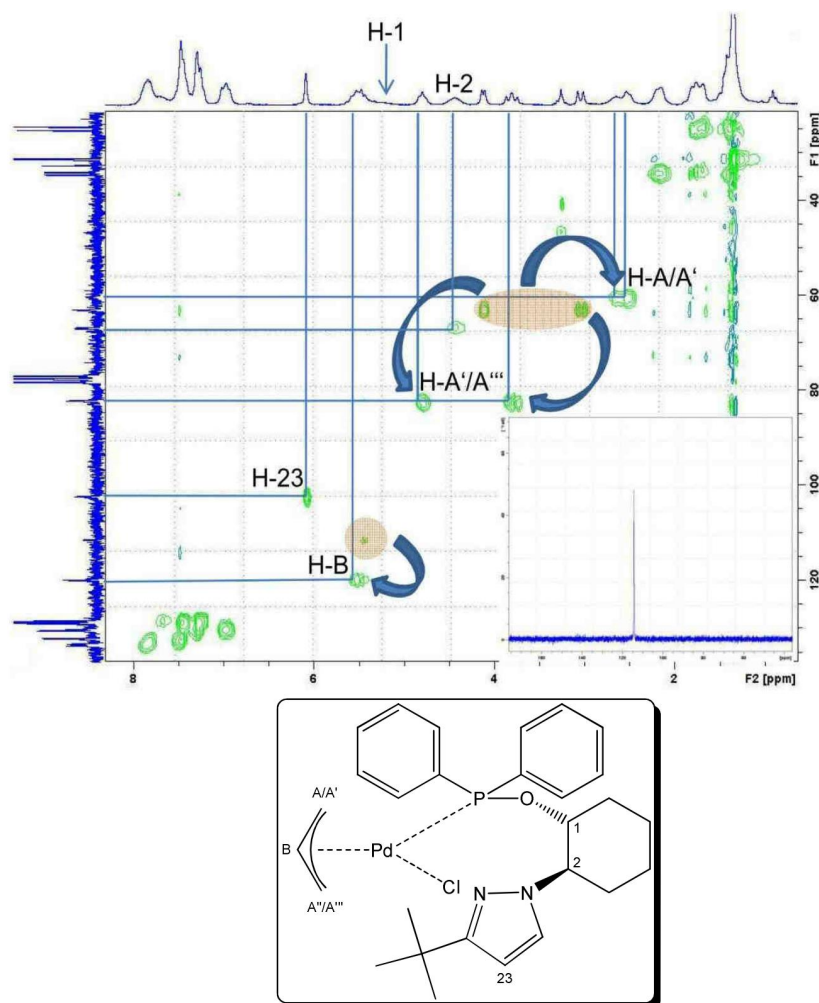


Abb. 250: CH-HMQC-NMR-Spektrum (200/50 MHz) von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^2\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^1\text{-}(RS,RS)\text{-}^i\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]$ in CDCl_3 bei $T = 25^\circ\text{C}$; rot unterlegt $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})_2]$; Einschub $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Die Tieftemperaturmessung (Abb. 251 und Abb. 252) des Neutralkomplexes **222** in CDCl_3 zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine reversible Aufspaltung des breiten Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 114.3$ ppm ($T = 25^\circ\text{C}$) in sechs Signale zwischen $\delta_{\text{P}} = 114.0$ und 116.0 ppm ($T = -40^\circ\text{C}$). Die gs-H,H-COSY-, gs-NOESY- und gs-CH-HMQC-NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen sind nicht mehr auswertbar, da die gebildeten sechs Komplexe in den chemischen Verschiebung im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum sehr ähnlich sind..^[186] Bei Raumtemperatur ist nach vier Tagen in CDCl_3 ohne Schutzgasatmosphäre keine Veränderung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. Es handelt sich bei dem Komplex **222** somit um eine sehr stabile Verbindung.

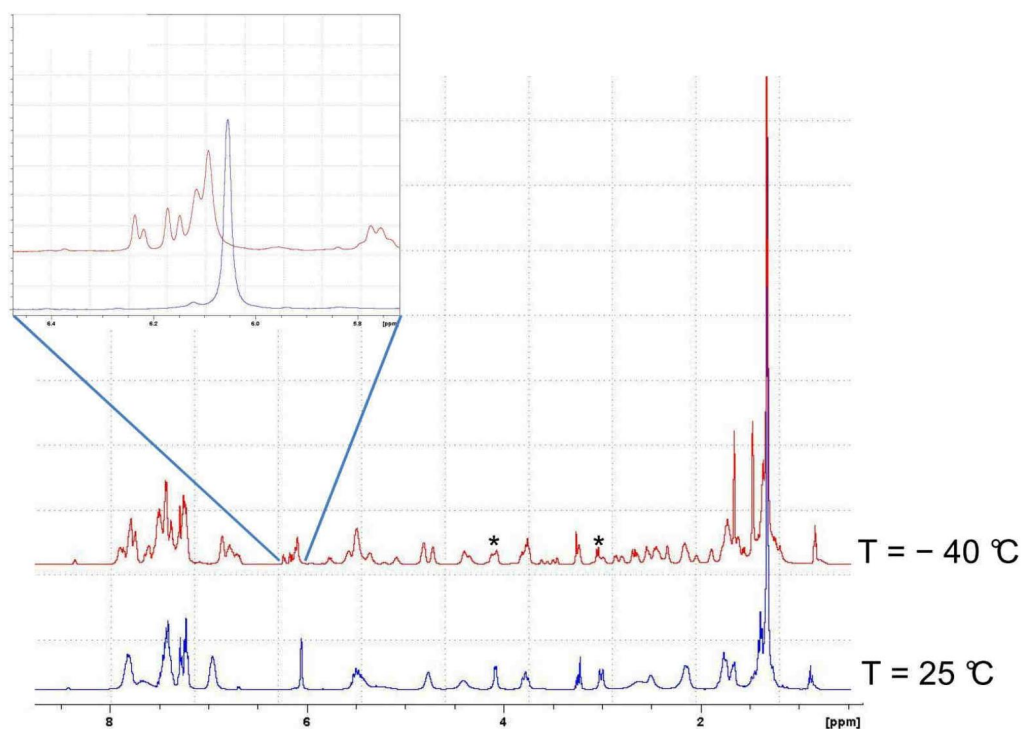


Abb. 251: VT-¹H-NMR-Spektren von $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^1\text{-}^i\text{Pz}^{Ph}\text{POC})]$ bei $T = 25\text{ °C}$ (blau) und $T = -40\text{ °C}$ (rot) in $CDCl_3$; * $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})_2]$.

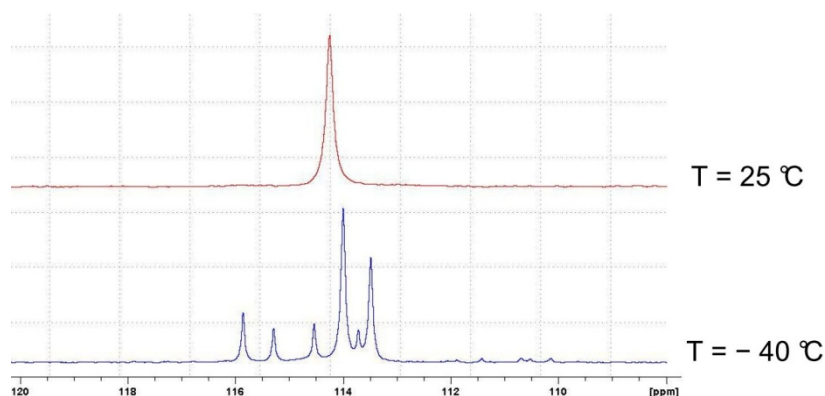


Abb. 252: VT-³¹P{¹H}-NMR-Spektren von $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^1\text{-}(RS,RS)\text{-}^i\text{Pz}^{Ph}\text{POC})]$ bei $T = 25\text{ °C}$ (rot) und $T = -40\text{ °C}$ (rot) in $CDCl_3$.

Bei den Palladiumkomplexen **222** und **226** sind Signalverbreiterungen der Resonanzen des Allylliganden und des Ligandenrückgrats zu erkennen. Dies deutet auf ein dynamisches Verhalten, welches im ersten Moment ungewöhnlich erscheint, da in diesen Systemen keine Umlagerungen zu erwarten sind. Die Dynamik könnte durch eine Rotation um die Palladium-Phosphor-Bindung oder durch eine Koordination des Stickstoffatoms an das Palladiumatom unter Abspaltung des Chloroliganden begründet werden. Das Chloridanion kann wiederum, wie in Abbildung 253 gezeigt, eine π - σ - π -Umlagerung verursachen. Die Bildung eines η^1 -

gebundenen Allylkomplexes ist auszuschließen, da die Daten aus den CH-HMQC-Experimenten nicht mit einem solchem Komplex übereinstimmen.^[187, 188]

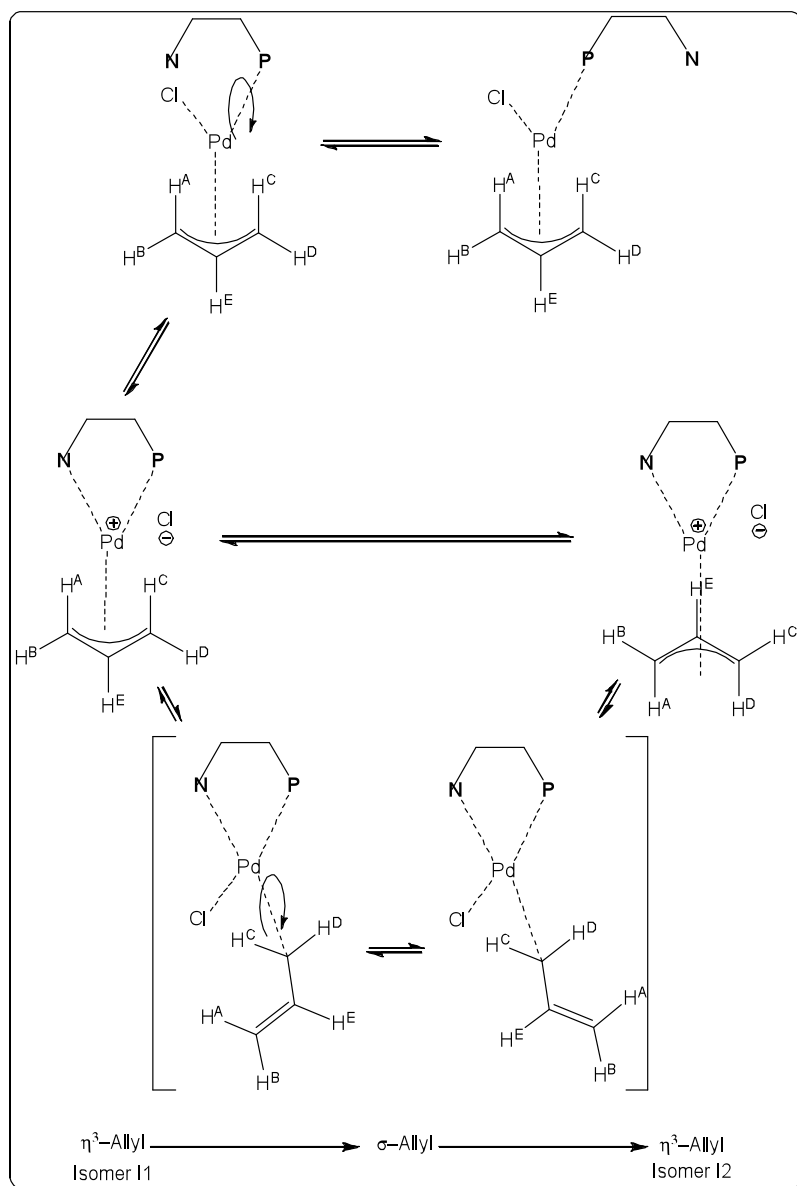


Abb. 253: Modell zur Beschreibung des dynamischen Verhalten von $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^1\text{-P,N-Ligand})]$.

3.16.2.3. NMR-Spektroskopie der Palladiumkomplexen des Typs $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+X^-$

Die Komplexe des Typs $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+X^-$ ($X = BF_4, SbF_6, ClO_4, PF_6$) zeigen wegen der π - σ - π -Umlagerung des Allylfragments ebenfalls ein dynamischen Verhalten, welches aber vom verwendeten Lösungsmittel, von der Temperatur, vom Anion, der Konzentra-

tion, von Verunreinigungen durch Donoren (z.B. Chloridanionen) und dem verwendeten Liganden abhängig ist. [189-192]

3.16.2.3.1. Temperaturabhängigkeiten der NMR-Spektren

Die in Abbildung 254 gezeigten temperaturabhängigen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Messungen des Komplexes (+)- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-PhTadphos})]^+\text{BF}_4^-$ (**214**) sollen als Beispiel für das typische Verhalten eines chiralen bidentaten Palladiumallylkomplexes dienen. Bei tiefen Temperaturen sind beide Phosphoratome bedingt durch die relative Anordnung des Allylliganden gegenüber dem chiralen Liganden chemisch nicht mehr äquivalent und bilden somit zwei Dubletts bei $\delta_{\text{P}} = 119.3$ und 121.8 ppm mit einer Phosphor-Phosphor-Kopplung von $^2J_{\text{P,P}'} = 119.9$ Hz. Da der PhTadphos-Ligand C_2 -symmetrisch ist, was durch Tieftemperaturmessungen des Komplexes **198** gezeigt werden kann, sind die durch die π - σ - π -Umlagerung gebildeten Isomere I1 und I2 enantiotop und können dadurch NMR-spektroskopisch nicht unterschieden werden. Im ^1H -NMR-Spektrum sind alle fünf Wasserstoffatome des Allylliganden bei tiefen Temperaturen chemisch nicht äquivalent und bilden im Bereich von $\delta_{\text{H}} = 3.00\text{--}6.00$ ppm scharfe Multipletts. Da der Komplex keine C_2 -Symmetrie mehr besitzt, ist ein doppelter Satz an Signalen für alle Wasserstoffe welche nicht auf der C_2 -Achse liegen zu beobachten (vgl. Abb. 249). Bei Erhöhung der Temperatur von $T = -35$ °C auf $T = +45$ °C ist im Phosphorspektrum eine Signalverbreiterung der beiden Dubletts zu erkennen. Bei einer Temperatur von $T \approx 35$ °C koaleszieren die beiden breiten Singulets. Im ^1H -NMR-Spektrum ist die Koaleszenz, bedingt durch die Messfrequenz bei den verschiedenen Wasserstoffkernen im tieferen Feld bei $T \approx +5$ °C und im höheren Feld bei $T \approx +15$ °C zu beobachten. Im Falle von **214** ist die π - σ - π -Umlagerung des Allylfragments nicht wie bei den meisten anderen untersuchten Komplexen von Ligandenrückgrat entkoppelt. So sind die Signale bei zwei Methylgruppen im Taddolfragment und die Resonanzen der Methinprotonen H-2 und H-3 im Pyrrolidinring bei höheren Temperaturen stark linienverbreitert, so dass im Fall von den beiden Wasserstoffkernen H-2 und H-3 die Resonanzen nicht mehr beobachtet werden können.

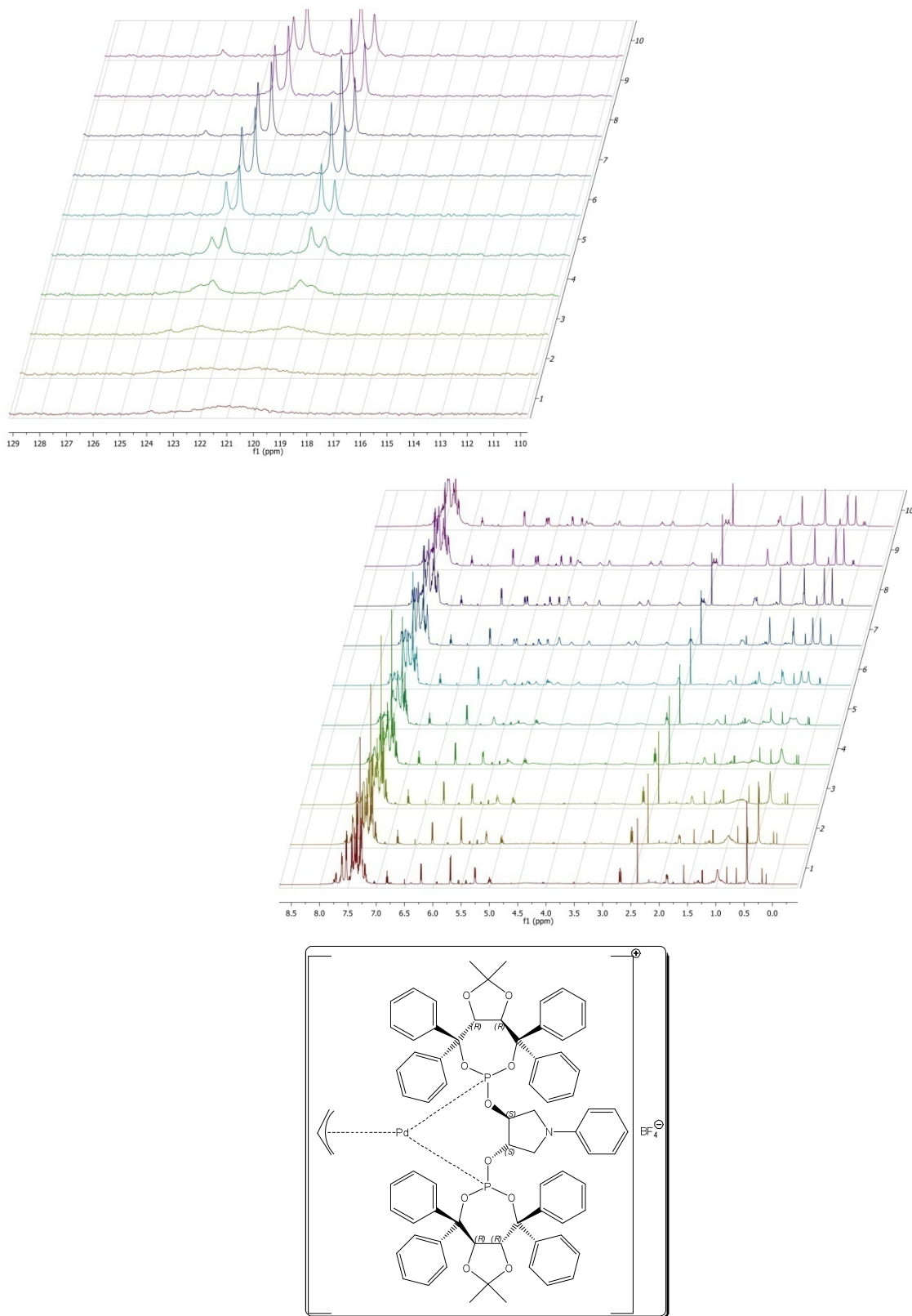


Abb. 254: VT- ^1H - und VT- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (600/242 MHz) von (+)- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(\text{S,S})\text{-PhTadphos})]^+\text{BF}_4^-$ in CDCl_3 bei 1. $T = 318\text{ K}$, 2. $T = 308\text{ K}$, 3. $T = 298\text{ K}$, 4. $T = 288\text{ K}$, 5. $T = 278\text{ K}$, 6. $T = 268\text{ K}$, 7. $T = 258\text{ K}$, 8. $T = 249\text{ K}$, 9. $T = 238\text{ K}$ und 10. $T = 228\text{ K}$.

Aus den Messergebnissen der beiden diastereomeren Palladiumkomplexe **214** und *dias*-**214** (nicht abgebildet) kann mit Hilfe der Eyring-Gleichung die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{0\dagger}$ bestimmt werden. Im Falle von *dias*-**214** ist wegen der Überlagerung der beiden Dubletts bei tiefen Temperaturen die Auswertung für das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht möglich. Durch das Auftragen von $\log(k/T)$ gegen $1/T$ kann aus der Steigung die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{0\dagger}$ und aus dem Achsenabschnitt die Aktivierungsentropie $\Delta S^{0\dagger}$ berechnet werden (Abb. 255). Bei den Berechnungen wird angenommen, dass ein unimolekularer Prozess vorliegt und dass die beiden enantiotopen Isomere im gleichen Verhältnis vorliegen.

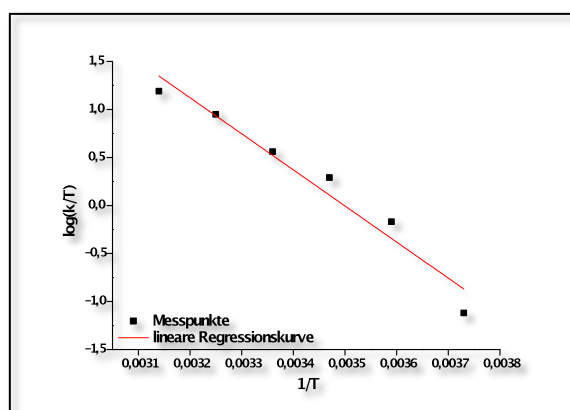


Abb. 255: Lineare Regression zur Bestimmung von $\Delta H^{0\dagger}$ und $\Delta S^{0\dagger}$.

Tab. 42: Thermodynamische Daten aus VT-NMR-Messungen von $(-/+)-[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-PhTadphos})]^+\text{BF}_4^-$.

	214	<i>dias</i> - 214
$T_{\text{C}}(^{31}\text{P})$ [°C]	25	35
$\Delta G^{0\dagger}$ [kJ/mol]		
^1H (600 MHz)	57.2 ± 1.5 (CDCl_3)	54.4 ± 1.5 (CDCl_3)
^{31}P (242 MHz)	56.9 ± 1.5 (CDCl_3)	-
$\Delta H^{0\dagger}$ [kJ/mol]	71.7 ± 7.6	-
$\Delta S^{0\dagger}$ [J/molK]	54.0 ± 5.6	-
E_{a} (kJ/mol)	74.3 ± 8.3	-

Unter Berücksichtigung des Messfehlers (Genauigkeit der Temperaturbestimmung, verwendete Temperaturintervalle) und des prinzipiellen Fehlers durch die Näherungsgleichungen zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k aus den Linienbreiten h und der Separationsfrequenz $\Delta\nu$ ergeben sich für die Umlagerung Werte in der Größenordnung von $\Delta G^{0\dagger} = 50\text{--}60$ kJ/mol.^[182, 193-196] Der energetische Unterschied zwischen den beiden Diastereomeren **214**

und *dias*-**214** ist wie erwartet vorhanden, aber mit $\Delta\Delta G^{0\dagger}(\text{D2-D1}) = 2.6 \text{ kJ/mol}$ sehr gering. Die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{0\dagger}$ ist gegenüber der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{0\dagger}$ größer und beträgt $\Delta H^{0\dagger} = 71.7 \text{ kJ/mol}$.^[195] Die Übergangsentropie ist mit $\Delta S^{0\dagger} = 54.0 \pm 5.6 \text{ J/molK}$ ist deutlich von null verschieden. Im positiven Wert der Entropie spiegelt sich die Zunahme der Freiheitsgrade durch die Änderung der Koordination des Allylliganden von $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ wieder. Bei den Allylkomplex $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-MeAllyl})(\text{PzPm})]^+\text{TfO}^-$ mit einem polydenten Stickstoffliganden wird das dynamischen Verhalten durch eine Rotation des Methylallylliganden erklärt. Die thermodynamischen Größen für den dissoziativen Mechanismus einer Allylrotation ergeben für die freie Aktivierungsentropie einen Wert von $\Delta S^{0\dagger} = -0.1 \text{ J/molK}$.^[197]

Für den Komplex $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(R,R)-Ph}^{\text{Ph}}\text{SP})]^+\text{BF}_4^-$ (**208**) mit einem bidentaten Schwefel liganden liegt die chemische Verschiebung der Resonanz des Kerns C-A mit $\delta_{\text{C}} = 65.8 \text{ ppm}$ bei wesentlich höherem Feld als bei den Komplexen mit Phosphanliganden. Auch das interne Kohlenstoffatom C-B tritt bei $\delta_{\text{C}} = 114.2 \text{ ppm}$ (Singulett) und damit bei $\Delta\delta_{\text{C}} \approx 5 \text{ ppm}$ höherem Feld als bei den Phosphanliganden in Resonanz. Die korrespondierenden Signale im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 256) sind mit $\delta_{\text{H}} = 3.02\text{--}3.22 \text{ ppm}$ und $\delta_{\text{H}} = 4.01\text{--}4.17 \text{ ppm}$ für die *syn*- und *anti*-ständigen Protonen (H-A) und für das interne Methinproton mit $\delta_{\text{H}} = 5.50 \text{ ppm}$ vergleichbar mit den Phosphankomplexen. Wenn $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(R,R)-Ph}^{\text{Ph}}\text{SP})]^+\text{BF}_4^-$ in CD_2Cl_2 auf $T = -70 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt wird, können im ^1H -NMR-Spektrum drei Diastereomere nachgewiesen werden. Wie in zahlreichen Publikationen beschrieben liegt die Ursache für dieses Verhalten in den relativen Stellungen der Phenylgruppen. Durch die Chiralitätszentren der beiden Schwefelatome ergeben sich für den Liganden folgende Kombinationmöglichkeiten: $\text{R}_{\text{C}}, \text{R}_{\text{C}}, \text{R}_{\text{S}}, \text{R}_{\text{S}}; \text{R}_{\text{C}}, \text{R}_{\text{C}}, \text{R}_{\text{S}}, \text{S}_{\text{S}}; \text{R}_{\text{C}}, \text{R}_{\text{C}}, \text{S}_{\text{S}}, \text{S}_{\text{S}}$.^[198]

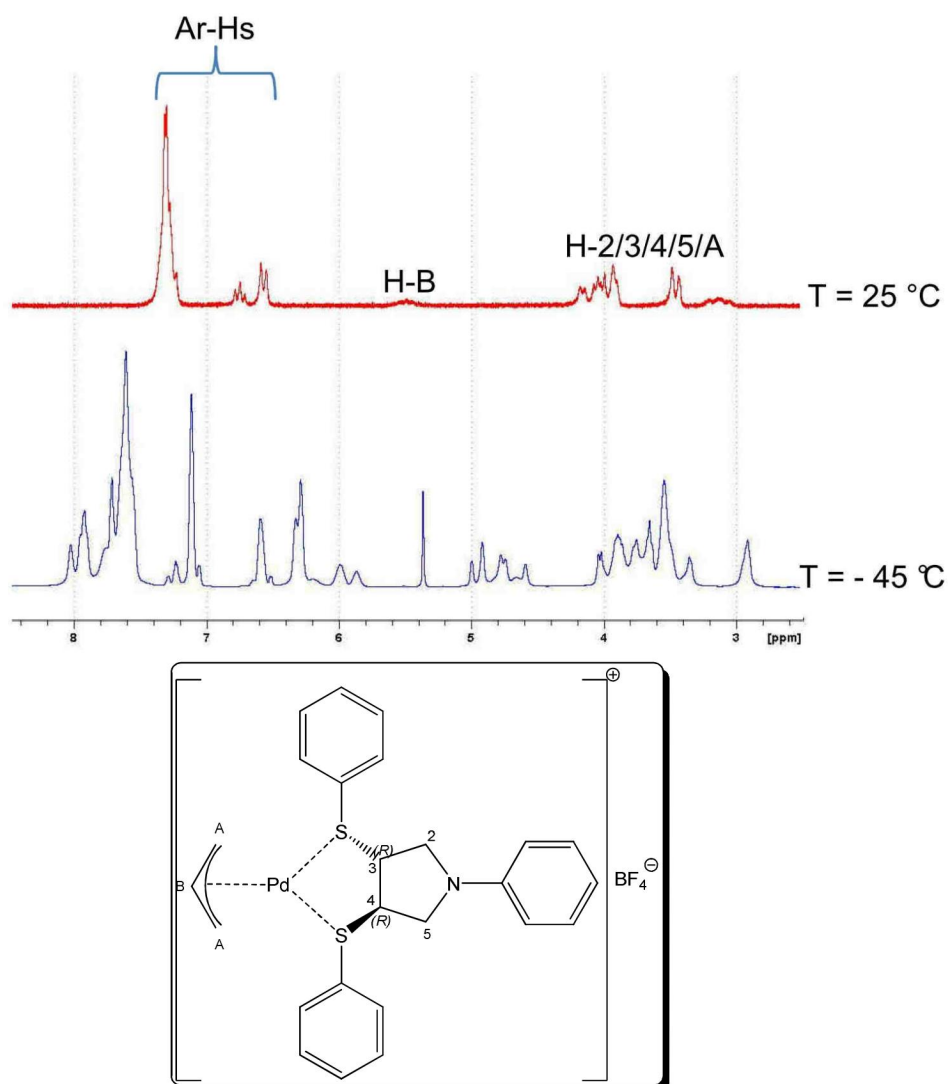


Abb. 256: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz) von $(+)\text{-}[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{SP})]^+\text{BF}_4^-$ bei $T = -70\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 .

Dass die $\pi\text{-}\sigma\text{-}\pi$ -Umlagerungsenergie stark von der Umgebung des Allylliganden abhängig ist, also von der Art und Sterik des Liganden, kann an zwei Beispielen verdeutlicht werden: Bei $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(S,R_a)\text{-PhBinphos})]^+\text{BF}_4^-$ (**215**) ist schon bei Raumtemperatur die Umlagerung des Allylsystems sehr langsam. Im $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bilden die beiden Phosphoratome zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 143.6\text{ ppm}$ (d; $^2J_{\text{P,P}'} = 122.3\text{ Hz}$) und $\delta_{\text{P}} = 146.2\text{ ppm}$ (d; $^2J_{\text{P,P}'} = 122.3\text{ Hz}$). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bilden die Resonanzen des *PhBinphos*- und des Allylliganden scharfe Resonanzen (Abb. 257).

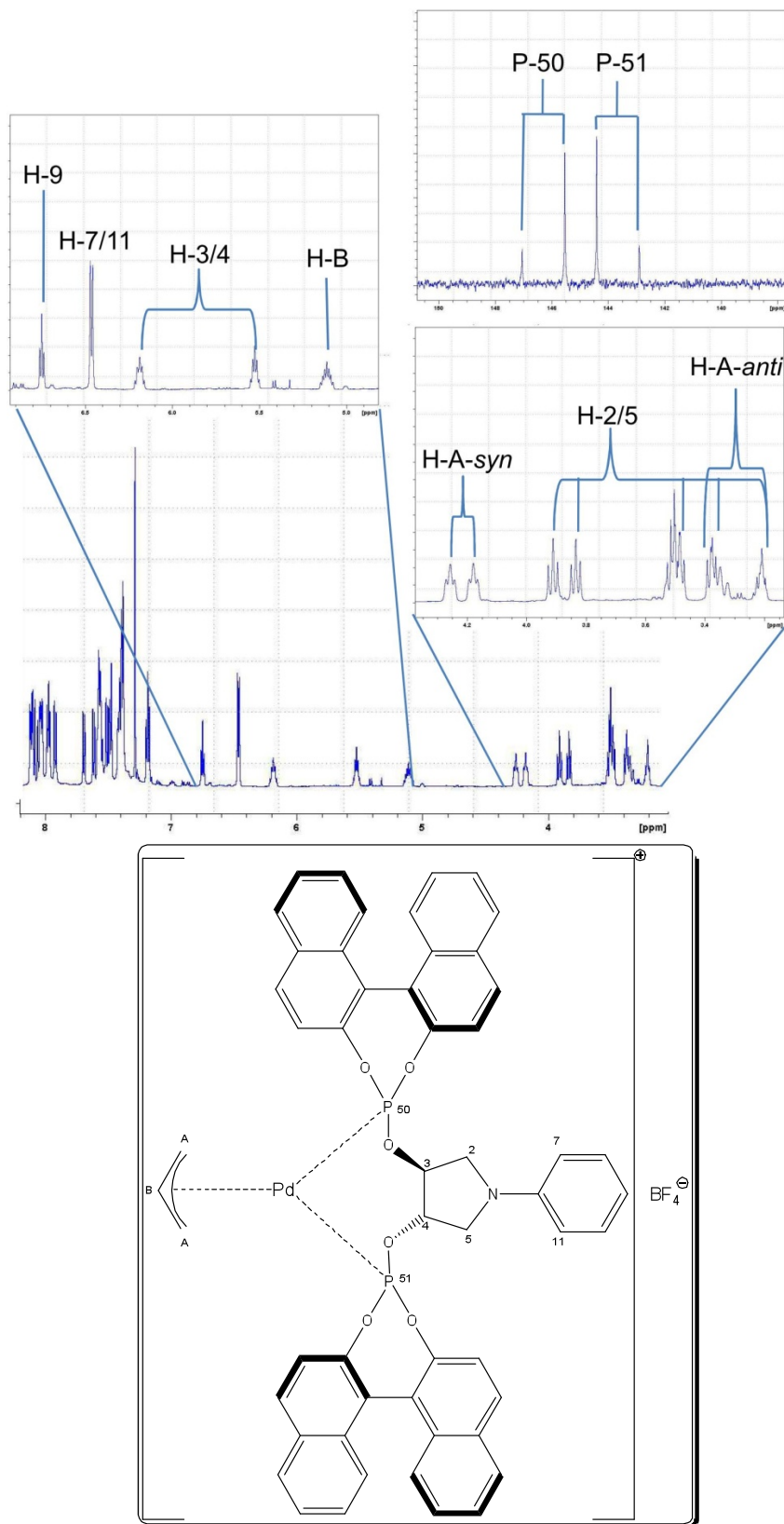


Abb. 257: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz) von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(S,R_d)\text{-PhBinphos})]^+\text{BF}_4^-$ bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ in CDCl_3 ; Einschub $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81 MHz).

Auch das ^1H -NMR-Spektrum des Distereomerengemischs D1 und D2 der Verbindung $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS,S)-Cam}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{ClO}_4^-$ (**218**) in CD_2Cl_2 besitzt schon bei Raumtemperatur Signale mit einer nur geringen Linienverbreiterung. Beim Abkühlen auf $T = -40$ °C ist im ^1H -NMR-Spektrum, bedingt durch die C_1 -Symmetrie des P,N -Liganden, die Ausbildung der beiden zusätzlichen diastereomeren Isomere I1 und I2 zu erkennen. Das Verhältnis von I1 zu I2 berechnet sich durch die Integration der Pyrazolprotonen H-19 und beträgt 1:0.3. Im $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint das Hauptisomer I1 bedingt durch die zwei Diastereomere des P,N -Liganden als zwei Singulets bei $\delta_{\text{P}} = 112.9$ ppm und $\delta_{\text{P}} = 113.0$ ppm. Das Nebenisomer I2 tritt als breites Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 111.9$ ppm in Resonanz (Abb. 258).

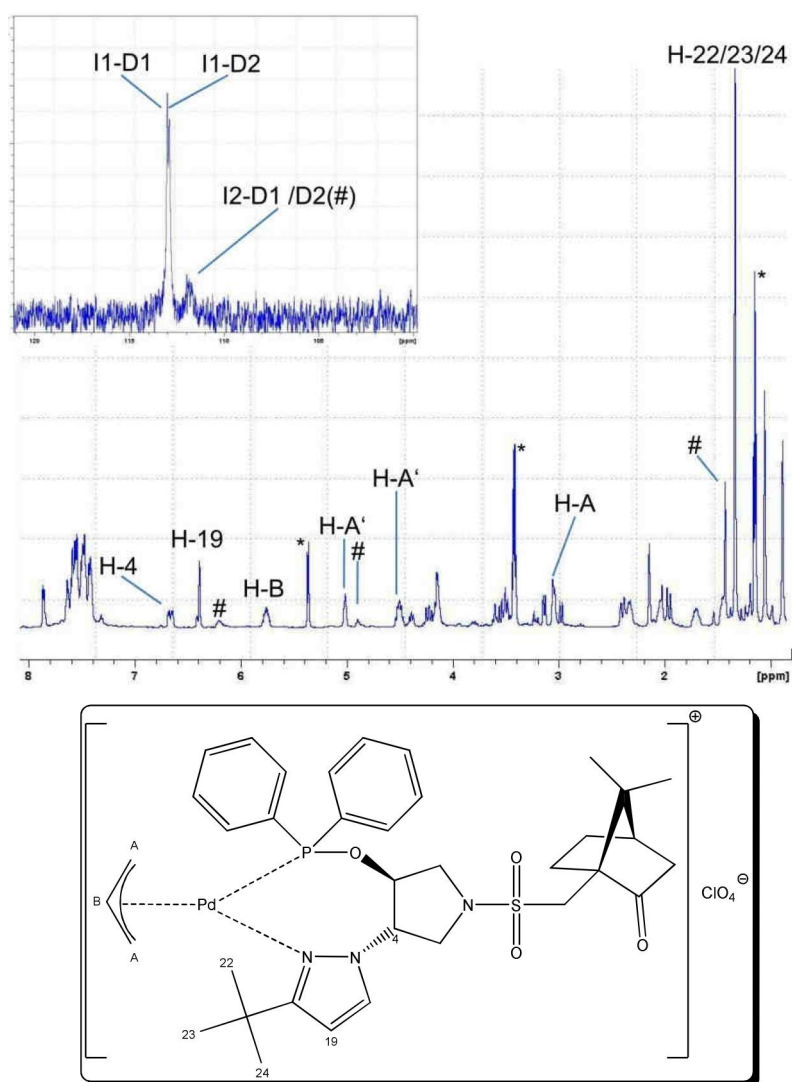


Abb. 258: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz) von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS,S)-Cam}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{ClO}_4^-$ bei $T = 25$ °C in CD_2Cl_2 ; Einschub $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum; * Et_2O , CD_2Cl_2 , # Isomer I2-D1/D2.

3.16.2.2.2. Lösungsmittelabhängigkeiten der NMR-Spektren

Im Gegensatz zu den oben erwähnten Beispielen sind die ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{CH}}\text{Pz}^{\text{Fu}}\text{POC})]^+\text{PF}_6^-$ (**221**) in CDCl_3 ($\epsilon = 4.81$) und in CD_2Cl_2 ($\epsilon = 8.93$) bei Raumtemperatur stark linienverbreitert. Bei polarerer Lösungsmitteln wie CD_3CN ($\epsilon = 37.50$) und $(\text{D}_6)\text{Aceton}$ ($\epsilon = 20.70$) erkennt man in den Spektren, dass die Resonanzen teilweise gut aufgelöst sind. Interessanterweise sind in CD_3CN die Signale der Protonen H-A, die *trans* zum Stickstoffatom angeordnet sind, gut aufgelöst. Die Protonen H-A, welche *trans* zum Phosphoratom positioniert sind, ergeben ein nicht aufgelöstes breites Singulett. Die Methinprotonen H-1 und H-2 (im Cyclohexanring) erzeugen bei jedem verwendeten Lösungsmittel stark verbreiterte Singuletts. Zwei Wasserstoffkerne des Bisfuranlylphosphints sind aus unbekanntem Gründen ebenfalls linienverbreitert (Abb. 259).

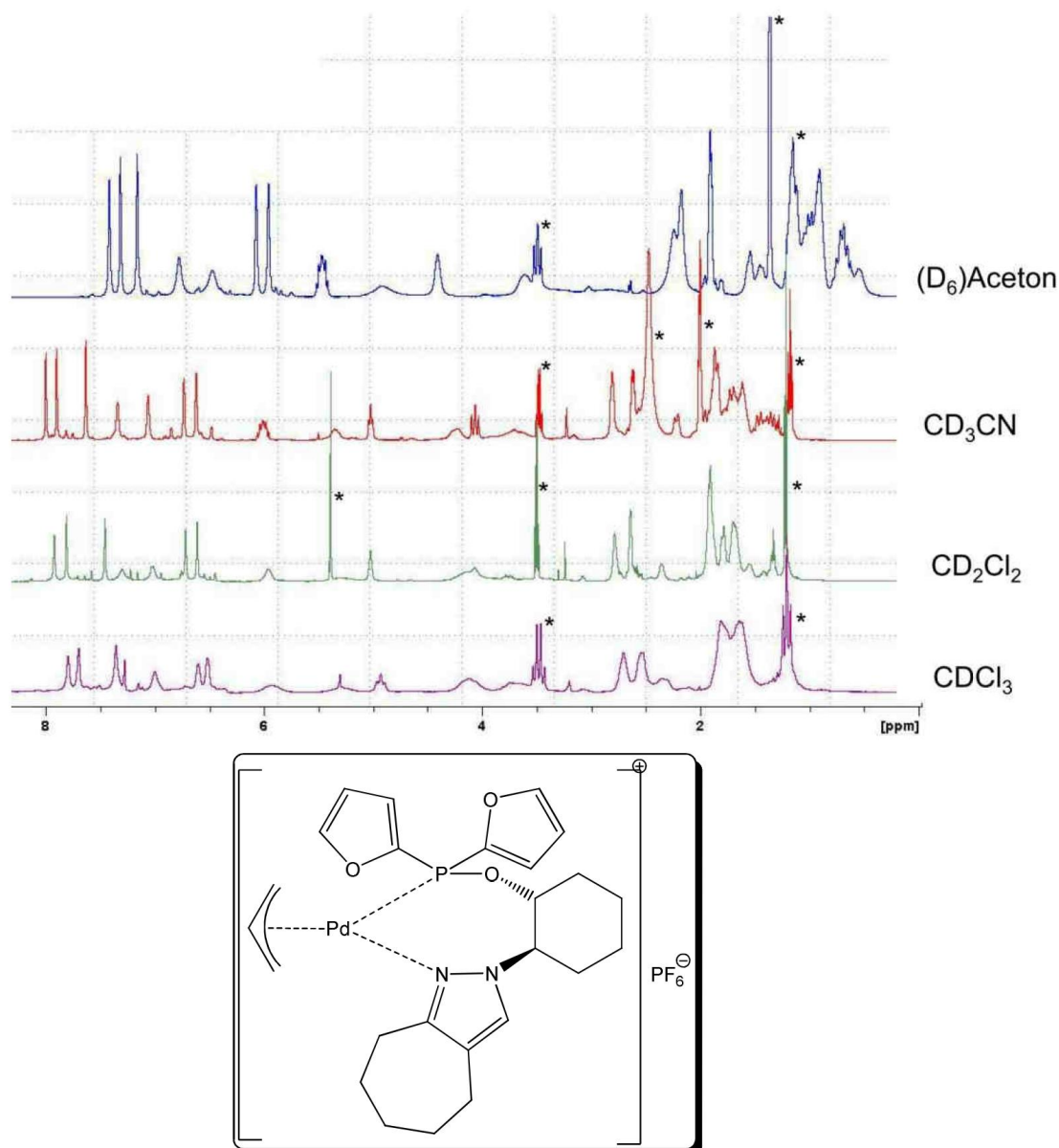


Abb. 259: ^1H -NMR-Spektren (600/400/200 MHz) von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{CH}}\text{Pz}^{\text{Fu}}\text{POC})]^+\text{PF}_6^-$ ($c \approx 120 \text{ mM}$) bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ in verschiedenen Lösungsmitteln; * Et_2O , H_2O ; CD_2Cl_2 , CD_3CN und $(\text{D}_6)\text{Aceton}$.

3.16.2.2.3. Anionen- und Konzentrationsabhängigkeiten der NMR-Spektren

Aus dem neutralen Komplex **222** können in CD_3CN mit einem Überschuss eines Silbersalzes *in situ* die ionischen Palladiumkomplexe des Typs $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{X}^-$ dargestellt werden. In den ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Abb. 260) sind leichte Unterschiede zwischen den Komplexen $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{ClO}_4^-$ (**223A**), $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BF}_4^-$ (**223B**) und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{SbF}_6^-$ (**223C**) zuerkennen. Bei Verbindung **223A** ist im ^1H -NMR-Spektrum die

¹Butylgruppe gegenüber **223B** und **223C** stärker linienverbreitert. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ist bei **223A** ansatzweise die Ausbildung der beiden Isomere I1 und I2 zu erkennen. Nach 24 h bei Raumtemperatur (ohne Schutzgas) ist keine Veränderungen in den Spektren von **223A**, **223B** und **223C** zu beobachten. Durch eine Verdünnung der Lösung der Verbindung **223A** von 68 mM zu 33 mM ist eine Verbesserung der Signalschärfe im ³¹P{¹H}- und ¹H-NMR-Spektrum zu erkennen.

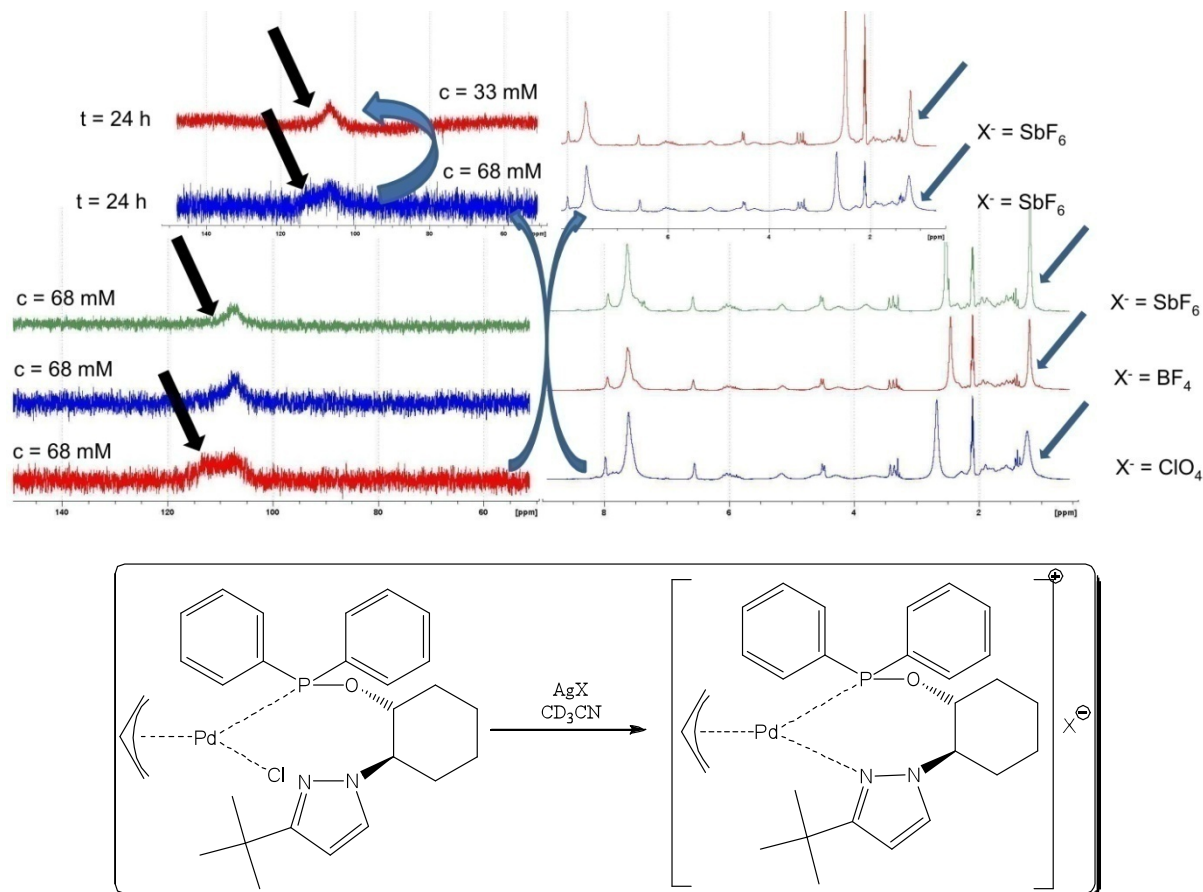


Abb. 260: ³¹P{¹H}-(81 MHz) und ¹H-NMR-Spektren (200 MHz) von $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(RS,RS)\text{-}^1\text{Pz}^{Ph}\text{POC})]^+X^-$ mit $X = ClO_4, BF_4$ und SbF_6 .

Der Verbindung **214** ähnlich ist das Verhalten von $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ph}^{Ph}\text{POP})]^+PF_6^-$ (**210**) im ³¹P{¹H}- und ¹H-NMR-Spektrum, bei Verwendung von CDCl₃ als Lösungsmittel. In (D₈)THF ($\epsilon = 7.58$) zeigen die Spektren dagegen bei $T = +50\text{ }^\circ\text{C}$ und bei $T = -70\text{ }^\circ\text{C}$ einen nicht C₂-symmetrischen Komplex. Dies bedeutet wiederum, dass die Umlagerung des Allylfragments in (D₈)THF wesentlich langsamer verläuft als in CDCl₃. Eine Koordination des (D₈)THF-Moleküls an das Metallzentrum würde ähnlich wie bei (D₈)DMSO oder einem Chloridanion die Umlagerung des Allyliganden beschleunigen und man würde eine starke Linienverbreiterung durch die schnelle Dynamik beobachten. Die Lösungsmittelabhängigkeit ist vermutlich durch die stärker solvatisierende Wirkung von (D₈)THF gegenüber dem unpo-

laren Lösungsmittel CDCl_3 am kationischen Metallzentrum und beim Anion begründet. Dadurch geht das System von einem Kontaktionpaar in ein Pseudokontaktionpaar über, bei dem beide Ionen weit voneinander getrennt sind. Da aber die relative Nähe des koordinierenden und dem schwachkoordinierenden Anions die Geschwindigkeit der Umlagerung beeinflussen, kommt es in diesem Fall zu einer Verlangsamung der Umlagerung.^[199-202]

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **221** in CD_2Cl_2 und in CD_3CN bei Raumtemperatur erkennt man ein unsymmetrisches Dublett bei $\delta_{\text{F}} = -72.9$ (d; $^1J_{\text{P,F}} = 713.8$ Hz). In sehr geringen Mengen kann auch das Hydrolyseprodukt PO_2F_2^- bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{F}} = -81.3$ (d; $^1J_{\text{P,F}} = 955.2$ Hz) ($\delta_{\text{P}} = -13.4$ (t; $^1J_{\text{P,F}} = 98.7$ Hz)) nachgewiesen werden. Bei der Verbindung **223B** in CD_3OD ($\epsilon = 32.70$) mit Wasserspuren zeigt bei Raumtemperatur im ^{19}F -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta_{\text{B}} = -153.2$ ppm ($^{10}\text{B}^{19}\text{F}_4^-$) und $\delta_{\text{B}} = -153.3$ ppm ($^{11}\text{B}^{19}\text{F}_4^-$) im Verhältnis $^{10}\text{B}:^{11}\text{B}$ von 0.2:0.8. Die CDCl_3 ist eine Tieffeldverschiebung der beiden linienverbreiterten Signale hin zu $\delta_{\text{B}} = -151.3$ ($^{10}\text{B}^{19}\text{F}_4^-$) ppm und $\delta_{\text{B}} = -151.4$ ($^{11}\text{B}^{19}\text{F}_4^-$) ppm zu erkennen. Aus den chemischen Verschiebungen aus den ^{19}F -NMR-Spektren ist eine direkte Koordination des Tetrafluoroborats an das Palladiumatom auszuschließen.^[203] Aus den ^1H -NMR-Spektren ist nur eine geringe Änderung der Konzentration des gelösten Komplexes durch den Wechsel des Lösungsmittels nachweisbar.^[204-206] Die Kopplungen zwischen den Kernen ^{19}F und ^{11}B bzw. ^{10}B sind bei den gewählten Konzentrationen in CDCl_3 und CD_3OD nicht nachweisbar.^[207] Im ^1H - ^{19}F -HOESY-Spektrum ($d_8 = 0.8$ s; $T_1 = 3.0$ s; Delay = 20 s; NS = 64) sind keine Kontakte zwischen Anion und den beiden Liganden nachweisbar. In CDCl_3 ist dagegen eine NOE-Korrelation zwischen den aromatischen Wasserstoffkernen des Phosphinits und dem Tetrafluoroboratanion nachweisbar (Abb. 261).^[208, 209]

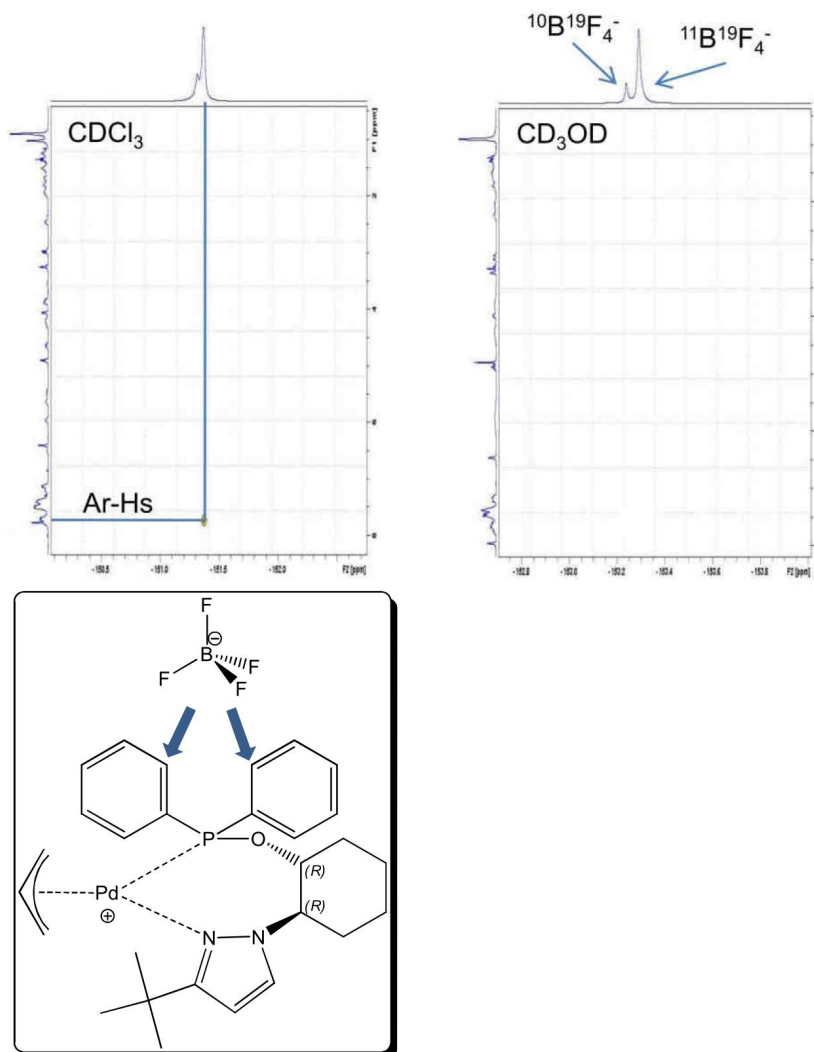


Abb. 261: ^1H - ^{19}F -HOESY-NMR-Spektrum (400/? MHz) von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BF}_4^-$ in CDCl_3 und in CD_3OD bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Eine Interessante Beobachtung kann man bei der *in situ* Erzeugung von **223B** in CD_3OD beobachten. Das ^1H -NMR-Spektrum weist wegen der Koaleszenz der Protonen H-A auf eine schnelle Umlagerung des Allylliganden. Wird nach 48 Stunden das Lösungsmittel entfernt und das gelbe Öl in CDCl_3 gelöst, sind nach 12 Stunden im $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektrum sauber aufgelöste Signale detektierbar (Abb. 262).

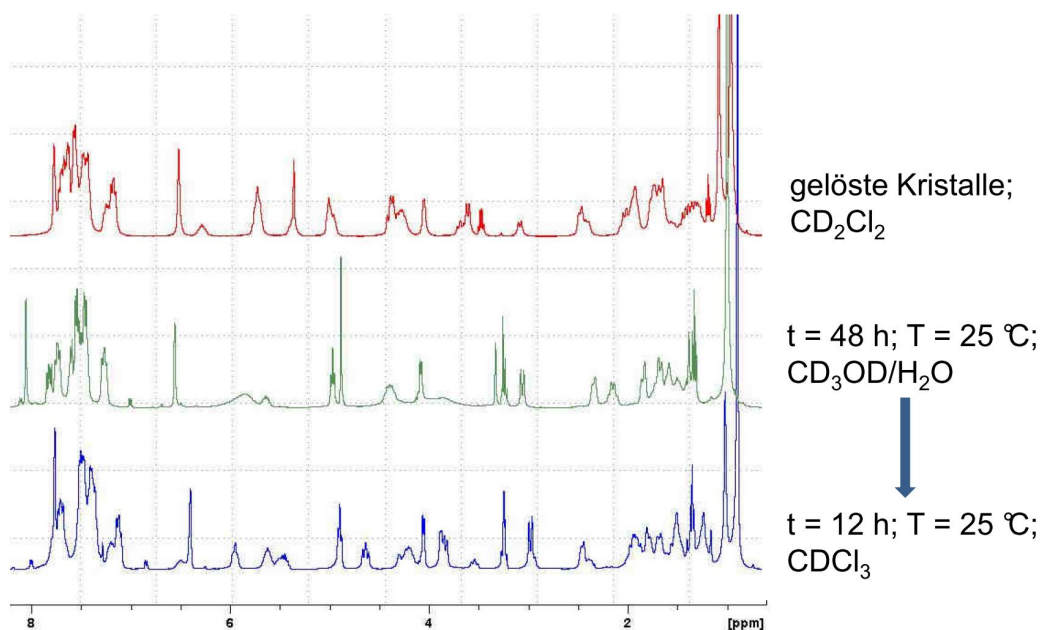


Abb. 262: ¹H-NMR-Spektren von $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{Ph}\text{POC})]^+BF_4^-$.

3.16.2.2.4. Ionische Palladiumallylkomplexe mit *P,P*-Liganden

Aus dem gs-CH-HMQC- (Abb. 263) und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum bei T = -70 °C ergeben sich im Falle von **210** für die terminalen Kohlenstoffatome C-A zwei Signale bei δ_C = 75.7 ppm und δ_C = 76.9 ppm, wobei ein Signal eine Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung von ²J_{P,C} = 23.4 Hz aufweist. Das zentrale Kohlenstoffatom C-B tritt bei δ_C = 125.8 ppm als Singulett in Resonanz.^[210] Die Kohlenstoffkerne C-3 und C-4 des Pyrrolidinrings ergeben wegen der C₁-Symmetrie des Komplexes zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von δ_C = 80.9 ppm und δ_C = 82.0 ppm.

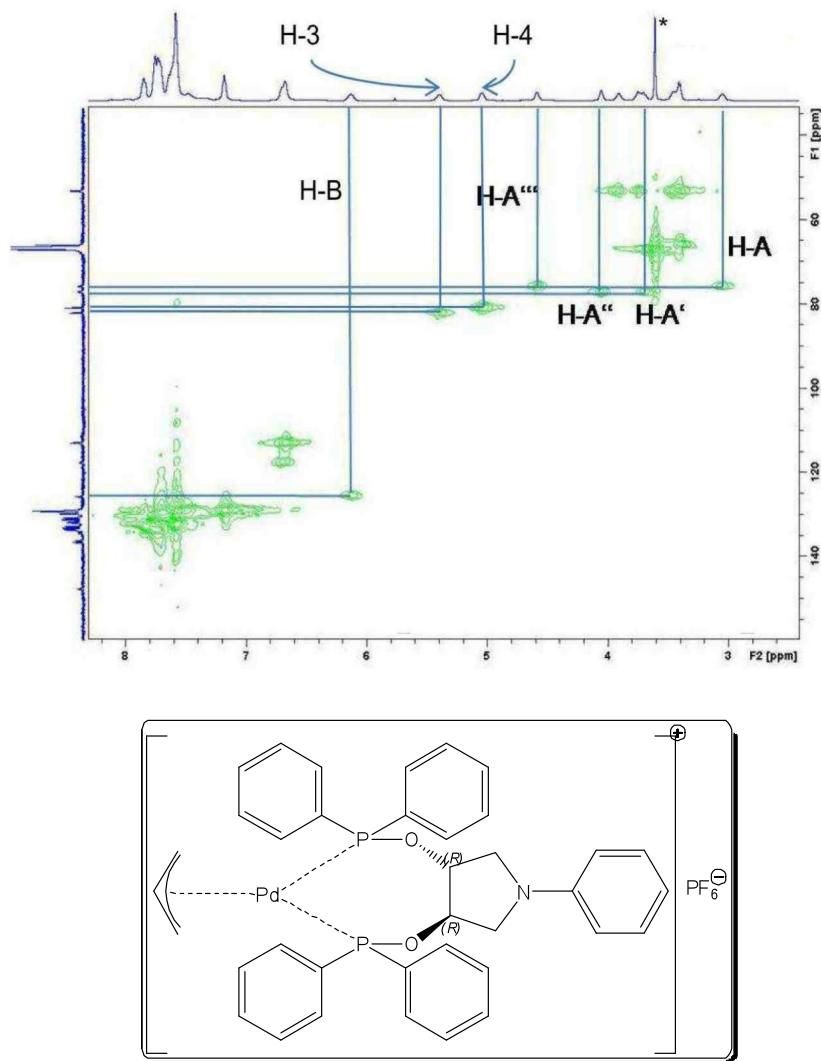


Abb. 263: *gs-CH-HMQC-NMR-Spektrum (600 MHz) von $(+)\text{-[Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP)]}^+\text{PF}_6^-$ in $(D_8)\text{THF}$ bei $T = -70\text{ }^\circ\text{C}$.*

In den Aromatenbereichen der Liganden sind durch die Komplexbildung häufig Veränderungen in den chemischen Verschiebungen und der Phosphor-Kohlenstoffkopplungen in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nachweisbar. Da der Aromatenbereich der Verbindung $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP)]}^+\text{PF}_6^-$ im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu komplex ist, sind in Abbildung 264 die wesentlich einfacher zu interpretierenden deconvulierten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{T}}\text{POP)]}^+\text{PF}_6^-$ (**212**) und von freiem Liganden gezeigt.

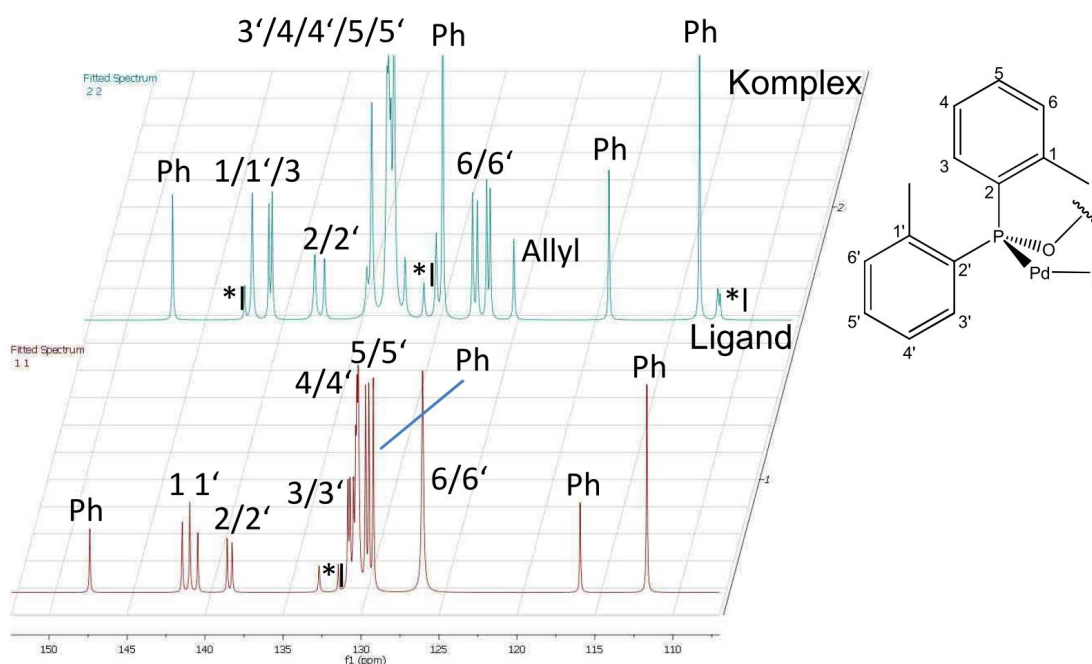


Abb. 264: Ausschnitte aus den deconvulierten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von (+)- Ph^TPOP und (+)- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^T\text{POP})]^+\text{PF}_6^-$ in CDCl_3 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; * Nebenprodukt, welches sich nach einigen Wochen bildet.

Im gs-H,H-COSY-NMR-Spektrum (Abb. 265) bei $T = -70\text{ }^\circ\text{C}$ sind bei **210** in $(\text{D}_8)\text{THF}$ skalare Kopplungen des Kerns H-B des Allylliganden ($\delta_{\text{H}} = 6.03\text{ ppm}$) zu allen vier benachbarten Wasserstoffkernen H-A, A', A'' und A''' ($\delta_{\text{H}} = 3.10, 3.94, 4.10$ und 4.63 ppm) zu erkennen (AMM'XX'-Spinsystem). Die geminalen Kopplungen der *syn*- und *anti*-ständigen Protonen sind dagegen nicht erkennbar.^[211]

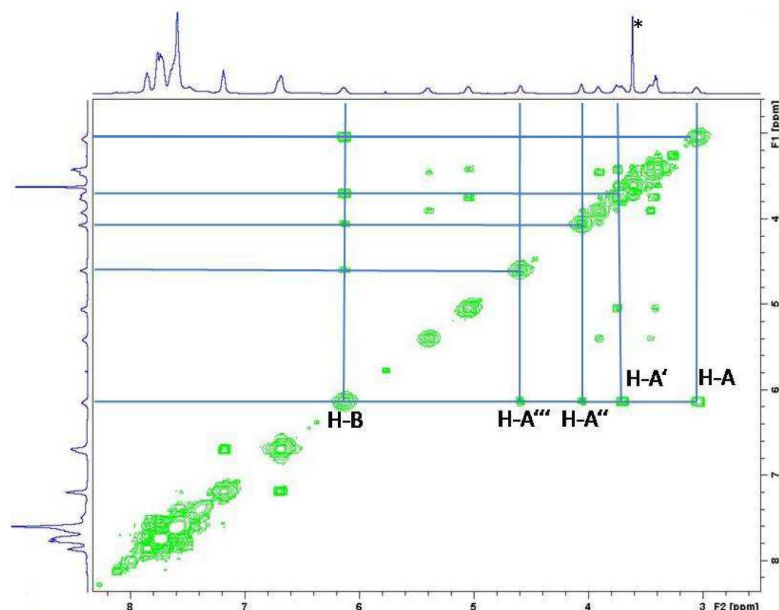


Abb. 265: *gs*-H,H-COSY-Spektrum (600 MHz) von (+)-[Pd^{II}(η^3 -Allyl)(κ^2 -(R,R)-Ph^{Ph}POP)]⁺PF₆⁻ in (D₈)THF bei T = -70 °C.

Das NOESY-NMR-Spektrum (Abb. 266) von **210** bei Raumtemperatur in (D₈)THF (d₈ = 1.0 s) zeigt intensive EXSY-Austauschsignale (positive Phase ↔ positive Phase) zwischen den beiden H-A-syn-Protonen und zwischen beiden H-A-syn und H-A-anti-Protonen auf jeder Seite: $\text{syn-1}^+ \leftrightarrow \text{syn-2}^+$; $\text{syn-1}^+ \leftrightarrow \text{anti-2}^+$; $\text{syn-1}^+ \leftrightarrow \text{syn-2}^+$; $\text{anti-1}^+ \leftrightarrow \text{syn-2}^+$. Auch für beide Kerne H-3 und H-4 sind EXSY-Signale nachzuweisen: $3^+ \leftrightarrow 4^+$. Ebenso ergeben die durch die C₁-Symmetrie vierfach aufgespaltenen diastereotopen Protonen H-2 und H-5 Austauschsignale zwischen den beiden Methylengruppen und NOE-Korrelationssignale (positive Phase ↔ negative Phase) innerhalb der Methylengruppen: $3^+ \leftrightarrow 3^-$; $5^+ \leftrightarrow 5^-$; $3^+ \leftrightarrow 5^+$; $3^{+} \leftrightarrow 5^{+}$. Die Methinprotonen H-3 und H-4 erzeugen in der negativen Phase Korrelationssignale zu den beiden Methylengruppen H-2/2' und H-5/5': $3^+ \leftrightarrow 2^-$; $3^+ \leftrightarrow 2'^-$; $4^+ \leftrightarrow 5^-$; $4^+ \leftrightarrow 5'^-$. Desweiteren sind NOE-Signale zwischen dem Methinproton H-B und den beiden syn-ständigen Protonen zu beobachten: $B^+ \leftrightarrow \text{syn-2}^-$; $B^+ \leftrightarrow \text{syn-1}^-$. Die NOE-Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Protonen des Diphenylphosphinits und dem Allylliganden sind nur sehr schwach: $\text{Ar-H}^+ \leftrightarrow \text{syn-1}^-$; $\text{Ar-H}^+ \leftrightarrow \text{syn-2}^-$.^[212-214]

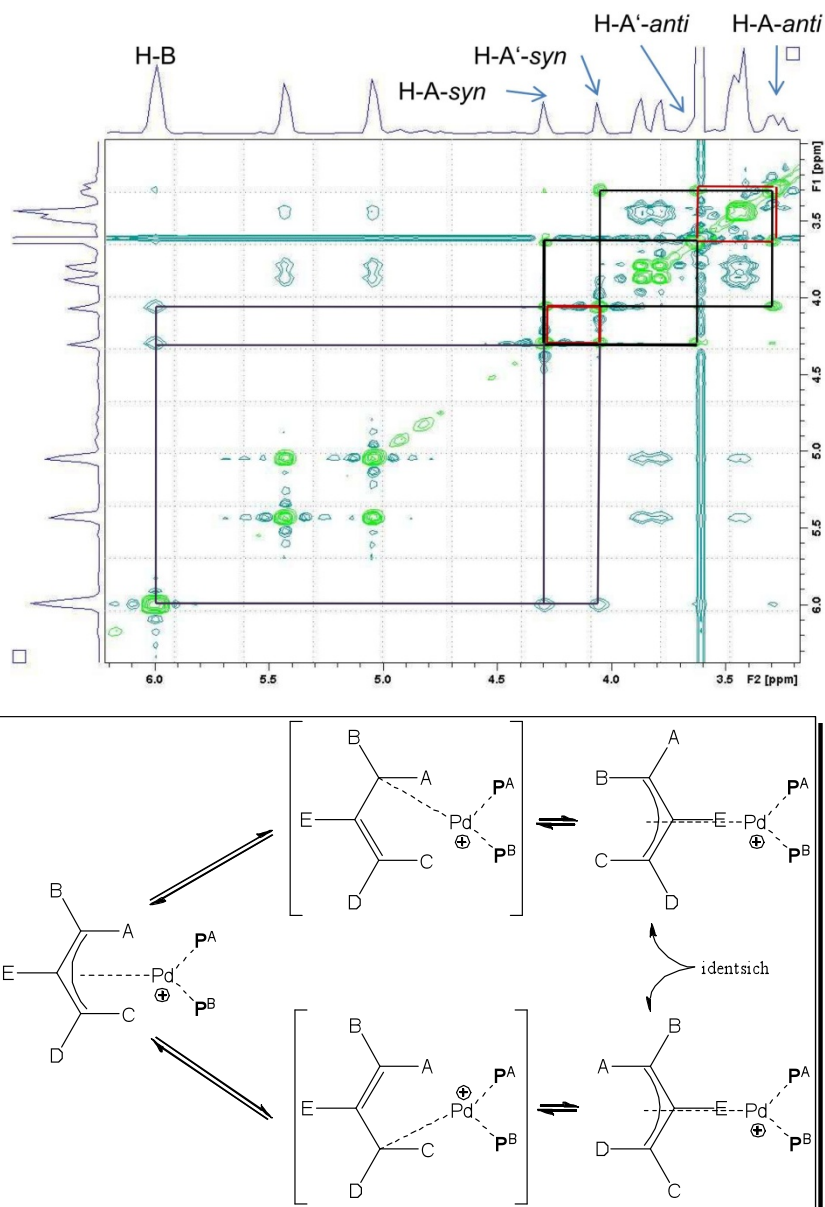


Abb. 266: Ausschnitt aus NOESY-NMR-Spektrum (600 MHz) von $(+)\text{-[Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})\text{]}^+\text{PF}_6^-$ in $(D_8)\text{THF}$ bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (aus Übersichtgründen ist nur das Allylsystem graphisch zugeordnet); b) vereinfachtes Modell zur Interpretation des NOESY-Experiments.

Da bei dem P,P -Ligand die π - σ - π -Umlagerung des Allylfragments auf beiden Seiten des Liganden erfolgen kann, können auf einer Seite Positionswechsel zwischen syn - und anti -ständigen Protonen sowie kein Positionswechsel zwischen syn - und anti -ständigen Protonen beobachtet werden. Durch die Umlagerung ändert sich die chemische Verschiebung des Kohlenstoffkerns C-A ($\delta_{\text{C}} = 75.7 \leftrightarrow 76.9\text{ ppm}$).

3.16.2.2.5. Ionische Palladiumallylkomplexe mit P,P' -, P,N - und P,S -Liganden

Bei den C_1 -symmetrischen P,P' -, P,N - und P,S -Liganden beobachtet man bei den Komplexen des Typs $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ ein ähnlich dynamisches Verhalten wie bei den P,P -Liganden.

Durch die Koordination des Stickstoffatoms an das Metallzentrum ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{PF}_6^-$ (**223**) ($\delta_{\text{P}} = 106.4$ ppm und $\delta_{\text{P}} = 108.2$ ppm) eine Hochfeldverschiebung des Signals relativ zum freien Liganden ($\delta_{\text{P}} = 111.5$ ppm) zu beobachten. Bei der Verbindung **223** ist eine Tieffeldverschiebung des Signals von $\delta = 145.2$ ppm hin zu $\delta_{\text{P}} = 161.7$ und 182.5 ppm zu erkennen. Die synergetischen Effekte des Pyrazols auf das Phosphoratom sind bei den verschiedenen Phosphiniten offensichtlich recht unterschiedlich ausgeprägt.

Wegen der relativen Stellung des Allyliganden gegenüber dem C_1 -symmetrischen P,P' -, P,N - und P,S -Liganden sind in den meisten Fällen zwei diastereomere Verbindungen im ^{31}P , ^1H - und im ^{13}C -NMR-Spektrum nachzuweisen.^[215, 216] Durch das dynamischen Verhalten welches vom verwendeten Lösungsmittel und vermutlich von der Konzentration und der Zeit abhängig ist, sind die Isomere am besten bei Tieftemperaturmessungen nachzuweisen. Bei VT-NMR-Messungen (Abb. 267) von **223** in $(\text{D}_8)\text{THF}$ ergibt sich bei Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ eine Umwandlungsenthalpie von näherungsweise $\Delta H \approx 0$ kJ/mol. Für die freie Umwandlungsenthalpie ergeben sich Werte von $\Delta G_{298} = 2.11$ kJ/mol, $\Delta G_{234} = 2.11$ kJ/mol und $\Delta G_{214} = 1.87$ kJ/mol. Die Umwandlung verläuft mit $\Delta S_{214-298} \approx 0$ J/mol·K isentropisch, was für eine intramolekulare Umwandlung zu erwarten ist.

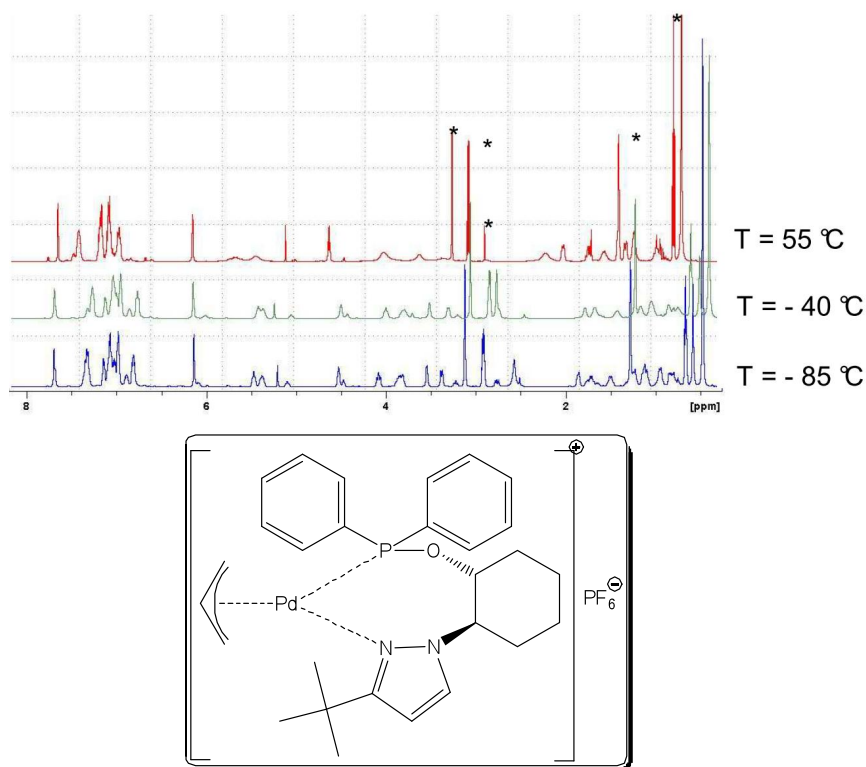
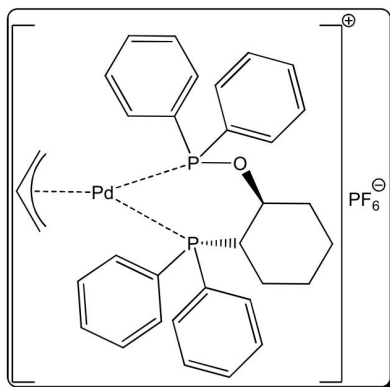
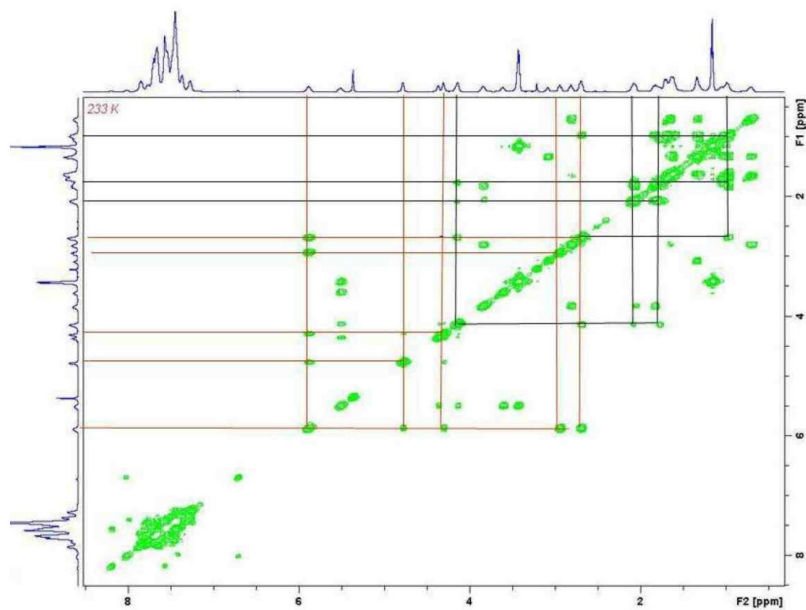


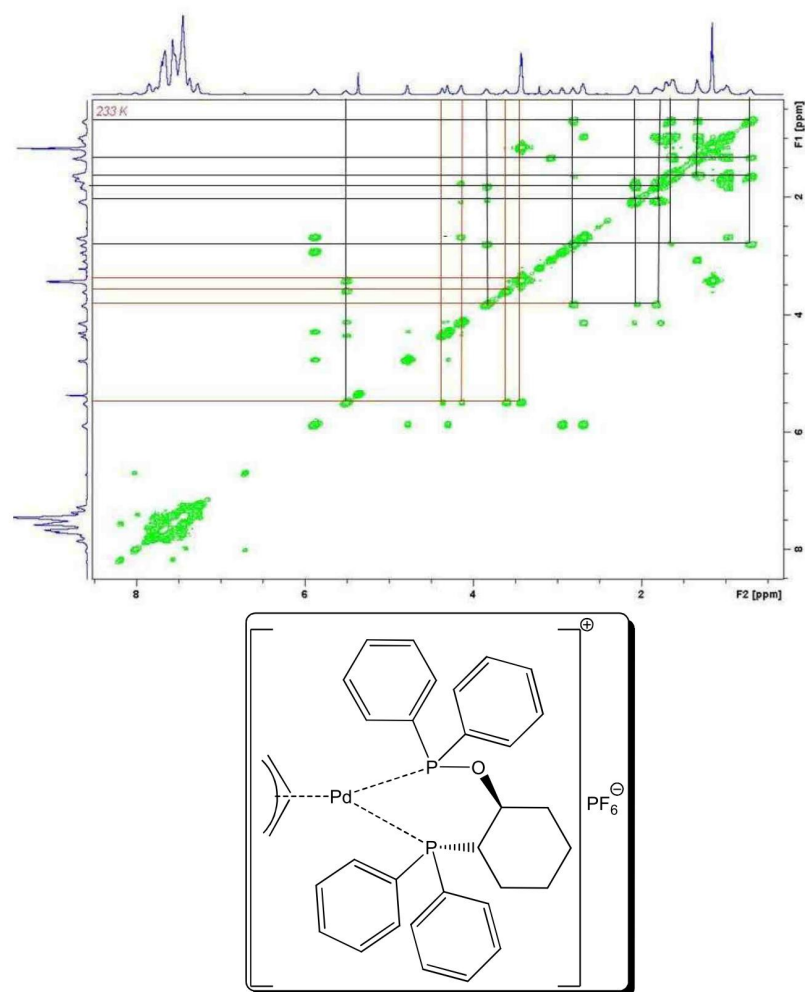
Abb. 267: VT-¹H-NMR-Spektren von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^t\text{PzP}^h\text{POC})]^+\text{PF}_6^-$ in $(\text{D}_8)\text{THF}$; * Et_2O , $(\text{D}_8)\text{THF}$, H_2O .

Im Falle von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^h\text{P}^h\text{POC})]^+\text{PF}_6^-$ (**228**) tritt eine stark ausgeprägte Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeit der Signalbreite im ¹H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur auf. So zeigt das ¹H-NMR-Spektrum in $(\text{D}_8)\text{THF}$ bei einer Konzentration von $c = 85 \text{ mM}$ ein starke Linienverbreiterung im Allylbereich. Innerhalb von 24 h kommt es im Allylbereich zu einer Separation in *syn*- und *anti*-ständige Wasserstoffatome. Bei Konzentrationen unterhalb von ca. 40 mM zeigt das Spektrum sehr gut aufgelöste Signale mit einer deutlichen Trennung der beiden Isomere I1 und I2. Ein ähnliches Phänomen zeigt auch die Verbindung **223** in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur. Mit Rücksicht auf die Untersuchungsergebnisse von Allylkomplexen mit dem modularen Trostliganden (Lloyd-Jones et al.) könnte die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit durch eine Oligomerenbildung im Festkörper verursacht werden. Durch Lösen in einem aprotischen Lösungsmittel und bei Unterschreiten einer kritischen Konzentration bildet sich das Monomer.^[217]

Durch gs-H,H-COSY- (Abb. 263) und gs-CH-HMQC-NMR-Messungen von **228** in (D₈)THF bei T = - 40 °C können die beiden gebildeten Isomere I1 und I2 fast komplett spektroskopisch aufgelöst werden.



a)



b)

Abb. 268: *gs-H,H-COSY-NMR-Spektrum (600 MHz) von $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-Ph}^2\text{P}^{\text{Ph}}\text{POC)]}^+\text{PF}_6^-$ in CD_2Cl_2 bei $T = -40^\circ C$; a) Isomer 1; b) Isomer 2; Farbkodierung: rot = Allyl; schwarz = Ligand (teilweise zugeordnet).*

Der Unterschied zwischen Isomer 1 und 2 besteht in der *syn-anti*-Aufspaltung der Methylenprotonen des Allylmoleküls, wobei das Nebenisomer I1 eine kleinere Aufspaltung besitzt als das Hauptisomer I2. Aus den spektroskopischen Daten der NOESY-NMR-Messung kann aber die Konfiguration des Allylfragments durch NOE-Wechselwirkungen zwischen dem Allylfragment und dem chiralen Liganden nicht bestimmt werden. In Abbildung 264 ist die Zuordnung somit willkürlich getroffen. Das *gs*-NOESY-NMR-Spektrum (Abb. 269) von **228** in $CDCl_3$ bei $T = -40^\circ C$ ($d_8 = 0.5$ s) zeigt starke NOE-Wechselwirkungen zwischen den Kernen H-B und H-A-*syn* sowie sehr schwache Korrelationssignale zwischen den weiter entfernten Kernen H-B und H-A-*anti*. Desweiteren treten intensive EXSY-Austauschsignale durch die schnelle Umlagerung zwischen den beiden Isomeren I1 und I2 auf. Exemplarisch wird in Abbildung xxx das Austauschsignal an dem Methinproton H-E gezeigt. Bei den Wasserstoff-

kernen H-D bzw. H-C welche *trans* zu P-7 stehen erkennt man, dass durch die Umlagerung ein Positionswechsel von *syn* nach *anti* erfolgt, aber das Kohlenstoffatom C-C/D immer noch *trans* zu P-7 angeordnet ist. Bei H-A bzw. H-B welche *trans* zu P-20 stehen wird kein Platztausch zwischen *syn*- und *anti*-ständigen Wasserstoffatomen beobachtet.

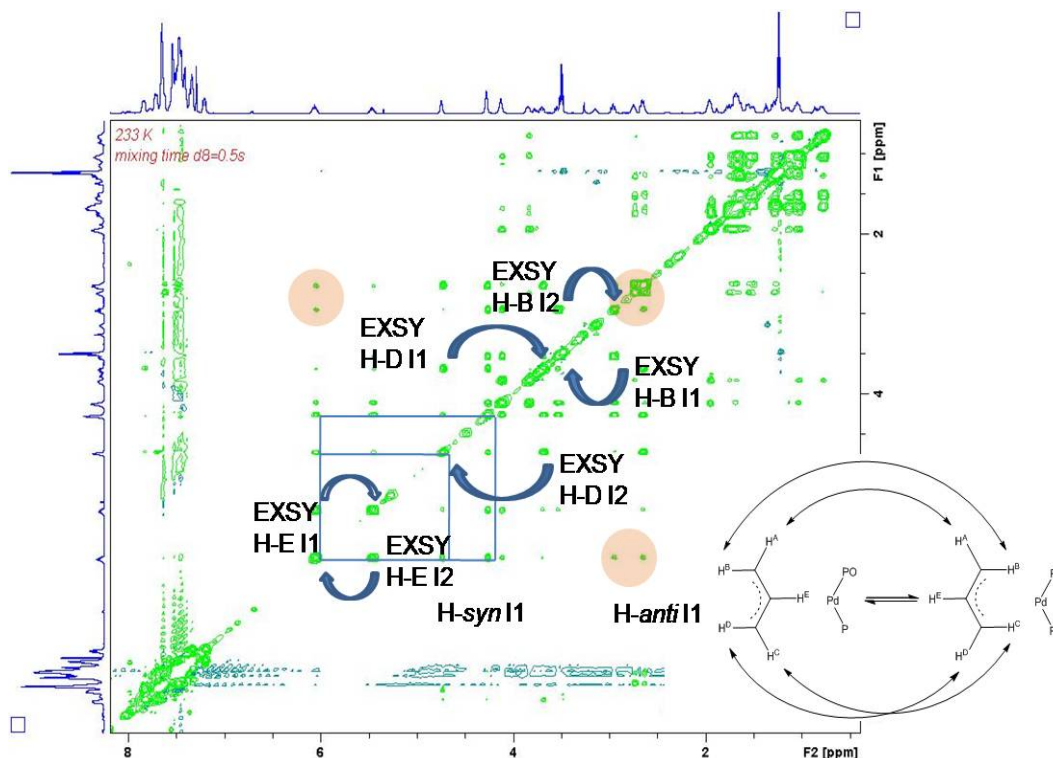


Abb. 269: *gs*-NOESY-NMR-Spektrum (600 MHz) von $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-PhP}^{Ph}\text{POC})]^{+}PF_6^{-}$ in $CDCl_3$ bei $T = -40\text{ }^{\circ}C$ ($d_8 = 0.5\text{ s}$); NOE- und EXSY-Signale sind nur teilweise kenntlich gemacht.

Daraus folgt, dass der Bindungsbruch zwischen Kohlenstoffatom C-A/B und dem Palladiumatom z.B. *trans* zur einer bestimmten Phosphangruppe erfolgt. Auf welcher Seite der Bindungsbruch erfolgt kann aus den $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum nicht eindeutig bestimmt werden. Der Allylligand kann um die bestehende σ -Bindung frei rotieren. Nach der Rekoordination an das Metallatom ist ein Austausch zwischen den *syn*-ständigen und den *anti*-ständigen Wasserstoffatomen *trans* zum Phosphan zu erkennen. Dies steht im Einklang mit dem theoretischen Modell der π - σ - π -Umlagerung.

Im *gs*-CH-HMQC-NMR-Spektrum (Abb. 270) wird die π - σ - π -Umlagerung vom Hauptisomer I1 zum Nebenisomer I2 nochmals gezeigt. Die Unterschiede in der chemische Verschiebung zwischen I1 und I2 sind mit $\Delta\delta_C = 0.7\text{--}1.0\text{ ppm}$ bei beiden Kernen C-A ($\delta_C = 68.1\text{ (I1)} \leftrightarrow$

68.8 (I2) ppm; $\delta_C = 77.4$ (I1) \leftrightarrow 76.9 (I2) ppm) und C-B ($\delta_C = 123.1$ (I1) \leftrightarrow 124.1 (I2) ppm) sehr gering.

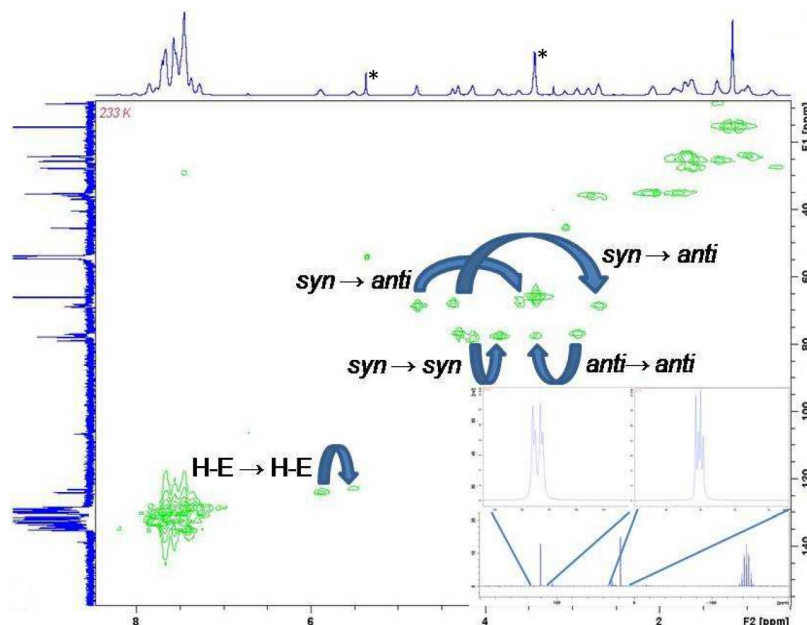
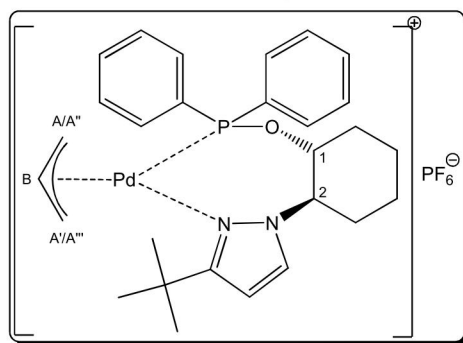
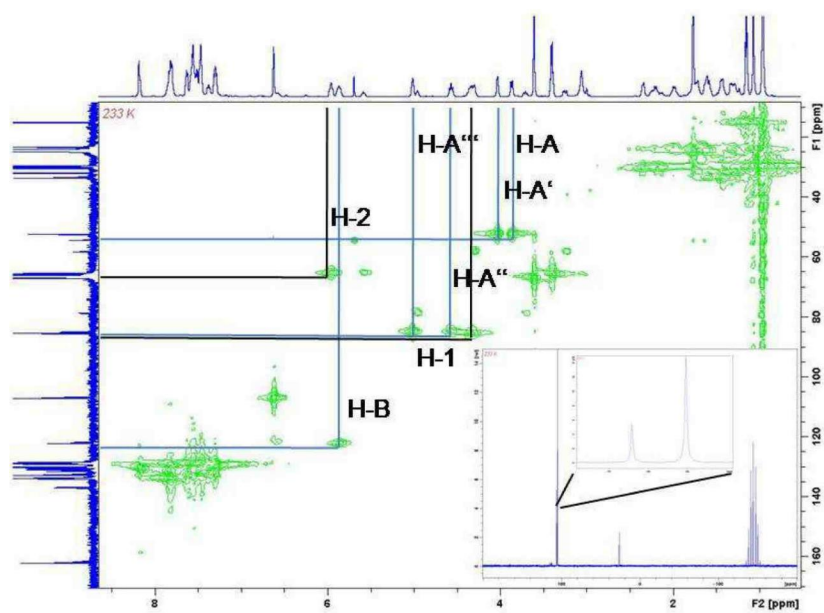


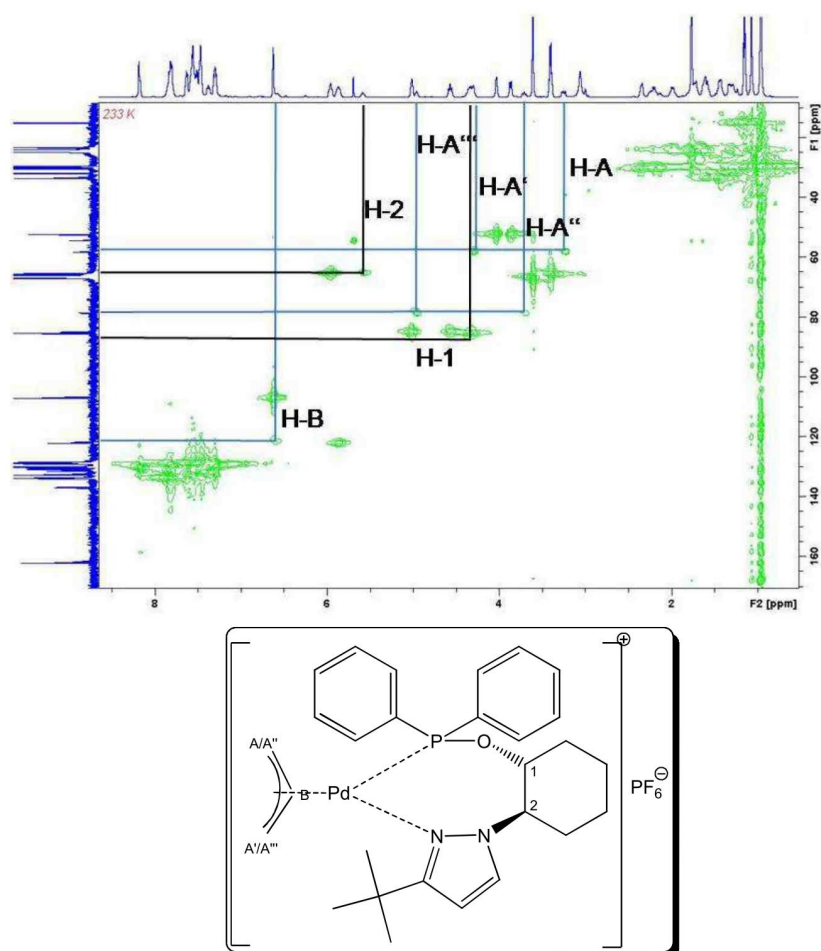
Abb. 270: CH-HMQC-NMR-Spektrum (600/150 MHz) von $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(RS,RS)\text{-}PhP^{Ph}POC)]^+PF_6^-$ in CD_2Cl_2 bei $T = -40^\circ C$; Einschub $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (242 MHz) bei $T = -60^\circ C$; * Et_2O , CD_2Cl_2 .

Analog der Dynamik der Verbindung **228** verhält sich auch der Komplex **223** mit einem *P,N*-Liganden (Abb. 271). Das Kohlenstoffatom C-**A**_{cis-P}, welches *trans* zum Pyrazol angeordnet ist, erfährt wegen der besseren Koordination an das Palladiumatom im ^{13}C -NMR-Spektrum eine stärkere Hochfeldverschiebung als das Kohlenstoffatom C-**A**_{trans-P} *trans* zum Phosphoratom und erscheint bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_C = 52.4$ ppm als Singulett. Bei C-**A**_{trans-P} ist wegen der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung ein Dublett bei $\delta_C = 84.9$ ppm ($^2J_{P,C} = 31.7$ Hz) zu erkennen. Bei dem Nebenisomer I2 welches bei $T = -40^\circ C$ im Verhältnis I1:I2 1:0.3 vorliegt erscheint das Allylkohlenstoffatom C-**A**_{trans-P} bei tieferem Feld ($\delta_C = 58.3$ ppm), das Kohlenstoffatom C-**A**_{cis-P} ($\delta_C = 78.7$ ppm ($^2J_{P,C} = 33.7$ Hz)) dagegen bei höherem Feld. Die Unterschiede sind mit $\Delta\delta_C = 3\text{--}4$ ppm schon beim unsubstituierten Allylsystem signifikant. Mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_C = 122.1$ ppm für das Isomer I1 und $\delta_C = 121.8$ ppm für das Nebenisomer I2 ist das Signal des internen Kohlenstoffatoms C-**B** bei beiden Isomeren nahezu identisch. Die $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten deuten auf eine stärkere Polarisierung des Allylliganden hin, wobei die Unterschiede zu einer Palladium-Kohlenstoff- σ -Bindung mit chemischen Verschiebungen im Bereich von ca. $\delta_C = 20$ ppm und für eine am Metallzentrum koordinierende Doppelbindung von ca. $\delta_C = 50$ ppm noch sehr groß sind. Das

Proton H-2 ist gegenüber dem freien Liganden bei Isomer I1 um $\Delta\delta_{\text{H}} = 2.03$ ppm tieffeldverschoben ($\delta_{\text{H}} = 5.96$ ppm) und bei Isomer I2 um $\Delta\delta_{\text{H}} = 1.65$ ppm etwas schwächer entschirmt wie bei I1 ($\delta_{\text{H}} = 5.58$ ppm). Der Wasserstoffkern H-1 tritt bei ca. $\Delta\delta_{\text{H}} = 0.30$ ppm höheren Feld in Resonanz. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint die breite Resonanz für den ionischen Komplex **223** bei Raumtemperatur gegenüber dem Neutralkomplex **222** um $\Delta\delta_{\text{P}} = 8.3$ ppm höheren Feld ($\delta_{\text{P}} = 106.0$ ppm). Die Hochfeldverschiebung gegenüber dem freien Ligand beträgt $\Delta\delta_{\text{P}} = 5.6$ ppm. Diese relative Hochfeldverschiebung im Phosphorspektrum des bidentaten Komplexes gegenüber dem freien Liganden ist zumindest bei dem ${}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC}$ -Liganden für die Metalle Rhodium und Palladium sehr charakteristisch. Dieser Trend kann aber nicht bei allen γ -*P,N*-Liganden nachgewiesen werden. So ergibt $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(RS,RS)\text{-}^{\text{Me}}\text{PztPOC})]^+\text{PF}_6^-$ (**224**) zwei Signale bei $\delta_{\text{P}} = 161.7$ und 182.5 ppm, was eine Entschirmung der Phosphorsignale gegenüber $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-}(RS,RS)\text{-}^{\text{Me}}\text{Pz}'\text{POC})]$ (**225**) ($\delta_{\text{P}} = 160.4$) und dem freien Liganden ($\delta_{\text{P}} = 145.2$) bedeutet. Die ebenfalls siebengliedrigen Oxazolinyl-Phosphinit Palladium-Komplexe zeigen im Kontrast zu den Pyrazolyl-Phosphinit-Palladium-Komplexen bei alkyl- und arylsubstituierten Phosphiniten eine sehr starke Tieffeldverschiebung. Die NMR-spektroskopischen Daten des Allylliganden stimmen mit den hier vorgestellten Daten sehr gut überein.^[216]



a)



b)

Abb. 271: *gs-CH-HMQC-NMR-Spektren von a) $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(RS,RS)\text{-}^1\text{PzPhPOC})]^+ PF_6^-$ Isomer 1 b) Isomer 2 in $(D_8)THF$ bei $T = -40\text{ }^\circ\text{C}$; Einschub a) $^31P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum.*

Durch die Komplexbildung erfahren die Substituenten am Phosphoratom eine stärkere Separation und eine Verschiebung der Signale relativ zum freien Liganden. Der in Abbildung 272 gezeigte Ausschnitt aus dem kombinierten *gs-CH-HMQC*-Spektrum des Komplexes **221** in CD_3CN und dem freien Liganden in C_6D_6 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ soll als Beispiel dienen. Die Tieffeldverschiebung im 1H -NMR-Spektrum ist in jedem verwendeten Lösungsmittel zu beobachten, kann aber in diesem Fall wegen der verschiedenen Lösungsmittel nicht genauer analysiert werden. Das polare CD_3CN ist das einzige Lösungsmittel, in dem der Komplex bei Raumtemperatur gut auswertbare Spektren ergibt. Bei tiefer Temperatur sind die Spektren wegen der beiden Isomere I1 und I2 im Aromatenbereich nicht auswertbar. Man erkennt zwei diastereotopie Furanylgruppen. Die größten Differenzen ergeben sich zwischen den Protonen H-12 und H-17 mit $\Delta\delta_H = 0.27\text{ ppm}$ und $\Delta\delta_C = 1.4\text{ ppm}$. Zugleich beobachtet man bei diesen Wasserstoffkernen im 1H -NMR-Spektrum eine starke Signalverbreiterung, wohingegen die Signale im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum scharfe Dubletts ergeben. Die *ipso*-Kohlenstoffatome C-

8 und **C-16** treten bei höherem Feld ($\Delta\delta_C = -6.4$ und -5.2 ppm) als beim freien Liganden in Erscheinung. Bei den Phosphor-Kohlenstoffkopplungen ergeben sich insbesondere bei den *ipso*-Kohlenstoffatomen ($^1J_{P,C} = 57.8$ und 89.6 Hz) gegenüber dem freien Liganden ($^1J_{P,C} = 14.5$ und 19.6 Hz) wesentlich größere Werte. Die Resonanzen des Pyrazols erscheinen gegenüber dem freien Liganden nur bei dem Kern **C-21** deutlich tieffeldverschoben ($\Delta\delta_C = 1.4$ ppm). Der Kohlenstoffkern **C-22** ist ähnlich wie das Atom **C-2** (sowie **C-A** im Allylliganden) im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum linienverbreitert.

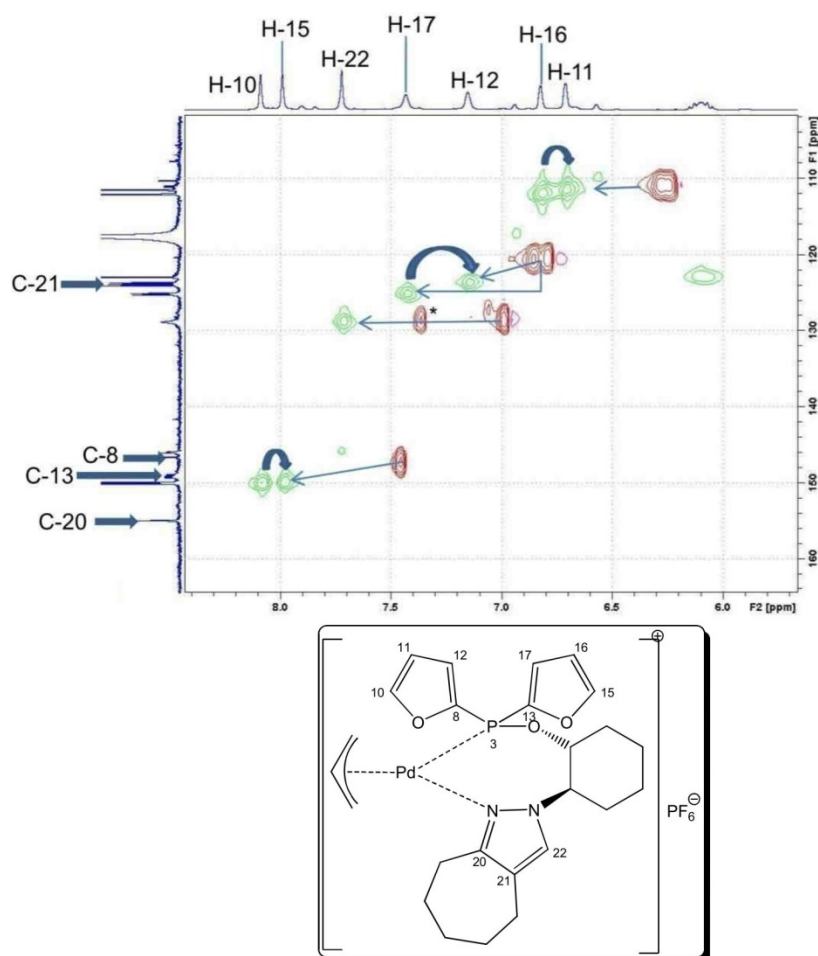


Abb. 272: Ausschnitt aus den überlagertem CH-HMOC-NMR-Spektren (600/150 MHz) von $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{CH}}Pz^{\text{Fu}}\text{POC})]^+PF_6^-$ in CD_3CN und dem freien Ligand in C_6D_6 (rote Signale bei $T = 25$ °C); * Verunreinigung.

Die $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstanten des Bisfuranlylphosphinites und des Pyrazols ändern sich gegenüber dem freien Liganden kaum. Für den Allylligand ergeben sich Kopplungskonstanten von $^1J_{C,H} \approx 160$ Hz, wobei für die Kerne **H-B** und **H-A_{P-syn}** keine Kopplungen bestimmt wer-

den können. Die gleich großen Kopplungskonstanten sprechen gegen eine ausgeprägte Polarisierung im Allylliganden auf Grund der Koordination des *P,N*-Liganden am Zentralatom.

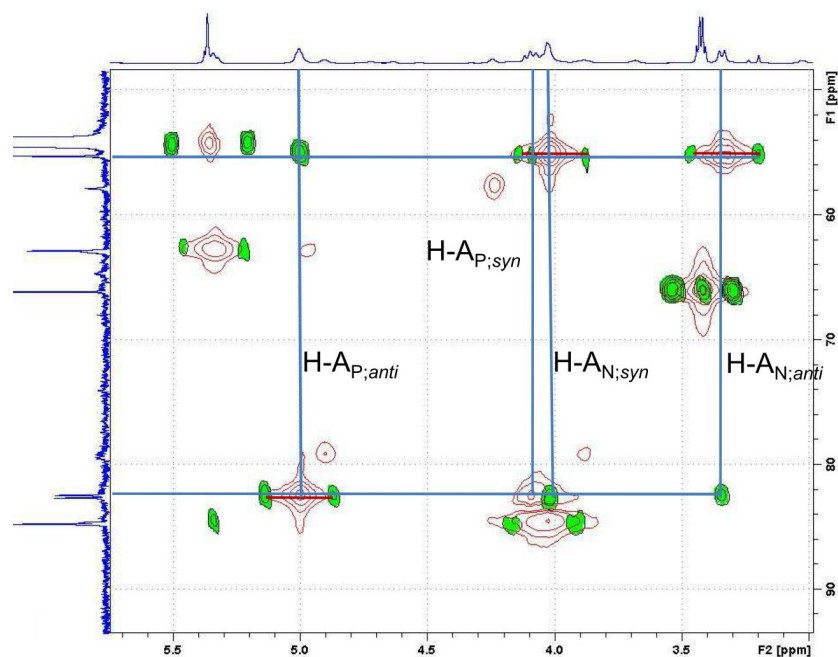


Abb. 273: Ausschnitt aus HMBC(grün)/¹³C-HMQC(rot)-NMR-Spektrum (600/150 MHz) von $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{CH}}Pz^{\text{Fu}}\text{POC)}]^+PF_6^-$ in CD_2Cl_2 bei $T = -40\text{ }^\circ\text{C}$.

Tab. 43: Ausgewählte ¹³C{¹H}-NMR-Daten $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{CH}}Pz^{\text{Fu}}\text{POC)}]^+PF_6^-$ in CD_3CN bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Nummer	Komplex		Ligand	
	δ_C [(ppm)]	$^xJ_{P,C}$ [Hz]	δ_C [ppm]	$^xJ_{P,C}$ [Hz]
C-11	111.5	8.3	110.6	1.1
C-16	112.3	8.3	110.7	-
C-12	123.8	30.3	120.0	5.4
C-17	125.6	27.6	120.5	4.7
C-10	149.9	6.9	146.8	3.3
C-15	150.0	15.5	147.2	3.9
C-8	145.8	93.8	155.1	14.5
C-13	149.0	55.2	156.4	19.6
<hr/>				
C-21	124.0	-	119.5	-
C-22	127.0	-	128.4	-
C-20	154.7	-	154.0	-

Ähnlich dem gs-NOESY-NMR-Spektrum von **228** erkennt man im Spektrum von **221** (Abb. 274) in CD_2Cl_2 bei $T = -40^\circ\text{C}$ ($d_8 = 0.5\text{ s}$) intensive Austauschsignale zwischen Isomer I1 und Isomer I2. Für die Methylengruppe H-A *trans* zum Phosphoratom gilt: *syn* \rightarrow *syn*; *anti* \rightarrow *anti*; für die Methylengruppe *trans* zum Pyrazol: *syn* \rightarrow *anti*; *anti \rightarrow *syn*. Ein Positionswechsel der Kohlenstoffkerne C-A relativ zum *P,N*-Liganden ist nicht zu erkennen. Daraus folgt, dass die Umlagerung durch den Bindungsbruch *trans* zum Phosphoratom erfolgt. Die Untersuchungsergebnisse der Umlagerung stehen somit im Einklang mit dem theoretischen Modell der π - σ - π -Umlagerung und den bisher publizierten Forschungsergebnissen bezüglich dem dynamischen Verhalten von Palladium-Allyl-Komplexen mit *P,N*-Liganden.^[194, 218, 219]*

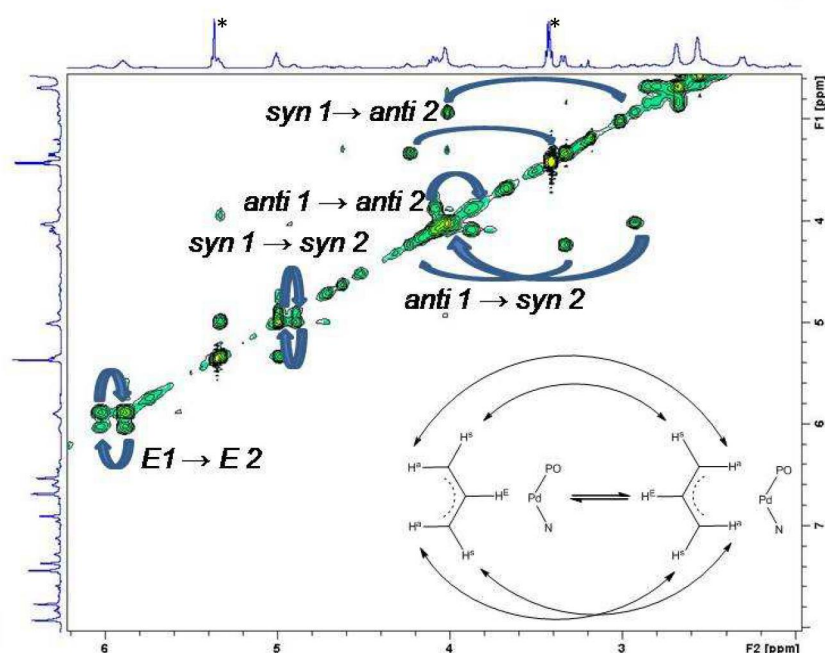


Abb. 274: Ausschnitt aus gs-NOESY-NMR-Spektrum (600 MHz) von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(\text{RS},\text{RS})\text{-}^{\text{CH}}\text{Pz}^{\text{Fu}}\text{POC})]^+\text{PF}_6^-$ in CD_2Cl_2 bei $T = -40^\circ\text{C}$ ($d_8 = 0.5\text{ s}$); * CD_2Cl_2 , Et_2O .

Aus den CH-HMQC- und H,H-COSY-NMR-Spektren von *cis*- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(\text{RR},\text{SS})\text{-PzA}^{\text{Ph}}\text{PC})]^+\text{PF}_6^-$ (**220**) in $(\text{D}_6)\text{DMSO}$ bei 25°C können insgesamt vier Isomere nachgewiesen werden. Beim Abkühlen auf $T = -40^\circ\text{C}$ verdoppelt sich die Anzahl auf insgesamt acht Isomere. Die beiden Hauptisomere I1 und I2, welche durch die relative Stellung der Allylgruppe verursacht werden liegen im Verhältnis 1:0.5 vor. Die Isomere Ia, Ib, Ic und Id liegen im Verhältnis von ca. 1:0.3:0.2:<0.1 vor. Dies könnte durch die beiden Konformationen des *cis*-konfigurierten *PzA*^{Ph}*PC*-Liganden und in die zwei möglichen Ringkonformeren des sieben-gliedrigen Chelatringes begründet sein.^[220] Eine genaue Analyse ist diesem sehr komplizierten Fall aber nicht möglich. Daher ist die Begründung spekulativ. Hinweise für das Vorhan-

densein von zwei Ringkonformeren im Metallazyklus können am Beispiel weiterer Allylkomplexe verdeutlicht werden. Im Falle von **224** erkennt man schon bei Raumtemperatur im ^1H - und im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei deutlich getrennte Systeme, welche bei tiefen Temperaturen nochmals in jeweils zwei Isomere aufspalten. Eine Auswertung der Spektren ist wegen der Komplexität aber nur teilweise möglich. Durch Kontrollexperimente kann man die Bildung eines $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-Ligand})\text{-Komplexes}$ ausschließen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **224** erscheinen bei $T = -60\text{ }^\circ\text{C}$ vier Resonanzen im Bereich zwischen $\delta_{\text{P}} = 157.7\text{ ppm}$ und $\delta_{\text{P}} = 180.8\text{ ppm}$. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind neben den vier Signalen des Pyrazolkohlenstoffatoms C-**23** ($\delta_{\text{C}} = 109.1, 109.2, 109.5$ und 109.7 ppm ; vgl. $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-(RS,RS)-}^{\text{Me}}\text{Pz}^t\text{POC})]$ $\delta_{\text{C}} = 103.9\text{ ppm}$), welche gegenüber dem freien Liganden eindeutig tieffeldverschoben sind, auch vier Resonanzen zu erkennen, die dem internen Allylkohlenstoffatom C-**B** ($\delta_{\text{C}} = 118.9, 119.8, 120.5$ und 120.7 ppm ; vgl. $[[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-(RS,RS)-}^{\text{Me}}\text{Pz}^t\text{POC})]$ $\delta_{\text{C}} = 115.9\text{ ppm}$) zugeordnet werden (Abb. 275).

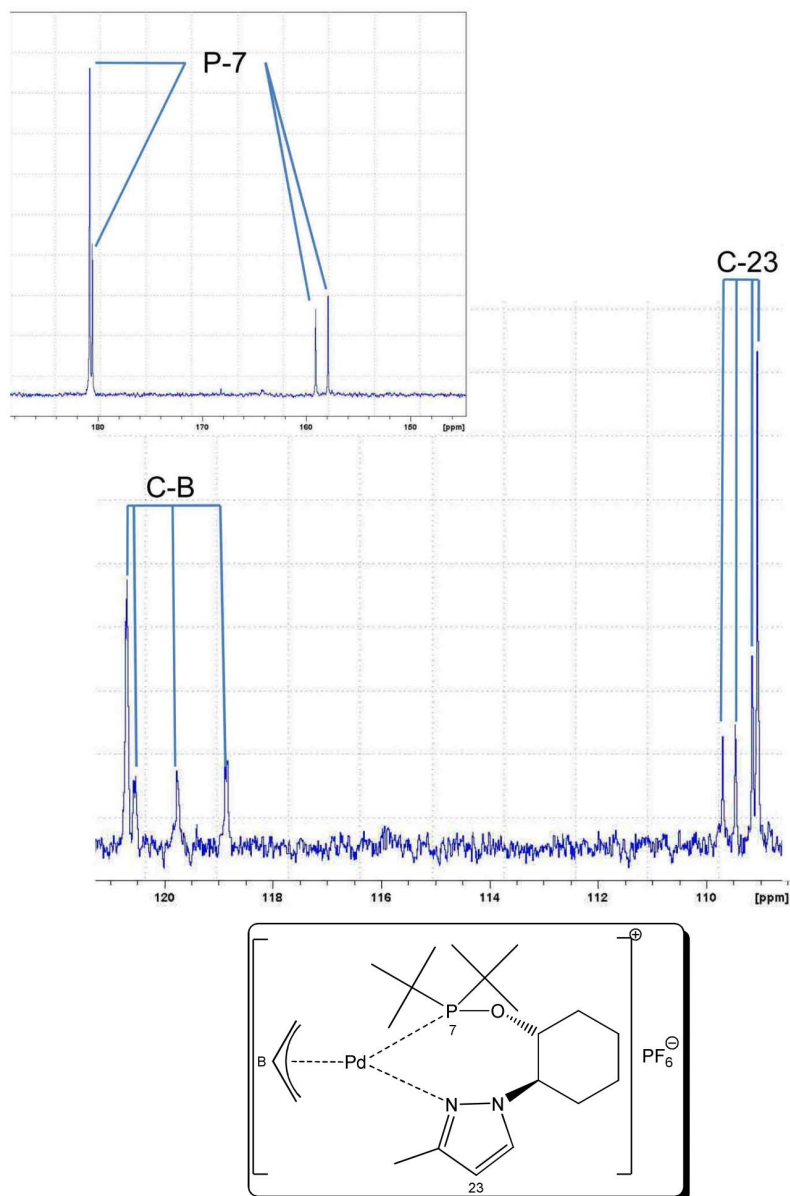


Abb. 275: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (242 MHz) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz) von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(RS,RS)\text{-}^{\text{Me}}\text{Pz}^{\text{I}}\text{POC})]^+\text{PF}_6^-$ in CD_2Cl_2 bei $T = -40\text{ }^\circ\text{C}$.

Als mögliche Ringkonformere können sich die energetisch stabile Sessel- und Halbsesselformen sowie die energetisch etwas höhere liegende Boots- und Halbbootsformen ausbilden. Für die Gleichgewichtskonstanten ergibt sich bei $T = -40\text{ }^\circ\text{C}$ für das Verhältnis Isomer A zu Isomer B ein Wert von $\ln K_{\text{A,B}} = 0.8$, für die Isomere I1 und I2 beträgt $\ln K_{\text{A,1,2}} = 0.69$ und $\ln K_{\text{B,1,2}} = 0.21$. Daraus ergeben sich für $\Delta G_{\text{A,B}} = 1.5\text{ kJ/mol}$, für $\Delta G_{\text{A,1,2}} = 1.3\text{ kJ/mol}$ und schließlich für $\Delta G_{\text{B,1,2}} = 0.4\text{ kJ/mol}$. Die Differenzen zwischen den Aktivierungsenthalpien der verschiedenen Isomere sind also vergleichsweise gering

Zu den oben beschriebenen Konformeren können sich desweiteren die entsprechenden invertierten Strukturen bilden. Die DFT-Rechnungen unter Annahme einer Bootsform und der invertierten Strukturen als mögliche Ringisomere des Kation $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(R,R)-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+$ in der Gasphase bei $T = 298 \text{ K}$ zeigen, dass sich alle vier Isomere (einschließlich der Rotamere des Allylliganden) diastereotop verhalten (Abb. 276). Der energetische Unterschied ist mit $\Delta G^0 = 0.17$ bis 2.77 kJ/mol für die freie Bildungsenthalpie vergleichbar und sehr gering. Für die Ringisomerie sollten beide Formen nahe zu gleich populiert sein. Für die "Rotamere" ergeben sich Isomerenverhältnisse zwischen 3:2 und 3:1. Im Vergleich zu den spektroskopischen Daten ergeben sich Relationen für die Ringisomere A1:A2 von ca. 2:1, 3:1 und für die Rotamere I1 und I2 von ca. 6:1.

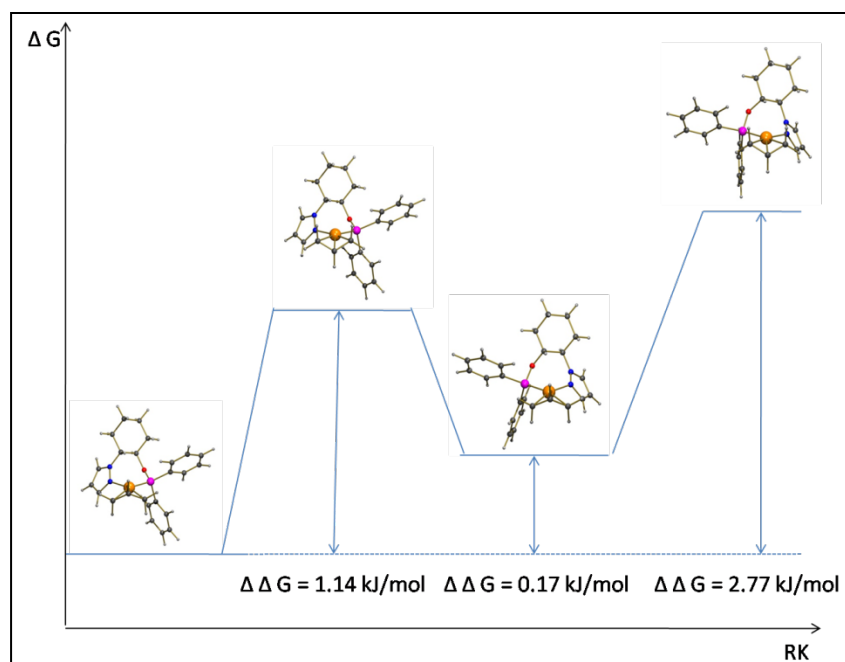
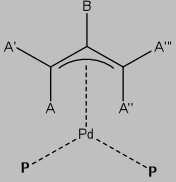
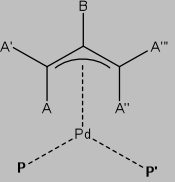
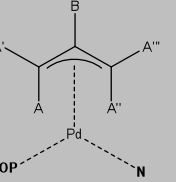
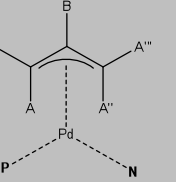


Abb. 276: DFT-Rechnung zu Isomerenbildung des Kations $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(R,R)-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+$; Die Ringisomerie ist anhand einer Bootsform und ihrer inversen Struktur untersucht worden (Basissatz bla bla bla).

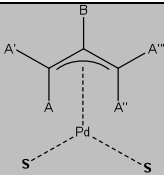
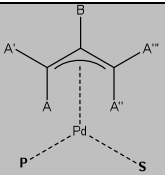
Im $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS,S)-Cam}^{\text{Bz}}\text{S}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{SbF}_6^-$ (**216**) mit einem *P,S*-Liganden in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur sind insgesamt vier Signale bei $\delta_{\text{P}} = 120.4$ (I1; D1); $\delta_{\text{P}} = 120.5$ (I1; D2); $\delta_{\text{P}} = 134.8$ (I2; D1) und $\delta_{\text{P}} = 134.9$ (I1; D1) nachweisbar. Die zusätzliche Aufspaltung der Signale des Hauptisomers I1 und Nebenisomers I2 kann durch das Diastereomeregemisch des Liganden oder durch die Diastereomerenbildung am neu gebildeten Stereozentrum am Schwefelatom erklärt werden.

Aus dem CH-HMQC-Spektrum ergeben die Kohlenstoffatome C-A, welche *trans* zum Schwefelatom angeordnet sind, mehrere verbreiterte Signale bei $\delta_C = 64.5$. Die Kerne C-A' des Allylliganden in *trans*-Position zum Phosphoratim bilden ein breites Singulett bei $\delta_C = 77.5$ ppm. Dem zentralen Kohlenstoffatom tritt bei $\delta_P = 122.3$ ppm in Resonanz. [89, 221]

Tab. 44: Auswahl aus NMR-Daten verschiedener Allylkomplexe des Typs $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+X^-$.

	 210		 228		 223		 220	
	$^1H / ^{13}C$ (- 70)		$^1H / ^{13}C$ (- 40)		$^1H / ^{13}C$ (- 40)		$^1H / ^{13}C$ (- 60)	
	(D ₈)THF		CD ₂ Cl ₂		(D ₈)THF		CD ₂ Cl ₂	
	1H	^{13}C	1H	^{13}C	1H	^{13}C	1H	^{13}C
Isomer 1								
A	3.10	75.7	2.69	68.1	3.87	52.4	2.60	56.9
A'	4.10	76.9	4.77	68.1	4.03	52.4	3.96	56.9
A''	3.94	75.7	2.96	77.4	4.59	84.9	3.74	79.9
A'''	4.63	76.9	4.30	77.4	5.03	84.9	4.83	79.9
B	6.18	125.8	5.88	123.1	5.86	121.1	5.95	122.2
Isomer 2								
A	-		3.60	68.8	3.25	58.3	3.12	53.2
A'	-		4.36	68.8	4.30	58.3	3.88	53.2
A''	-		3.43	76.9	3.71	84.9	3.95	82.5
A'''	-		4.36	76.9	4.96	84.9	4.86	82.5
B	-		5.51	124.1	6.57	121.8	5.73	121.9

Tab. 45: Auswahl aus NMR-Daten verschiedener Allylkomplexe des Typs $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+X^-$.

					
		208		216	
		$^1H / ^{13}C$ (25)		$^1H / ^{13}C$ (25)	
		CDCl ₃		CD ₂ Cl ₂	
	1H	^{13}C	1H	^{13}C	
A	3.00–3.22	65.8	2.84	64.5	
A'	3.00–3.22	65.8	3.07–3.99	64.5	
A''	4.01–4.17	65.8	3.07–3.99	77.7	
A'''	4.01–4.17	65.8	3.07–3.99	77.7	
B	5.50	114.2	5.81	122.4	

In Tabelle 46 sind die chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren und die Differenzen zu den freien Liganden (Δ_p) der verschiedenen Palladiumallylkomplexe aufgelistet.

Tab. 46: ^{31}P -NMR-Daten zu den Palladiumallylkomplexe.

Nummer	Ligand [Anion]	^{31}P [ppm / Lsm] (25 °C)	$\Delta\delta$ [ppm]*
208	$Ph^{Ph}SP$ [BF ₄]	-	-
209	$BzO^{Ph}POB$ [SbF ₆]	127.2 [CDCl ₃]	+ 10.6
210	$Ph^{Ph}POP$ [PF ₆]	127.1 [CDCl ₃]	+ 12.9
211	$Ph^{Ph}POP$ [Cl]	127.1 [CDCl ₃]	+ 12.9
212	Ph^TPOP (PF ₆)	136.6 [CDCl ₃]	+ 34.6
213	<i>Phenphos</i> [BF ₄]	145.5 [CDCl ₃]	+ 15.9
214	<i>Tadphos</i> [BF ₄]	124.3 [CDCl ₃]	- 7.5
<i>dias-214</i>	<i>Tadphos</i> [BF ₄]	122.6 [CDCl ₃]	- 11.1
215	<i>Binphos</i> [BF ₄]	143.3; 146.2 [CDCl ₃]	- 2.0; - 4.9
216	$BzS^{Ph}POP$ [SbF ₆]	134.7; 134.8 [CDCl ₃] 120.4; 120.5	+ 20.1; + 20.2 + 6.0; + 6.1
217	tPzPhenphos [PF ₆]	119.8, [CDCl ₃]	-8.7
218	$^tPz^{Ph}POP$ [ClO ₄]	112.9; 113.0 [CD ₂ Cl ₂]	- 2.5; - 4.3
219	$Pz^{Ph}POC$ [PF ₆]	115.6; 116.9 [CDCl ₃]	+ 4.3; + 5.6
220	$PzA^{Ph}POC$ [PF ₆]	61.3 [(D ₆)DMSO]	+ 25.7
221	$^{CH}Pz^{Fu}POC$ [PF ₆]	64.4 [(D ₆)Aceton]	- 1.3
222	$^tPz^{Ph}POC$ [Cl]	114.3 [CDCl ₃]	+ 2.7
223	$^tPz^{Ph}POC$ [PF ₆]	106.4; 108.2 [CD ₂ Cl ₂]	- 5.2; - 3.4
223A	$^tPz^{Ph}POC$ [ClO ₄]	106.4; 108.2 [CD ₃ CN]	- 5.2; - 3.4
223B	$^tPz^{Ph}POC$ [BF ₄]	107.0; [CD ₃ CN]	
223C	$^tPz^{Ph}POC$ [SbF ₆]	107.3; 108.2 [CD ₃ CN]	
224	$^{Me}Pz^tPOC$ [PF ₆]	161.7; 182.5 [CD ₂ Cl ₂]	+ 16.5; + 37.2
225	$^{Me}Pz^tPOC$ [Cl]	160.4 [CD ₂ Cl ₂]	+ 15.2
226	$^{Cy}Pz^{Ph}POC$ [Cl]	114.4 [CD ₂ Cl ₂]	+ 2.9
227	$^{Ph}P^{Ph}POC$ [Cl]	21.7; 122.3 [CD ₂ Cl ₂]	+ 32.0; + 15.6
228	$^{Ph}P^{Ph}POC$ [PF ₆]	21.8; 123.3 [CDCl ₃]	+ 32.1; + 16.6

* Komplex – freier Ligand

3.16.2.3. Massenspektrometrie

Massenspektrometrisch sind alle Allylkomplexe mittels MALDI-TOF-TOF-Messungen sehr gut nachweisbar. Es kann bei den Komplexen des Typs $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ jeweils das Fragment $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+$ und teilweise das Kation $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})-$

$\text{H}]^+$ mit der für das Palladiumatom charakteristischen Isotopenverteilung detektiert werden (Abb. 277). Die Bildung eines Kations $[(\text{Pd}^{\text{I}})_2(\eta^3\text{-Allyl})(\text{Ligand})]^+$ kann massenspektrometrisch bei den isolierten Komplexen und bei der Katalyse nicht beobachtet werden.^[222] Bei den Komplexen $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-Ligand})]$ und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{Cl}^-$ ist als intensitätsschwaches Signal das Ion $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+$ nachweisbar.

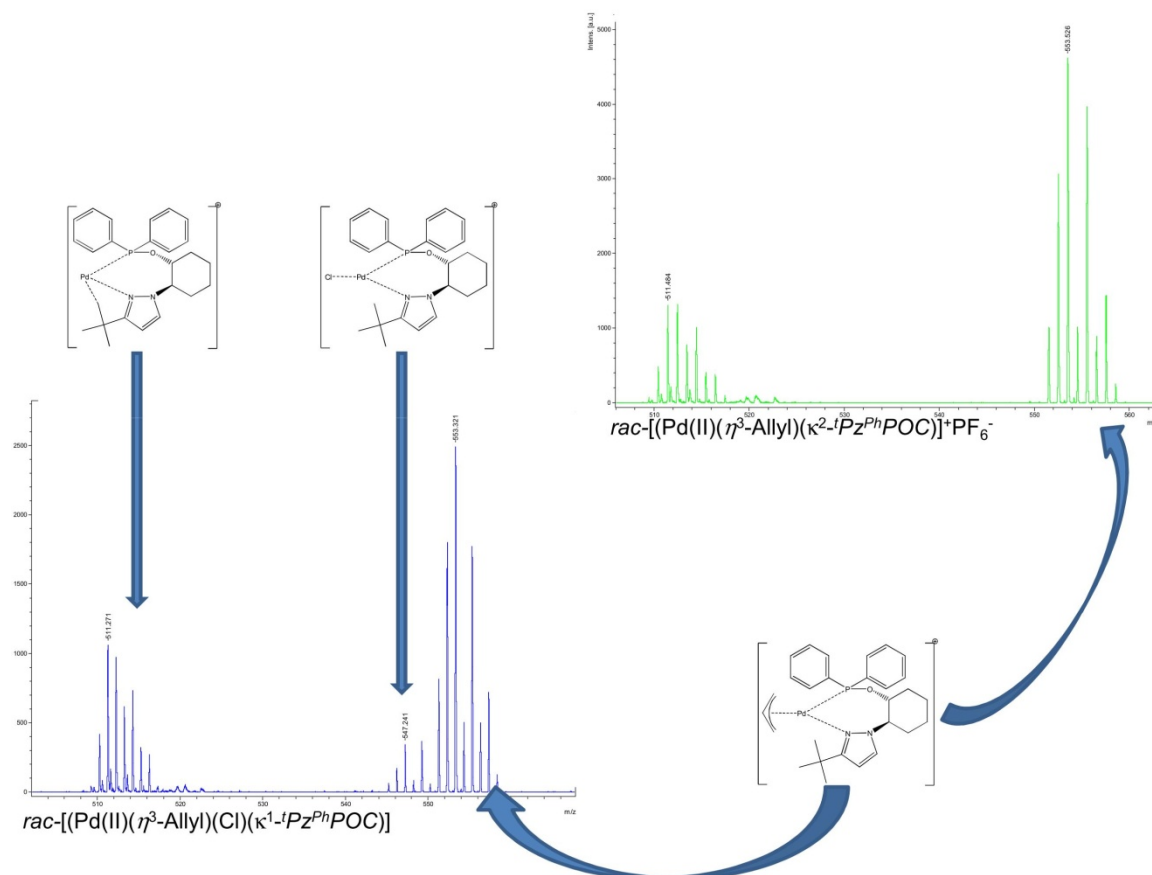


Abb. 277: MALDI-TOF-TOF-Spektren von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{PF}_6^-$ und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]$.

3.16.2.4. Infrarotspektroskopie

Das Infrarotspektrum (Abb. 278) von **222** und **223** als repräsentatives Spektrum für ein neutralen und ionischen Palladiumallylkomplex zeigt nur geringe Veränderungen gegenüber dem freien Liganden. Der Allylligand erzeugt nur sehr intensitätsschwache Absorptionsbanden. Möglicherweise sind die Banden bei $\tilde{\nu} = 1455, 1391, 1024, 954 \text{ cm}^{-1}$ dem Allylliganden zu zuordnen.^[223] Die P-F-Streckschwingung des PF_6^- -Anions (**223**) bilden eine intensive Bande

bei $\tilde{\nu} = 838 \text{ cm}^{-1}$, welche zumindest die kationischen Natur der Verbindung bestätigt. In Tabelle 45 sind die intensivsten Absorptionsbanden der verwendeten Anion aufgelistet.^[224]

Bei dem Anion BF_4^- ist den meisten Spektren zwei Banden bei $\tilde{\nu} = 1056 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1065\text{--}1095 \text{ cm}^{-1}$. Das Aufspalten einer Valenzschwingung in zwei Banden kann durch Wasserspuren hervorgerufen werden oder durch eine schwache Koordination des Anions am Metallzentrum.

Tab. 47: Wellenzahlen der intensivsten Absorptionsbanden im IR-Spektrum verschiedener Anionen.

Anion	Wellenzahl [cm^{-1}]
ClO_4^-	1096 (s)
BF_4^-	1065–1095 (m), 1056 (s)
PF_6^-	838 (s br)
SbF_6^-	657 (s)

In Tabelle 48 sind die sichtbaren Banden im Bereich der Phosphinit- bzw. Phosphitschwingungen zwischen $\tilde{\nu} = 1100\text{--}930 \text{ cm}^{-1}$ vom Komplex und vom freien Liganden. Zu erkennen ist dass weitere Absorptionsbande im Spektrum der Komplexe zu erkennen sind. Unter Berücksichtigung der IR-Spektren der Dichloropalladiumkomplexe ist die intensive Bande bei $\tilde{\nu} \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ eine Schwingung des Phosphinites zu zuordnen. Die weiteren Banden könnten u.a. durch den Allylliganden zugeordnet werden.

Tab. 48: Wellenzahlen der Absorptionsbanden im IR-Spektrum im Bereich der Phosphinitvalenzschwingungen im freien Liganden und im Komplex.

Nummer	Wellenzahl(Komplex) [cm^{-1}]	Wellenzahl (freier Ligand) (cm^{-1})
209	1105 (m)	1094 (m)
210	1105 (m), 1076 (m), 1025 (m)	1061 (m), 995 (m)
212	1076 (m), 1043 (m)	1057 (m), 1001 (m)
219	1104 (m), 1034 (m)	1045 (s)
221	1132 (m), 1014 (m), 970 (m)	1037 (m), 1007 (m), 966 (m)
222	1102 (m), 1048 (m), 1025 (m), 954 (m)	1048 (s)
223	1105 (s), 1027 (s), 1003 (s); 960 (s)	1048 (s)
228	1103 (m), 1015 (m), 970 (m)	1095 (m), 1027 (m), 936 (m)

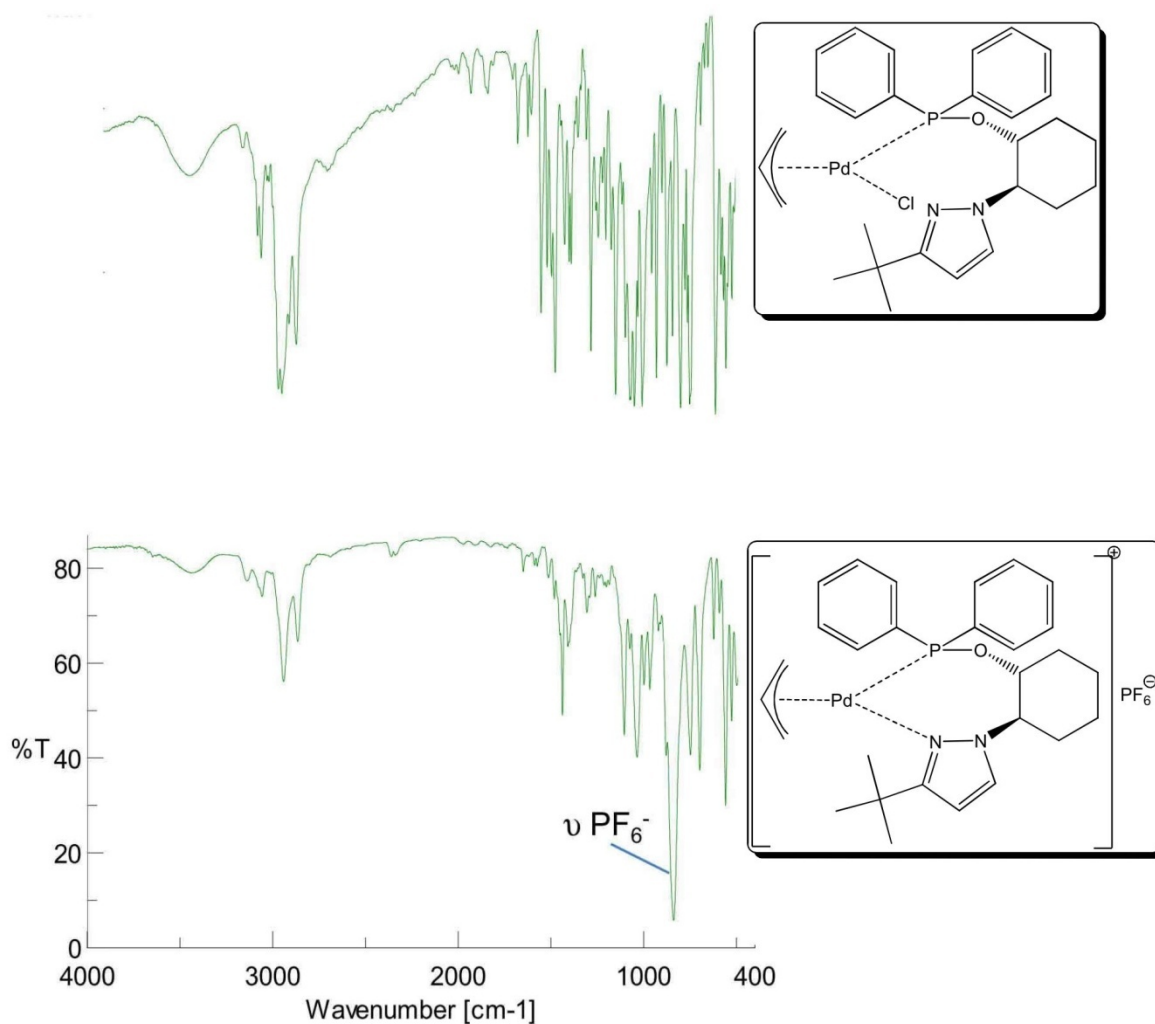


Abb. 278: IR-Spektren von $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{Ph}\text{POC})]$ und $[Pd^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(S,RS)-}^t\text{Pz}^{Ph}\text{POC})]^+PF_6^-$ als KBr-Pressling.

3.16.2.5. Kristallstrukturen

In den Abbildungen 279, 281 und 282 sind die Kristallstrukturen der Verbindungen **210**, **223** und **228** abgebildet. Alle drei Verbindungen können durch eine schnelle Diffusion von Diethylether in $CDCl_3$ (NMR-Röhrchen), in dem die Komplexe gelöst sind innerhalb eines Tages kristallisiert werden. Der Palladiumkomplex **223** kristallisiert in der polaren Raumgruppe $Pca2_1$ mit drei unabhängigen Komplexmolekülen. Die Verbindung kristallisiert mit jeweils einem Äquivalent $CDCl_3$. Von den drei unabhängigen Molekülen besitzen zwei Moleküle die Konfiguration (R_{Pd}, R, R) -**223** und ein Molekül die Konfiguration (S_{Pd}, R, R) -**223**.^[225] Die sieben-gliedrigen Chelatringe besitzen jeweils eine δ -Konformation. Die beiden Phenylgruppen des Bisphosphinitfragment nehmen eine axiale und äquatoriale Position ein (Tab. 47). Der Bißwinkel ϕ berechnet sich zu $\phi = 98.5^\circ$. Die vom Allylliganden aufgespannte Ebene ist gegenüber der von den terminalen Kohlenstoffatomen des Allylliganden und dem koordinieren-

den Phosphoratom und dem Stickstoffatom aufgespannten Ebene (quadratisch planarer Komplex) um 65.0° verkippt (Abb. 279d).

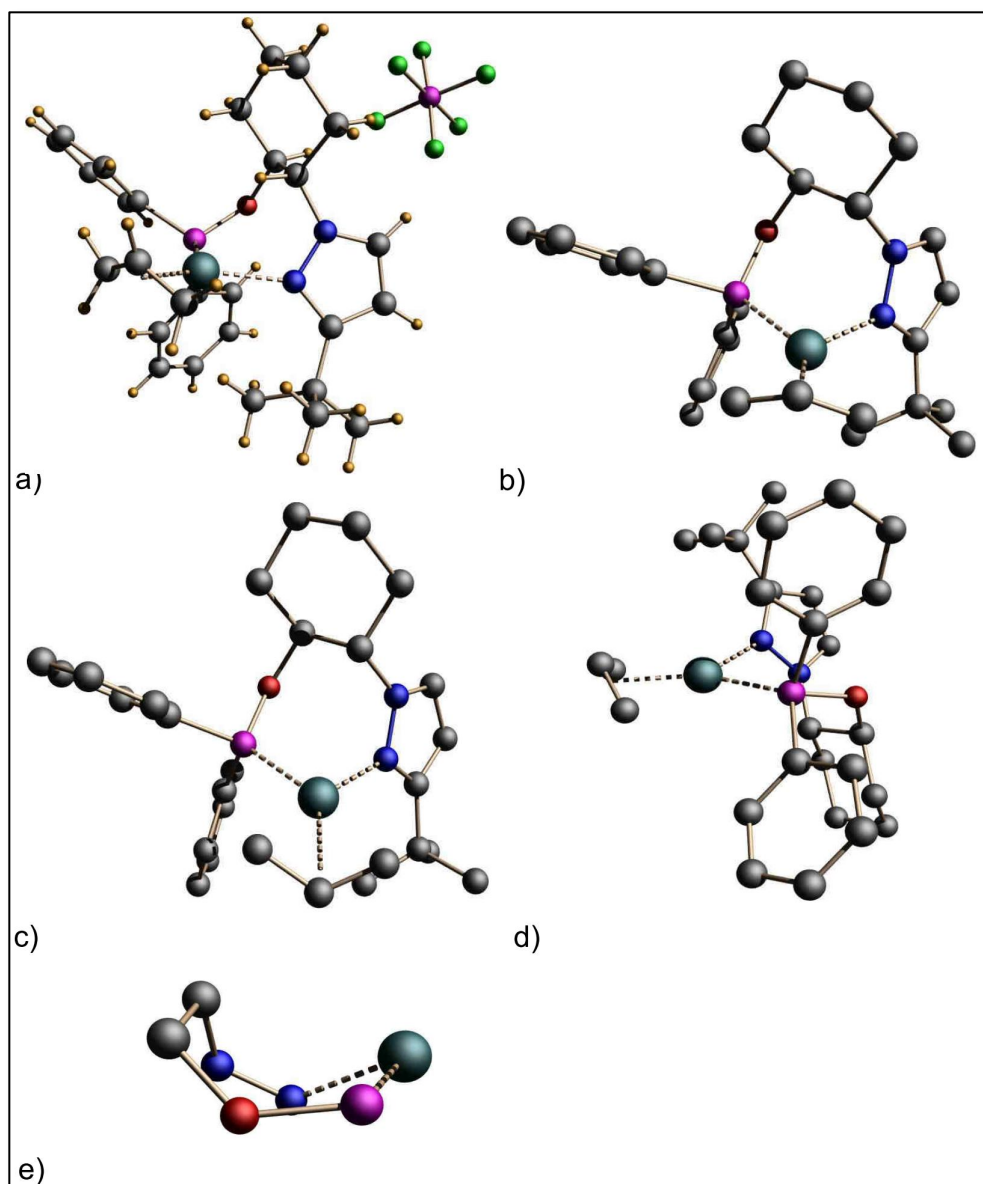


Abb. 279: Kristallstruktur von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^1\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{PF}_6^-$ in verschiedenen Ansichten; a) $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(R,R)-}^1\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{PF}_6^-$ b) Isomer II von $[\text{Pd}(\text{II})(\text{Allyl})(\text{R,R})\text{-}^1\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{PF}_6^-$ ohne Anion; c) Isomer I2 von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^1\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{PF}_6^-$ ohne Anion; e) Chelating von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})((\text{R,R})\text{-}^1\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{PF}_6^-$; $R_1(\text{w}R_1)$: 0.0356(0.0887). Raumgruppe: $\text{Pca}2_1$; farblose nadelförmige Kristalle aus $\text{CDCl}_3 / \text{Et}_2\text{O}$ -Diffusion (25°C); enthält drei unabhängige Moleküle pro Elementarzelle; kristallisiert mit einem äquivalent CDCl_3 pro Komplex; ein CDCl_3 ist fehlgeordnet. Das Lösungsmittel ist wegen der besseren Übersicht nicht abgebildet.

Der zweite Palladiumallylkomplex (Abb. 281) mit einem *P,N*-Liganden **228** ist im Cyclohexanring und im Allylliganden fehlgeordnet. Bei der Fehlordnung handelt es sich um eine Überlagerung beider Enantiomere des Liganden **135**. Bei dem Allylliganden ist eine Überlagerung beider Isomere I1 und I2 zu erkennen. Auch bei diesem Komplex befinden sich die beiden Substituenten *R* in einer axialen und äquatorialen Position. Die Festkörperstruktur von **212** ist in Abbildung 282 gezeigt. Das Hexafluorophosphatanion sowie der Allylligand sind fehlgeordnet. Der Palladiumkomplex mit dem Bisphosphinitligand der Konfiguration (*R,R*)-*Ph*^{Ph}*POP* besitzt einen siebengliedrigen Chelatring mit einer δ -Konformation. Gegenüber dem Dichloropalladiumkomplex **192** ist bei einem Diphenylphosphinitfragment die Phenylgruppen axial und äquatorial angeordnet (vgl. Tab. 49). Auch sind die Blockierungen der Halbräume am Zentralatom stärker ausgeprägt. In der Quadrantendarstellung (Abb. 283) wird der rechte obere und der linke untere Halbraum blockiert. Der Diederwinkel θ beträgt 87.8° und somit kleiner als bei Verbindung **192**. Der Bißwinkel ϕ berechnet sich zu $\phi = 97.8^\circ$. Die vom Allylliganden aufgespannte Ebene ist gegenüber der von den terminalen Kohlenstoffatomen des Allylliganden und dem koordinierenden Phosphoratom und dem Stickstoffatom aufgespannten Ebene (quadratisch planarer Komplex) um 64.0° verkippt (Abb. 282b).

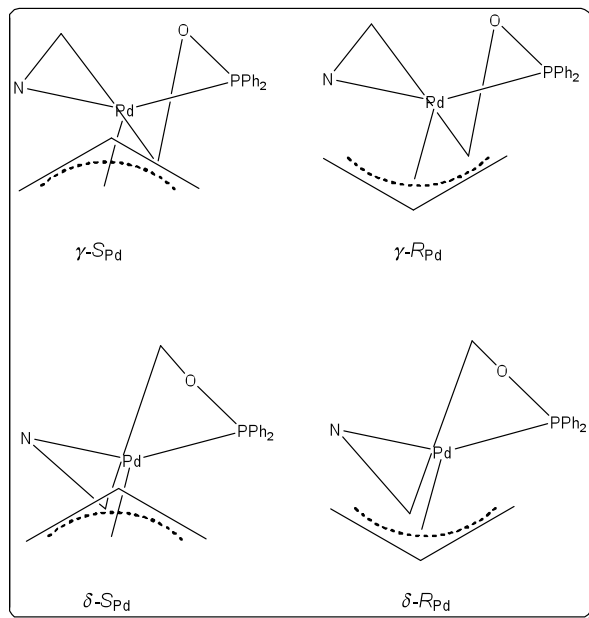


Abb. 280: Erläuterung zur Stereoisomerie bei Allylkomplexe.

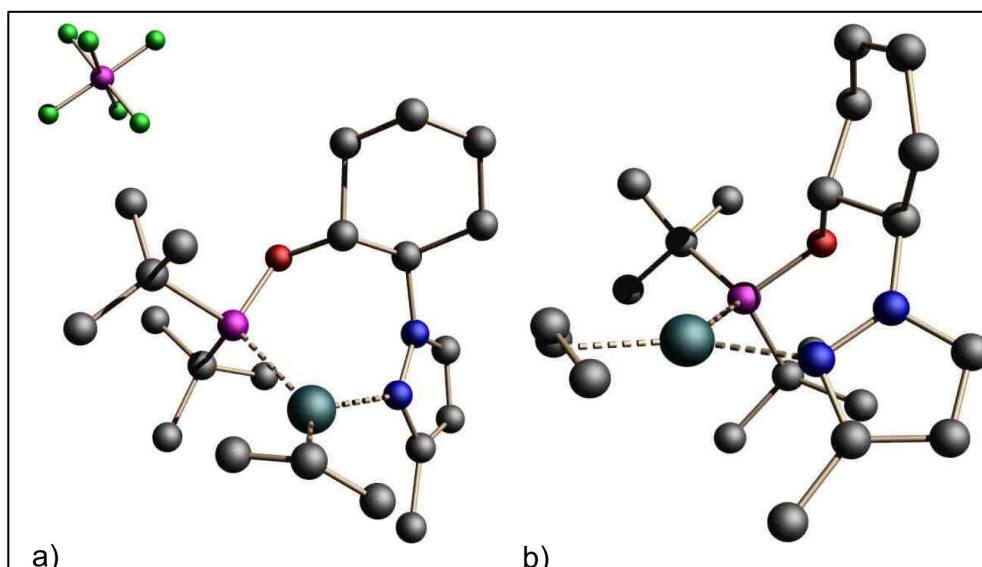


Abb. 281: Kristallstruktur von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{Me}}\text{Pz}^1\text{POC})]^+ \text{PF}_6^-$ in verschiedenen Ansichten; $R_1(wR_1)$: 0.03131(0.0732). Raumgruppe: $P2_1/n$; farblose nadelförmige Kristalle aus $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ -Diffusion (25 °C); Cyclohexylring und Allyl ist fehlgeordnet (enthält beide Enantiomere des racemischen Liganden und beide Rotamere I1 und I2). Zur besseren Übersicht ist nur ein Isomer dargestellt.

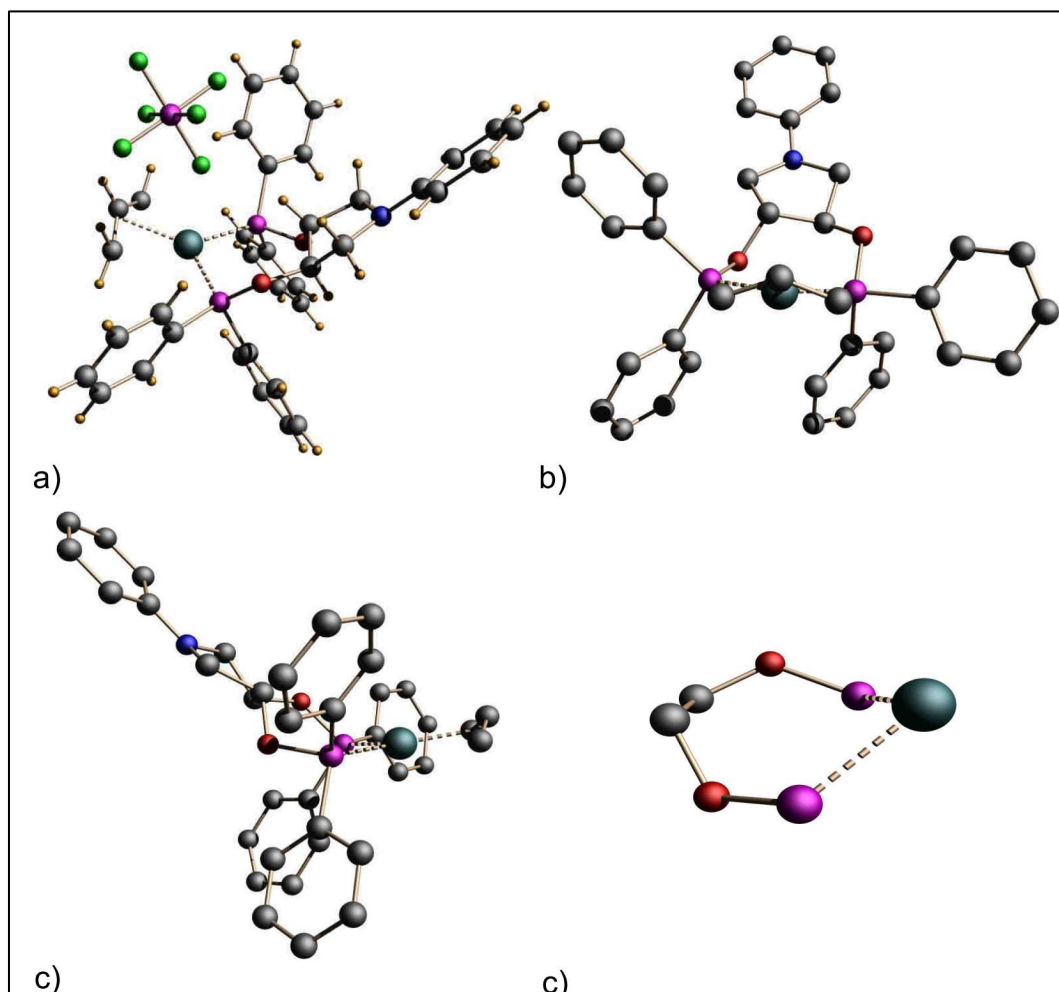


Abb. 282: Kristallstruktur von $(+)\text{-[Pd}^{\text{II}}(\text{Allyl})((R,R)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{PF}_6^-$ in verschiedenen Ansichten; Flack-Parameter: 0.005(7); $R_1(wR_1)$: 0.0283(0.0654). Raumgruppe: $P1$; farblose Kristalle aus $\text{CDCl}_3 / \text{Et}_2\text{O}$ -Diffusion (25 °C); Allylligand und Anion PF_6^- sind fehlgeordnet.

In Tabelle 50 sind die Bindungslängen zwischen dem Palladiumatom und den koordinierenden Atomen aufgelistet. Bei Verbindung 223 sind die beiden Moleküle des Isomers 1 unabhängig und unterscheiden sich somit leicht in den Bindungslängen und Bindungswinkel. Der Phosphor-Palladium-Abstand liegt im Bereich zwischen $d = 2.2658 \text{ \AA}$ und $d = 2.3215 \text{ \AA}$. Die Bindungslängen zwischen dem Stickstoff- und dem Palladiumatom sind kürzer und liegen im Bereich zwischen $d = 2.135 \text{ \AA}$ und $d = 2.141 \text{ \AA}$. Die Abstände zwischen den terminalen Kohlenstoffatome und dem Zentralatom *trans* zu den Phosphoratomen liegen zwischen $d = 2.189 \text{ \AA}$ und $d = 2.319 \text{ \AA}$. *Trans* zu den Stickstomen zu die Bindungslängen kürzer ($d = 2.097\text{--}2.2141 \text{ \AA}$). Die koordinierende Stickstoffatom bzw. des Phosphoratome besitzen somit einem *trans*-Einfluss auf die Bindungslängen des Kolliganden. Die Abstände der internen Kohlenstoffatome der Allylliganden zum Palladium schwanken stark ($d = 2.123\text{--}2.206 \text{ \AA}$). Die Bin-

bindungslängen innerhalb des Allylliganden sind unterschiede zwischen den beiden Isomere I1 und I2 zu erkennen. Bei einem Isomer sind die Bindungslängen nahezu identisch. Beim anderem Isomer sind starke Unterschiede zu erkennen. So liegen die Bindungslängen bei 223 *trans* zum Phosphoratom bei $d = 1.34 \text{ \AA}$, *trans* zum Stickstoffatom bei $d = 1.43 \text{ \AA}$.

Tab. 49: Berechnete Winkel der Komplexe 210, 223 und 228.

Nummer	ω	ω'	δ	δ'	γ	γ'	α	α'	β	β'	ϕ
210	68.9	32.5	40.8	87.6	63.7	24.8	60.8	1.6	39.4	52.8	97.5
223	67.5	63.5	20.8	52.6	81.4	-	63.7	-	16.3	48.4	89.5
228	68.6	52.8	28.7	47.5	83.6	-	61.9	-	21.1	43.8	94.4

Tab. 50: Ausgewählte Bindungslängen der Komplexe 210, 223 und 228.

d [\AA]	212	223	224
P(1)-Pd I1	2.2939(14)	2.2808(5)	2.3215(8)
P(2)-Pd I1	2.3029(14)	2.2658(14)	-
P(1)-Pd I2	-	2.2976(16)	-
N-Pd (I1)	-	2.141(5)	2.135(2)
N-Pd (I1)	-	2.141(5)	-
N-Pd (I2)	-	2.139(3)	-
C(A)-Pd I1	2.189(7)	2.108(6)	2.117(3)
C(A)-Pd I1	-	2.097(6)	-
C(A)-Pd I2	-	2.125(7)	-
C(B)-Pd I1	2.192(10)	2.147(7)	2.123(8)
C(B)-Pd I1	-	2.147(8)	-
C(B)-Pd I2	2.206(6)	2.165(5)	2.184(4)
C(A')-Pd I1	2.185(6)	2.215(6)	2.130(3)
C(A')-Pd I1	-	2.234(6)	-
C(A')-Pd I2	-	2.219(3)	-
C(A')-C(B) I1	1.313(11)	1.333(10)	1.404(9)
C(A')-C(B) I1	-	1.356(9)	-
C(A')-C(B) I2	1.376(11)	1.329(2)	1.365(5)
C(B)-C(A) I1	1.342(11)	1.415(10)	1.255(10)
C(B)-C(A) I1	-	1.430(8)	-
C(B)-C(A) I2	1.276(11)	1.309(6)	1.356(6)

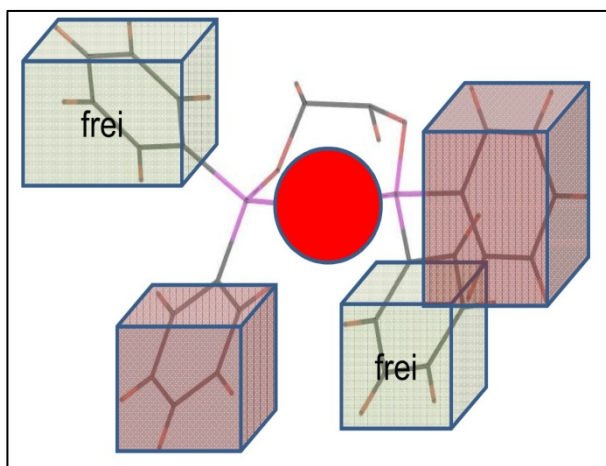


Abb. 283: Quadrantendarstellung eines Palladiumkomplexes mit einem (R,R) - R^R POP-Liganden.

3.17. Platinkomplexe

3.17.1. Synthese der Platinkomplexe

Die Vorstufe $[\text{Pt}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ wird durch einstündiges Erhitzen von Platindichlorid in Benzonitril bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. Die Komplexierungen mit den P,P -, P,S - oder P,N -Liganden wird in Methylenchlorid bei Raumtemperatur durchgeführt. Eine eindeutige Farbänderung ist während der Reaktion nicht zu beobachten. Die isolierten farblosen Verbindungen sind an Luft stabil.

3.17.2. NMR-Spektroskopie

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind ähnlich wie bei den Rhodium- und Iridiumkomplexen, die Signale der Platinkomplexe im Vergleich zu den Palladiumkomplexen tieffeldverschoben. Die Resonanz der Phosphoratome bei der Verbindung $[\text{Pt}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ (**229**) erscheint als Singulett mit zwei Sateliten bei $\delta_{\text{P}} = 94.7\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{Pt,P}} = 4089.4\text{ Hz}$), welches im Vergleich zum Palladiumkomplex **192** um $\Delta\delta_{\text{P}} = 28.4\text{ ppm}$ tieffeldverschoben ist (Abb. 284).^[226, 227] Die Platin-Phosphor-Kopplung liegt im typischen Bereich für *cis*-Dichloro-platinkomplexe.^[228]

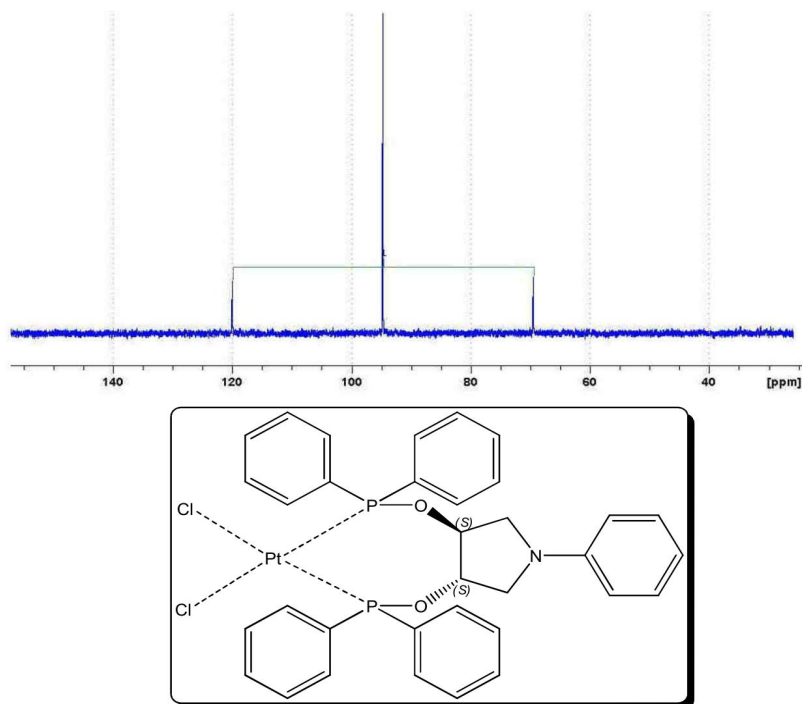


Abb. 284: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81 MHz) von $[\text{Pt}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ in CDCl_3 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Der Platinkomplex $[\text{Pt}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(RS,RS,S)\text{-Cam}^{\text{Bz}}\text{S}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ (**231**) bildet im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 285) ein scharfes Singulett mit zwei Platinsateliten bei $\delta_{\text{P}} = 91.6\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{Pt,P}} = 3933.8\text{ Hz}$). Eine Aufspaltung durch das Diastereomeregemisch des Liganden ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht zu erkennen. Ein Vergleich mit dem Palladiumkomplex ist in diesem Fall nicht möglich, da es sich hierbei um einen Komplex des Typs $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^1\text{-}(RS,RS,S)\text{-Cam}^{\text{Bz}}\text{S}^{\text{Ph}}\text{POP})_2]$ handelt. Im Vergleich zum Palladiumkomplex sind die Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum relativ gut aufgelöst, wobei keine Aussage über mögliche Platin-Wasserstoff-Kopplungen, welche teilweise im Bereich von 50 Hz liegen, getroffen werden kann.

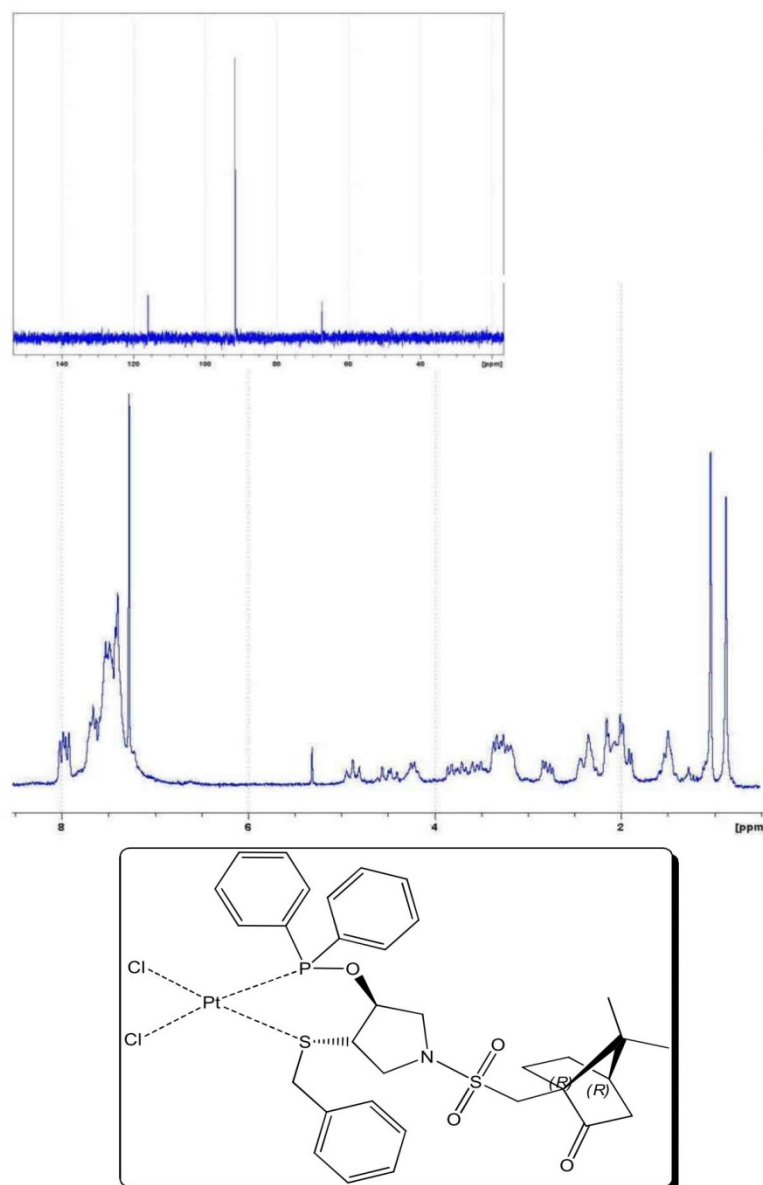


Abb. 285: ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz) von $[\text{Pt}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-Cam}^{\text{Bz}}\text{S}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ in CDCl_3 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; Einschub $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81 MHz).

3.17.3. Massenspektrometrie

Bei den Dichloroplatinkomplexen kann in den MALDI-TOF-TOF-Spektren das Fragment $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Cl})(\text{Ligand})]^+$ mit der für Platin charakteristischen Isotopenverteilung nachgewiesen werden. In Abbildung 286a ist das MALDI-TOF-TOF-Spektrum des Komplexes $[\text{Pt}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-(RS,RS,S)-Cam}^{\text{Bz}}\text{S}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ gezeigt. Zu erkennen ist das Ion $[\text{Pt}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^2\text{-(RS,RS,S)-Cam}^{\text{Bz}}\text{S}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+$ mit m/z 838. Das berechnete Massenspektrum für das Fragment $[\text{Pt}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^2\text{-(RS,RS,S)-Cam}^{\text{Bz}}\text{S}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+$ ist in Abbildung 286b gezeigt.

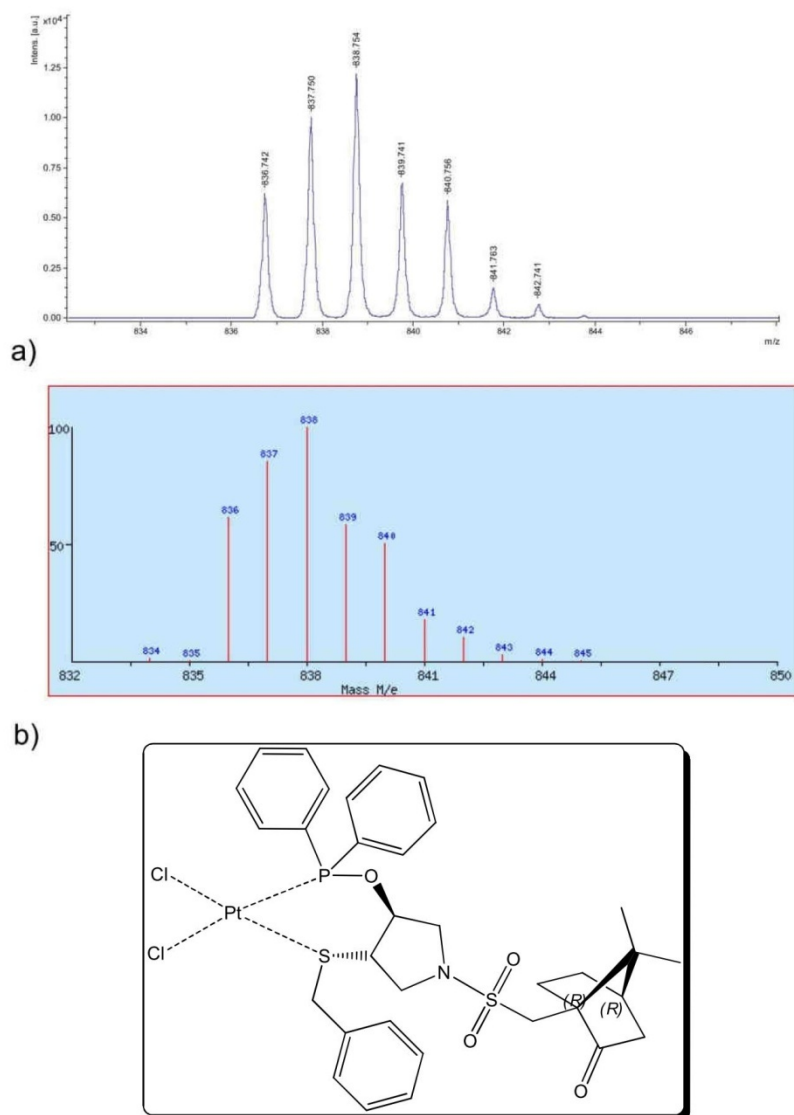


Abb. 286: MALDI-TOF-TOF-Spektrum von $[Pt^{II}(\mu_1-Cl)_2(\kappa^2-(RS,RS,S)-Cam^{Bz}S^{Ph}POP)]$ mit dem Kation $[Pt^{II}(\mu_1-Cl)(\kappa^2-(RS,RS,S)-Cam^{Bz}S^{Ph}POP)]^+$.

3.17.4. Infrarotspektroskopie

Im abgebildeten IR-Spektrum (Abb. 287) von **231** sind zum freien Liganden keine größeren Änderungen in Form und Lage der Absorptionsbanden zu erkennen. Sehr intensive Banden bei $\tilde{\nu} = 3054\text{--}2824\text{ cm}^{-1}$ sind den aromatischen und aliphatischen CH-Valenzschwingungen zu zuordnen. Bei $\tilde{\nu} = 1740\text{ cm}^{-1}$ ist die sehr intensive Absorptionsbande der Ketogruppe zu erkennen. Die Sulfonamideinheit bildet bei $\tilde{\nu} = 1344\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1124\text{ cm}^{-1}$ die charakteristischen mittelintensiven Banden. Das Phosphinit bildet bei $\tilde{\nu} = 1105\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1051\text{ cm}^{-1}$ Banden mittlerer Intensitäten.

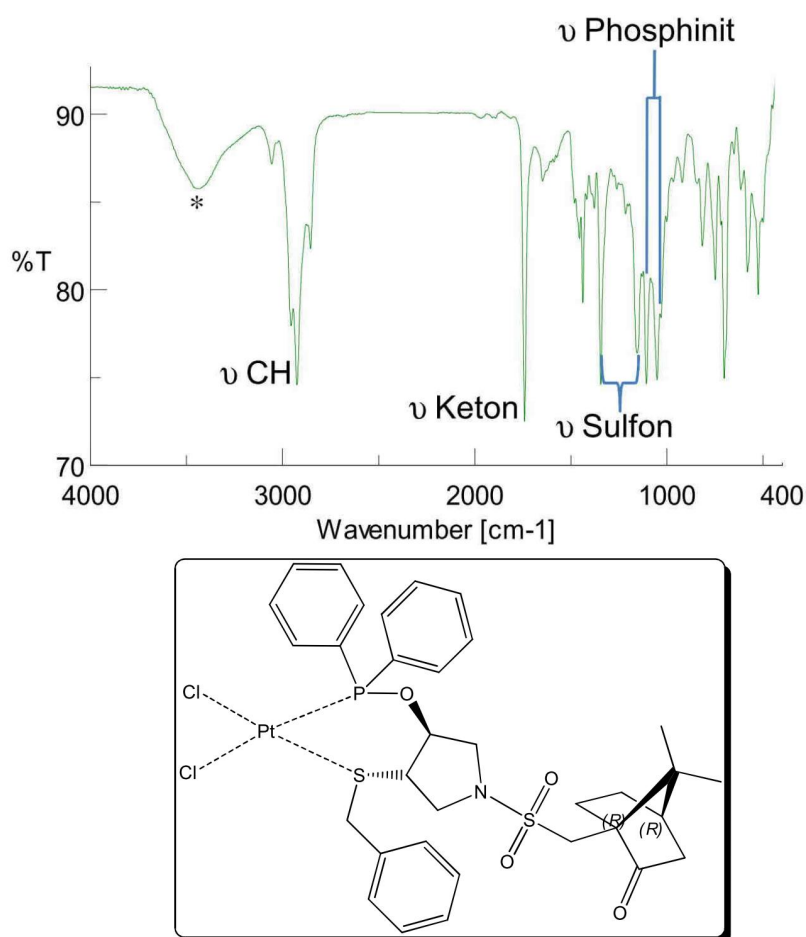


Abb. 287: IR-Spektrum von $[Pt^{II}(\mu_1-Cl)_2(\kappa^2-(RS,RS,S)-Cam^{Bz}S^{Ph}POP)]$ als KBr-Pressling; * = Wasser.

3.18. Kupferkomplexe

3.18.1. Synthese der Kupferkomplexe

Die Umsetzungen von $[Cu^I(MeCN)_4]^+PF_6^-$ mit zwei Äquivalenten eines P,P -, P,P' - oder P,N -Liganden in Methylchlorid bei Raumtemperatur liefern nach der Aufarbeitung unter Schutzgas moderat stabile farblose Feststoffe. Die Elementaranalysen deuten auf die Bildung von Komplexen des Typs $[Cu^I(\kappa^2\text{-Ligand})_2]^+PF_6^-$ hin (Abb. 288).^[229]

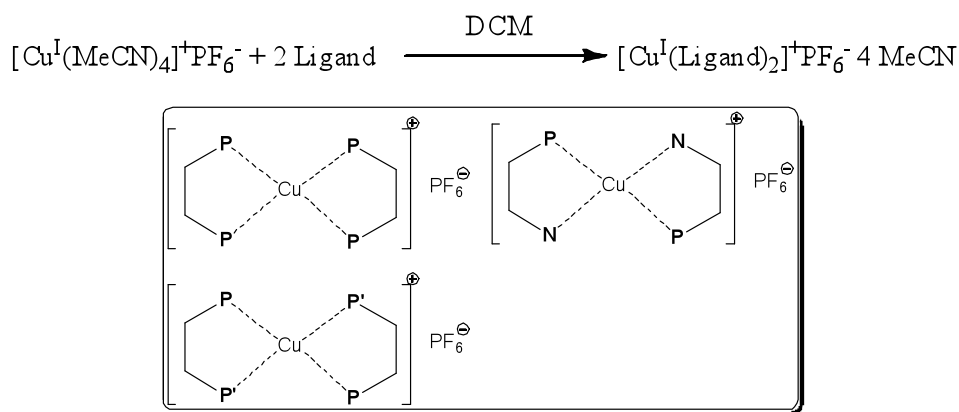


Abb. 288: Darstellung von Kupferkomplexen des Typs $[\text{Cu}^{\text{I}}(\kappa^2\text{-Ligand})_2]^+\text{PF}_6^-$.

3.18.2. NMR-Spektroskopie

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\kappa^2\text{-(S,S)-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})_2]^+\text{PF}_6^-$ (**232**) sind bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = -142.9$ ppm das Septett des Hexafluorophosphatanions und bei $\delta_{\text{P}} = 107.3$ ppm das linienerweiterte Singulett des Bisphosphinitliganden erkennbar. Die Linienerweiterung weist auf die, auf Grund der nicht perfekten C_2 -Symmetrie des Komplexes in Lösung, nicht mehr auflösbaren Kupfer-Phosphor-Kopplungen hin.^[230-233] Weiterhin können auch paramagnetische Verunreinigungen wie z.B. Kupfer(II) signalverbreiterungen in den NMR-Spektren verursachen.

3.18.3. Infrarotspektroskopie

Das IR-Spektrum (Abb. 289) von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\kappa^2\text{-(RS,RS)-Ph}^{\text{Ph}}\text{POC})_2]^+\text{PF}_6^-$ (**233**) zeigt im Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 2500\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ keine Absorptionsbande für koordinierendes Acetonitril. Dies beweist die vollständige Substitution von Acetonitril der Vorstufe $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$ durch den P,P' -Liganden. Bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 1098 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 1019 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 974 \text{ cm}^{-1}$ sind, wie bei vielen Komplexen mit dem $\text{Ph}^{\text{Ph}}\text{POC}$ -Liganden, mittelintensive Banden nachweisbar. Das Hexafluorophosphatanion erzeugt eine intensive Bande bei $\tilde{\nu} = 838 \text{ cm}^{-1}$.

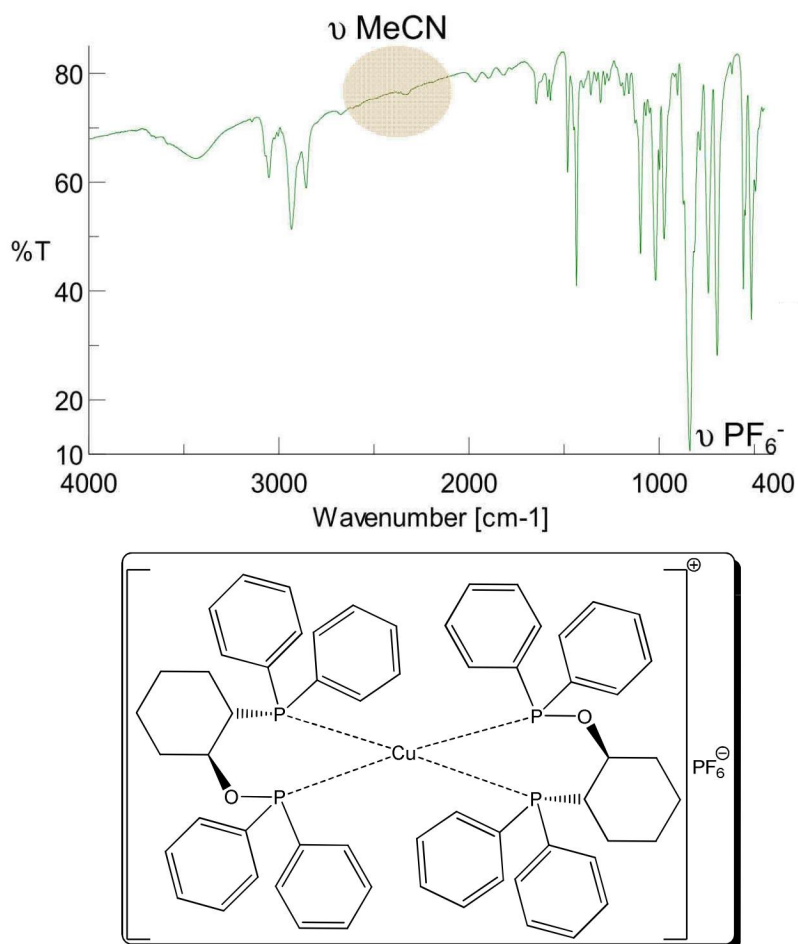


Abb. 289: IR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{I})(^{\text{Ph}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{POC})_2]^+ \text{PF}_6^-$ als KBr-Pressling.

3.19. Goldkomplexe

3.19.1 Synthese der Goldkomplexe

Der Schwefelligand **68** sowie der Bisphosphinitligand **71** liefern bei der Umsetzung mit $[\text{Au}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_1\text{-CO})]$ im Verhältnis 1:2 in Toluol unter Gasentwicklung den Goldkomplex des Typs $[(\text{Au}^{\text{I}})_2(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^1\text{-}(R,R)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{SP})]$ (**235**) bzw. $[(\text{Au}^{\text{I}})_2(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^1\text{-}(R,R)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ (**236**) als farblose Feststoffe, welche aus der Reaktionslösungen auskristallisieren (Abb. 290). Die Goldkomplexe sind im Allgemeinen in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich.^[234] Die Stabilitäten der beiden Verbindungen sind sehr gering, da teilweise innerhalb weniger Minuten Zersetzungen zu beobachten sind.

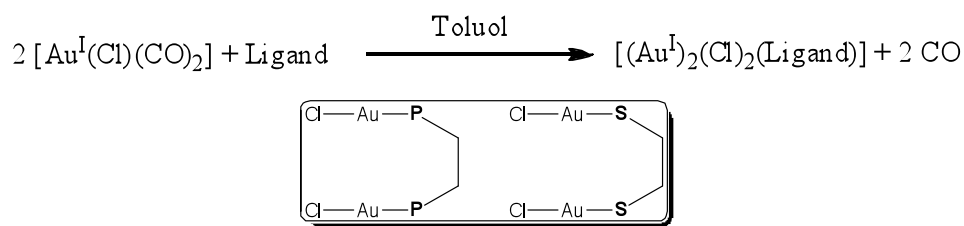


Abb. 290: Synthese von Goldkomplexe des Typs $[(\text{Au}^{\text{I}})_2(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^1\text{-Ligand})]$.

3.19.2. NMR-Spektroskopie

Die farblose Verbindung **236** kann mit der Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie eindeutig verifiziert werden. Die chemische Verschiebung des Signals im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{P}} = 111.5$ ppm) ist vergleichbar mit dem in der Literatur publizierten Werts der Verbindung $[(\text{Au}^{\text{I}})_2(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^1\text{-Binapo})]$.^[235, 236] Bei Verbindung **235** ist im abgebildeten ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 291) im Aromatenbereich wesentlich besser separiert als beim freien Liganden (Abb. 71).

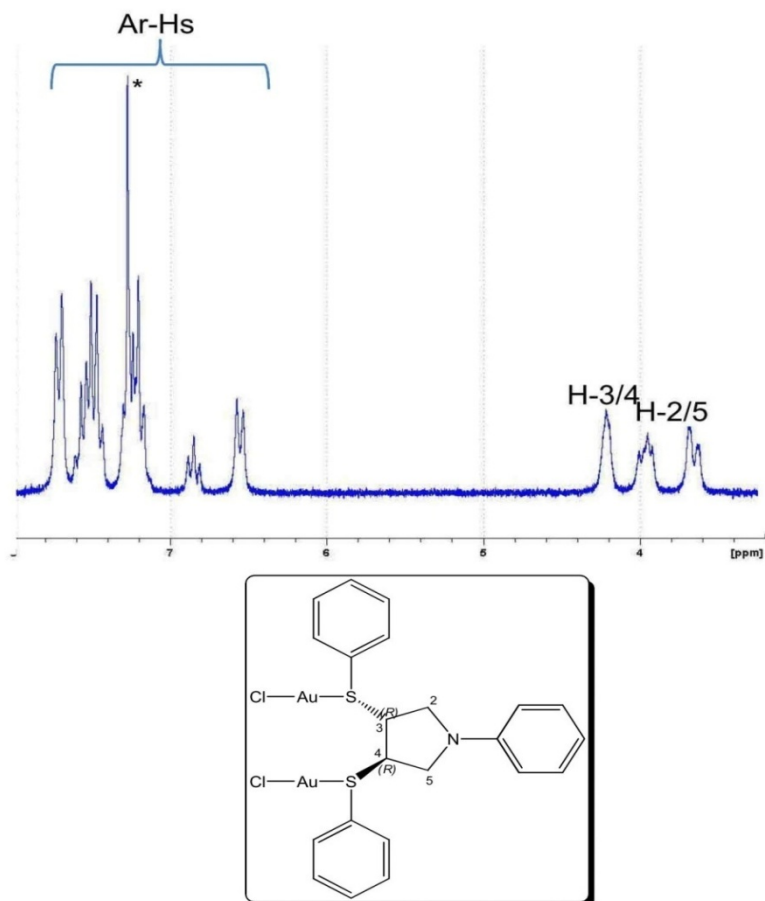


Abb. 291: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz) von $[(\text{Au}^{\text{I}})_2(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^1\text{-(R,R)-Ph}^{\text{Ph}}\text{SP})]$ in CDCl_3 bei $T = 25^\circ\text{C}$.

3.19.3. Massenspektrometrie

Im Massenspektrum des Goldkomplexes **235** (Abb. 292) kann das Fragment $[\text{M-Cl}]^+$ mit $m/z = 976$ detektiert werden.

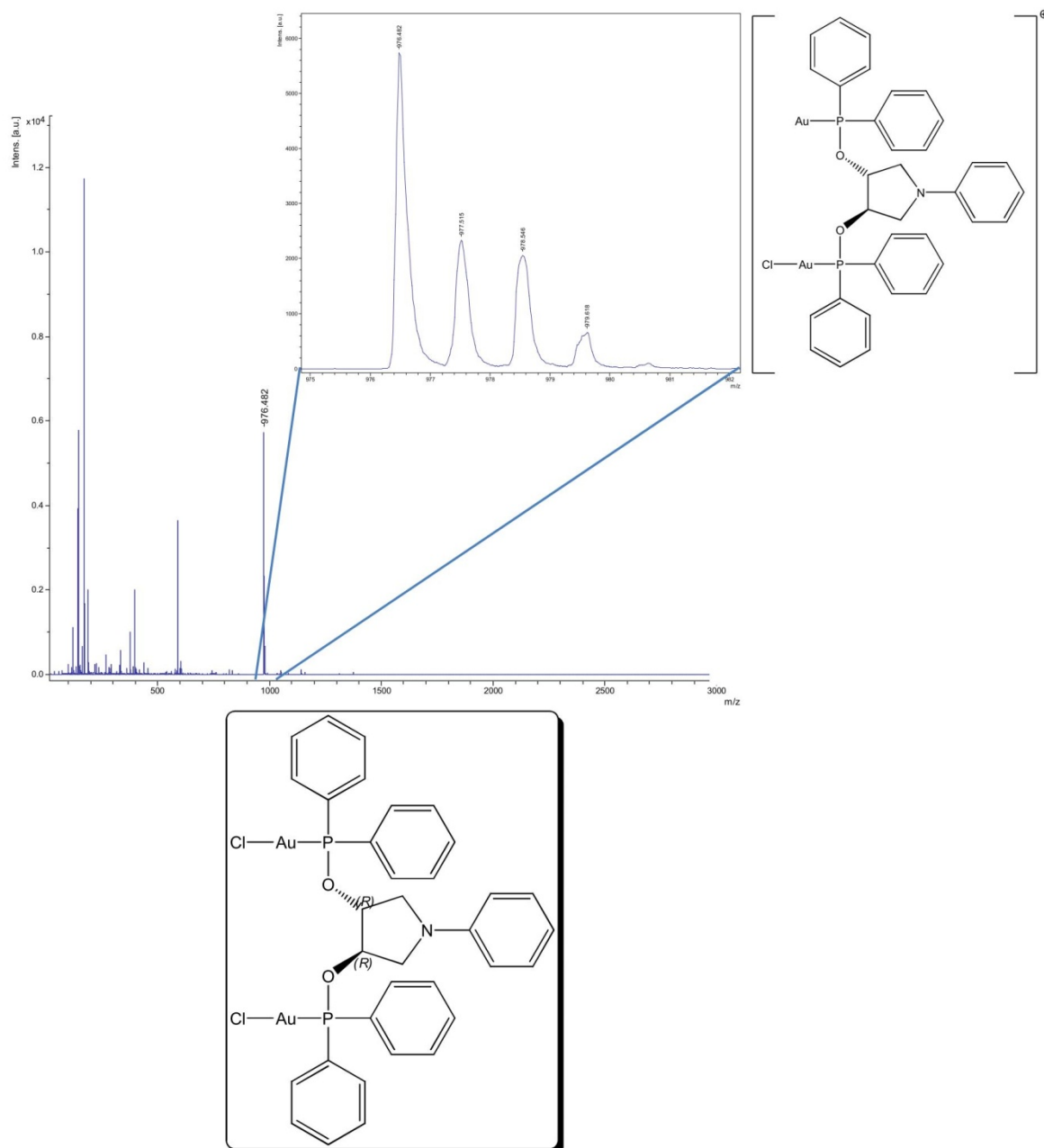


Abb. 292: MALDI-TOF-TOF-Spektrum von $[(Au^I)_2(\mu_1-Cl)_2(R,R)-Ph^{Ph}POP]$ mit dem Fragment $[M-Cl]^+$.

3.19.5. Infrarotspektroskopie

Das Infrarotspektrum von **235** (Abb. 293) zeigt gegenüber dem freien Liganden keine Änderungen in Form und Lage der Banden. Es sind keine Absorptionsbanden der Carbonylstreckschwingung der Metallvorstufe $[\text{Au}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_1\text{-CO})]$ im Spektrum nachweisbar, was die Substitution des Carbonylliganden gegen den Schwefelliganden beweist.

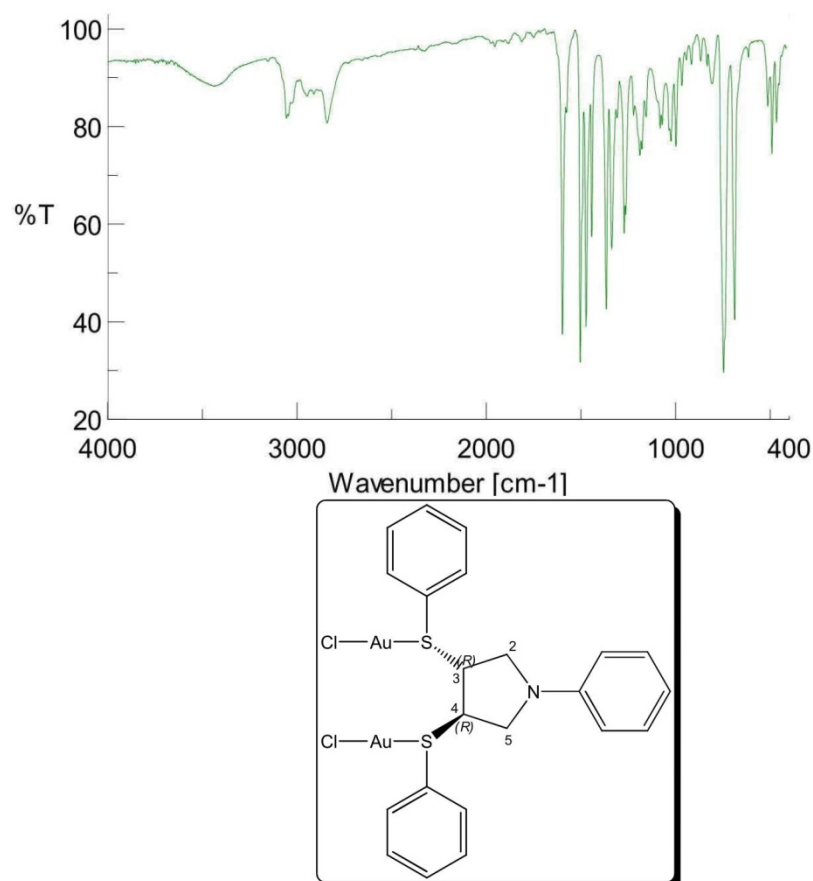


Abb. 293: IR-Spektrum von $[(\text{Au}^{\text{I}})_2(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^1\text{-(R,R)-Ph}^{\text{Ph}}\text{SP})]$ als KBr-Pressling.

3.20. Molybdänkomplexe

Der Bisphosphit **82** reagiert mit einem Äquivalent $\text{fac-}[\text{Mo}^0(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3]$ in Methylenchlorid bei Raumtemperatur zu $[\text{Mo}^0(\text{MeCN})(\text{CO})_3(\kappa^2\text{-(S,R)-PhTadphos})]$ (**237**), welcher nach etwa 15 Minuten ein farbloser Feststoff aus der Reaktionslösung kristallisiert (Abb. 294). Die schwerlösliche Verbindung bildet im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei $\delta_{\text{P}} = 154.9$ ppm (d; $^2J_{\text{P,P}'} = 38.6$ Hz) und bei $\delta_{\text{P}} = 156.0$ ppm (d; $^2J_{\text{P,P}'} = 38.6$ Hz). Auch im ^1H -NMR-Spektrum ist u.a. anhand der Aufspaltung der Protonen H-3/4, H14/15/46/47 und H-18/19/56/57 ein C₁-symmetrischer Komplex erkennbar (Abb. 295). In Abbildung 294 sind

dienige Stereoisomere abgebildet, welche theoretisch möglich sind und anhand der analytischen Daten nicht ausgeschlossen werden können.

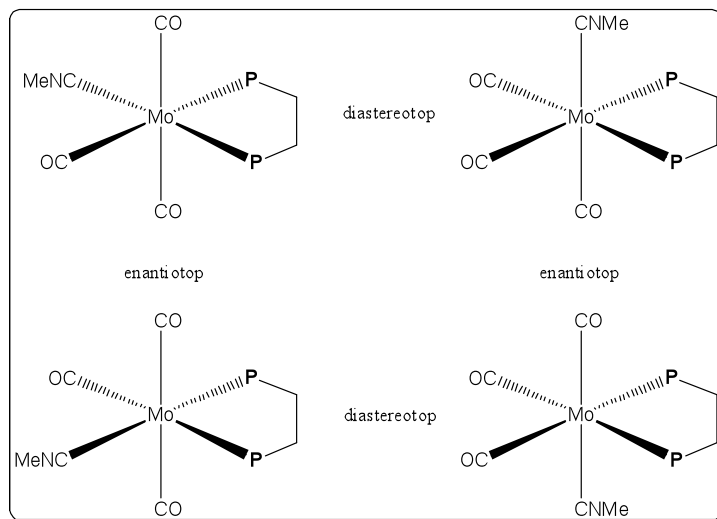
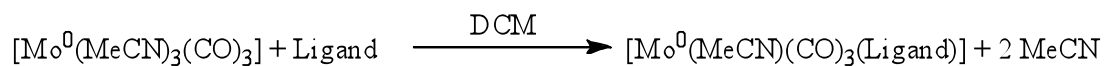


Abb. 294: Synthese von Molybdänkomplexen des Typs $[\text{Mo}^0(\text{MeCN})(\text{CO})_3(\kappa^2\text{-P,P-Ligand})]$.

Im Infrarotspektrum von **237** sind drei intensive Absorptionsbanden ($\tilde{\nu} = 1964 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 1885 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1850 \text{ cm}^{-1}$) für die drei Carbonylliganden nachzuweisen.

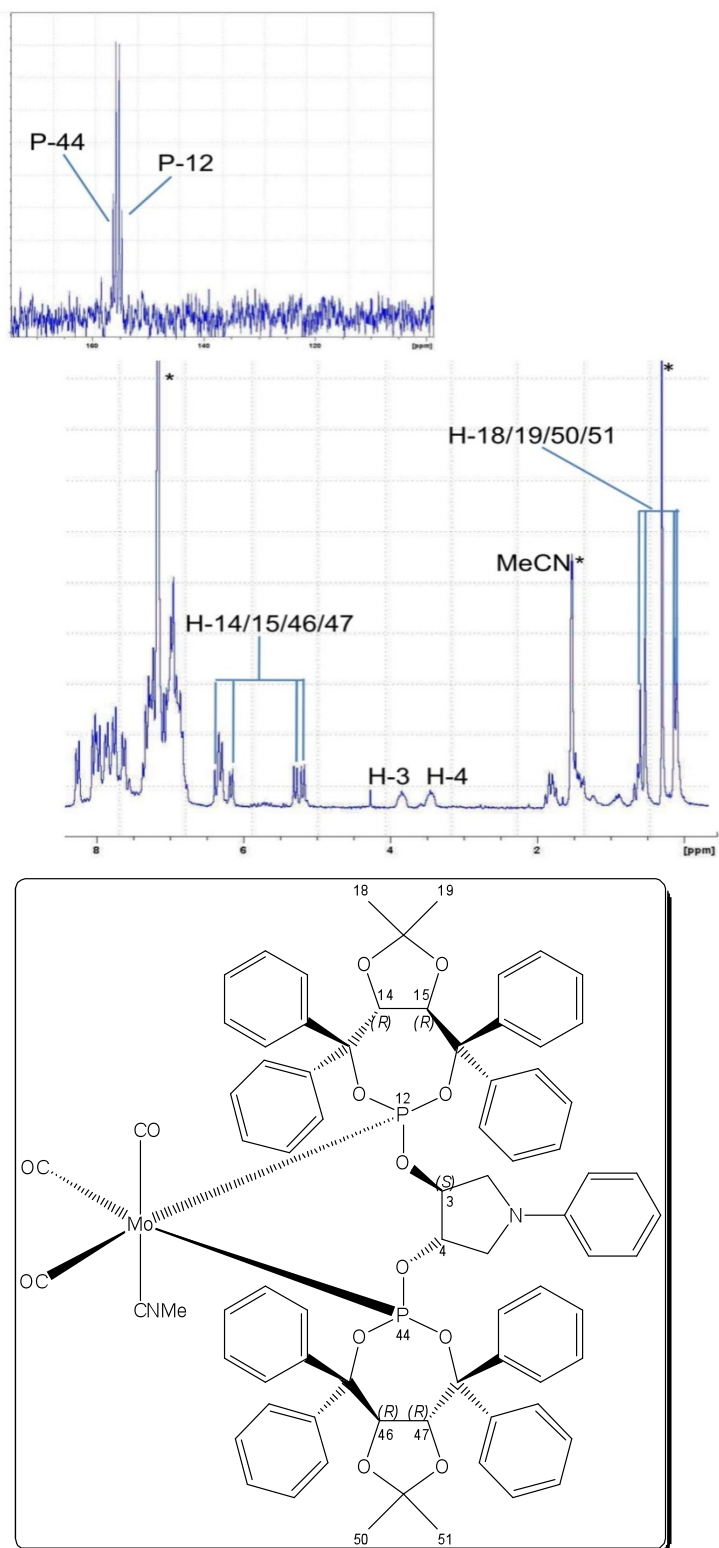


Abb. 295: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz) von $[\text{Mo}^0(\text{MeCN})(\text{CO})_3(\kappa^2\text{-(S,R)-PhTadphos})]$ in C_6D_6 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; * Wasser, freies MeCN, C_6D_6 ; Einschub: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81 MHz).

3.21. Nickelkomplexe

3.21.1. Nickelallylkomplexe

Die *in situ* Umsetzung der Metallvorstufe $[\text{Ni}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})]$ mit dem Bisphosphinitligand **71** in CD_2Cl_2 liefert den ionischen Nickelkomplex $[\text{Ni}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{Cl}^-$ (**188**) (Abb. 296). Das verbreiterte Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 132.6$ ppm weist auf eine diamagnetische Verbindung hin, welche ähnlich wie der Palladiumkomplex **211** ein dynamisches Verhalten aufweist.

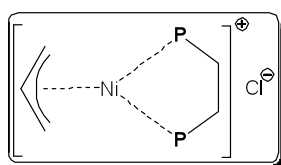


Abb. 296: Synthese des Nickelkomplexes $[\text{Ni}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}P,P\text{-Ligand})]^+\text{Cl}^-$.

Mit Hilfe der Massenspektrometrie (Abb. 297) für die Verbindung **188** Fragment $[M-Cl]^+$ mit $m/z = 646$ detektiert werden.

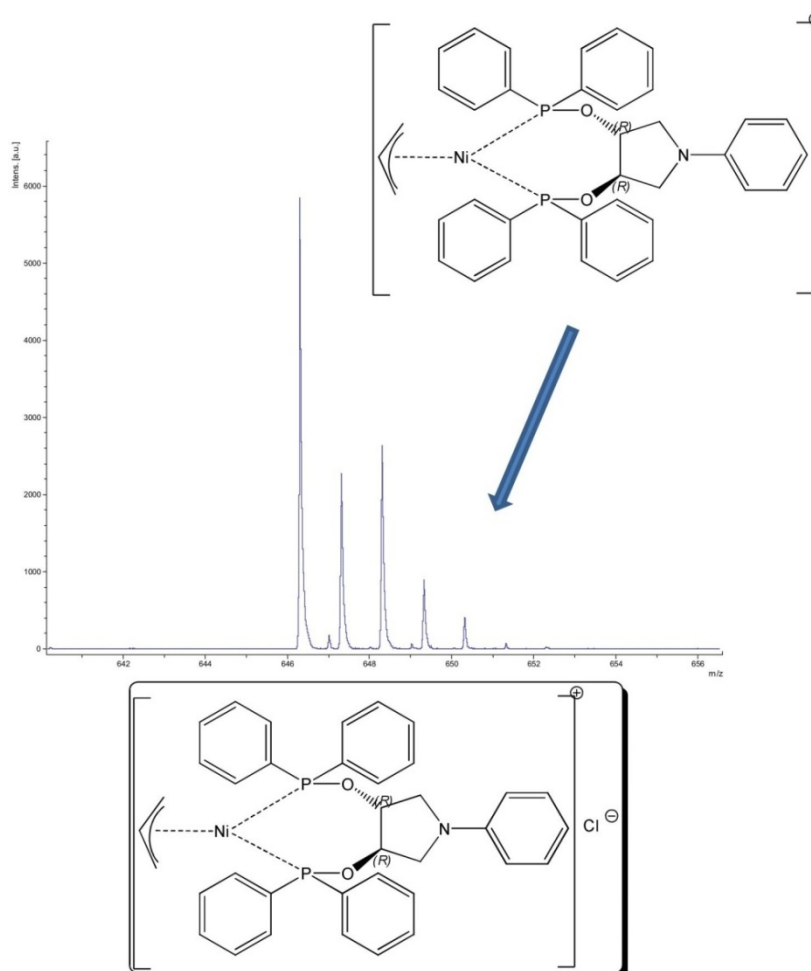


Abb. 297: MALDI-TOF-TOF-Spektrum von $Ni^{II}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-}Ph^Ph\text{POP})]^+ Cl^-$ mit dem Fragment $[M-Cl]^+$.

3.21.2. Nickelolefinkomplexe

Der Nickel(0)komplex $[Ni^0(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-}Ph^Ph\text{POP})]$ konnte wegen der hohen Labilität der Verbindung (COD koordiniert an das Nickelatom nur sehr schwach) bei Raumtemperatur nicht isoliert werden (Abb. 298). Man erkennt bei der Zugabe des Liganden zu der gelben Lösung von $[Ni^0(\eta^4\text{-COD})_2]$ einen sofortigen Farbumschlag hin zu schwarz. Wenn bei $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ zur in THF gelösten Metallvorstufe ein Überschuss an den Liganden $(RS,RS)\text{-}Ph^Ph\text{POC}$ zugegeben wird, kann nach der Aufarbeitung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Bildung von mehreren diamagnetischen Nickelkomplexen bestätigt werden. Hierbei könnte sich auch der Komplex $[Ni^0(\kappa^2\text{-}(RS,RS)\text{-}Ph^Ph\text{POC})_2]$ gebildet haben, welcher wegen des racemischen Gemischs zwei diastereomere Nickelkomplexe bilden müsste.

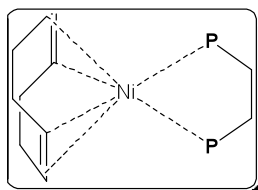
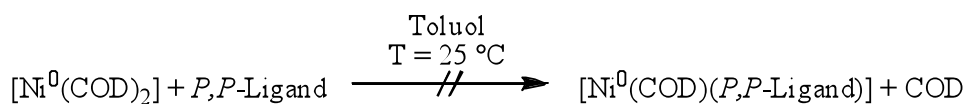


Abb. 298: Syntheseversuch von $[\text{Ni}^0(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-}P,P\text{-Ligand})]$.

3.22. Weitere Umsetungen mit Übergangsmetallen

Bei der Umsetzung von $[\text{Co}^I(\text{CO})_2(\eta^5\text{-Cp})]$ mit einem Äquivalent des Bisphosphinitliganden **71** in Toluol ($T = 50\text{ }^\circ\text{C}$) ist nach ca. einer Stunde keine Komplexbildungsreaktion im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nachzuweisen (Abb. 299).

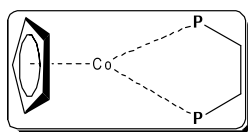
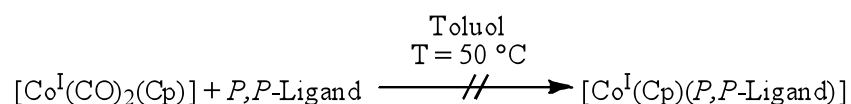


Abb. 299: Syntheseversuch von $[\text{Co}^I(\eta^5\text{-Cp})(\kappa^2\text{-}P,P\text{-Ligand})]$.

Auch Eisen(0)pentacarbonyl reagiert in Methylenchlorid bei Raumtemperatur nicht mit dem Bisphosphinit **71** (Abb. 300). Bei der Cobalt- und Eisenvorstufe koordinieren die Carbonylliganden zu stark am Metallzentrum. Vermutlicher müssen bei $[\text{Co}^I(\text{CO})_2(\eta^5\text{-Cp})]$ die beiden Carbonylliganden im ersten Schritt gegen ein Lösungsmittel wie Acetonitril ausgetauscht werden (längeres Erhitzen oder Bestrahlen). Der Bisphosphinitligand sollte im zweiten Schritt das koordinierende Lösungsmittel rasch verdrängen.

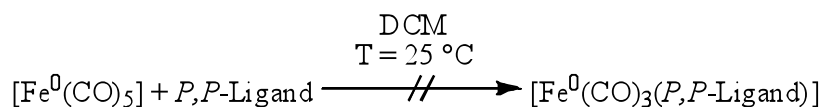


Abb. 300: Syntheseversuch von $[\text{Fe}^0(\text{CO})_3(P,P\text{-Ligand})]$.

3.23. Katalyse

3.23.1. Suzuki-Kupplung

Bei Suzuki-Kupplung handelt es sich um eine palladiumkatalysierte C-C-Verknüpfung zwischen einem Arylhalogenid und einer Arylboronsäure. Als Lösungsmittel wird Dioxan, als Base werden entweder Cäsiumcarbonat oder Kaliumphosphat verwendet. Die Reaktionen werden im Allgemeinen bei $T = 80\text{ °C}$ mit Rührzeiten von $t = 18\text{ h}$ durchgeführt. Bei Raumtemperatur und unter Verwendung eines Dichloropalladiumkomplexes mit einem $R^{Ph}POP$ -Liganden lieferte die Kupplung von Brombenzol und Phenylboronsäure keinen Umsatz.^[237] Als Katalysator werden Dichloropalladiumkomplexe benutzt. Die Katalysatormengen liegen, je nach Anspruch der Katalyse, im Bereich von 1–5 mol %. Als Arylhalogenid muss ein Brom- oder Iodaromat verwendet werden, da der Versuch, Chlorbenzol mit Phenylboronsäure zu kuppeln, keinen Umsatz liefert. Der mit Palladium(II)acetat und dem Bisphosphinit **71** (1:2) in Methanol *in situ* hergestellte Katalysator erzielt bei Raumtemperatur mit Phenylboronsäure, Brombenzol und Kaliumcarbonat als Base nach 18 Stunden eine Ausbeute von $Y = 95\%$.

Bei der Untersuchung der Reaktionskinetik der Biphenylkupplung mit einigen Katalysatoren können folgende Trends festgestellt werden: Der Komplex **190** liefert nach $t = 18$ Stunden nur eine Ausbeute von $Y = 69\%$. Bei den Phospinit- und Phosphitliganden sind die elektronenreicheren Alkylphosphinite besonders aktiv (Abb. 301).^[238] Wird aber eine der Phosphinit- / Phosphiteinheit gegen einen Schwefel- (*P,S*-Ligand) oder Pyrazolliganden (*P,N*-Ligand) ausgetauscht, so verursacht dies eine leichte Aktivitätsabsenkung. Bei den beiden Komplexen **194** und **206**, welche Bis(*orto*-tolyl)phosphinite beinhalten, kommt es nach wenigen Stunden zum Reaktionsabbruch, da Tolygruppen vom Komplex auf das Substrat übertragen werden (Abb. 304). Hierbei wird die katalytisch aktive Spezies zerstört und die Katalyse ist dadurch beendet.

Bei der asymmetrische Suzuki-Kupplung von 1-Methylnaphthylboronsäure und 1-Brommethylnaphthalin zu Bismethylbinaphthalin ist bei keinem getesteten Komplex ein Kupplungsprodukt nachweisbar (Abb. 307, Tab. 56).^[239, 240]

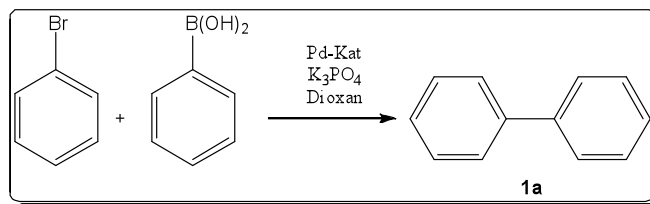


Abb. 301: Suzuki-Reaktion zu **1a**.

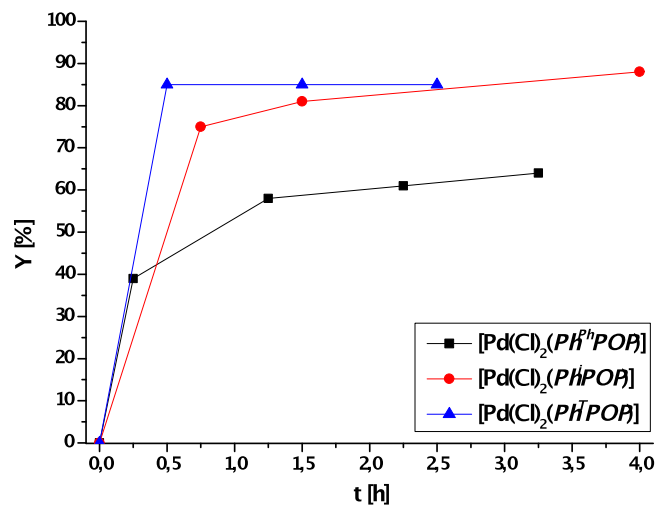
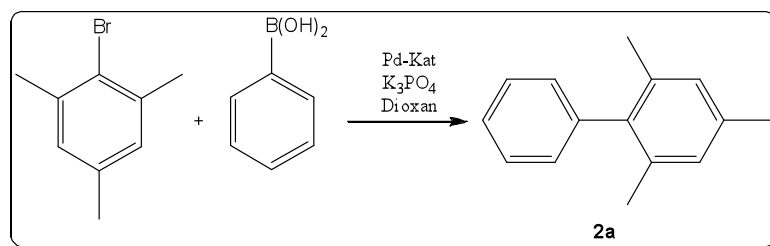


Abb. 302: Reaktionskinetiken bei der Suzuki-Kupplung von **15a** mit verschiedenen Katalysatoren.

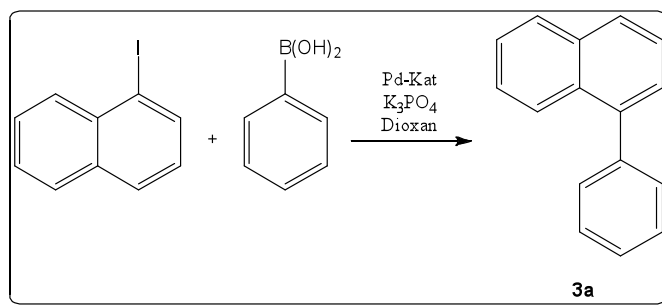
Tab. 51: Katalyseergebnisse zur Kupplung von **1a**.

Lsm	T [°C]	t [h]	Base	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]
Dioxan	80	24	Cs ₂ CO ₃	-	-	0
Dioxan	80	24	Cs ₂ CO ₃	-	[Pd ^{II} (Cl) ₂ (BzCN) ₂] [1]	30
Dioxan	80	18	K ₃ PO ₄	BzO ^{Ph} POB	190 [1]	69
Dioxan	80	18	K ₃ PO ₄	Ph ^{Ph} POP	192 [1]	99
MeOH	25	18	K ₂ CO ₃	Ph ^{Ph} POP	Pd ^{II} (AcO) ₂ (2:1) ([1]	95
Dioxan	25	18	K ₃ PO ₄	Ph ^{Ph} POP	192 [1]	0
Dioxan	80	18	K ₃ PO ₄	Ph ^{Ph} POP	192 [1]	0*
Dioxan	80	18	K ₃ PO ₄	Ph ⁱ POP	196 [1]	99
Dioxan	80	18	K ₃ PO ₄	Ph ^T POP	194 [1]	85
Dioxan	80	18	K ₃ PO ₄	PhTadphos	dias- 198 [1]	99
Dioxan	80	18	K ₃ PO ₄	Cam ⁱ Pz ^{Ph} POP	201 [1]	99
Dioxan	80	18	K ₃ PO ₄	B ⁱ PzPhenphos	202 [1]	99
Dioxan	80	18	K ₃ PO ₄	BocA ^T POP	206 [1]	94
Dioxan	80	18	K ₃ PO ₄	Boc ^{Bz} S ^{Ph} POP	200 [1]	99

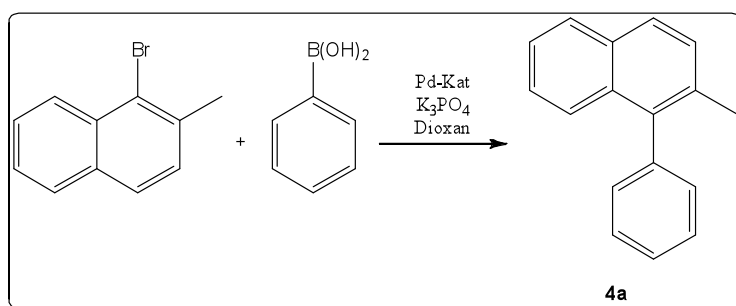
* mit PhCl

Abb. 303: Kupplung von **2a**.Tab. 52: Katalyseergebnisse zur Kupplung von **2a**.

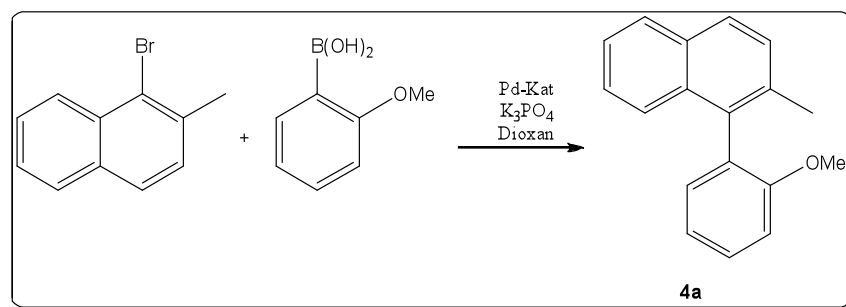
Lsm	T [°C]	t [h]	Base	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]
Dioxan	80	18.0	K ₃ PO ₄	Ph ⁱ POP	196 [1]	99

Abb. 304: Kupplung von **3a**.Tab. 53: Katalyseergebnisse zur Kupplung von **3a**.

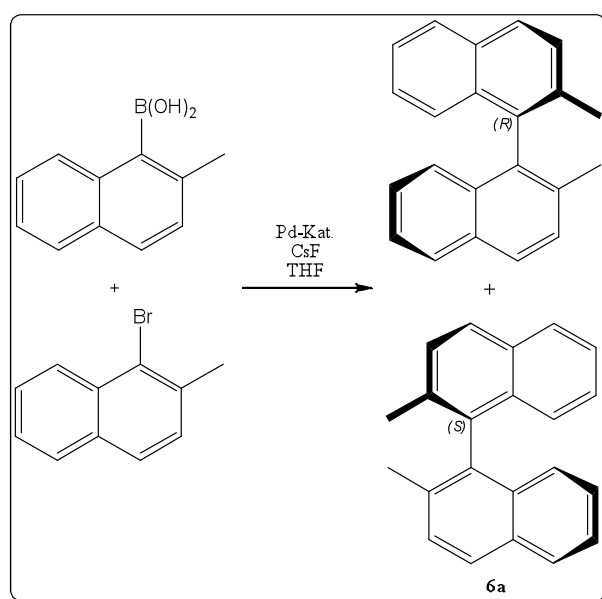
Lsm	T [°C]	t [h]	Base	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]
Dioxan	80	18.0	K_3PO_4	<i>PhTadphos</i>	198 [1]	99
Dioxan	80	18.0	K_3PO_4	<i>Ph^CPOP</i>	195 [1]	75

Abb. 305: Kupplung von **4a**.Tab. 54: Katalyseergebnisse zur Kupplung von **4a**.

Lsm	T [°C]	t [h]	Base	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]
Dioxan	80	18.0	K_3PO_4	<i>Ph^{Ph}POP</i>	192 [3]	93
Dioxan	80	18.0	K_3PO_4	<i>PhTadphos</i>	<i>dias-198</i> [3]	70
Dioxan	80	18.0	K_3PO_4	<i>B^tPzPhenphos</i>	202 [1]	85

Abb. 306: Kupplung von **5a**.Tab. 55: Katalyseergebnisse zur Kupplung von **5a**.

Lsm	T [°C]	t [h]	Base	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]
Dioxan	80	2.0	Cs ₂ CO ₃	<i>Ph^{Ph}POPD</i>	192 [5]	56
Dioxan	80	2.0	Cs ₂ CO ₃	<i>Bz^{Ph}POP</i>	193 [5]	75

Abb. 307: Kupplung von **6a**.Tab. 56: Katalyseergebnisse zur Kupplung von **6a**.

Lsm	T [°C]	t [h]	Base	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]
Dioxan	80	16.0	Cs ₂ CO ₃	<i>Bz^{Ph}POP</i>	193 [5]	< 1
Dioxan	80	16.0	Cs ₂ CO ₃	<i>PhTadphos</i>	dias-198 [5]	< 1
THF	60	16.0	CsF	<i>Ph^{Ph}POP</i>	192 [5]	< 1

3.23.2. Heck-Reaktion

Die C-C Bindungsknüpfung zwischen Arylhalogeniden oder Aryltriflaten und Olefinen bezeichnet man als Heck-Reaktion. Der Mechanismus der Heck-Reaktion ist in Abbildung 308 gezeigt. Im ersten Schritt kommt es oxidativen Addition des Aryltriflats (R^1-X) an den Palladium(0)komplex. An den gebildeten Palladium(II)komplex kann anschließend das Olefin koordinieren. Durch eine Insertion des Olefins (*syn*-Carbopalladierung) durch die Abspaltung des Trifaltanions (kationischer Mechanismus) und anschließender *syn*-Eliminierung kann das Katalyseprodukt freigesetzt werden. Die Palladium(II)hydrid-Spezies wird durch die Base zur Palladium(0)verbindung reduziert und der Katalysezyklus kann von vorne beginnen.

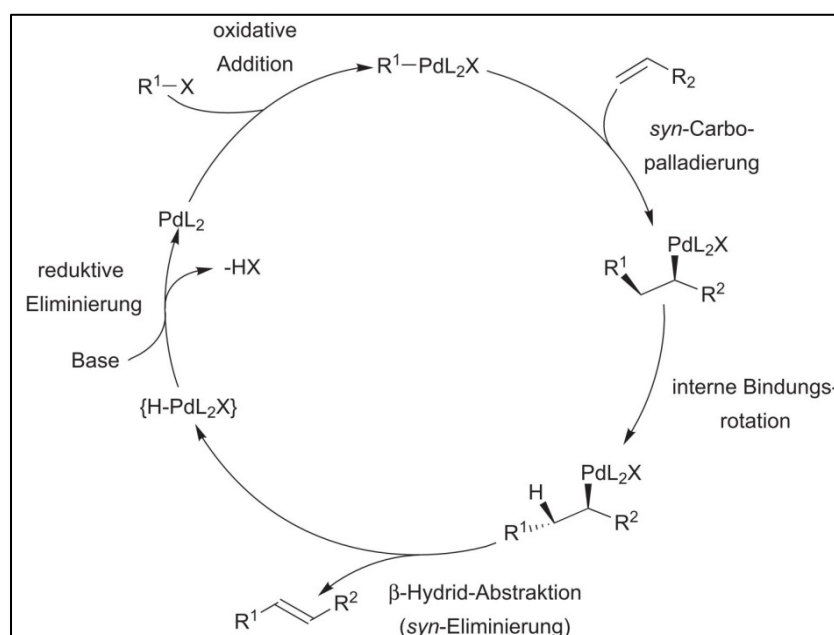


Abb. 308: Mechanismus der Heck-Reaktion.

Die Umsetzung des Enolethers Dihydrofuran mit Phenyltriflat zu 2-Phenyl-2,5-dihydrofuran bzw. 2-Phenyl-2,3-dihydrofuran erfolgt mit den Systemen $[Pd(II)(AcO)_2]_2/Ligand$ (1:4) oder $[(Pd^0)_2(dba)_3]/Ligand$ (1:4) in THF oder Toluol $T = 50$ bis 75 °C in einem Druckschlenkrohr (Abb. 309). Als Hilfsbase wird das nicht nucleophile *N,N'*-Disopropylethylamin (DIPEA) verwendet.^[241-244] Der Umsatz wird mit Hilfe des GC/MSs ermittelt. Alle getestete Systeme zeigen sehr schlechte Aktivitäten. Mit einem Gesamtumsatz von 19 % sind die Systeme **71**/ $[Pd(II)(AcO)_2]_2$ bzw. **139**/ $[Pd(II)(AcO)_2]_2$ die beiden besten Katalysatoren (Tab. 57).

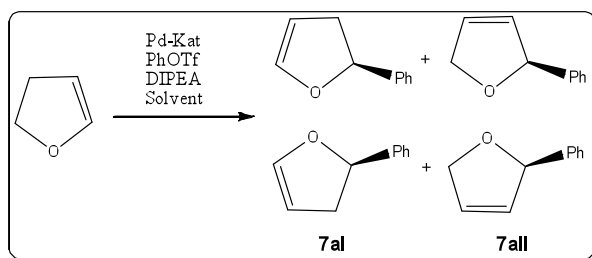


Abb. 309: Asymmetrische Heckreaktion von Dihydrofuran zu Phenyldihydrofuran **7aI/7aII**.

Auch bei der die Kreuzkupplung von Brombenzol mit Acrylsäuremethylester in DMF bei $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Natrimacetat als Base liefert der Komplex **192** nur einen Umsatz (GC/MS) von 11 % (Abb. 310, Tab. 56).

Die Resultate zeigen, dass die verwendeten Katalysatoren für eine Heckreaktion ungeeignet sind. Vermutlich ist die hohe Labilität der eingesetzten Komplexe unter den gewählten Bedingungen ein Grund für die schlechte Aktivität.^[245]

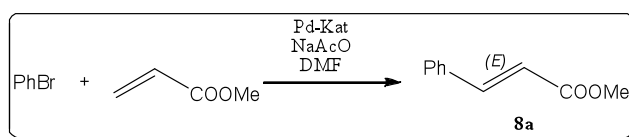


Abb. 310: Heckreaktion von Brombenzol und Acrylsäuremethylester zu Zimsäuremethylester.

Tab. 57: Katalysergebnisse derasymmetrischen Heckreaktion zu **7aI/7aII**.

Lsm	T [$^{\circ}\text{C}$]	T [h]	Base	Komplex [1 mol %] <i>in situ</i>	C [%]	
					7aI	7aII
Ligand:Metall 2:1						
THF	50	18.0	DIPEA	71 : $[(\text{Pd}^{\text{II}})(\text{AcO})_2]_2$	13	6
Toluol	50	18.0	DIPEA	195 (1.0)	0	0
Toluol	75	18.0	DIPEA	131 : $[(\text{Pd}^0)_2(\text{dba})_3]$	2	5
Toluol	50	18.0	DIPEA	134 : $[(\text{Pd}^{\text{II}})(\text{AcO})_2]_2$	0	0
Toluol	50	48.0	DIPEA	139 : $[(\text{Pd}^{\text{II}})(\text{AcO})_2]_2$	4	14

Tab. 58: Katalyseergebnis der Heckreaktion zu **8a**.

Lsm	T [$^{\circ}\text{C}$]	T [h]	Base	Komplex [mol %]	C [%]
DMF	120	18.0	NaOAc	192 [1.5]	11

3.23.3. Trost-Tsuji-Katalyse

3.23.3.1. Einleitung

Die metallkatalysierte Substitution der Acetatgruppe von (*E/Z*)-2-Butenylacetat (**9a**), *rac*-2-Cyclohexenylacetat (**10a**), *rac*-(*Z*)-1,3-Diphenyl-2-propen-1-yl-acetat (**11a**) oder (*Z*)-1-Phenyl-2-propen-1-yl-acetat (**12a**) gegen ein weiches Nucleophil wie Malonsäureester, primäre Amine, Phosphine oder Phenylgruppen wird in der Literatur häufig als Trost-Tsuji-Allylierung bezeichnet.^[246-249] Als Katalysatoren können neben Palladium- auch Nickel-, Iridium-, Rhodium- und Molybdänkomplexe verwendet werden.^[250] Bei Malonsäuredimethylester (DMM) wird das Nucleophil mit Natriumhydrid in THF deprotoniert. Anschließend werden das Substrat und der Katalysator gelöst in THF zugetropft. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von schwach nach intensiv gelb, wobei nach einer gewissen Zeit die Farbe von gelb nach rot umschlägt. Die intensive Farbe ist offensichtlich auf den Substratallylkomplex zurückzuführen (Abb. 311). Die erneute Farbänderung ist meist ein Hinweis darauf, dass die Katalyse beendet ist und die Lösung sich mit einem sehr labilen Palladium(0)komplex anreichert, welcher sich nach wenigen Stunden zersetzt und elementares Palladium freisetzt. In Lösung kann danach nur oxidiertes Ligand nachgewiesen werden (³¹P-NMR).

Alternativ können neben Natriumhydrid als Base (Methode A) auch BSA (N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid) und katalytischen Mengen Kaliumacetat (Methode B) oder LHMDS und Lithiumchlorid (Methode C) verwendet werden.^[251]

Wie aus dem vereinfachten Katalysezyklus in Abbildung 312 zu erkennen ist, kommt es im ersten Schritt der Katalyse zu einer oxidativen Addition des Substrats an den Palladium(0)komplex [Pd⁰(Ligand)]. Es bildet sich der kationische Palladium(II)substratkomplex [Pd^{II}(η^3 -Allyl)(Ligand)]⁺AcO⁻. Durch den Angriff des Nucleophils kommt es zur geschwindigkeitsbestimmende reductiven Eliminierung unter Freisetzung des Produktes und der Regenerierung der Palladium(0)-Spezies. Da der Katalysator [Pd⁰(Ligand)] unterkoodiniert ist, kann das Palladiumatom nach Beendigung der Katalyse nicht stabilisiert werden und der Komplex zersetzt sich. Aus dieser mechanistischen Betrachtung ist die Verwendung eines [Pd^{II}(η^3 -Allyl)(Ligand)]⁺X⁻-Komplexes als Präkatalysator als optimal anzusehen. Bei [Pd^{II}(μ_1 -Cl)₂(Ligand)] muss sich im ersten Schritt der Palladium(II)allyl bzw. der Palladium(0)komplex bilden, was nur bei wenigen Liganden wie den ^{Ph}POP-Liganden ohne weitere Zusätze möglich ist. Bei allen anderen Systemen muss ein Reduktionsmittel wie BMS zugesetzt werden.

Massenspektrometrisch können die meisten Substratallylkomplexe sehr gut nachgewiesen werden, wie in Abbildung 311 am Beispiel des Massenspektrums des Katalysators $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-PhAllyl})(\kappa^2\text{-(R,R)-Pzh}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+$ mit dem Ion $m/z = 537$ gezeigt wird.

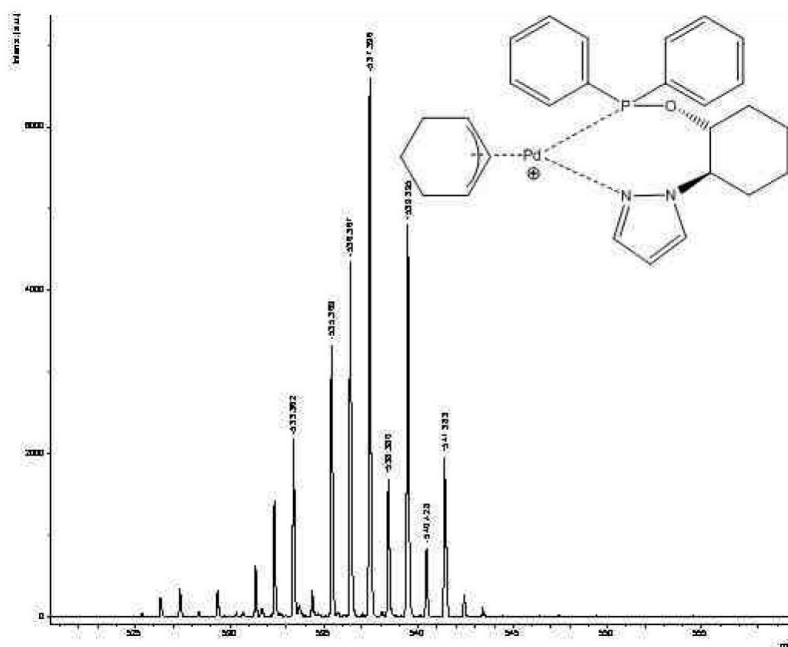


Abb. 311: MALDI-TOF-TOF-Spektrum des Katalysators $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-PhAllyl})(\kappa^2\text{-(R,R)-Pzh}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+$ bei ca. 50 % Umsatz.

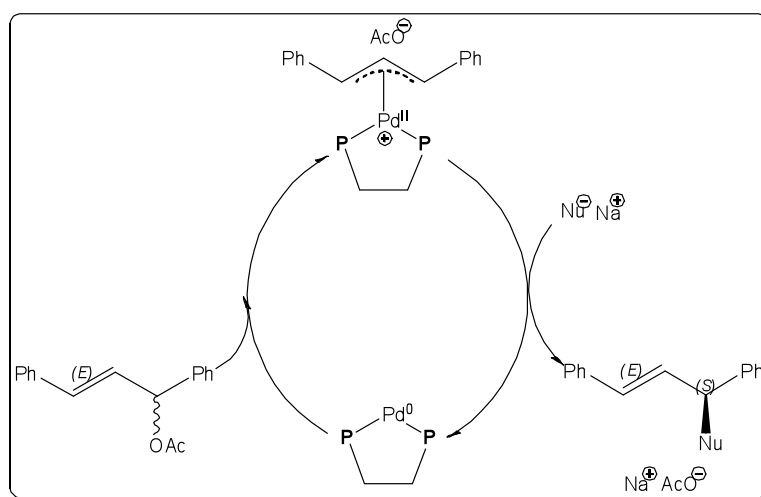


Abb. 312: Vereinfachter Mechanismus für die palladiumkatalysierter Alkylierungsreaktion.

Als weiterer Präkatalysator kann das System $[(\text{Pd}^0)(\text{dba})_3]_2/\text{Ligand}$ verwendet werden. Hierzu wird $[(\text{Pd}^0)(\text{dba})_3]_2$ in THF gelöst und zur tiefvioletten Lösung werden mehr als zwei Äquivalente Liganden zugeben. Innerhalb weniger Minuten verfärbt sich die Lösung hin zu gelb, was

auf eine erfolgreiche Komplexbildung hinweist. Versuche mit $Pz^{Ph}POC$ als Liganden den Intermediate zu charakterisieren, waren wegen der hohen Empfindlichkeit nicht erfolgreich. Die Katalyse beschränkt sich nicht nur auf klassische Allylsysteme sondern kann auch auf O-Allylkomplexe ausgedehnt werden (Abb. 313).^[252]

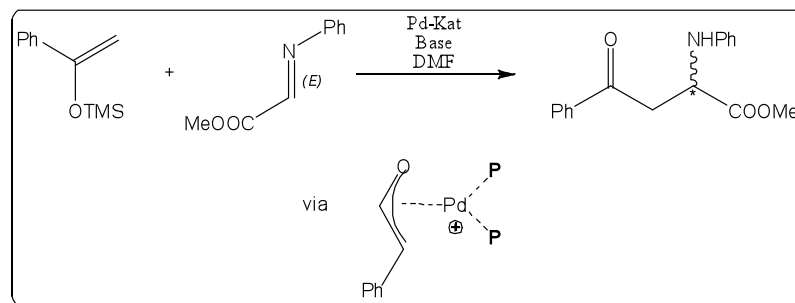


Abb. 313: Palladiumkatalysierte enantioselective Manichreaktion.

Als weiteres Beispiel für eine asymmetrische Katalyse über eine Palladiumallylzwischenstufe ist die Aza-Claisen-Umlagerung (Abb. 314), welche mit *Phox*-Liganden Enantioselectivitäten von bis zu 80 % erzielt werden.

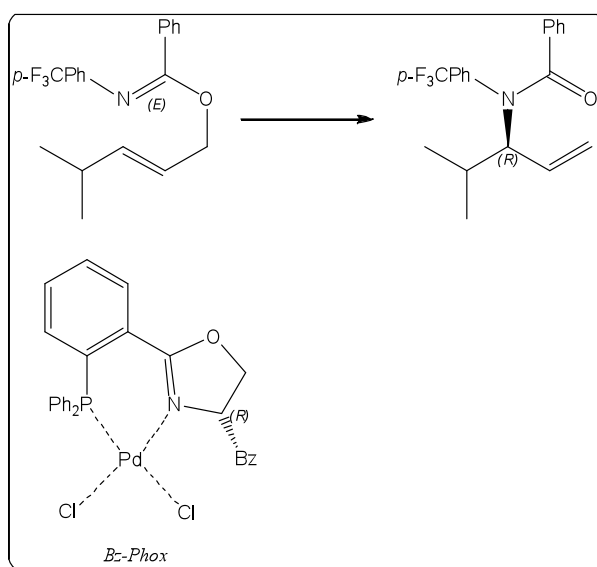


Abb. 314: Palladiumkatalysierte asymmetrische Aza-Claisen-Umlagerung.

Die Regio- und Enantioselectivität beruht vornehmlich auf sterischen Gründen.^[253] Dies wird am Beispiel des Katalysators $[Pd^0((R,R)\text{-}Me\text{-}Pz^t\text{-}POC)]$ und dem Substrat Methylallylacetat erklärt (Abb. 315). Die raumerfüllende Bis-*tert*-butylphosphinitgruppe blockiert die linke Halbseite, so dass der Methylallyl-Ligand mit der Methylgruppe zur Pyrazolseite orientiert ist. Die Enan-

tioselektivität bei *P,N*- bzw. *P,S*-Liganden liegt darin begründet, dass der nucleophile Angriff am Allylkomplex bevorzugt *trans* zum Phosphoratom stattfindet. Das Allylsubstrat kann dabei durch die relative Stellung zum Ligandenrückgrat die beiden Isomere I1 und I2 bilden (vgl. 312). Da aber das Allylfragment leicht abgewinkelt am Palladiumkern koordiniert ist, erfolgt der forderseitige *exo*-Angriff nicht frontal, sondern leicht unterhalb oder oberhalb der P-Pd-N-Ebene. Durch die sterische Blockierung des unteren Quadranten durch die Methylgruppe am Pyrazol sollte der Angriff, wie es in Abbildung 315 gezeigt ist, nur oberhalb der Ebene erfolgen. Dadurch würde sich in diesem Fall bevorzugt das *R*-Isomer des Produkts bilden.^[254]

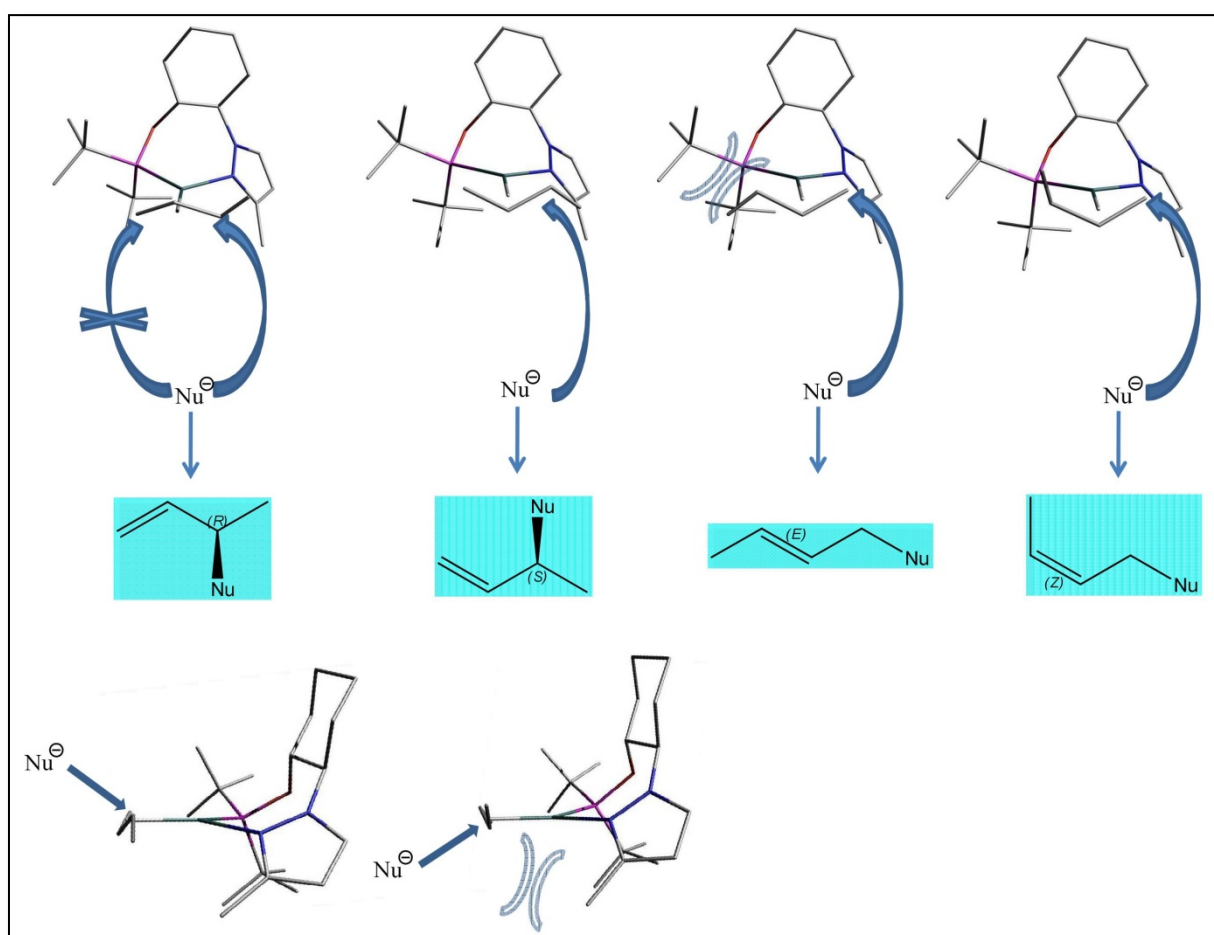


Abb. 315: Modelle zur Erklärung der Enantioselektivität und Regioselektivität von *P,N*- und *P,S*-Komplexe.

Bei der Umsetzung eines racemischen Allylacetates wie z.B. **10a** mit Dimethylmalonat unter Verwendung eines chiralen Liganden wie z.B. (*R,R*)-Duxantphospholan handelt es sich im ersten Schritt um eine kinetische Racematspaltung mit anschließender enantioselektive Sub-

stitution. Man erhält bei einem Umsatz von 54 % das optisch angereicherte 2-Cyclohexenyl-1-acetat (70 % ee) und Dimethyl-3-cyclohexenylmalonat (90 % ee) (Abb. 316).^[255]

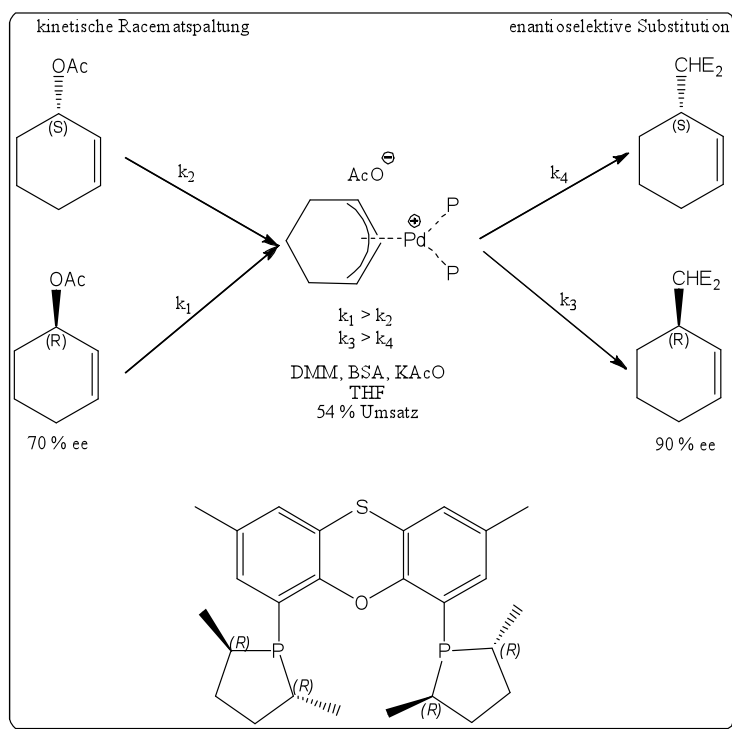


Abb. 316: Kinetische Racematspaltung und enantioselektive Substitution am Beispiel von *rac*-Cyclohexenylacetat.

Bei der Trost-Tsuji-Allylierung sind häufig sogenannte stereochemische und regiochemische memory effekte nachweisbar. So beobachtet man bei Verwendung eines optisch angereicherten Cyclohexenylacetats bei der Umsetzung mit Natriumdimethylmalonat mit einem achiralen Palladiumkatalysator eine relativ hohe Enantiospezifität (stereochemischer memory effect) (Abb. 317). Bei unsymmetrischen Allylacetaten ist normalerweise die Isomerenverteilung unabhängig vom Isomerenverhältnis des eingesetzten Acetats. Bei einem regiochemischen memory effect ist die Produktverteilung abhängig vom eingesetzten Isomer des Allylacetats (Abb. 319). Der Ursprung dieser mit dem klassischen Modell nicht erkläraren Selektivitäten bzw. Spezifitäten ist vermutlich die Bildung von asymmetrischen Salzen, d.h. die Stereoinformation des chiralen Liganden hat keinen Einfluss auf die Selektivitäten.^[176]

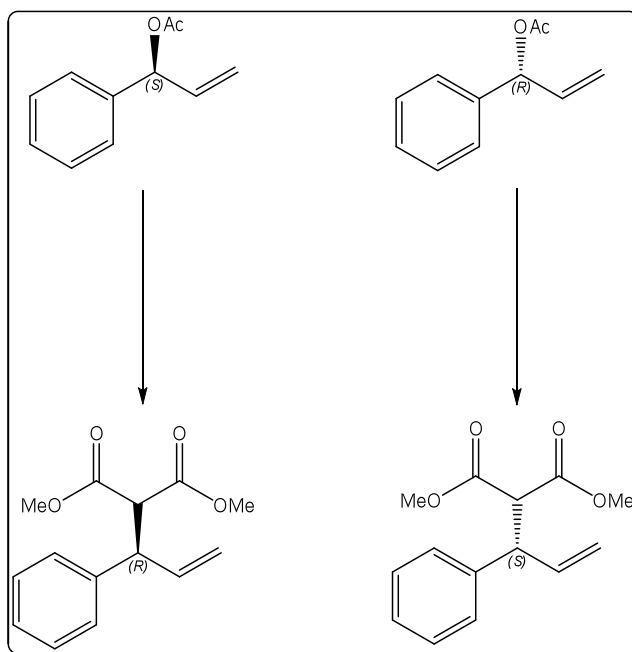


Abb. 317: Memory effect bei der Trost-Tsuji-Allyllierung (enantiospezifisch).

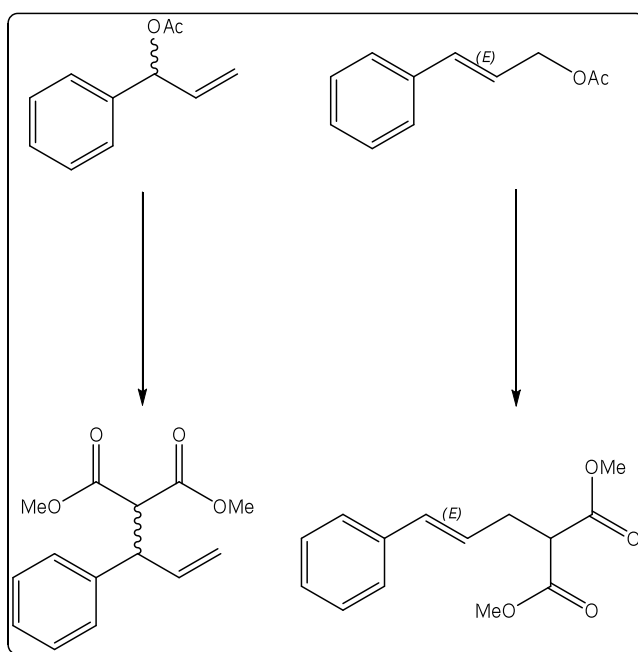


Abb. 318: Memory effect bei Trost-Tsuji-Allyllierung (regiospezifisch).

3.23.3.2. Katalyseergebnisse

Die Allylierung von **11a** mit Malonsäuredimethyl (*DMM*) bzw. Malonsäurediethylester (*DEM*) zu Dimethyl-1-(1,3-diphenylprop-2-enyl)malonat (**14a**) bzw. Diethyl-1-(1,3-diphenylprop-2-enyl)malonat (**13a**) (Abb. 319; Tab. 59 und Tab. 60) liefert mit allen Methoden (M-A, M-B und M-C) bei den Komplexen mit *P,P*-, *P,P'*-, *P,S*- und *PN*-Liganden sehr gute Ergebnisse bezüglich der Aktivität. Einzig bei dem Komplex **208** mit einem *S,S*-

Liganden kann unter jeweils verschiedenen Bedingungen keine Reaktivität nachgewiesen werden.^[184, 256] Die Enantioselektivität ist bei den optisch reinen Liganden mit maximal $ee = 20\%$ (**214**) sehr gering (kein stereochemical memory effect).^[257] Durch Variation des Lösungsmittels, der Temperatur und des Gegenions ist keine signifikante Änderung der Selektivität zu beobachten. So liegt der ee -Wert bei dem Katalysator **210** unabhängig vom Anion (Cl^- , PF_6^- oder BARF^-) bei $ee = 11\text{--}13\%$.^[258, 259] Die sehr geringe Enantioselektivitäten der Allylierung von *rac*-Allylacetat mit optisch reinen und racemischen Liganden bestätigt die die Annahme dass bei Einsatz eines racemischen Substrats auch ein racemischen Produkt erhalten wird. Dies wird durch den stereochemical memory effect erklärt. Durch die Addition des Allylacetats an den Palladium(0)komplex entsteht wegen der raschen Isomerisierung ein meso-Palladium(II)allylkomplex, welcher auch nur ein racemischen Produkt liefern kann.^[260] Die besten Systeme besitzen bei Verwendung von 1.5 mol % Katalysator bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ einen TOF-Wert von ca. 130 h^{-1} . Im Durchschnitt liegt der TOF-Wert bei $< 60\text{ h}^{-1}$.^[261]

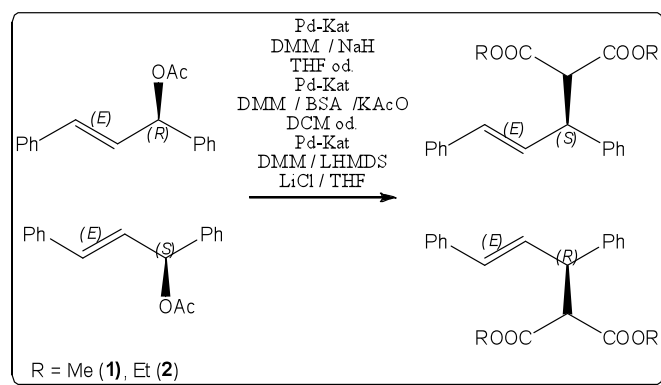


Abb. 319: Trost-Alkylierung von *rac*-(*Z*)-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ylacetat zu Dimethyl-1-(1,3-diphenylprop-2-enyl)molonat (**1**) und Diethyl-1-(1,3-diphenylprop-2-enyl)molonat (**2**).

Im Falle des Produkts **14a** kann die Enantioselektivität mit Hilfe des Shiftreagenz $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ in C_6D_6 anhand der Aufspaltung einer Methylgruppe des Esters bestimmt werden (Abb. 320). Bei Verbindung **13a** ist wegen der Multiplettaufspaltung diese Methode ungeeignet.

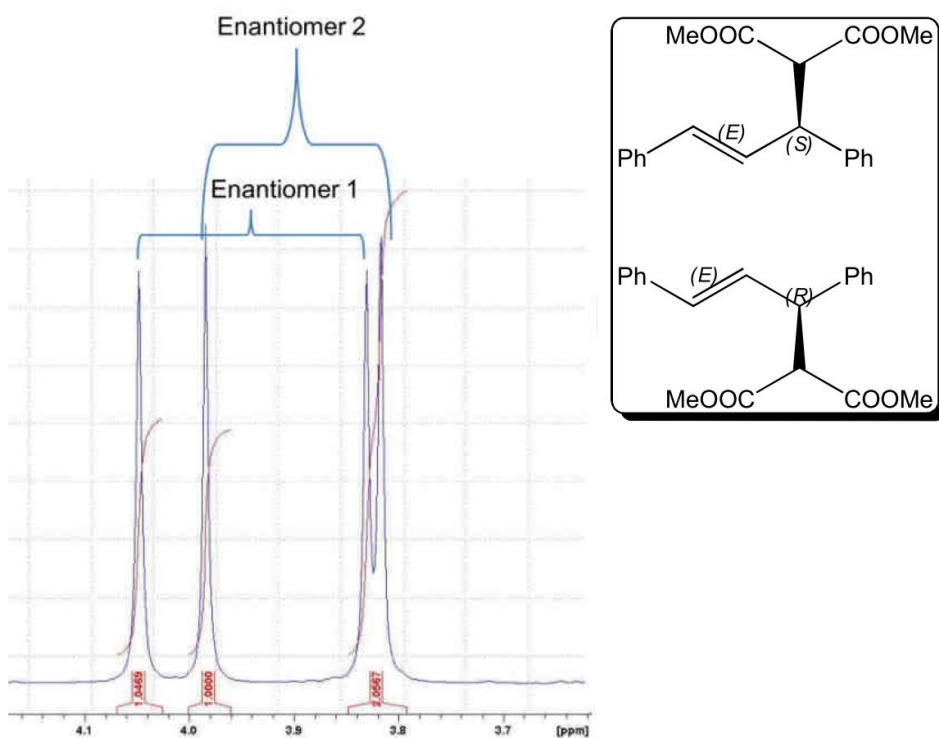


Abb. 320: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz) von **2** mit $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ in C_6D_6 .

Tab. 59: Katalysergebnisse der Allylierung zu **1a**.

Lsm	T [°C]	T [h]	M	Ligand	Komplex [mol%]	Y [%]	ee (%)
THF	25	16.0	A	PhTadphos	dias- 214 [1.5]	99	n.b.

Tab. 60: Katalyseergebnisse der Trost-Tsuji-Allylierung zu **14a**.

Lsm	T [°C]	T [h]	M	Zusatz	Ligand	Komplex [mol%]	Y [%]	ee (%)
THF	25	16.0	A		Ph ^{Ph} SP	208 [1.5]	0	0
THF	25	16.0	A	<i>in situ</i>	Ph ^{Ph} SP	208 [1.5]	0	0
THF	25	16.0	B		Ph ^{Ph} SP	208 [1.5]	0	0
DMF	25	120.0	B		Ph ^{Ph} SP	208 [1.5]	0	0
THF	25	16.0	A		BzO ^{Ph} POB	209 [1.5]	99	0
DCM	25	2.5	B*		BzO ^{Ph} POB	209 [1.5]	99	0
THF	25	16.0	A		Ph ^C POP	195 [1.5]	99	8
DCM	25	48.0	B		Ph ⁱ POP	196 [1.5]	5	n.b.
DCM	25	0.5	B	BMS*	Ph ⁱ POP	196 [1.5]	99	n.b.
THF	25	16.0	A		Ph ^{Ph} POP	210 [1.5]	99	17 (r)
DCM	25	1.0	B*		Ph ^{Ph} POP	211 [1.5]	99	11 (r)
DCM	25	4.0	B*	<i>in situ</i>	Ph ^{Ph} POP	<i>ent</i> - 211 [2.5]	99	11 (l)
DCM	25	4.0	B*	<i>in situ</i>	Ph ^{Ph} POP	188 [2.5]	0	0
DCM	25	4.0	B	NaBARF*	Ph ^{Ph} POP	211 [2.5]	99 / 71	13 (r)
				<i>in situ</i>				
DCM	25	1.5	B*		Ph ^{Ph} POP	191 [1.5]	99 / 83	n.b.
THF	25	16.0	A		Ph ^T POP	212 [1.5]	99	0
THF	-10	16.0	A		Ph ^T POP	212 [1.5]	99	0
DCM	25	21.0	B		PhPhenphos	213 [1.5]	99	13
THF	25	16.0	A		PhTadphos	214 [1.5]	99	8
DCM	25	1.0	B*		PhTadphos	214 [1.5]	99	20
DCM	25	16.0	B		PhBinphos	215 [1.5]	99 / 78	5
THF	25	16.0	A		Cam ^{BzS^{Ph}} POP	216 [1.5]	99	(0)
DCM	25	1.0	B*		Cam ^{BzS^{Ph}} POP	216 [1.5]	99	(0)
THF	25	16.0	A		Boc ^{BzS^{Ph}} POP	203 [1.5]	94	(0)
DCM	25	16.0	B		Pz ^{Ph} POC	219 [1.5]	99	9 (l)
DCM	25	0.5	C*		^{Me} Pz ^t POC	224 [1.5]	88	(0)
THF	25	16.0	B	<i>in situ</i>	CyPz ^{Ph} POC	[Pd ⁰ (dba) ₂] ₂ [2.5]	99	(0)
THF	25	16.0	A		B ^t PzPhenphos	217 [1.5]	0	(0)
THF	25	16.0	A		Cam ^t Pz ^{Ph} POP	218 [1.5]	99 / 99	(0)
DCM	25	1.5	B*		Cam ^t Pz ^{Ph} POP	218 [1.5]	99	(0)
DCM	25	1.0	C*		^t Pz ^{Ph} POC	223 [1.5]	83	(0)
DCM	25	16.0	B		BocA ^T POP	206 [1.5]	0	(0)
DCM	25	16.0	B		Boc ^{Bz} A ^{Ph} POP	207 [1.5]	0	(0)
DCM	25	1.0	B*		^{Ph} P ^{Ph} POC	228 [1.5]	99	(0)

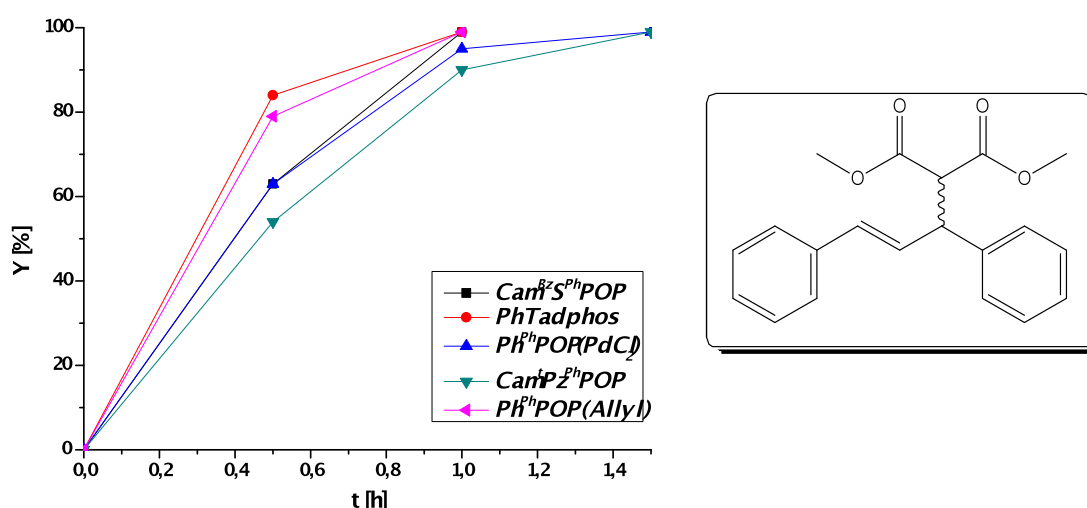


Abb. 321: Reaktionskinetiken von **14a** mit verschiedenen Liganden.

Wenn anstatt des Malonsäureesters ein primäres Amin wie Benzylamin als Nucleophil verwendet wird, kann ohne Basenzusatz gearbeitet werden (Abb. 322). Mit dem Komplex **209** kann bei dem Amin 1-(1,3-Diphenylprop-2-enyl)benzylamin (**3**) mit $ee = 36\%$ eine geringe Enantioselektivität festgestellt werden (Tab. 61).

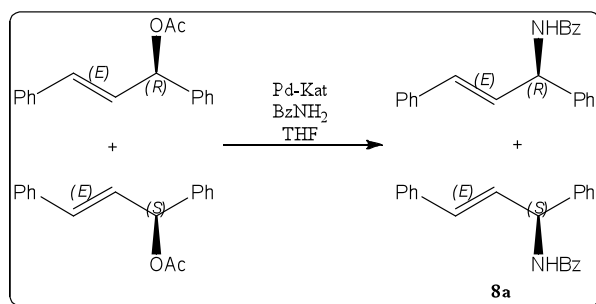
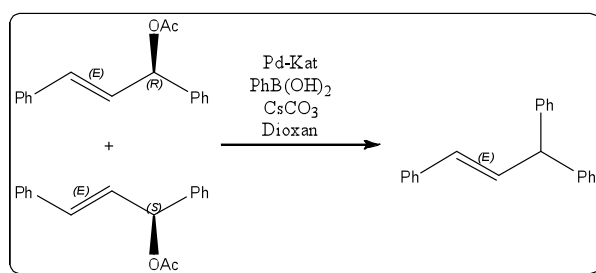


Abb. 322: Trost-Tsuji-Allylierung von *rac*-(*Z*)-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ylacetat zu 1-(1,3-diphenylprop-2-enyl)benzylamin.

Tab. 61: Katalyseergebnisse der Allylierung zu 3.

Lsm	T [°C]	t [h]	Ligand	Komplex [mol%]	Y [%]	ee (%)
THF	25	16,0	<i>BzO^{Ph}POB</i>	209 [1.5]	99	36 (<i>S</i>)
THF	25	2.5	<i>Ph^TPOP</i>	212 [1.5]	99	0
THF	25	24.0	<i>PhPhenphos</i>	213 [1.5]	0	0
THF	25	16.0	<i>Cam^tPz^{Ph}POP</i>	218 [1.5]	94	0
THF	25	21.0	<i>BocA^TPOP</i>	206 [1.5]	0	0

Abb. 323: Trost-Tsuji-Allylierung von *rac*-(*Z*)-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ylacetat zu (*E*)-prop-2-en-1,1,3-triyltribenzol

Tab. 62: Katalyseergebnisse der Allyllierung zu 4.

Lsm	T [°C]	T [h]	Komplex [mol%]	Y [%]
Dioxan	65	0.5	Ph ^{Ph} POP 153 (1.5)	71

Beim unsymmetrischen Allylacetat (*E*)-1-Phenyl-2-propen-1-ylacetat (**12a**) bilden sich bei Verwendung von *DMM* bei allen getesteten Systemen nur in geringe Mengen des chiralen Produkts 2-(1-Phenylallyl)malonsäuredimethylester (**15aII**) (Abb. 324). Die Hauptmenge stellt in an allen Fällen das lineare Produkt (*E*)-2-(3-Phenylallyl)malonsäuredimethylester (**15aI**) dar (regiochemical memory effect) (Tab. 63).^[257] Auch hier kann durch Variation des Lösungsmittels oder der Temperatur keine größere Änderung der Regioselektivität festgestellt werden. Das beste Verhältnis zwischen **15aI**:**15aII** mit 77:22 kann mit dem Katalysator **210** in Toluol bei Raumtemperatur unter Verwendung der Methode B erzielt werden. Die Verbindung **224** liefert zwar ein besseres Verhältnis von **15aI**:**15aII** mit 56:44, ist aber wegen des Gesamtumsatzes von 25 % nicht aussagekräftig, da das Verhältnis zwischen den beiden Produkten während der Katalyse nicht konstant ist.^[262] Da die Regioselektivität bei den *C*₂-symmetrischen *P,P*-Liganden ähnlich groß ist wie bei den *P,N*- und *P,S*-Liganden, wird die Selektivität offensichtlich nicht vom verwendeten Liganden beeinflusst, sondern stellt nur

eine statistische Produktverteilung dar.^[263] Festzustellen ist der allgemeine Trend, dass die Katalyse im polaren aprotischen DMF sehr schnell verläuft, während sie in Richtung der unpolaren aprotischen Lösungsmittel wie Toluol sehr langsam verläuft. Im Falle des *in situ* erzeugten Nickelkomplexes **188** ist keine katalytische Aktivität zu erkennen. Bei dem *in situ* hergestellten Iridiumkomplex $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ ist nach $t = 44$ h bei $T = 25$ °C ein Umsatz von 66 % (**15aI**) nachzuweisen.

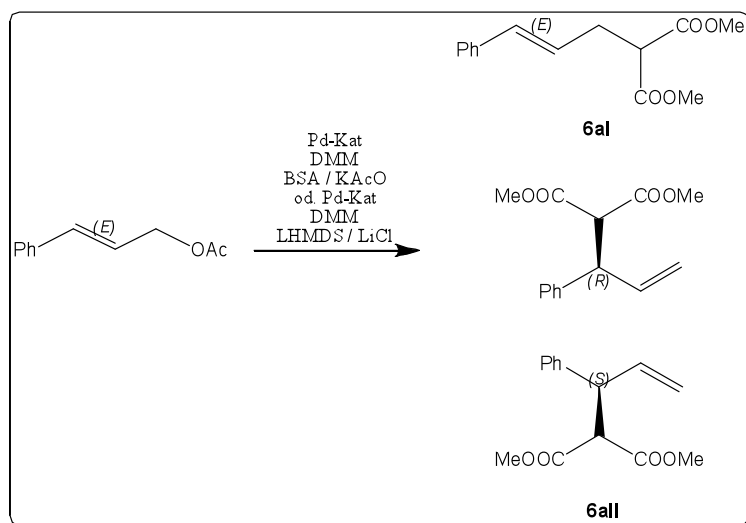


Abb 324: Trost-Allylierung von (E)-1-Phenyl-2-propen-1-ylacetat zu **15aI** und **15aII**.

Aus dem Neutralkomplex **222** bildet sich in Anwesenheit von Benzylamin und Phenylpropenylacetat in CDCl_3 innerhalb mehrerer Stunden der Katalysator $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-PhAllyl})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-}(RS,RS)\text{-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]$. Der in Lösung intensiv gelbe Komplex ergibt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 118.0$ ppm, welches gegenüber dem Präkatalysator um $\Delta\delta_{\text{P}} = 3.7$ ppm tieffeldverschoben ist (Abb. 325). Intermediär können bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 123.3\text{--}123.9$ ppm drei intensitätsschwache Singulett beobachtet werden. Massenspektrometrisch (Abb. 325) ist das Fragment $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-PhAllyl})(\kappa^1\text{-}(RS,RS)\text{-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+$ sowie das Kation $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-}(RS,RS)\text{-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+$ zu detektieren. Das Signal bei $m/z = 512$ kann formal dem Ion $[\text{Pd}^{\text{II}}(^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})\text{-H}]^+$ zugeordnet werden. Da es sich um ein einfach positiv geladenes Ion handelt, wird das Kation durch eine C-H-Insertion stabilisiert. Ähnliche Beobachtungen können auch bei dem Dichloropalladiumkomplex $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^1\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{T}}\text{POP})]$ gemacht werden, da auch hier vermutlich eine C-H-Insertion an einer *ortho*-ständigen Methylgruppe vom Aromaten stattfindet.

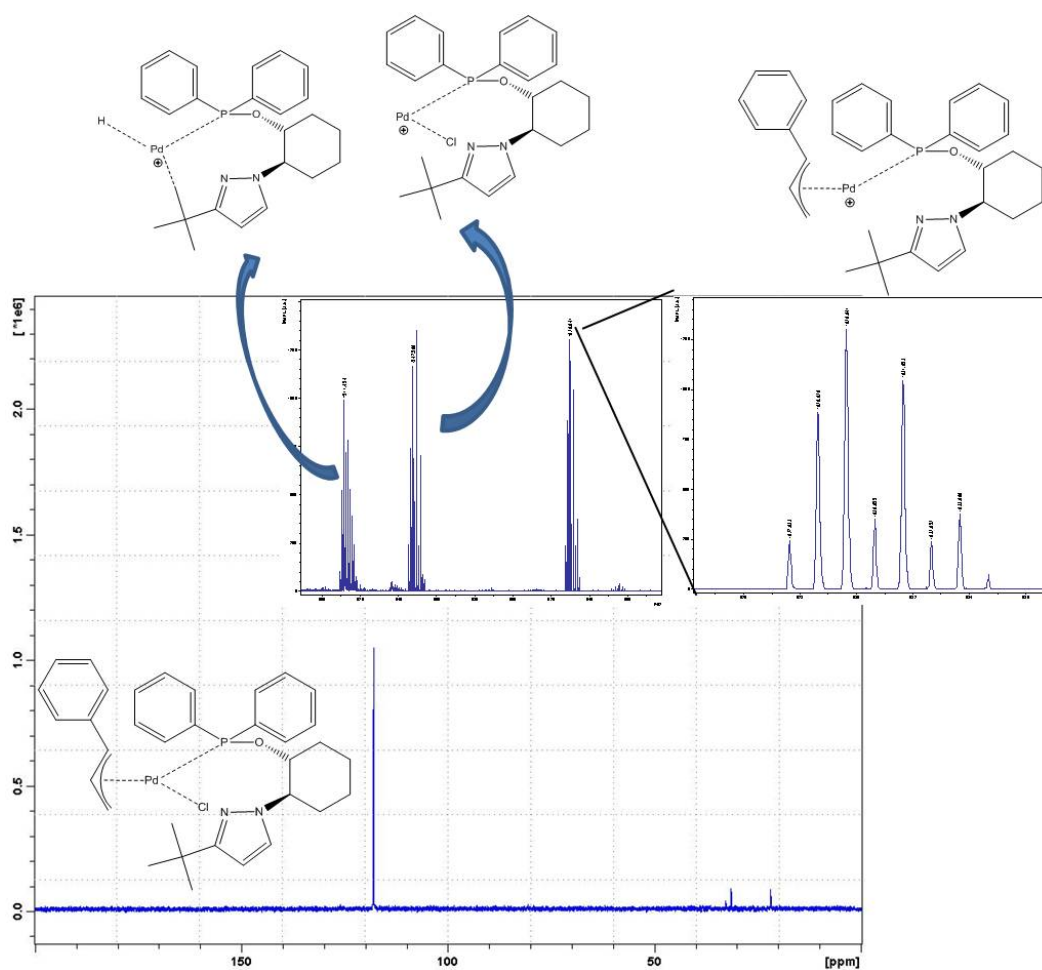


Abb. 325: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-PhAllyl})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]$ in CDCl_3 ;
Einschub: MALDI-TOF-TOF-Spektren der Fragmente $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-PhAllyl})(\kappa^1\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+$,
 $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^1\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+$ und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-PhAllyl})(\kappa^1\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+$.

Die iridiumkatalysierte Allylierung von **12a** mit *DMM* (Methode B) zu **15aI/15aII** erfolgt durch eine *in situ* Erzeugung von **71** und $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\text{Cl})_2]$ im Verhältnis 1:1 in THF. Der gebildete neutrale Iridiumkomplex $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^2\text{-(S,S)-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ bildet im Massenspektrum nach vier Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur zwei Kationen mit $m/z = 848$ ($[\text{M-PF}_6]^+$) und 740 ($[\text{M-PF}_6\text{-COD}]^+$) (Abb. 326).^[264] Nach $t = 24$ h ist im Spektrum der Katalysator $[\text{Ir}^{\text{III}}(\eta^3\text{-PhAllyl})(\text{DMM})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^2\text{-(S,S)-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ mit dem Fragment $[\text{M-Cl}]^+$ detektierbar.^[265]

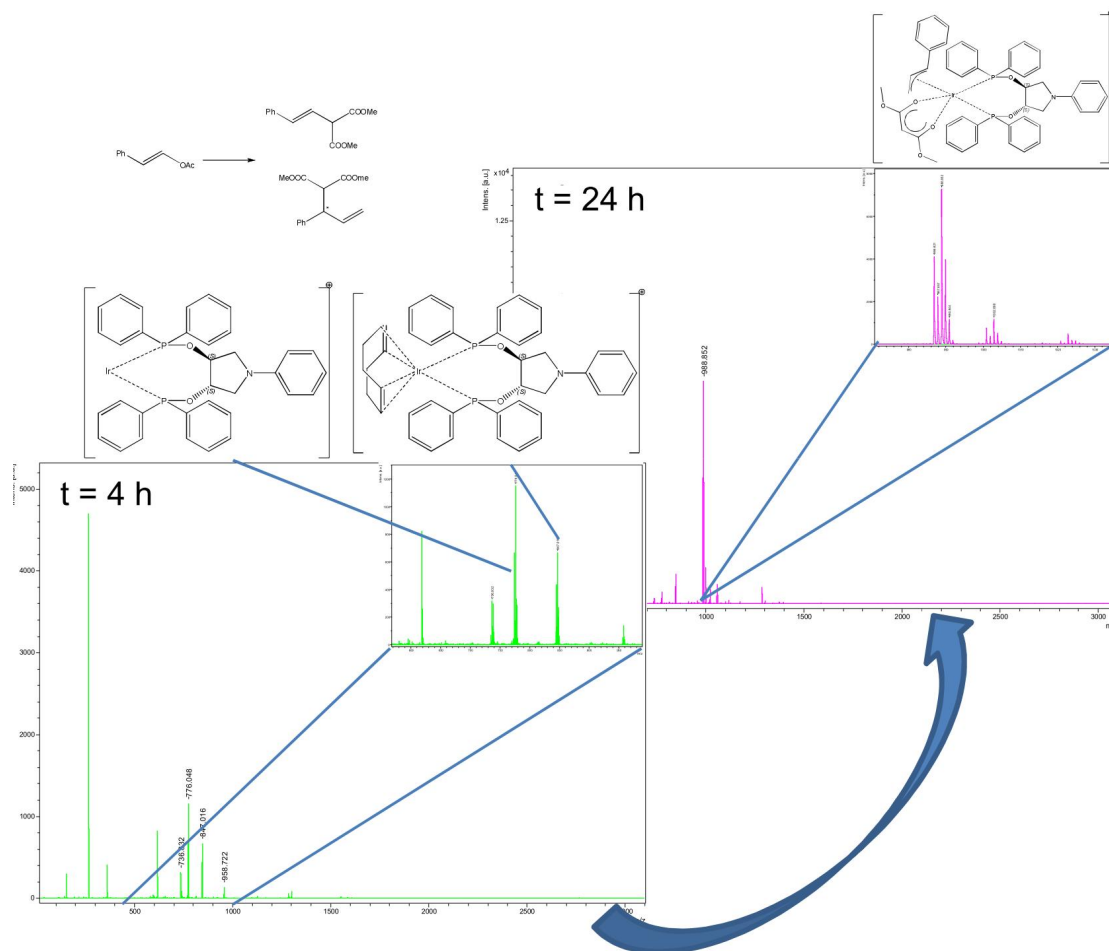


Abb. 326: MALDI-TOF-TOF-Spektren der iridiumkatalysierte Trost-Allylierung von (E)-1-Phenyl-2-propen-1-ylacetat (APIK722) nach 4 Stunden und nach 24 Stunden.

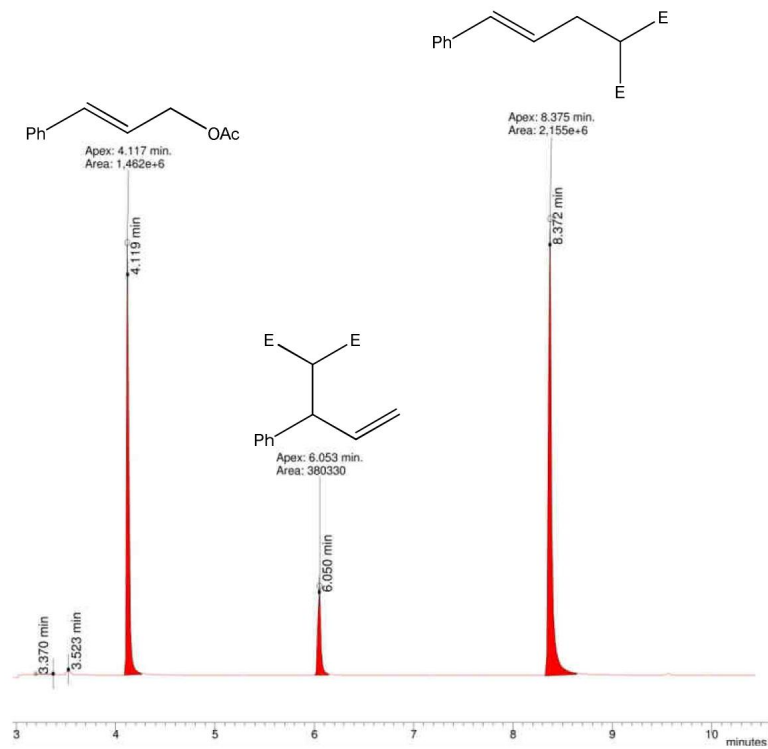


Abb. 327: GC-Spektrum von iridiumkatalysierte Trost-Tsuji-Allylierung (APIK722-28b) nach 28 h.

Tab. 63: Katalyseergebnisse der Trost-Tsuji-Allylierung zu **15aI/15aII**.

Lsm	T [°C]	t [h]	M	Zusatz	Ligand	Komplex [mol%]	Y [%]	
							15aI	15aII
DCM	25	16.0	B		<i>Ph^{Ph}POP</i>	210 [1.5]	63	16
DCM	25	44.0	B	<i>in situ</i>	<i>Ph^{Ph}POP</i>	[Ir ^I (COD)(Cl) ₂] ₂ ([2.5])	66	16
DCM	25	1.0	B		<i>Ph^{Ph}POP</i>	210 [1.5]	83	16
DMF	25	0.5	B		<i>Ph^{Ph}POP</i>	210 [1.5]	90	9
DMF	25	2.0	B		<i>Ph^{Ph}POP</i>	210 [0.2]	71	8
Toluol	25	16.0	B		<i>Ph^{Ph}POP</i>	210 [1.5]	77	22
THF	25	2.5	C		<i>Ph^{Ph}POP</i>	210 ([1.5])	91	6
DCM	25	2.0	B		<i>PhPhenphos</i>	213 [1.5]	50	0
DCM	25	16.0	B		<i>Pz^{Ph}POC</i>	219 [1.5]	51	16
THF	25	16.0	A		<i>PzA^{Ph}PC</i>	220 [1.5]	73	16
DCM	25	16.0	B		<i>BocPz^{Ph}POP</i>	203 [1.5]	61	15
DCM	25	1.0	B	<i>in situ</i>	<i>CyPz^{Ph}POC</i>	226 [2.5]	88	12
DCM	25	1.5	B		<i>CHPz^{Fu}POC</i>	221 [1.5]	80	18
THF	25	16.0	A		<i>MePz^IPOC</i>	224 [1.5]	11	14
THF	25	0.5	A		<i>^tPz^{Ph}POC</i>	223 [1.5]	95	5
DCM	25	3.0	B		<i>Cam^tPz^{Ph}POP</i>	218 [1.5]	82	16
THF	25	0.2	A		<i>Ph^{Ph}Pz^{Ph}POC</i>	228 [1.5]	89	11
DCM	25	4.0	B	<i>in situ</i>	<i>Ph^{Ph}Pz^{Ph}POC</i>	227 [2.5]	85	14

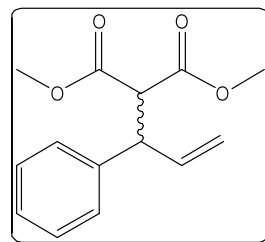
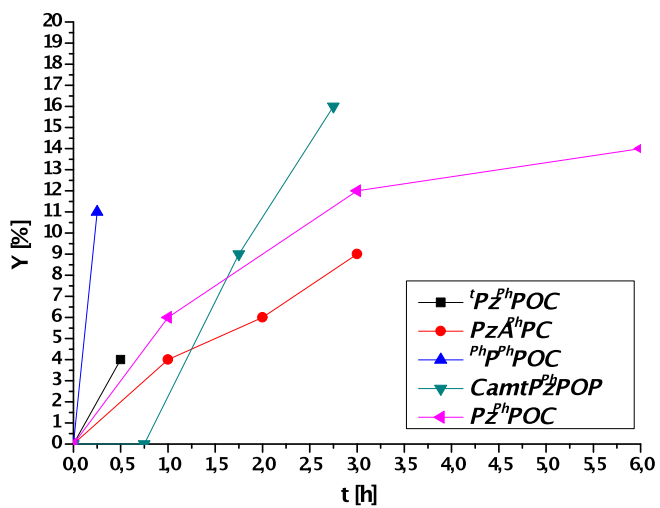
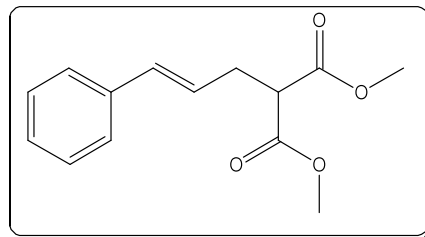
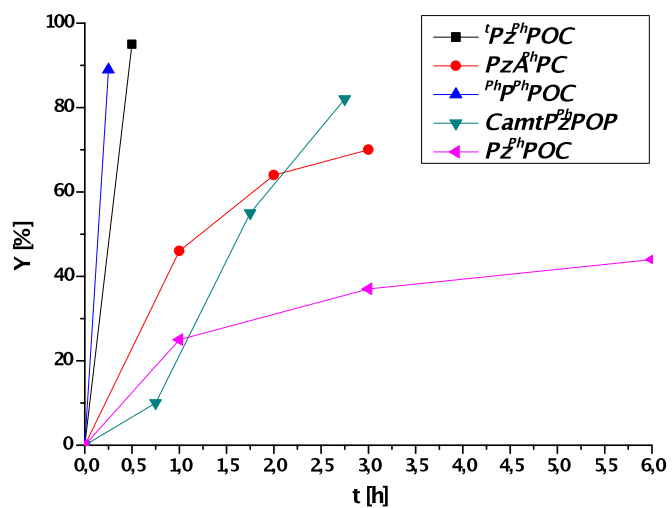


Abb. 328: Reaktionskinetiken von 15aI/15aII mit verschiedenen Katalysatoren nach Methode B.

Für das primäre Amin Benzylamin ist bei dem Substrat **12a** in beiden getesteten Fällen das Linearprodukt das Hauptprodukt. Dieses reagiert in einem Fall weiter zu *N,N'*-Bis(phenylallyl)benzylamin (**17aIII**) (Abb. 329; Tab. 64).

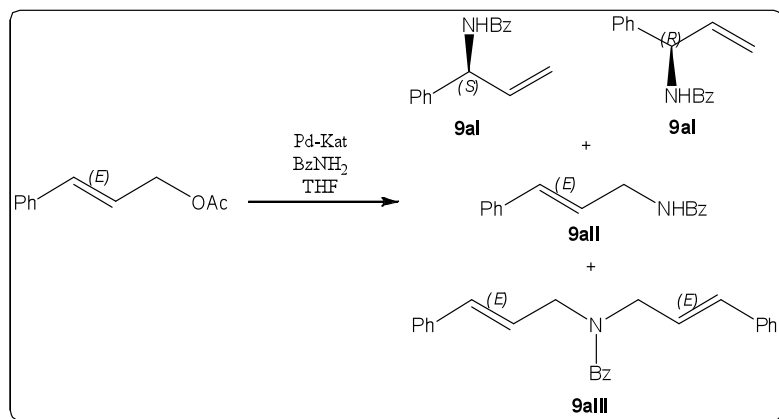


Abb. 329: Trost-Tsuji-Allylierung von PPAc mit Benzylamin zu **17aI**, **17aII** und **17aIII**.

Tab. 64: Katalyseergebnisse der Allylierung zu **17aI**, **17aII** und **17aIII**.

Lsm	T [°C]	Tt[h]	Ligand	Komplex [mol%]	Y [%]		
					17aI	17aII	17aIII
THF	25	4.0	<i>Ph^{Ph}POP</i>	210 [1.5]	0	0	97
THF	25	16.0	<i>Ph^{Ph}POC</i>	228 [1.5]	0	91	0

Bei der Substitution der Acetatgruppe von *rac*-2-Cyclohexenyl-1-acetat (**10a**) gegen *DMM* sind im Falle der Katalysatoren mit den Liganden *PhPhenphos* (**213**) und *Ph^{Ph}POP* (**210**) Enantioselektivitäten für das Produkt Dimethyl-3-cyclohexenylmalonat (**19a**) im Bereich von *ee* = 39 bis 48 % nachzuweisen (Abb. 330; Tab. 65). Die Aktivität ist bei allen Liganden wegen des höheren Anspruchs von *rac*-2-Cyclohexenyl-1-acetat wesentlich geringer als bei den übrigen getesteten Systemen. So sind bei den *P,N*-Liganden häufig keine vollständigen Umsätze zu beobachten.

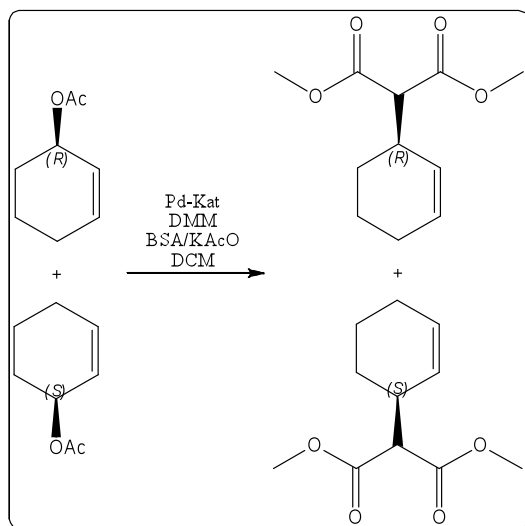


Abb. 330: Allylierung von *rac*-2-Cyclohexenyl-1-acetat zu **20a**.

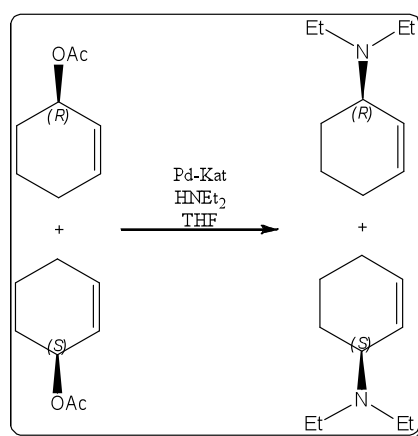


Abb. 331: Allylierung von *rac*-2-Cyclohexenyl-1-acetat zu **21a**.

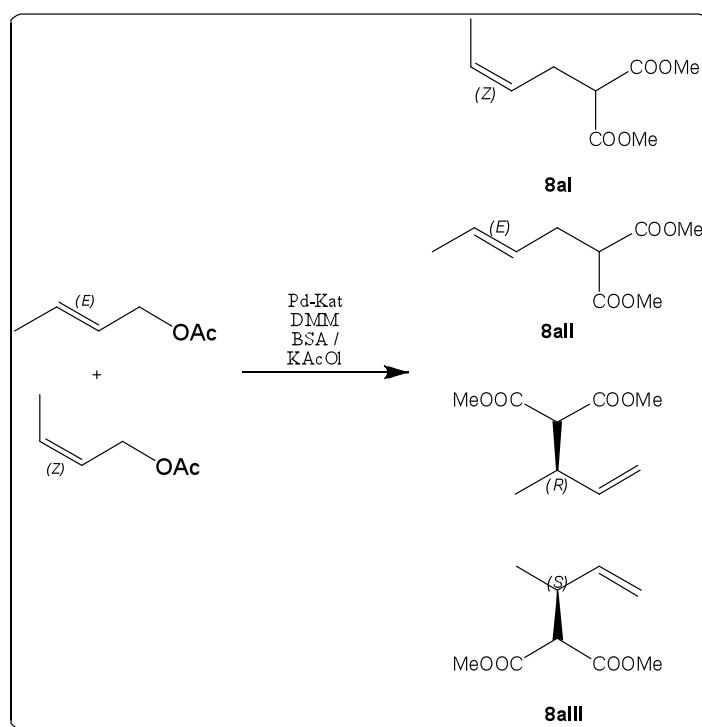
Tab. 65: Katalyseergebnisse der Trosz-Tsuji-Allylierung zu **20a**.

Lsm	T [°C]	t [h]	M	Zusatz	Ligand	Komplex [mol%]	Y [%]	ee (%)
DCM	25	3.0	B		Ph ^{Ph} POP	<i>ent</i> - 210 [1.5]	99	n.b.
THF	25	1.0	A	NaBARF	Ph ^{Ph} POP	211 [2.5]	99	39 (r)
DCM	25	16.0	B		PhPhenphos	213 [1.5]	99	48 (r)
DCM	25	16.0	B		<i>Pz</i> ^{Ph} POC	219 [1.5]	54	n.b.
DCM	25	16.0	B		Cam ^t <i>Pz</i> ^{Ph} POP	218 [1.5]	0	0
THF	25	2.0	A		^t <i>Pz</i> ^{Ph} POC	223 [1.5]	99	0
THF	25	16.0	A		^{Me} <i>Pz</i> ^{Ph} POC	224 [1.5]	26	0
DCM	25	1.0	B		^{Ph} <i>P</i> ^{Ph} POC	228 [1.5]	70	0

Tab. 66: Katalysierergebnisse der Trost-Tsuji-Allylierung zu **21a**.

Lsm	T [°C]	t [h]	Ligand	Komplex [mol%]	Y [%]	ee (%)
THF	25	18.0	Ph ^{Ph} POP	210 [1.5]	71	n.b.

Im Falle von (*E*)-Butenylacetat (**9a**), welches ca. 4 % des (*Z*)-Isomers beinhaltet, erkennt man bei Allyllierung mit DMM mit den *P,N*-Liganden eine wesentlich höhere Regioselektivitäten bezüglich des gewünschten chiralen Produkts Dimethyl-but-1-enyl-3-malonat (**21aIII**) als bei **15a** (Abb. 332 und 333; Tab. 67). Bei Triphenylphosphankomplexen erhält man z.B. ein Produktverhältnis von **21aI/21aII:21aIII** von 75:15.^[176, 266] Bei den hier getesteten Liganden liegen die Verhältnisse zwischen **21aI/21aII:21aIII** 31:69 bis 65:34, es ist bei dem Katalysator mit dem Liganden ^{CH}Pz^{Ph}POC am höchsten.^[263] Da sich die Gemische säulenchromatographisch nicht auftrennen lassen, kann der Enantiomerenüberschuss mittels Shiftreagenzien nicht bestimmt werden.

Abb. 332: Trost-Allyllierung von *rac*-BuAc zu **12aI** und **12aII**.

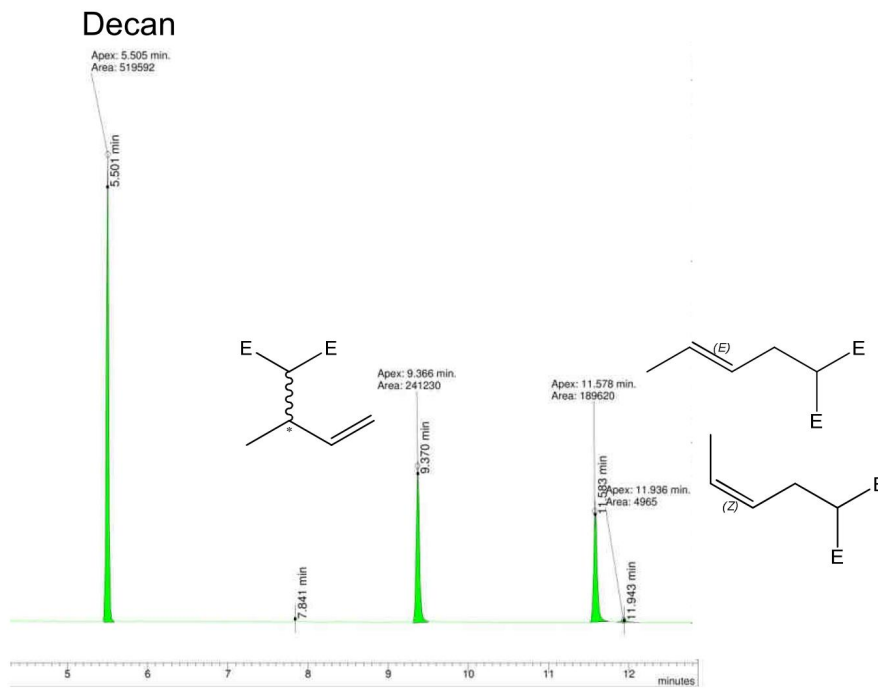
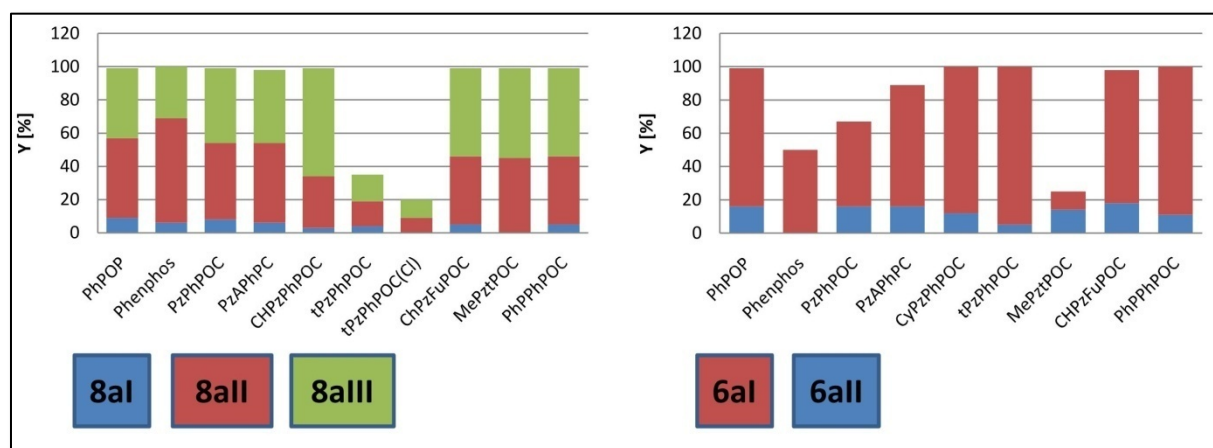


Abb. 333: GC-Spektrum von Trost-Tsuji-Allylierung (APIK823-2h).

Tab. 67: Katalyseergebnisse der Trost-Tsuji-Allylierung zu **21aI**, **21aII** und **12aIII**.

Lsm	T [°C]	t [h]	M	Zusatz	Ligand	Komplex [mol%]	Y [%]		
							21aI	21aII	21aIII
DCM	25	0.5	B*		<i>Ph^{Ph}POP</i>	210 (1.5)	42	48	9
DCM	25	16	B		<i>PhPhenphos</i>	213 (1.5)	31	63	6
DCM	25	4.0	B*		<i>Pz^{Ph}POC</i>	219 (1.5)	45	46	8
DMF	25	0.5	B*		<i>Pz^{Ph}POC</i>	219 (1.5)	48	47	5
THF	25	0.5	A*		<i>PzA^{Ph}PC</i>	220 (1.5)	44	48	6
THF	25	18.0	B	<i>in situ</i>	<i>^{CH}Pz^{Ph}POC</i>	[Pd ⁰ (dba) ₂] ₂ (2.5)	0	0	0
DCM	25	3.5	B*	KPF ₆ <i>in situ</i>	<i>^{CH}Pz^{Ph}POC</i>	189 (2.5)	65	31	3
THF	25	16.0	A*		<i>^tPz^{Ph}POC</i>	223 (1.5)	16	15	4
DCM	25	16.0	B	<i>in situ</i>	<i>^tPz^{Ph}POC</i>	222 (1.5)	11	9	0
DCM	25	4.0	B*		<i>^{CH}Pz^{Fu}POC</i>	221 (1.5)	53	41	5
DCM	25	2.5	B*		<i>^{Me}Pz^APOC</i>	225 (1.5)	54	45	0
THF	25	0.5	A*		<i>^{Ph}P^{Ph}POC</i>	228 (1.5)	53	41	5

Betrachtet man die Produktverteilung der beiden unsymmetrischen Verbindungen **12a** und **21a** bezüglich der Regioselektivitäten der getesteten Katalysatoren, so ist eine hohe Regioselektivität bei **12a** zu erkennen. Das Hauptprodukt ist aber das achirale Linearprodukt. Bei **21a** ist eine wesentlich geringe Regioselektivität zu beobachten, wobei das Hauptprodukt in den meisten Fällen die chirale Verbindung ist. Als Nebenprodukt findet man neben dem linearen *E*-Isomer auch das lineare *Z*-Isomer (Abb. 334).

Abb. 334: Vergleich der Regioselektivitäten von verschiedenen Komplexen mit **12a** und **21a**.

Aus DFT-Rechnungen in der Gasphase (Abb. 335) ist bei den Komplexen $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-PhAllyl})(\kappa^2\text{-(S,S)-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+$ ein energetischer Unterschied zwischen (*Z*)- und (*E*)-Isomer von $\Delta\Delta G^0 = 12.0$ kJ/mol zugunsten des (*Z*)-Isomers zu erkennen. Bei dem Komplex $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-$

MeAllyl)(κ^2 -(*S,S*)-Ph^{Ph}POP)]⁺ ergibt sich ein Wert von $\Delta\Delta G^0 = 4.47$ kJ/mol. Experimentell ergeben sich die Werte für das (*Z*)-Isomer von $\Delta\Delta G^0 = 6.05$ kJ/mol für den Katalysator [Pd^{II}(η^3 -MeAllyl)(κ^2 -(*S,S*)-Ph^{Ph}POP)]⁺PF₆⁻. Für den Katalysator [Pd^{II}(η^3 -MeAllyl)(κ^2 -(*S,S*)-Ph^{Ph}POP)]⁺PF₆⁻ kann $\Delta\Delta G^0$ nicht berechnet werden, da sich das (*E*)-Isomer nicht gebildet hat. Im Vergleich zu dem Komplex [Pd(η^3 -PhAllyl)(κ^2 -(*S,S*)-Ph^{Ph}POP)]⁺ mit dem, aus den DFT-Rechnungen ergebenden Wert von $\Delta\Delta G^0 = 2.05$ kJ/mol ist die Differenz der Umlagerungsenthalpie bei der Verbindung [Pd^{II}(η^3 -MeAllyl)(κ^2 -(*S,S*)-Ph^{Ph}POP)]⁺PF₆⁻ wesentlich größer. Da beim Linearprodukt die Methylgruppe *trans*-zum Pyrazol angeordnet ist, ist wegen der π - σ - π -Umlagerung ein Positionswechsel der Methylgruppe von *syn*- nach *anti*-Stellung prinzipiell möglich. Da die $\Delta\Delta G^0$ -Werte aus den DFT-Rechnungen und aus der Katalyse vergleichbar sind, verläuft der nucleophile Angriff am *syn*- und *anti*-Isomer wegen der geringen Energiedifferenz mit ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten.

Die berechneten Ladungsdichten am Allylliganden zeigen, dass sich bei dem Komplex [Pd^{II}(η^3 -PhAllyl)(κ^2 -(*S,S*)-Ph^{Ph}POP)]⁺ die geringste negative Ladungsdichte am terminalen Kohlenstoffatom befindet. Beim Palladiumkomplex [Pd^{II}(η^3 -MeAllyl)(κ^2 -(*S,S*)-Ph^{Ph}POP)]⁺ sind die Unterschiede in der Ladungsdichte an den beiden Kohlenstoffatomen C-A geringer als bei dem Kation [Pd^{II}(η^3 -PhAllyl)(κ^2 -(*S,S*)-Ph^{Ph}POP)]⁺. Hierdurch sind auch die Produktverteilungen, die aus den verschiedenen Katalysen mit dem Ph^{Ph}POP-Liganden sich ergeben, erklärbar. Der nucleophile Angriff des Dimethylmalonatanion erfolgt am weicheren Zentrum des Allylliganden (HSAB-Prinzip). Ein durch die Sterik des chiralen Liganden erzwungener Angriff am härteren Zentrum ist nicht wahrscheinlich.

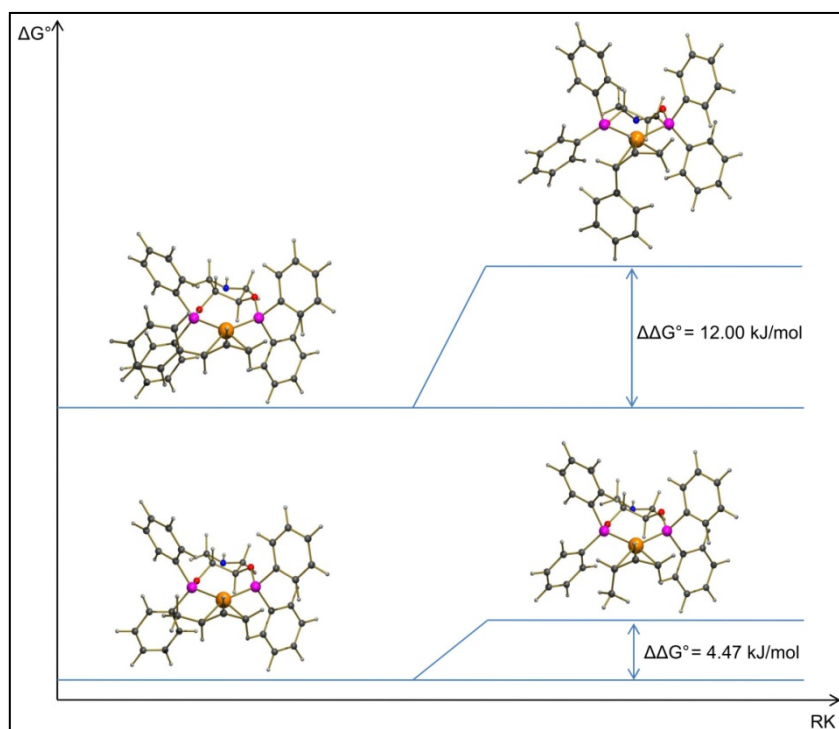


Abb. 335: DFT-Rechnungen zur Bestimmung der energetischen Unterschiede zwischen *syn-anti-Isomere* der Katalysatoren $[Pd^{II}(\eta^3\text{-MeAllyl})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{Ph}\text{POP})]^+$ und $[Pd^{II}(\eta^3\text{-PhAllyl})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{Ph}\text{POP})]^+$.

3.23.4. Direkthydrierung

3.23.4.1. Einleitung

Die Direkthydrierung von prochiralen Olefinen mit Hilfe von Rhodium- Iridium- oder Rutheniumkomplexen erfolgt bei einem Wasserstoffdruck von $p = 1\text{--}60$ Bar und einer Reaktionstemperatur von $T = 25\text{--}60$ °C. Als Lösungsmittel werden Methanol oder Ethanol, in Einzelfällen Methylenechlorid, Toluol oder THF verwendet.^[267, 268] Als Zusatzreagenzien können bei Carbonsäuren katalytische bis stöchiometrische Mengen an Triethylamin sowie katalytische Mengen an Silbersalzen wie $AgPF_6$ zugegeben werden. Bei einem Bar Wasserstoffdruck wird die Katalyse mit Hilfe einer Wasserstoffbürette, bei Hochdruckhydrierungen in einem Autoklaven durchgeführt. Als Präkatalysatoren dienen Rhodiumkomplexe folgenden Typs: $[Rh^I(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^2\text{-Ligand})_2]$, $[Rh^I(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+X^-$. Alternativ kann durch eine *in situ* Erzeugung aus dem entsprechenden Liganden und **154** in Methylenechlorid der Präkatalysator hergestellt werden. Hierbei kann der Ligand im Überschuss zugegeben werden. Da der chloroverbrückte dinukleare Rhodiumkomplex sehr luftempfindlich ist, kann er für die Hydrierung im Autoklaven, welcher nicht unter Schutzgas befüllt werden kann, nicht eingesetzt

werden. Statt dessen verwendet man den aus **154**, 1,5-COD und AgPF_6 in Methylenchlorid durch anschließende Zugabe des Liganden *in situ* erzeugten Komplex $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{PF}_6^-$. Bei den *in situ* Erzeugungen mit einem Liganden und $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})]_2$ in Methylenchlorid kann anschließend z.B. NaBPh_4 zugegeben werden, um das Komplexsalz $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{BPh}_4^-$ zu bilden. Diese Methode hat sich in der Katalyse als sehr vorteilhaft erwiesen. Die Komplexe sind an Luft stabil und lösen sich im Vergleich zu den Verbindungen $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^2\text{-Ligand})]_2$ sehr gut in Methanol und Ethanol. Vorteilhaft für die Aktivität der Katalysatoren ist der Zusatz eines Silbersalzes wie AgPF_6 , da hiermit das koordinierende Chloridanion gegen das schwach koordinierende Anion PF_6^- ausgetauscht wird. Der Zusatz einer Base wie Triethylamin deprotoniert die Carbonsäure zum Carboxylatanion welches dann als "Ankergruppe" besser am Rhodiumkatalysator koordinieren kann. Somit können die Substrate besser hydriert werden. Desweiteren verhindert die Base die Bildung des Esters, welcher sich ohne Basenzusatz insbesondere bei höheren Temperaturen in geringeren Mengen entstehen kann.

Als Testsubstanzen wurden die folgenden Verbindungen verwendet: α -Acetamidozimtsäure (*ACA*), Itaconsäure (*ITA*), Methylmaleinsäure, Itaconsäuredimethylester (*DMIT*), 2-Acetamidoacrylsäure (*AAA*), 2-Acetamidoacrylsäuremethylester (*MAA*) und Tiglinsäure.^[4] Bei allen Olefinen handelt es sich um nichtstabilisierte Substanzen mit Reinheiten zwischen 95 bis 99 %.

Der Mechanismus zur Hydrierung prochiraler Olefine mit Hilfe chiraler Rhodiumkatalysatoren kann mit dem Halpern-Zyklus beschrieben werden. Ausgehend vom Solvenskomplex $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{Solvens})_2(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ werden die beiden koordinierenden Lösungsmittelmoleküle durch ein Substrat (in Abbildung 336: α -Acetamidozimtsäuremethylester) verdrängt. Hierdurch können sich zwei diastereotopische Komplexe bilden. Da sie, wie aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen bekannt, in unterschiedlichen Mengen vorliegen können (teilweise 95:5), teilt sich der Zyklus in einen Hauptzyklus und Nebenzyklus. Die oxidative Addition von Diwasserstoff verläuft beim Nebenkomplex häufig wesentlich schneller als beim dominierenden Komplex (ca. 60 fach). Die geschwindigkeitsbestimmende oxidative Addition verläuft hierbei irreversibel. Durch die reduktive Eliminierung des oktaedrischen Rhodium(III)-Komplexes wird das Produkt freigesetzt und der Katalysator regeneriert. Die Enantioselektivität des Katalysators begründet sich in den Geometrien der Übergangszustände des Rhodium(III)-Komplexes bei der schrittweisen Insertion der Hydriedoliganden an die Doppelbindung des Olefins. Da die Blockierung der Quadranten durch die Substituenten an den beiden Phosphoratomen im quadratisch planaren Rhodium(I)-Komplex und im oktaedri-

schen Rhodium(III)-Komplexes sich stark unterscheiden, kann nur schwer eine Aussage aus den NMR-Daten oder Festkörperstrukturen der Rhodium(I)-Salze getroffen werden, ob ein bestimmte Katalysator Potential für eine enantioselektive Katalyse besitzt.^[269, 270]

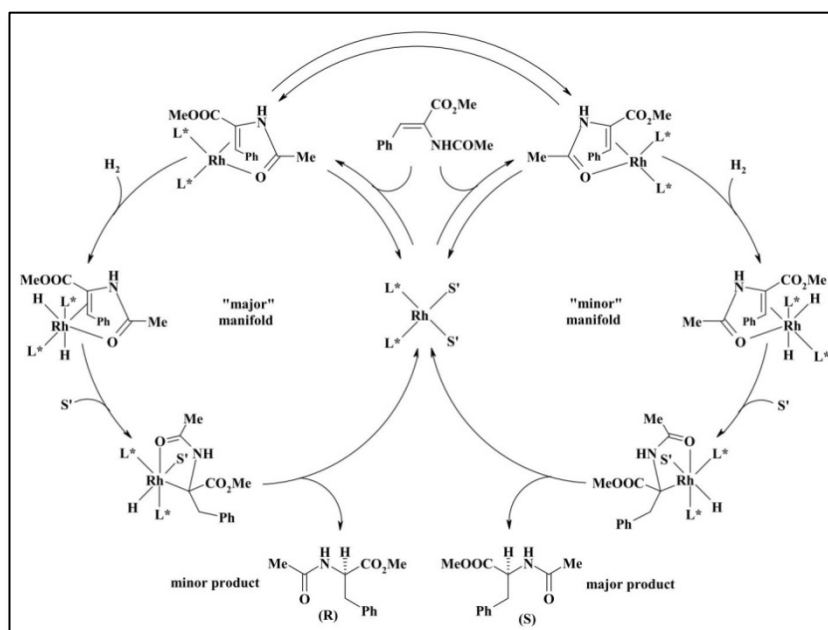


Abb. 336: Halpern-Mechanismus.

Das zum Halpern-Zyklus gehörige Energieschema ist in Abbildung 337 gezeigt. Wie erwähnt bildet der Rhodiumkomplex mit dem Substrat zwei diastereotopere Zwischenkomplexe, welche sich energetisch unterscheiden. Nach dem Curtin-Hemmet-Prinzip muss aber nicht das energetisch bevorzugte Isomer eine schnelle oxidative Addition eingehen, da die freie Übergangsenthalpie ΔG^{\ddagger} bei Zwischenkomplex 1 wesentlich größer ist als bei Zwischenkomplex 2. Dieses Phänomen wird bei der enantioselektiven Hydrierung sehr häufig beobachtet.^[271]

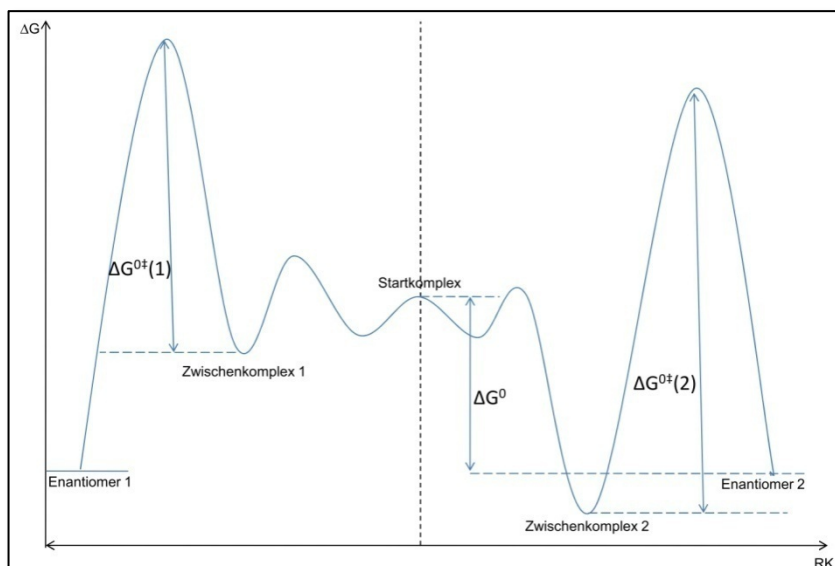


Abb. 337: Mögliches Energieschema einer asymmetrischen Hydrierung.

Eine weiterer Mechanismus ist der von Imamoto *et. al.* vorgeschlagene Dihydridmechanismus (Abb. 338). Hierbei bildet sich im ersten Schritt ein Rhodium(III)dihydridokomplex, an dem das Substrat assoziieren kann.

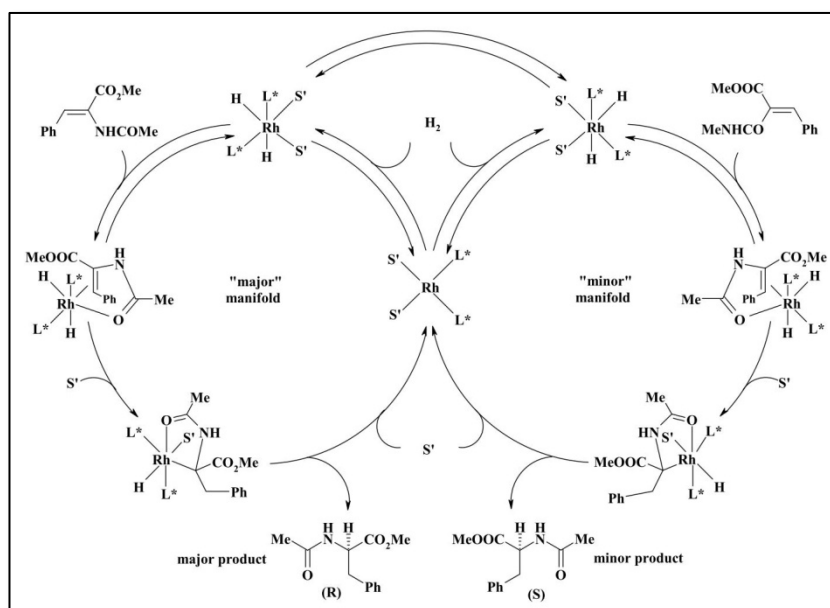


Abb. 338: Dihydridmechanismus.

Die Reaktivität eines Katalysators ist im Allgemeinen von verschiedenen Faktoren abhängig:

- Art der Metallvorstufe und der Stöchiometrie relativ zum eingesetzten Liganden; bei einem zu hohen Ligandenüberschuss können sich katalytisch inaktive Komplexe wie z.B. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\kappa^2\text{-Ligand})_2]^+\text{X}^-$ bilden.
- Die Konformation des Liganden ist ebenfalls relevant. So beobachtet man bei $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-Diop})]^+\text{ClO}_4^-$ eine Ringdynamik, wobei nur ein Konformer katalytisch aktiv ist. Auch können zwischen zwei Enantiomeren Unterschiede in der Aktivität beobachtet werden; $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-NBD})(\kappa^2\text{-(R,R)-Chiraphos})]^+\text{BF}_4^-$ ist gegenüber $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-NBD})(\kappa^2\text{-(S,S)-Chiraphos})]^+\text{BF}_4^-$ bei der Hydrierung von Itaconsäuredimethylester völlig inaktiv.^[272, 273]
- Der Bisswinkel (ϕ) im gebildeten Chelatring kann einen starken Einfluss auf die Aktivität und Selektivität haben. So konnte bei den Komplexen des Typs $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{acac})(\kappa^2\text{-Ligand})]$ mit den Liganden *Ph-BPM* ($\beta = 74.1^\circ$), *Ph-Quinoxalin* ($\beta = 87.5^\circ$) und *Ph-5-Fc* ($\beta = 99.1^\circ$) die höchste katalytische Aktivität mit dem Liganden *Ph-Quinoxalin* beobachtet werden.^[274] Ähnliche Effekte treten auch mit achiralen Liganden mit unterschiedlichen Chelatgrößen und somit unterschiedlichen Bisswinkel auf. Die Aktivität eines Katalysators kann mit der Chelatgröße korrelieren.^[275]
- Die Anwesenheit weiterer koordinierender Teilchen wie z.B. Chloridanionen ist ebenfalls relevant.
- Art des Lösungsmittels: polare Lösungsmittel wie z.B. Methanol koordinieren am Metallzentrum und stabilisieren somit den Katalysator. Lösungsmittel wie Toluol können hingegen Arenkomplexe bilden, welche in einigen Fällen die Aktivität absenken.
- Abhängigkeit vom Druck: die Rhodiumkomplexe bilden in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck verschiedene Rhodiumhydridocluster, welche unterschiedliche Aktivitäten und Selektivitäten besitzen.^[276]

Die Rhodiumkatalysatoren sind im Allgemeinen gut geeignet für stark funktionalisierte Olefine wie z.B. Acetamidoacrylsäure. Iridiumkatalysatoren werden häufig bei Olefinen ohne polare Gruppen wie z.B. 1,2-Dimethylstyrol oder Enaminen. Für Verbindungen wie (*E*)-But-2-enyl-2-cyclohexan wurden bis heute noch keine geeigneten Katalysatoren gefunden.^[277] Rutheniumkatalysatoren sind für Ketone und funktionalisierte Olefine gut geeignet. Die Hydrierung von substituierten Heteroaromaten können mit Rhodium, Ruthenium- und Iridiumkatalysatoren durchgeführt werden.^[278] Im Vergleich zu Rhodiumkatalysatoren müssen die rutheni-

um- und iridium katalysierten Direkthydrierungen bei wesentlich höheren Temperaturen und Drücken durchgeführt werden.^[279]

3.23.4.2. NMR-Experimente zur Direkthydrierungen

In einem Experiment bei dem der ionische Iridiumkomplex **187** in CD_2Cl_2 in einer Wasserstoffatmosphäre von einem Bar bei $T \approx -60^\circ\text{C}$ für 15 min gerührt wird, kann keine komplette Entfärbung der Lösung beobachtet werden.^[280, 281] In einem *HETCOR*-NMR-Experiment kann die Bildung mehrere Hydridspezies nachgewiesen werden (Abb. 339). Die Iridium(III)-Komplexe bilden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Bereich von $\delta_{\text{P}} = 80 - 85$ ppm drei Signale, welche im ^1H -NMR-Spektrum mit Dubletts im Hydridbereich zwischen $\delta_{\text{H}} = -10$ ppm und $\delta_{\text{H}} = -17$ ppm korrelieren. Ein gekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum lässt bei den Signalen nur eine Linienverbreiterung erkennen und liefert somit keine weiteren Informationen. Desweiteren ist auch ein breites Signal bei $\delta_{\text{H}} = -14.2$ ppm, welches kein Korrelationssignal im 2D-Spektrum ergibt sichtbar. Die Phosphor-Wasserstoff-Kopplungen liegen bei $J_{\text{P,H,trans}} = 83$ Hz und $J_{\text{P,H,cis}} = 20$ Hz.^[282] Eine genaue Deutung des Spektrums ist nicht möglich. Festzustellen ist, dass sich mehrere Iridiumhydridokomplexe mit zum Phosphoratom *trans*- und *cis*-ständigen Wasserstoffatomen bilden. Ob es sich hierbei um einkernige oder mehrkernige Komplexe mit verbrückenden Wasserstoffatomen handelt, kann nicht bestimmt werden. Die Kopplungskonstante von $J_{\text{P,H,trans}} = 83$ Hz ist aber häufig bei verbrückenden Wasserstoffatome in dinuklearen Komplexen nachzuweisen. Die Spektren ändern sich mit der Dauer der Wasserstoffaufnahme. Offensichtlich ist aber nur ein Isomer von **184** aktiv, da das Signal von Isomer II im Phosphorspektrum auch nach ca. 30 Minuten nachgewiesen werden kann. Im Vergleich dazu erkennt man bei der oxidativen Addition von Diwasserstoff an den Komplex **185** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem Ausgangsmaterial ein Hauptsignal bei $\delta_{\text{P}} = 97.6$ ppm auch zwei schwächere Resonanzen bei $\delta_{\text{P}} = 92.8$ und 92.5 ppm. Im Hydridbereich des ^1H -NMR-Spektrums sind zwei Triplets bei $\delta_{\text{H}} = -7.58$ ppm und $\delta_{\text{H}} = -14.03$ ppm mit Kopplungskonstanten von $J_{\text{P,H,cis}} = 19.0$ Hz und $J_{\text{P,H,cis}} = 15.0$ Hz zu beobachten. Desweiteren sind intensitätsschwache Signale bei $\delta_{\text{H}} = -9.15$ ppm, $\delta_{\text{H}} = -9.68$ ppm und $\delta_{\text{H}} = -25.78$ ppm erkennbar.^[283] Die Hydridokomplexe sind bei Raumtemperatur für ca. 30 Minuten stabil. Durch die Oxidation von Iridium(I) zu Iridium(III) ist eine komplette Entfärbung der Lösung zu beobachten, wobei ohne eine Wasserstoffatmosphäre sich die Lösung relativ schnell wieder rot verfärbt. Im Phosphorspektrum sind dann wieder das Ausgangsmaterial und geringere Mengen an Zersetzungsprodukten nachzuweisen.

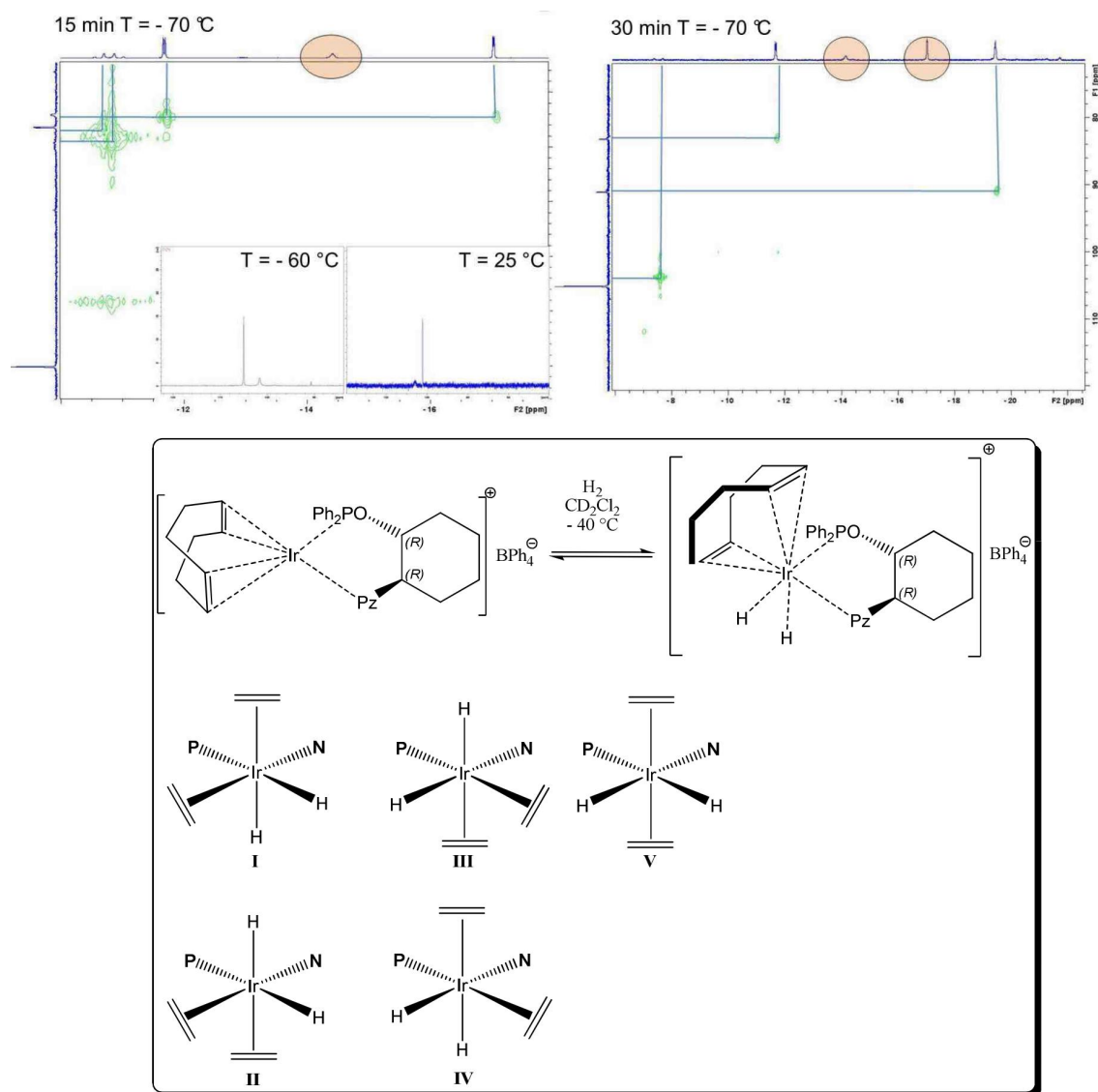


Abb. 339: Ausschnitt aus dem HETCOR-Spektrum (600/242 MHz) von von $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-}(\text{R,R})\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BPh}_4^-$ in nach 15 min bei 1 bar H_2 -Druck bei $T = -70\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 ; Einschub: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (242 MHz) von $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-}(\text{R,R})\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BPh}_4^-$ bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ und bei $T = -60\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 ; b) Ausschnitt aus dem HETCOR-Spektrum von von $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-}(\text{R,R})\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BPh}_4^-$ nach 30 min bei 1 bar H_2 -Druck bei $T = -70\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 .

Da auch nach 30 Minuten im ^1H -NMR-Spektrum kein Hydrierungsprodukt (Cyclooctan bzw. Cycloocten) nachzuweisen ist, deutet dies auf eine oxidative Addition von Diwasserstoff am **187** hin. Der gebildetet octaedrische $[\text{Ir}^{\text{III}}(\eta^4\text{-COD})(\mu_1\text{-H})_2(\kappa^2\text{-}(\text{R,R})\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BPh}_4^-$ könnte im Zusammenhang mit den zu erkennenden Hydridokomplexen stehen (Abb. 339).^[284]

3.23.4.3. NMR-Experimente zur Darstellung Rhodium-Substrat-Komplexe

Nach *in situ* Erzeugung von **154** mit zwei Äquivalenten des Liganden **71** in CD₃OD bei Raumtemperatur ist im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein breites Dublett bei δ_P = 114.8 ppm mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplung von ¹J_{Rh,P} = 154.5 Hz zu erkennen (Abb. 341-1). Im Gegensatz zum dimeren Rhodiumkomplex **157** (δ_P = 140.6 ppm (d; ¹J_{Rh,P} = 217.9 Hz)) ist das Phosphorsignal stark tieffeldverschoben und die Rhodium-Phosphor-Kopplung ist wesentlich kleiner. Im ¹H-NMR-Spektrum ist ein Äquivalent freies COD zu erkennen. Wegen der Verwendung des stark polaren CD₃OD (mit Wasserspuren) ist die Ausbildung eines Solvenskomplexes [Rh^I(μ₁-Cl)(CD₃OD)(κ²-(*S,S*)-Ph^{Ph}POP)] wahrscheinlich. Wegen der Signalberbreiterung in den NMR-Spektren ist ein dynamisches Verhalten zu erwarten. So könnte das Chloridanion an das Metallzentrum koordinieren. Damit würde das System ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem neutralem- und dem ionischen Rhodiumkomplex ausbilden. Wird die gelbe Lösung eine Stunde in einer Atmosphäre von einem Bar Wasserstoff bei Raumtemperatur gerührt, verschwindet das Dublett im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum und ein neues sehr breites Multiplett ist bei einer chemischen Verschiebung von δ_P = 119.4 ppm erkennbar. Im ¹H-NMR-Spektrum sind bei im hohem Feld zwei breite Multipletts bei δ_H = - 8.09 ppm und δ_H = - 8.88 ppm zu erkennen (Abb. 341-2).^[285] Hierbei handelt es sich um einen Hydridokomplex mit zu den beiden Phosphoratome *trans*-ständigen Hydridoliganden.^[286] Bei tieferen Feld (δ_H ≈ - 20 ppm) sind keine Resonanzen nachweisbar, welche häufig den *axial*-ständigen Hydridoliganden zugeordnet werden.^[286] Eine Bildung eines Rhodium(III)clusters ist somit nicht auszuschließen.^[287] Nach 30-minütigem Behandeln bei einem Druck von einem Bar Wasserstoff in Anwesenheit von Itaconsäure verschwindet die breite Resonanz im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum und es bilden sich zwei Multipletts bei δ_P = 129.1 ppm und δ_P = 134.1 ppm (Abb. 341-3). Das erhaltene ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ist vergleichbar mit dem Spektrum des nach 20 Minuten aus der Reaktionslösung der Direkthydrierung von Itaconsäuremethylester mit **161** in Methanol kristallisierten braunen Feststoffes. Ein ähnliches komplexes Spektrum erhält man bei der Hydrierung von Itaconsäuredimethylester in Toluol (p = 1 bar H₂; T = 25 °C) mit dem *in situ* erzeugten Komplex **172** (δ_P = 155.8 (d br; ¹J_{Rh,P} = 172.5 Hz) (Abbb. 340). Im Bereich zwischen δ_P = 184.0–195.0 ppm sind mehrere Dubletts erkennbar, welche ebenfalls auf die Bildung von Rhodium-Substrat-Komplexe hindeuten. Die Lage sowie auch die komplexe Aufspaltung im Phosphorspektrum decken sich gut mit den Ergebnissen vergleichbarer Experimente von von verschiedenen Arbeitsgruppen. Die komplezierte Aufspaltung im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Substratkomplexe ist nicht nur auf die Dia-

streomerenbildung zurückzuführen, sondern auch auf verschiedene Koordinationsmöglichkeiten des Substrats (Abb. 341).^[14, 270, 288-293] Im Hydridbereich des ^1H -NMR-Spektrum sind keine Signale detektierbar.^[294]

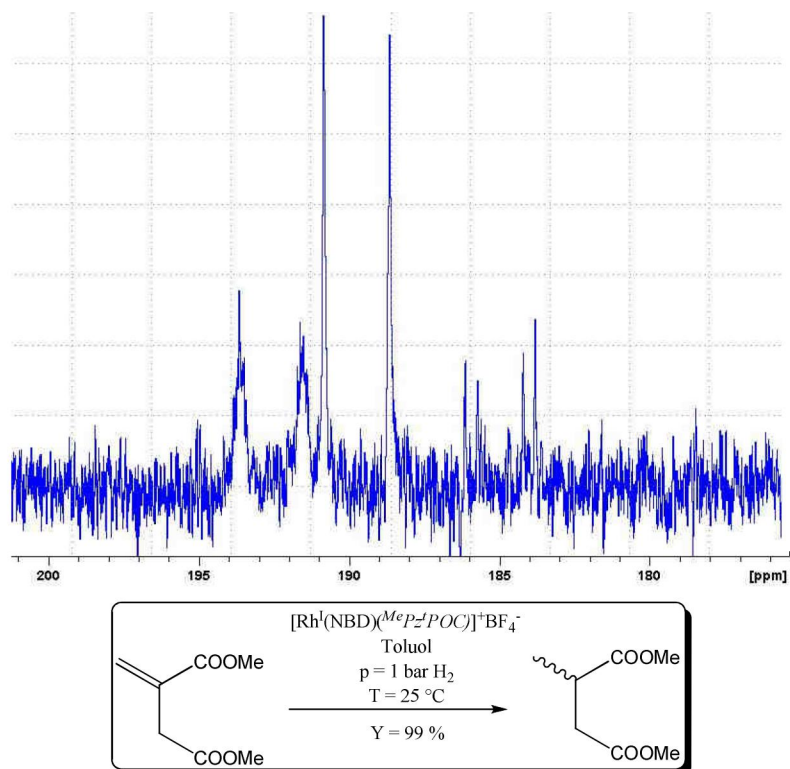


Abb. 340: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach Beendigung der Direkthydrierung von Itaconsäure-dimethylester mit dem Komplex $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-NBD})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{Me}}\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BF}_4^-$.

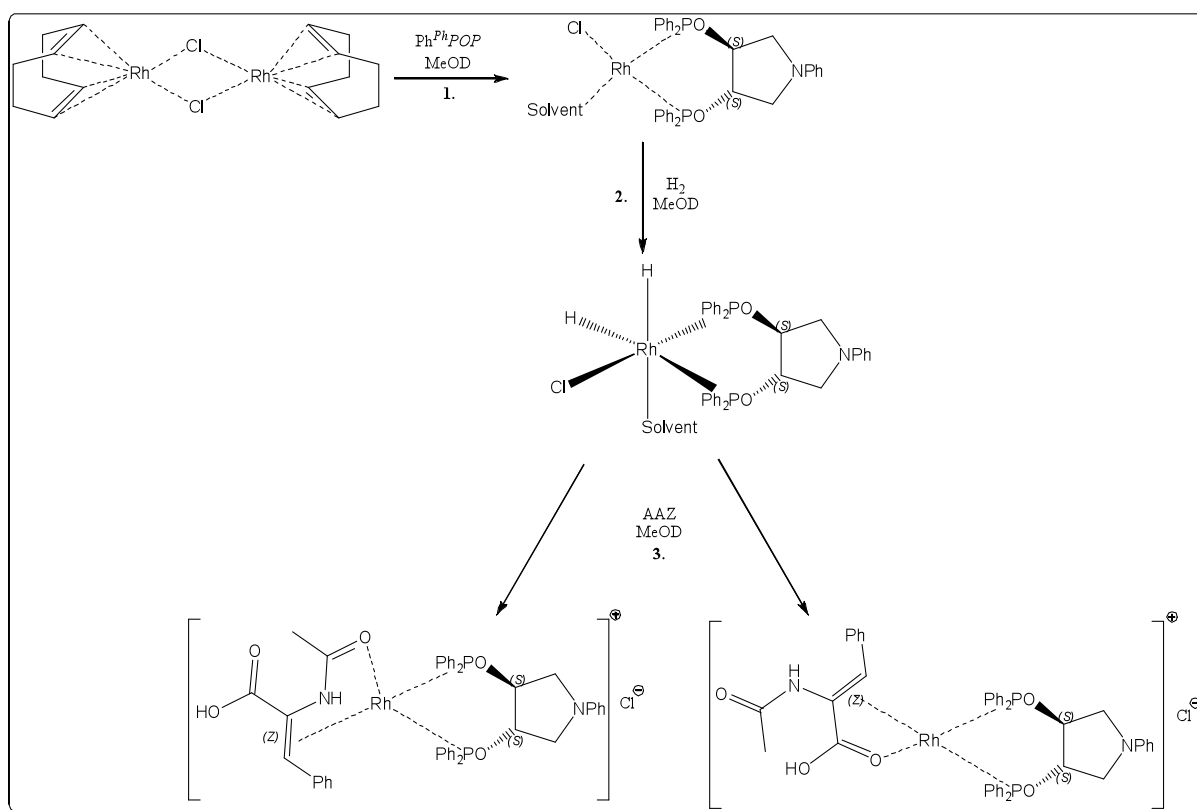
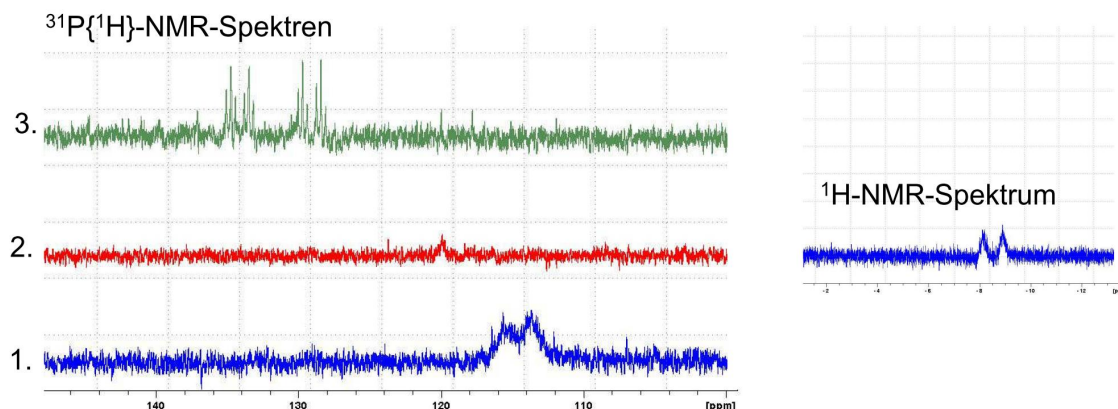


Abb. 341: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (81 MHz)- und ^1H -NMR-Spektren (200 MHz) von einem Hydrierexperiment mit dem (S,S) - $\text{Ph}^{\text{Ph}}\text{POP}$ und $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})]_2$ in $\text{CD}_3\text{OD}/\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 25^\circ\text{C}$; im Schaubild ist eine mögliche Erklärung der Spektren gezeigt..

Hydrierexperimente mit den Komplex **174** bei einem Bar Wasserstoffdruck in CDCl_3 bei Raumtemperatur ergeben auch nach 24 Stunden keine Änderung in den NMR-Spektren (Abb. 341).

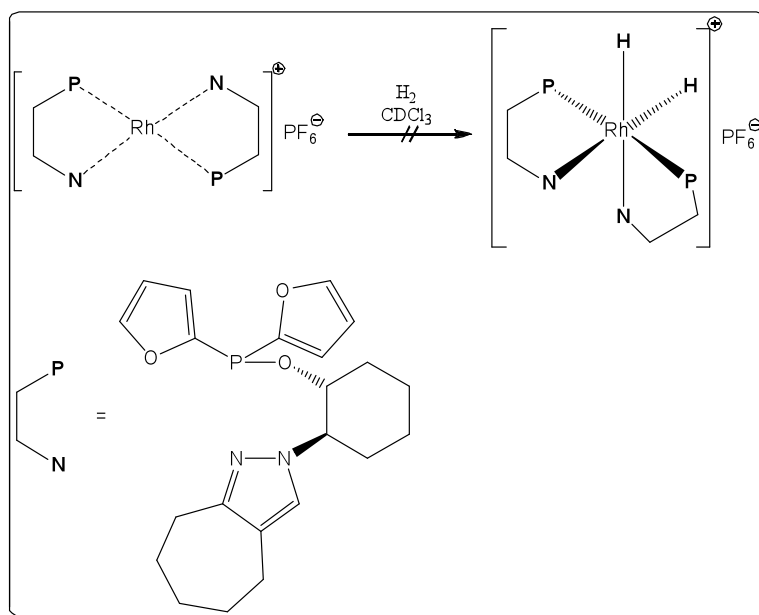


Abb. 342: Hydrierexperimente mit dem Komplex $[Rh^I(\kappa^2-(RS,RS)\text{-}^{CH}\text{Pz}^{Fu}\text{POC})_2]^+ PF_6^-$.

3.23.4.4. Katalysergebnisse

Bei der Hydrierung der recht anspruchsvollen α -Acetamidozimtsäure zu *N*-Acetylphenylalanin (**28a**) kann mit dem Katalysator **160** bei einem Bar Wasserstoffdruck in Methanol bei Raumtemperatur nach 18 h ein vollständiger Umsatz nachgewiesen werden (Abb. 343; Tab. 68).^[295] Die optische Reinheit ist mit OR = 21 % ziemlich niedrig.^[296] Durch den Zusatz von TEA bildet sich das (*R*)-Isomer, ohne Basenzusatz das (*S*)-Isomer. Bei den übrigen *P,P*- und *S,S*-Liganden sind die Umsätze teilweise nicht quantitativ. Somit können die Selektivitäten nicht polarimetrisch bestimmt werden. Bei der Verwendung der Verbindung **162** kann bei vollständigem Umsatz nur das racemische Produkt nachgewiesen werden. Die *P,N*-Liganden sind bei niedrigen Wasserstoffdrücken und Temperaturen vollständig inaktiv. Erst bei $p = 40$ bar Wasserstoffdruck und $T = 40$ °C ist eine Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure zu beobachten. Bei dem System **167** ist aber keine Stereoselektivität nachzuweisen.

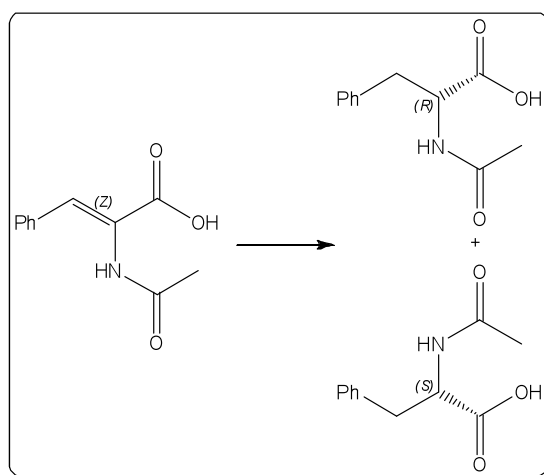


Abb. 343: Hydrierung von α -Acetamidocimtsäure zu *N*-Acetylphenylalanin.

Tab. 68: Katalyseergebnisse der Direkthydrierung zu **28a**.

Lsm	T [°C]	p [bar]	t [h]	Zusatz	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]	OR [%]
MeOH	25	20	1.5	AgBF ₄	Oc ^{Ph} SP	158 [1]	68	n.b.
MeOH	25	1	18.0		Oc ^{Ph} SP	158 [1]	0	0
MeOH	25	40	3.0		Ph ^{Ph} SP	159 [1]	0	0
MeOH	25	1	18.0		BzO ^{Ph} POB	160 [1]	95	21 (S)
MeOH	25	1	18.0	TEA	BzO ^{Ph} POB	160 [1]	99	24 (R)
MeOH	25	1	18.0		Ph ^{Ph} POP	161 [1]	60	n.b.
EtOH	25	1	18.0		Ph ^{Ph} POP	162 [1]	99	0
MeOH	25	1	18.0	<i>in situ</i>	Ph ^{Ph} POP	154 [1]	99	0
EtOH	25	20	3.0	TEA, AgPF ₆	Ph ^{Ph} POP	162 [1]	50	n.b.
MeOH	25	1	18.0		Ph ^T POP	163 [1]	78	n.b.
MeOH	25	1	1.5		PhTadphos	165 [1]	30	n.b.
EtOH	40	40	18.0	AgPF ₆ , <i>in situ</i>	Ph ^{Ph} POC	176 [1]	99	0
MeOH	25	1	18.0	AgBF ₄	Pz ^{Ph} POC	167 [1]	0	0
EtOH	40	40	18.0	TEA, AgPF ₆	Pz ^{Ph} POC	167 [1]	99	0
EtOH	40	20	18.0	TEA, AgPF ₆	Pz ^{Ph} POC	167 [3·10 ⁻³]	33	n.b.
EtOH	40	40	18.0	TEA, AgPF ₆	Pz ^{Ph} POC	167 [3·10 ⁻³]	38	n.b.
MeOH	25	1	18.0	<i>in situ</i>	CyPz ^{Ph} POC	154 [1]	0	0
MeOH	25	80	5		Pz ^{Ph} POC	187 [1]	0	0
EtOH	40	40	18.0		BzO ^{Ph} POB	140 [1]	99	13(S)
EtOH	40	40	18.0		Ph ^{Ph} POP	[1]	99	22 (R)

Bei der Hydrierung von Itaconsäure zu Methylbersteinsäure (**29a**) zeigen alle getesteten Systeme sehr gute Aktivitäten. Bei einem Substrat-Katalysator-Verhältnis von 1:100 liefert der Katalysator **160** nach 18 Stunden bei Raumtemperatur in Methanol bei einem Bar Wasserstoffdruck eine Ausbeute von $Y = 99\%$ (Abb. 344; Tab. 70). Wird die Katalysatormenge auf 1:500 verringert nimmt die Aktivität drastisch ab und ergibt nach 36 Stunden nur noch eine Ausbeute von $Y = 20\%$. Der Katalysator **163** mit NBD als koordinierendes Diolefin liefert einen TOF-Wert von $\text{TOF} = 250\text{ h}^{-1}$ mit einer optischen Reinheit von $\text{OR} = 62\%$. Die im Vergleich zu Itaconsäure wegen der internen Doppelbindung schwerer zu hydrierende Methylmaleinsäure ergibt bei Rhodium- und Rutheniumkomplexen schlechtere Umsätze (Abb. 344; Tab. 69).

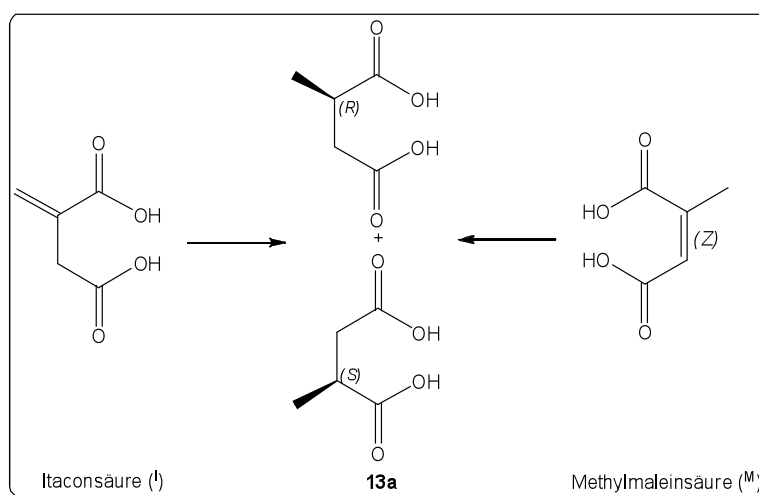


Abb. 344: Hydrierung von Itaconicssäure oder Methylmaleinsäure zu 2-Methylbernsteinsäure

Tab. 69: Katalyseergebnisse der Direkthydrierung von Methylmaleinsäure zu **29a**.

Lsm	T [°C]	p [bar]	t [h]	Zusatz	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]	OR [%]
EtOH	40	40	18.0	AgPF ₆	Pz ^{Ph} POC	167 [1]	71	n.b.
EtOH	40	40	18.0	<i>in situ</i> , NaBPh ₄ , TEA	Ph ^{Ph} POP	154 [4·10 ⁻³]	17	n.b.
EtOH	40	40	4.5	<i>in situ</i> , NaBPh ₄ , TEA	Ph ^{Ph} POP	154 [4·10 ⁻³]	0	0
EtOH	60	40	2.0		Ph ^{Ph} POP	145 [1]	78	0

Tab. 70: Katalyseergebnisse der Direkthydrierung von Itaconsäure zu **29a**.

Lsm	T [°C]	P [bar]	T [h]	Zusatz	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]	OR [%]
MeOH	25	1	18.0		<i>BzO^{Ph}POB</i>	160 [1]	99	n.b.
MeOH	25	1	36.0		<i>BzO^{Ph}POB</i>	160 [1·10 ⁻³]	20	n.b.
MeOH	25	1	18.0		<i>Ph^{Ph}POP</i>	161 [1]	87	n.b.
EtOH	25	1	1.0		<i>Ph^{Ph}POP</i>	161 [4·10 ⁻³]	99	63 (S)
EtOH	40	40	18.0	<i>in situ</i>	<i>Ph^{Ph}POP</i>	157 [1]	0*	n.b.
				COD AgPF ₆				
EtOH	40	40	18.0	<i>in situ</i>	<i>Ph^{Ph}POP</i>	157 [1]	99	0
				COD AgPF ₆				
				TEA				
EtOH	40	40	4.0	<i>in situ</i>	<i>Ph^{Ph}POC</i>	167 [5·10 ⁻³]	99	(0)
				NaBPh ₄ TEA				
EtOH	40	40	18.0	AgPF ₆	<i>Pz^{Ph}POC</i>	167 [1]	99	(0)
				TEA				
EtOH	40	40	36.0	AgPF ₆	<i>Pz^{Ph}POC</i>	167 [2·10 ⁻³]	99	(0)
				TEA				
EtOH	25	1	18.0	KPF ₆	<i>^tPz^{Ph}POC</i>	168 [1]	0	(0)
EtOH	40	40	18.0		<i>BzO^{Ph}POB</i>	140 [1]	99	52 (S)

*Gemisch aus Carbonsäure, Monoethylester und Diethylester.

Die Hydrierung von Methylmaleinsäure zu Methylbernsteinsäure mit $[\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\mu\text{-Cl})(\kappa^2\text{-}(RS,RS)\text{-}^{\text{Ph}}P^{\text{Ph}}POC)]^+\text{BPh}_4^-$ in Ethanol bei $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Wasserstoffdruck von $p = 40$ bar liefert nach zwei Stunden eine Ausbeute von $Y = 78\%$. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in $(\text{D}_6)\text{Aceton}$ sind neben dem Ausgangsmaterial zwei weitere Komplexe bei tieferem Feld bei $\delta_{\text{P}} = 46.6$ ppm und 140.3 sowie $\delta_{\text{P}} = 54.8$ ppm und $\delta_{\text{P}} = 148.2$ ppm jeweils als Dublett mit einer Phosphor-Phosphor-Kopplung von $J_{\text{P,P}'} = 57.5$ Hz zu erkennen (Abb. 345). Im ^1H -NMR-Spektrum sind im Hydridobereich zwei Triplets im Verhältnis von ca. 1:0.3 bei $\delta_{\text{H}} = -11.0$ ppm (${}^3J_{\text{P-Ru-H}} = 33.6$ Hz) und $\delta_{\text{H}} = -11.7$ ppm (${}^3J_{\text{P-Ru-H}} = 37.3$ Hz) erkennbar. Die relativ kleine Kopplungskonstante weist auf eine *cis*-Koordination des Hydridoliganden relativ zu den beiden Phosphoratomen hin. Massenspektrometrisch sind die kationischen Fragmente des Präkatalysators zu detektieren. Da im GC/MS während der Katalyse *p*-Cymol nachgewiesen werden kann, was bei inaktiven Komplexen nicht der Fall ist, handelt es sich hierbei möglicherweise um Komplexe ohne Cymol als Coliganden. Wird **145** in $(\text{D}_6)\text{Aceton}$ mit K_3PO_4 für 1.5 h bei $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ unter einem Wasserstoffdruck von $p = 50$ bar gerührt, so bilden sich ebenfalls die tieffeldverschobenen Resonanzen.

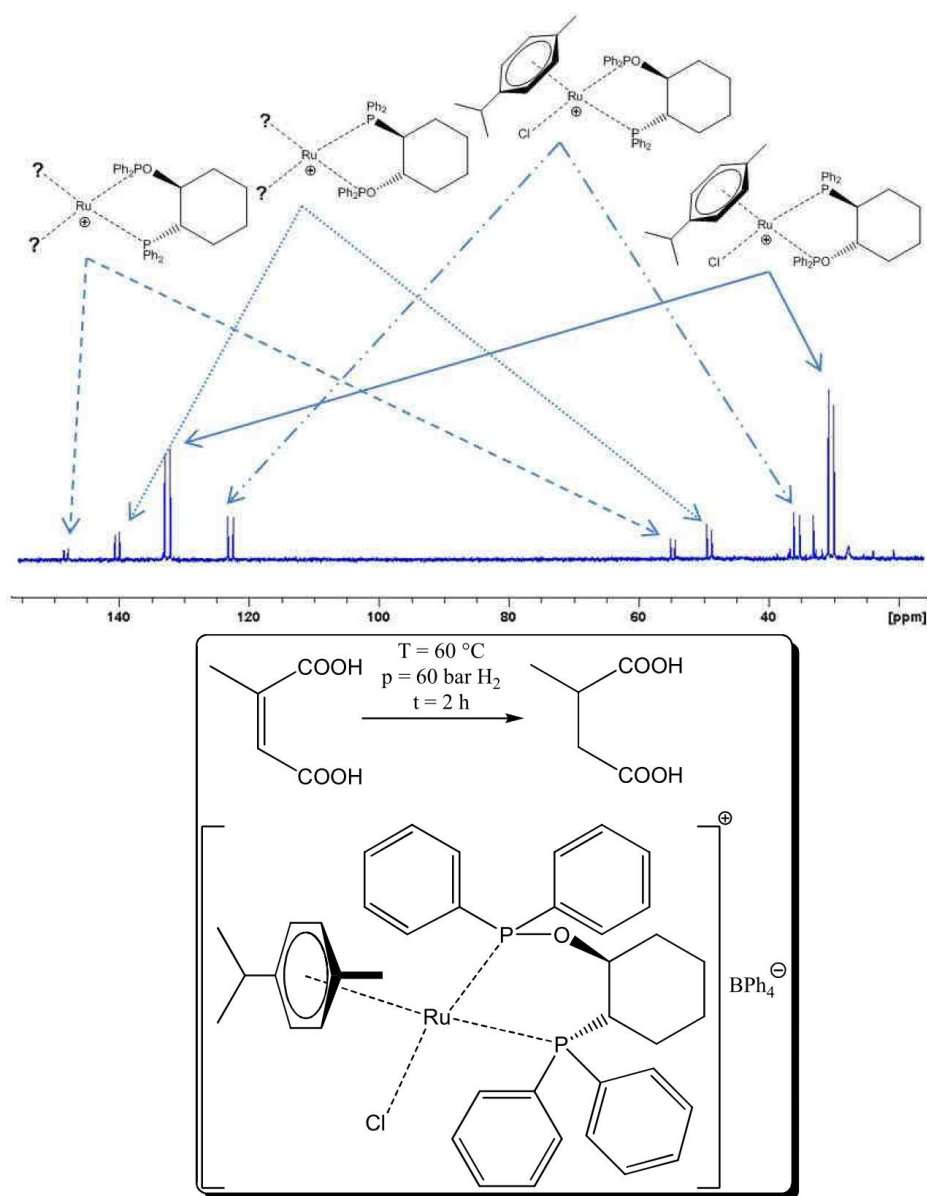


Abb. 345: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (80 MHz) der Direkthydrierung von Methylmaleinsäure mit $[\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\mu\text{-Cl})(\kappa^2\text{-}(\text{RS},\text{RS})\text{-}^{\text{Ph}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BPh}_4^-$ nach $t = 2\text{ h}$ bei $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 40\text{ bar}$ in Ethanol bei eine Ausbeute von $Y = 78\text{ }%$.

Itaconsäuredimethylester als einfachstes Substrat für die Direkthydrierung zeigt bei den meisten Systemen mit Ausnahme der P,N - und S,S -Liganden gute Aktivitäten (Abb. 346). Im Falle von **160** erzielt man für das Produkt 2-Methylbersteinsäuredimethylester (**30a**) einen ee -Wert von $ee = 75\text{ }%$. Der Komplex **163** liefert bei vollständigen Umsatz nach einen Enantiomerenüberschuss von $ee = 16\text{ }%$. Bei dem Komplex **161** kann der TOF-Wert von $\text{TOF} = 25\text{ h}^{-1}$ bei einem Bar Wasserstoffdruck und $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ auf $\text{TOF} \approx 3300\text{ h}^{-1}$ bei $p = 40\text{ Bar}$ und $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ gesteigert werden. Der Katalysator liefert aber nur das racemische Produkt. Die Rhodiumkomplexe mit P,N -Liganden sind bei einem Druck von einem Bar vollständig inaktiv. Erst

bei höheren Drücken und Temperaturen zeigen diese Komplexe Aktivitäten, welche wie in Falle des optisch reinen Pz^{Ph} POC-Ligand keine Enantioselektivität zeigen. Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen häufig keine Änderung in der chemischen Verschiebung des eingesetzten Komplexes, auch in Anwesenheit von Salzen wie KPF_6 . Mit dem *in situ* hergestellte Katalysator **171** erzielt man bei Raumtemperatur ($p = 1 \text{ bar}$) in Toluol nach 2.5 h als einzigtser Rodiumkomplex mit einemk P,N-Liganden einen quantitaiven Umsatz. Die häufig zu beobachtende Desaktivierung des Katalysators durch das koordinierende Toluol ist in diesem Fall nicht zu beobachten.^[297]

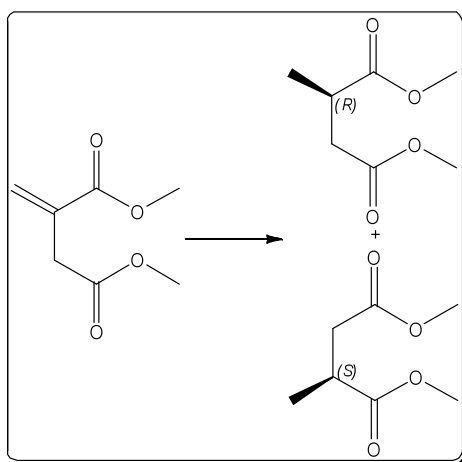


Abb. 346: Hydrierung von Itaconicsäuredimethylester zu 2-Methylbernsteinsäuredimethylester.

Tab. 71: Katalyseergebnisse der Direkthydrierung von **30a**.

Lsm	T [°C]	P [bar]	t [h]	Zusatz	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]	ee [%]
MeOH	25	1	44.0		Ph ^{Ph} SP	159 [1]	0	0
EeOH	25	40	18.0		Ph ^{Ph} SP	159 [1]	99	0
DCM	25	1	18.0		Ph ^{Ph} SP	159 [1]	0	0
MeOH	25	1	18.0		BzO ^{Ph} POB	160 [1]	99	75 (l)
MeOH	25	30	1.0		Ph ^{Ph} POP	157 [1]	68	n.b.
MeOH	25	1	0.5		Ph ^{Ph} POP	161 [1]	99	0
EtOH	25	20	1.5	<i>in situ</i> , NaBARF	Ph ^{Ph} POP	154 [1]	99	0
EtOH	40	40	1.5	<i>in situ</i> , AgPF ₆	Ph ^{Ph} POP	154 [4·10 ⁻⁴]	96	-
EtOH	40	40	3.0		Ph ^{Ph} POP	162 [1·10 ⁻⁴]	93	-
MeOH	25	1	18.0		Ph ^T POP	163 [1]	99	0
MeOH	25	1	18.0	<i>in situ</i>	Ph ^T POP	154 (1)	99	16 (r)
MeOH	25	1	18.0		PhPhenphos	164 [1]	0	0
EtOH	40	40	3.0	<i>in situ</i> , NaBPh ₄	^{Ph} P ^{Ph} POC	154 [1]	99	(0)
EtOH	40	40	3.0	<i>in situ</i> , NaBPh ₄	^{Ph} P ^{Ph} POC	154 [1·10 ⁻³]	33	(0)
MeOH	25	1	72.0		Boc ^{Bz} S ^{Ph} POP	173 [1]	35	n.b.
MeOH	25	1	18.0	<i>in situ</i>	B ^t PzPhenphos	154 [1]	99	(0)
DCM	25	1	18.0		Pz ^{Ph} POC	167 [1]	0	0
EtOH	25	1	18.0		^{CH} Pz ^{Ph} POC	170 [1]	0	0
EtOH	25	1	18.0	AgPF ₆	^t Pz ^{Ph} POC	169 [1]	0	0
Toluol	25	1	18.0	<i>in situ</i>	^{CH} Pz ^{Ph} POC	171 [1]	99	0
EtOH	40	40	40	<i>in situ</i>	^{CH} Pz ^{Ph} POC	170 [1]	0	0
Toluol	25	1	2.5	<i>in situ</i>	^{Me} Pz ^t POC	172 (1)	99	0
MeOH	25	1	36.0		Ph ^{Ph} POP	185 [1]	0	n.b.
MeOH	25	1	36.0		PhTadphos	186 [1]	99	0
EtOH	25	1	36.0		Pz ^{Ph} POC	187 [1]	68	n.b.
EtOH	40	40	18.0		BzO ^{Ph} POB	140 [1]	99	2 (l)
EtOH	60	40	8.0		^{Ph} P ^{Ph} POC	145 [1]	99	(0)
EtOH	25	25	1.0		^{Ph} P ^{Ph} POC	145 [1]	99	(0)
EtOH	60	40	18.0		^{Cy} Pz ^{Ph} POC	143 [1]	96	0
EtOH	25	25	1		^{Cy} Pz ^{Ph} POC	143 [1]	93	0

Im Falle von **30a** kann die Enantioselektivität mit Hilfe eines Shiftreagenzes im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt werden (Abb. 347).

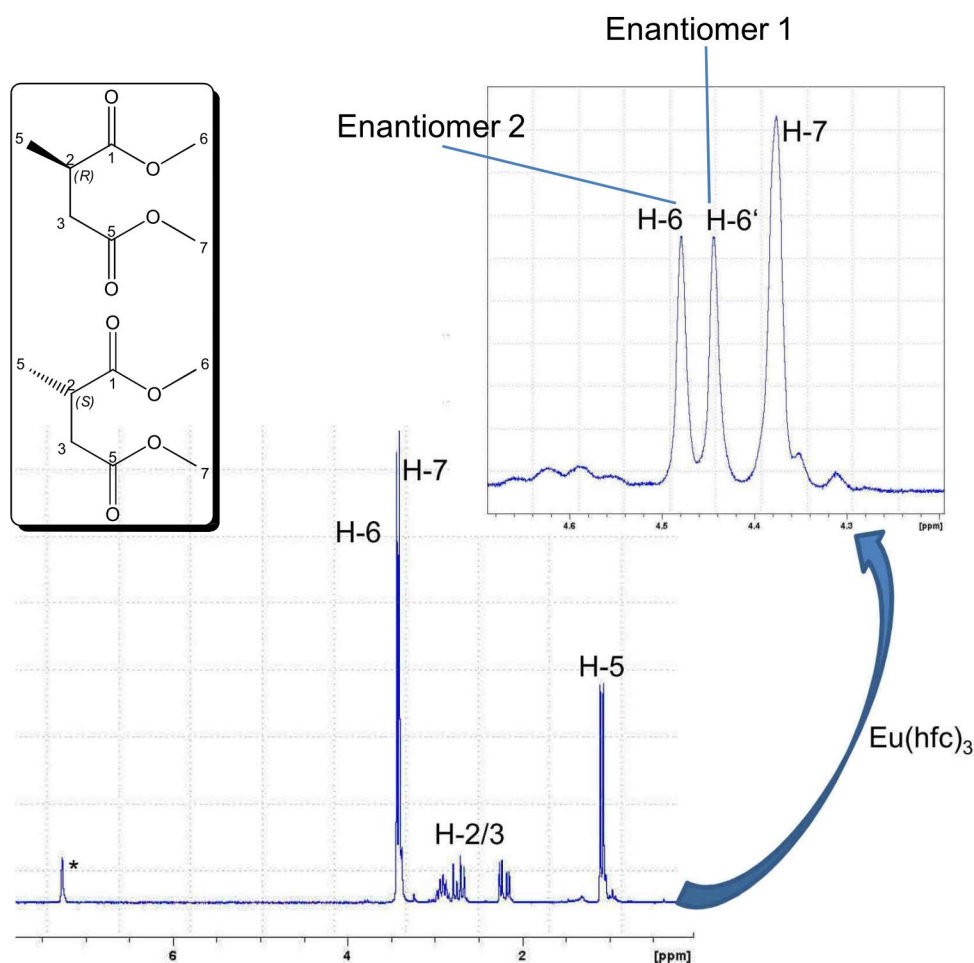


Abb. 347: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz) von Methylbersteinsäuredimethylester als Rohprodukt in C_6D_6 ; * C_6D_6 ; Einschub Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit Zusatz von $\text{Eu}(\text{hfc})_3$.

Bei dem Produkt *N*-Acetylanalin (**31a**) können mit **160** und mit **163** moderate Selektivitäten im Bereich von $\text{OR} = 40 - 60\%$ erzielt werden (Abb. 348; Tab. 73). Die Aktivität des Komplexes **162** ist verglichen mit dem Komplex **161** deutlich höher.^[298-300] So ist bei dem Rh-NBD-Komplex ein kompletter Umsatz nach 15 Minuten nachweisbar ($\text{TOF} = 400 \text{ h}^{-1}$), wohingegen sich bei dem Rh-COD-Komplex nach 18 h nur eine Ausbeute von $Y = 26\%$ ergibt ($\text{TOF} = 1 \text{ h}^{-1}$). Die Katalysatoren, mit dem zu $R^{\text{Ph}}\text{POP}$ strukturell vergleichbaren Liganden Bis(diphenylphosphinit)cyclopentan (*d-trans*-BDPC) von Ogata *et al.*, ergibt unter ähnlichen Bedingungen einen OR-Wert von 12% .^[301] Mit dem Liganden **VIII** erzielt man eine wesentlich höhere Enantioselektivität von $\text{OR} = 68\%$.^[302] Bei der Hydrierung der entsprechenden Methylester ist die erreichte Enantioselektivität vom Produkt *N*-Acetylanalinmethylester (**32a**) von $\text{OR} = 50\%$ ist vergleichbar mit den Ergebnisse der Hydrierung der freien Säure mit dem **161**. Im Falle des Komplexes **167** kann sogar eine recht gute Selektivität von $\text{OR} = 80\%$ erreicht werden (Abb. 349; Tab. 74).

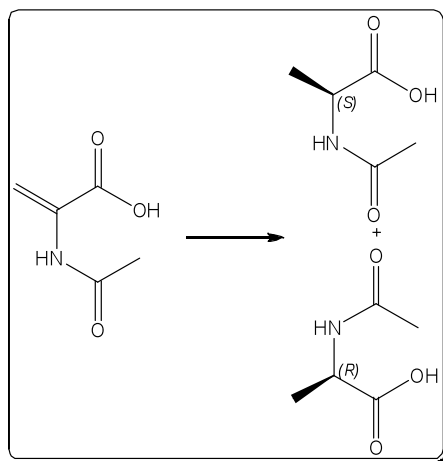


Abb. 348: Hydrierung von 2-Acetamidoacrylsäure zu N-Acetylalanin.

Im Falle von dem Rutheniumkomplex **143** mit einem *P,N*-Liganden ist bei der Hydrierung von α -Acetoamidoacrylsäure bei $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Wasserstoffdruck von $p = 40\text{ bar}$ bei vollständigen Umsatz zu **31a** nach vier Stunden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = 133.3\text{ ppm}$ nachzuweisen. Im ^1H -NMR-Spektrum sind vermutlich zwei überlagerte Dubletts mit unterschiedlicher Intensität bei $\delta_{\text{H}} = -8.9\text{ ppm}$ detektierbar.

Tab. 72: Katalyseergebnisse zur Direkthydrierung von **31a**.

Lsm	T [°C]	p [bar]	T [h]	Zusatz	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]	OR [%]
MeOH	25	1	18.0		Ph ^{Ph} SP	159 [1]	0	0
MeOH	25	1	18.0		BzO ^{Ph} POB	160 [1]	99	43 (S)
EtOH	25	1	0.001		Ph ^{Ph} POP	162 [1]	99	60 (R)
MeOH	25	1	18.0		Ph ^T POP	163 [1]	26	n.b.
MeOH	25	1	44.0	<i>in situ</i>	Ph ^{Ph} POP	154 [1]	25	n.b.
EtOH	40	40	4.0	<i>in situ</i> , AgPF ₆	Ph ^{Ph} POP	154 [1]	99	14 (S)
				TEA				
EtOH	40	40	24.0	<i>in situ</i> , AgPF ₆	^{CH} Pz ^{Ph} POC	154 [1]	99	(0)
				TEA				
EtOH	40	20	3.0	<i>in situ</i> , AgPF ₆	^{CH} Pz ^{Ph} POC	154 (1)	83	n.b.
				TEA				
EtOH	25	1	18.0	AgPF ₆	^t Pz ^{Ph} POC	168 [1]	84	(0)
EtOH	25	1	18.0		^t Pz ^{Ph} POC	168 [1]	0	(0)
EtOH	40	20	3.0	<i>in situ</i> , TEA	^{Me} Pz ^t POC	172 [1]	99	(0)
EtOH	40	40	4.0	<i>in situ</i> , NaBPh ₄ TEA	^{Ph} P ^{Ph} POC	154 [4·10 ⁻³]	99	(0)
EtOH	25	1	18.0	<i>in situ</i> , [AgBF ₄ NaBPh ₄	^{Ph} P ^{Ph} POC	154 [4·10 ⁻³]	28	0
EtOH	40	40	18.0		BzO ^{Ph} POB	140 [0.5]	99	43 (S)
EtOH	60	40	8.0		^{Ph} P ^{Ph} POC	145 [1]	99	(0)
EtOH	60	40	4.0		^{CH} Pz ^{Ph} POC	143 [1]	99	(0)

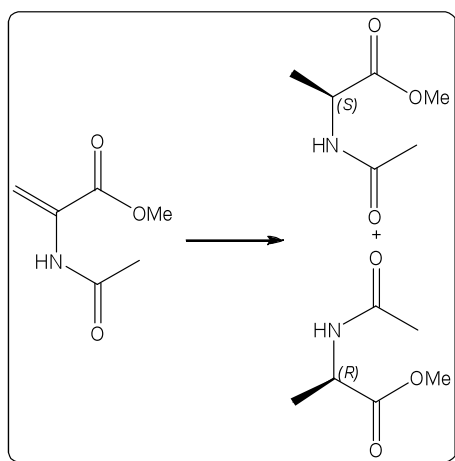


Abb. 349: Hydrierung von 2-Acetamidoacrylsäuremethylester zu N-Acetylalaninmethylester.

Tab. 73: Katalyseergebnisse zur Direkthydrierung von **32a**.

Lsm	T [°C]	P [bar]	t [h]	Zusatz	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]	ee [%]
EtOH	25	1	2.0	<i>in situ</i> . COD AgPF ₆	Ph ^{Ph} POP	154 [1]	88	50 (l)
EtOH	40	40	2.0		Ph ^{Ph} POP	162 [4·10 ⁻³]	99	21 (l)
EtOH	25	1	8.0	<i>in situ</i> . COD AgPF ₆	Ph ^{Ph} POC	154 [1]	85	(0)
EtOH	40	40	24.0	<i>in situ</i> . NaBPh ₄	Ph ^{Ph} POC	154 [1]	99	0
EtOH	25	40	4.0	NaBPh ₄	Pz ^{Ph} POC	167 [1]	80	80 (r)
THF	25	1	18.0	<i>in situ</i>	Me ^e Pz ^t POC	172 [1]	0	0
EtOH	40	40	18.0		BzO ^{Ph} POB	140 [0.5]	99	0

Bei der Hydrierung von Tiglinsäure zu Methylbuttersäure (**33a**) lässt sich unter Verwendung von **161** ein vollständiger Umsatz zu beobachten, **167** liefert dagegen nur einen Umsatz von 71 % (Abb. 350; Tab. 75). Die Enantioselektivität kann nicht mit Hilfe des Shiftreagenzes Eu(hfc)₃ in CDCl₃ bestimmt werden, da keine eindeutige Separation erkennbar ist.

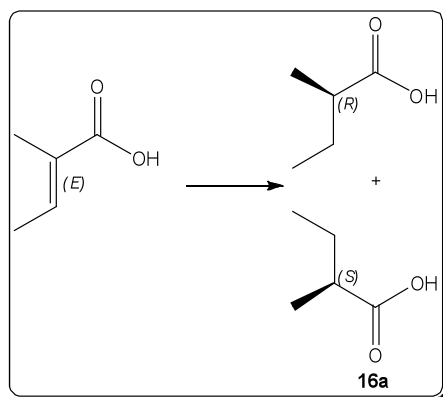


Abb. 350: Hydrierung von Tiglinsäure zu 2-Methylbuttersäure.

Tab. 74: Katalyseergebnisse zur Direkthydrierung zu 33a.

Lsm	T [°C]	p [bar]	t [h]	Zusatz	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]
MeOH	25	1	1.0	TEA	Ph ^T POP	163 [1]	0
EtOH	40	40	4.0	<i>in situ</i> , AgPF ₆ , TEA	Ph ^{Ph} POP	154 [4·10 ⁻³]	99
EtOH	40	60	6.0	AgPF ₆ , TEA	Pz ^{Ph} POC	167 [4·10 ⁻³]	71

3.23.5. Hydrosilylierung

3.23.5.1. Einleitung

Die Reduktion von Ketonen zu Alkoholen durch eine Hydrosilylierung erfolgt mit Hilfe von Diphenylsilan in THF bei T = 0–60 °C. Als Präkatalysatoren werden verschiedene Rhodiumkomplexe der Typen [Rh^I(μ₂-Cl)(κ²-Ligand)]₂, [Rh^I(η⁴-COD)(κ²-Ligand)]⁺X⁻ sowie Rhodiumcarbonylkomplexe eingesetzt.^[303-305] Das Verhältnis zwischen Substrat und Katalysator beträgt in allen Fällen 100:1. Die Aufarbeitung erfolgt durch vorsichtige Zugabe von Methanol und K₂CO₃ zur Reaktionsmischung bei T = 0 °C (Abb. 352). Alternativ kann mit verdünnter Salzsäure gearbeitet werden. Als Testsubstanzen wurden Acetophenon, 1-Acetylnaphthalin und 4'-Methoxyacetophenon verwendet.

Der Mechanismus (Chalk Harrod Mechanismus) der rhodiumkatalysierten Hydrosilylierung verläuft im ersten Schritt über eine oxidative Addition eines Silans an den Rhodium(I)-Komplex. An den gebildeten Rhodium(III)hydridokomplex assoziiert das Keton, welches anschließend insertiert. Durch eine reduktive Eliminierung wird der Silylether freigesetzt und

der Katalysator regeneriert (Abb. 351).^[306, 307] Ähnlich der Reduktion von Ketonen zu Alkoholen verläuft auch der Mechanismus der Reduktion von Amiden zu Aminen.^[308] Neben Rhodium können für die Hydrosilylierung von Carbonylen, Acetylenen und Olefinen auch Metalle wie Ruthenium, Platin, Nickel, Cobalt oder Palladium verwendet werden.^[309-312]

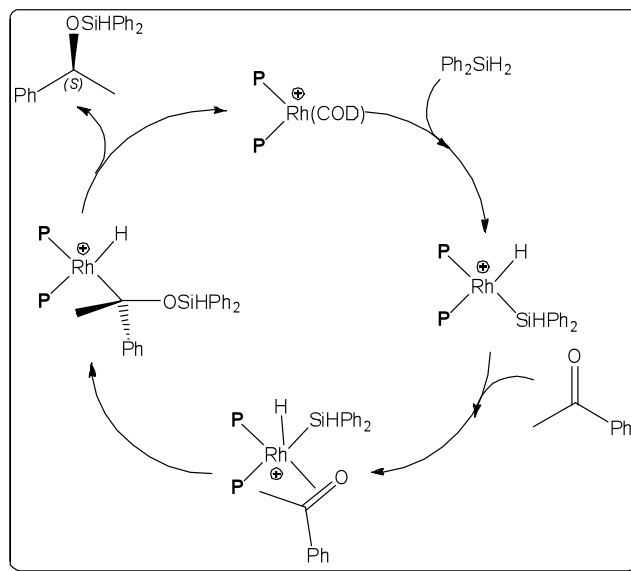


Abb. 351: Mechanismus der rhodiumkatalysierten Hydrosilylierung von Ketonen.

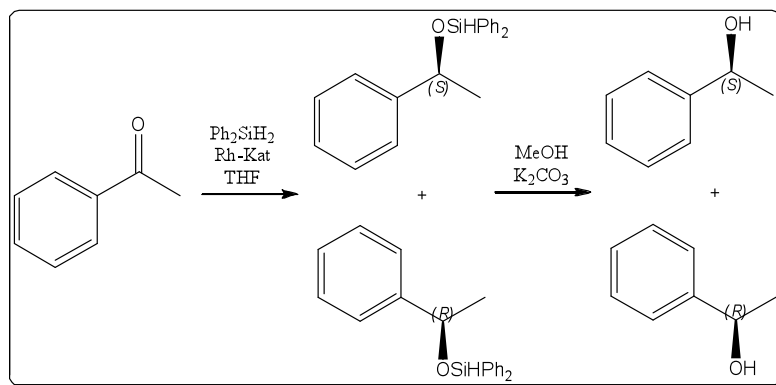


Abb. 352: Hydrosilylierung von Acetophenon.

3.23.5.2. NMR-Experimente zur Hydrosilylierung

Wird der Iridiumkomplex **187** mit einem Überschuss an Diphenylsilan in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur umgesetzt, so ist ein sofortiger Farbumschlag der Lösung von rot nach gelb zu beobachten. Im $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die beiden Signale der Ausgangsverbindung verschwunden und zwei neue Signale sind bei den chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = 91.7$ ppm und $\delta_{\text{P}} = 82.0$ ppm erkennbar. Im ^1H -NMR-Spektrum sind im Hydridobereich ein sehr

breites Singulett bei $\delta_{\text{H}} = -10.4$ ppm und ein Triplett bei $\delta_{\text{H}} = -19.3$ ppm (t; $J_{\text{P,H}} = 16.1$ Hz) detektierbar.^[313-315]

Der Rhodiumkomplex **167** (Abb. 353) bildet nach Zugabe eines Überschusses an Diphenylsilan in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur mehrere tieffeldverschobene Signale ($\delta_{\text{P}} = 117.0$ ppm (s br); $\delta_{\text{P}} = 129.0$ ppm ($J_{\text{Rh,P}} = 147.0$ Hz); $\delta_{\text{P}} = 143.1$ ppm (dd; $J_{\text{Rh,P}} = 169.0$ Hz, $J = 17.0$ Hz) und $\delta_{\text{P}} = 148.6$ ppm ($J_{\text{Rh,P}} = 155.9$ Hz)). Im Hydridobereich des ^1H -NMR-Spektrums sind bei $\delta_{\text{H}} = -6.67$ ppm (s br), $\delta_{\text{H}} = -14.9$ ppm (t; $J_{\text{P,H}} \approx J_{\text{Rh,H}} = 20.5$ Hz); $\delta_{\text{H}} = -16.06$ ppm (t br; $J_{\text{P,H}} \approx J_{\text{Rh,H}} = 24.9$ Hz) und $\delta_{\text{H}} = -16.94$ ppm ($J_{\text{P,H}} \approx J_{\text{Rh,H}} = 22.7$ Hz) Resonanzen nachweisbar. Da die Resonanzen nicht integriert werden können, kann keine Aussage über die Stöchiometrie gemacht werden. Da aber freies COD nachgewiesen werden kann, handelt es sich um Hydridokomplexe ohne COD als Kolidand. Das *HETCOR*-Spektrum liefert keine Korrelationen zwischen den Phosphoratomen und den Hydridokernen. Die Rhodium-Wasserstoff-Kopplungen und die Phosphor-Wasserstoff-Kopplungen überlagern wegen der ähnlichen Größen bei drei Resonanzen zu einem Pseudotriplett.^[316] Satelliten des Siliziumisotops ^{29}Si sind bei den Hydridoresonanzen nicht erkennbar (vgl. Diphenylsilan $^1J_{\text{Si,H}} = 199.2$ Hz). Die $J_{\text{P,H}}$ -Kopplungen weisen wegen der Größe von ca. 20-25 Hz auf eine *cis*-Stellung der Hydridoliganden relativ zu den Phosphorliganden hin. In den meisten bisher bekannten Rhodiumhydridosilylkomplexe erscheinen die Signale des Hydridoliganden im Bereich von $\delta_{\text{H}} \approx -10$ ppm.^[316-318] Das breite Singulett bei $\delta_{\text{H}} = -6.67$ ppm könnte somit einem solchem Komplex zugeordnet werden. Mögliche Erklärung für die Resonanzen bei sehr hohem Feld wäre die Bildung eines dimeren Rhodiumkomplexes.^[319]

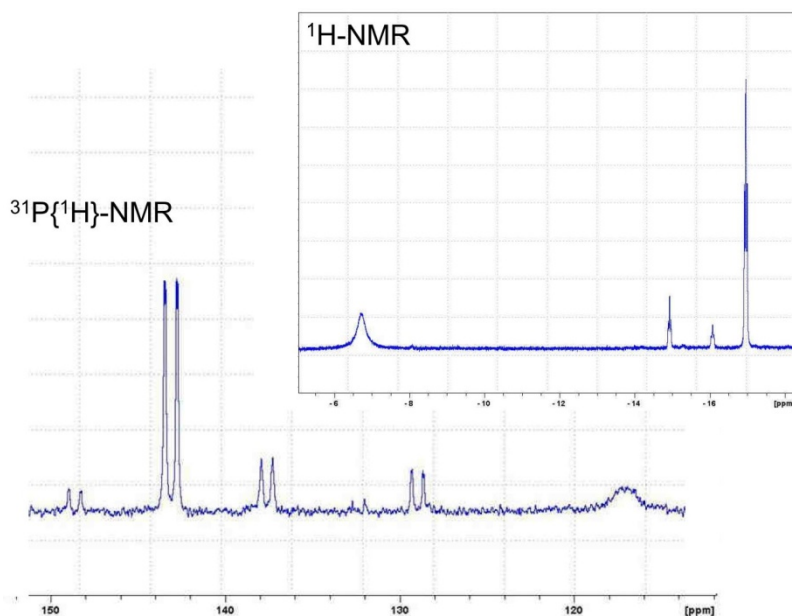


Abb. 353: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (242 MHz) nach Zugabe von Ph_2SiH_2 zu $[\text{Rh}^I(\eta^4\text{-COD})(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^1\text{-}(R,R)\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]$ in CD_2Cl_2 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; Einschub ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz).

3.23.5.3. Katalysergebnisse

Die Reduktion von Acetophenon zu 1-Phenylethanol (Abb. 352) liefert mit dem *in situ* erzeugten Katalysator **157** bei einer Ausbeute von $Y = 87\%$ einen Enantiomerenüberschuss von $ee = 50\%$. Bei Zugaben von NaBARF sinkt der ee -Wert auf $ee = 25\%$ und ist somit vergleichbar mit den Katalysen unter Verwendung des Komplexes **178**. Der neutrale Rhodium-carbonylkomplex **183** mit einem P,N -Liganden ergibt bei einer Ausbeute von $Y = 81\%$ nur eine optische Reinheit von $ee = 4\%$ (Tab. 75).

Tab. 75: Katalyseergebnisse der Hydrosilylierung von Acetophenon zu **22a**.

Lsm	T [°C]	Silan	t [h]	Zusatz	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]	ee [%]
THF	40	Ph ₂ SiH ₂	18.0		<i>BzO^{Ph}POB</i>	156 [1]	92	0
THF	40	Ph ₂ SiH ₂	18.0		<i>BzO^{Ph}POB</i>	160 [1]	33	n.b.
THF	25	Ph ₂ SiH ₂	18.0		<i>Ph^{Ph}POP</i>	161 [1]	87	50
THF	0	Ph ₂ SiH ₂	0.5	<i>in situ</i> , NaBARF	<i>Ph^{Ph}POP</i>	154 [1]	85	25
THF	40	Ph ₂ SiH ₂	18.0		<i>Ph^{Ph}POP</i>	178 [1]	50	30
THF	65	PMHS	18.0		<i>Ph^{Ph}POP</i>	178 [1]	5	n.b.
THF	40	Ph ₂ SiH ₂	18.0		<i>PhTadphos</i>	180 [1]	3	n.b.
THF	0	Ph ₂ SiH ₂	0.5	<i>in situ</i> , NaBPh ₄	<i>Ph^{Ph}POP</i>	157 [1]	4	(0)
THF	25	Ph ₂ SiH ₂	18.0		<i>Ph^TPOP</i>	179 [1]	0	0
THF	40	Ph ₂ SiH ₂	8.0		<i>CamⁱPz^{Ph}POP</i>	182 [1]	56	(0)
THF	25	Ph ₂ SiH ₂	18.0		<i>Pz^{Ph}POC</i>	167 [1]	81	4 (1)
THF	25	Ph ₂ SiH ₂	18.0		<i>CHPz^{Fu}POC</i>	174 [1]	37	(0)

Bei dem Alkohol 1-Naphtylethanol (**26a**) ist gegenüber **22a** nur ein Enantiomerenüberschuss von *ee* = 21 % bei dem Katalysator **157** nachweisbar. Der Katalysator **168** erzielt bei Raumtemperatur nach 18 Stunden Reaktionszeit eine Ausbeute von *Y* = 99 %.

Tab. 76: Katalyseergebnisse der Hydrosilylierung von 1-Acetylnaphthalin.

Lsm	T [°C]	Silan	T [h]	Zusatz	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]	ee [%]
THF	25	Ph ₂ SiH ₂	18.0	<i>in situ</i>	<i>Ph^{Ph}POP</i>	157 (1)	85	21 (r)
THF	25	Ph ₂ SiH ₂	18.0	AgPF ₆	<i>¹Pz^{Ph}POC</i>	168 (1)	99	0

Das Keton 4-Methoxyacetophenon kann mit dem Katalysator **157** bei *T* = 0 °C innerhalb von vier Stunden mit einer Ausbeute von *Y* = 81 % zum Alkohol 4-Methoxy-*alpha*-methylbenzylalkohol (**25a**) reduziert werden. Der Enantiomerenüberschuss kann im ¹H-NMR-Spektrum nicht mit Hilfe des Shiftreagenz [Eu(hfc)₃] in CDCl₃ bestimmt werden.

Tab. 77: Katalyseergebnisse der Direkthydrierung von 4-Methoxyacetophenon **25a**.

Lsm	T [°C]	Silan	t [h]	Zusatz	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]
THF	25	Ph ₂ SiH ₂	4.0	<i>in situ</i>	<i>Ph^{Ph}POP</i>	157 [1]	85

3.23.6. Transferhydrierung

3.23.6.1. Einleitung

Die Transferhydrierung von Ketonen zu Alkoholen erfolgt in Isopropanol bei Temperaturen zwischen $T = 25\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Als Base wird Kalium-*tert*-butanolat verwendet. Bei den Präkatalysatoren handelt es sich um Komplexe der Typen $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^2\text{-Ligand})]_2$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_2\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ bzw. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_2\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-Ligand})]$.

Als Testsubstanzen wurden folgende Verbindungen verwendet: Acetophenon, 2'-Bromacetophenon, 4'-Methoxyacetophenon, 1'-Acetylnaphtalin und 2-Pentanon.^[320, 321]

Der Mechanismus verläuft im ersten Schritt über eine Substitution des Chloroliganden durch das Isopropanolat anion, welches sich beim Deprotonieren des Solvens Isopropanol durch die Hilfsbase Kalium-*tert*-butanolat bildet. Durch eine reduktive Eliminierung entsteht die Rutheniumhydridspezies und Aceton. Im nächsten Schritt kommt es zur oxidativen Addition des Ketons an das Metallzentrum. Das koordinierende Alkoholat kann durch Isopropanol verdrängt werden. Hierdurch schließt sich der Katalysezyklus, da der Katalysator regeneriert und das Produkt freigesetzt wird (Abb. 354).^[322]

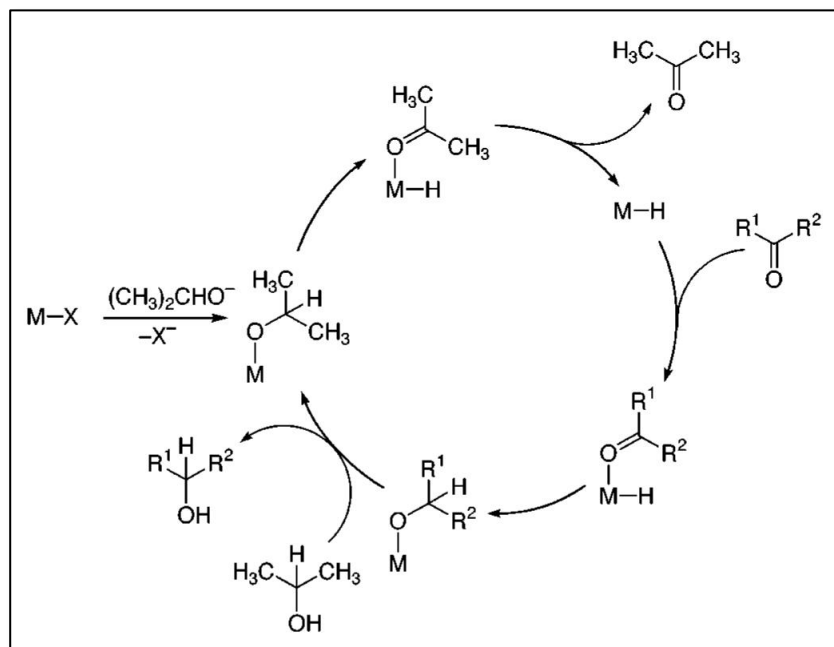


Abb. 354: Mechanismus der Transferhydrierung.^[323]

3.23.6.2. Katalyseergebnisse

Der Alkohol **22a** kann ausgehend von Acetophenon bei den meisten Ruthenium- und Rhodiumkatalysatoren bei Reaktionstemperaturen von $T = 60\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in sehr guten Ausbeuten isoliert werden (Abb. 355, Tab. 78). Eine Enantioselektivität ist jedoch bei keinem Katalysator nachzuweisen. Wird die Katalyse bei Raumtemperatur durchgeführt, so verringern sich die Ausbeuten deutlich. Der Katalysator **157** liefert z.B. bei $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach 17 Stunden einen vollständigen Umsatz zum racemischen Produkt. Bei Raumtemperatur ist dagegen nur eine Ausbeute von $Y = 20\%$ nachzuweisen. Auch unter diesen wesentlich mildereren Bedingungen ist kein Anstieg der Enantioselektivität zu beobachten. Sehr hohe Aktivitäten können mit den Aminoalkoholen *(RS,RS)*-Boc^{Bz}NHP (**123**) erzielt werden. Der aus **123** und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_2\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2]$ *in situ* hergestellte Katalysator kann als einzigstes System die Transferhydrierung von Acetophenon bei Raumtemperatur durchführen.^[324, 325]

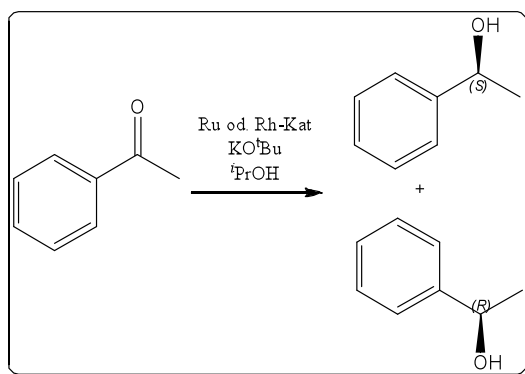


Abb. 355: Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol.

Tab. 78: Katalyseergebnisse der Transferhydrierung von Acetophenon zu **22a**.

Lsm	T [°C]	Base	t [h]	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]	ee [%]
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	18	<i>BocPzHP</i>	[Ru(Cl) ₂ (Cymol) ₂] [4]	96	0
<i>i</i> PrOH	25	K ^t OBu	3*	<i>BocBzNHP</i>	[Ru(Cl) ₂ (Cymol) ₂] [4]	94	0
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	18*	<i>BzO^{Ph}POB</i>	140 [1]	98	8
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	18*	<i>Ph^{Ph}POP</i>	147 [1]	46	0
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	18	<i>Boc^{Bz}S^{Ph}POP</i>	149 [1]	98	0
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	18*	<i>Cam^tPz^{Ph}POP</i>	150 [1]	0	0
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	18*	<i>CyPz^{Ph}POC</i>	144 [1]	96	(0)
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	18*	<i>B^tPzPhenphos</i>	151 [1]	3	0
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	18*	<i>PhTadphos</i>	142 [1]	99	10
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	18*	<i>CyPz^{Ph}POC</i>	143 [1]	65	(0)
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	2*	<i>PhP^{Ph}POC</i>	145 [1]	96	(0)
<i>i</i> PrOH	25	K ^t OBu	18	<i>PhP^{Ph}POC</i>	145 [1]	60	(0)
<i>i</i> PrOH	80	<i>i</i> K ^t OBu	18*	<i>BzO^{Ph}POB</i>	156 [1]	99	5
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	18*	<i>Ph^{Ph}POP</i>	178 [1]	3	n.b.

Die Hydrierung von 2'-Bromacetophenon zu Brom-*alpha*-methylbenzylalkohol (**23a**) (Abb. 356, Tab. 79) liefert bei den Rhodiumkatalysatoren **156** und **157** nach 18 Stunden bei T = 80 °C keinen Umsatz. Der Rutheniumkomplex **145** kann dagegen bei der Transferhydrierung nach zwei Stunden bei T = 80 °C einen vollständigen Umsatz festgestellt werden. Eine sehr gute Aktivität bei Raumtemperatur liefert der *in situ* erzeugte Rutheniumkatalysator mit dem Aminoalkohol **123** und der Metallvorstufe [Ru^{II}(μ₁-Cl)(μ₂-Cl)(η⁶-*p*-Cymol)]₂.

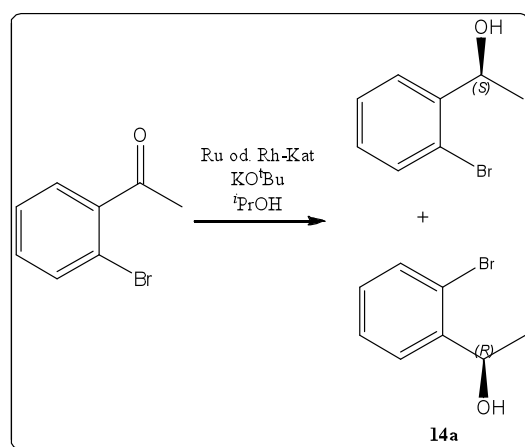


Abb. 356: Transferhydrierung von 2'-Bromacetophenon zu 2'-Bromphenylethanol

Tab. 79: Katalyseergebnisse der Transferhydrierung von 2'-Bromacetophenon.

Lsm	T [°C]	Base	t [h]	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]	ee [%]
<i>i</i> PrOH	25	K ^t OBu	1*	<i>Boc</i> ^{Bz} <i>NHP</i>	[Ru ^{II} (Cl) ₂ (Cymol)] ₂ [4]	98	0
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	18*	<i>CyPz</i> ^{Ph} <i>POC</i>	144 [1]	17	0
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	2*	<i>PhP</i> ^{Ph} <i>POC</i>	145 [1]	99	0
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	18*	<i>BzO</i> ^{Ph} <i>POB</i>	156 [1]	0	0
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	1*	<i>Ph</i> ^{Ph} <i>POP</i>	157 [1]	0	0

Die wesentlich höhere Aktivität der Katalysatoren mit Aminoalkohole gegenüber den *P,N*-Liganden kommt auch bei der Reduktion von 4'-Chloracetophenon zu 4'-Chlor-alpha-methylbenzylalkohol (**24a**) zum Tragen (Abb. 357, Tab. 80). Der Aminoalkohol **123** liefert nach zwei Stunden bei Raumtemperatur eine Ausbeute von Y = 99 %. Bei dem Komplex **143** mit einem *P,N*-Liganden beträgt die Ausbeute nach 18 Stunden bei T = 80 °C nur Y = 69 %.

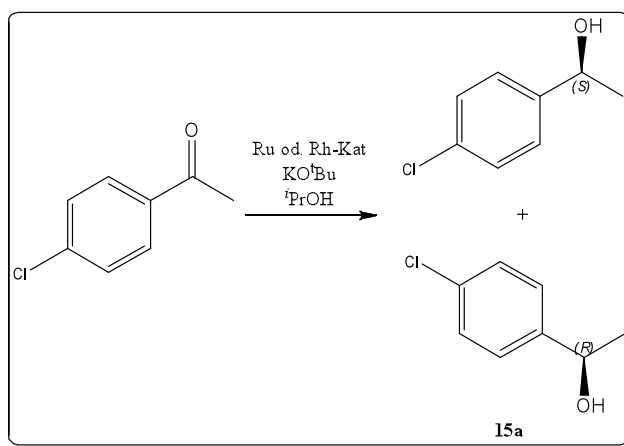


Abb. 357: Transferhydrierung von 4'-Chloracetophenon zu 4'-Chlor-alpha-methylbenzylalkohol.

Tab. 80: Katalyseergebnisse der Transferhydrierung von 4'-Chloracetophenon.

Lsm	T [°C]	Base	t [h]	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]	ee [%]
<i>i</i> PrOH	25	K ^t OBu	2	<i>Boc</i> ^{Bz} <i>NHP</i>	[Ru ^{II} (Cl) ₂ (Cymol)] ₂ [4]	99	0
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	18	<i>CyPz</i> ^{Ph} <i>POC</i>	143 [1]	69	0

Das Substrat 4'-Methoxyacetophenon kann mit dem **123** und der Rutheniumvorstufe kann bei Raumtemperatur nur mit einer Ausbeute von Y = 48 % bei vollständigem Umsatz (¹H-NMR-Spektrum) in den entsprechenden Alkohol umgewandelt werden (Abb. 358, Tab. 81). Die NMR-Spektren zeigen als Nebenprodukt die Bildung eines unbekanntes Moleküls.

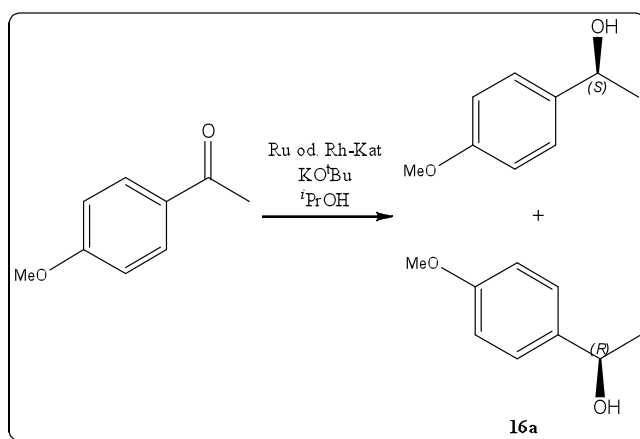


Abb. 358: Transferhydrierung von 4'-Methoxyacetophenon zu 4'-Methoxy-alpha-methylbenzylalkohol.

Tab. 81: Katalyseergebnisse der Transferhydrierung von 4'-Methoxyacetophenon (25a).

Lsm	T [°C]	Base	t [h]	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]	ee [%]
<i>i</i> PrOH	25	K ^t OBu	4	<i>Boc</i> ^{Bz} <i>NHP</i>	[Ru ^{II} (Cl) ₂ (Cymol)] ₂ [4]	48	0
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	6	<i>CyPz</i> ^{Ph} <i>POC</i>	143 [1]	83	0

Die Hydrierung von 1-Acethnaphthalin zu **26a** liefert bei den optisch reinen Rhodium- und Rutheniumkomplexen mit den *P,P*-Liganden Ph^{Ph}POP und BzO^{Ph}POB bei quantitativem Umsatz nur das racemische Produkt (Abb. 359, Tab. 82).

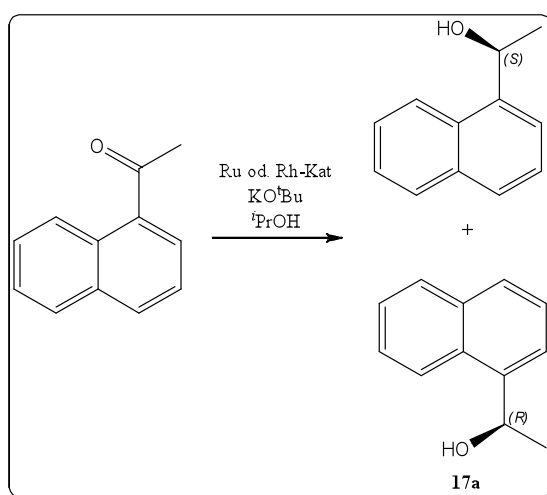


Abb. 359: Transferhydrierung von 1-Acethnaphthalin zu 1-Naphthylethanol.

Tab. 82: Katalyseergebnisse der Transferhydrierung von 1-Acetlnaphthalin.

Lsm	T [°C]	Base	t [h]	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]	ee [%]
<i>i</i> PrOH	65	K ^t OBu	18	<i>BzO^{Ph}POB</i>	156 [1]	95	0
<i>i</i> PrOH	65	K ^t OBu	18	<i>Ph^{Ph}POP</i>	157 [1]	99	0
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	18	<i>BzO^{Ph}POB</i>	140 [1]	97	0

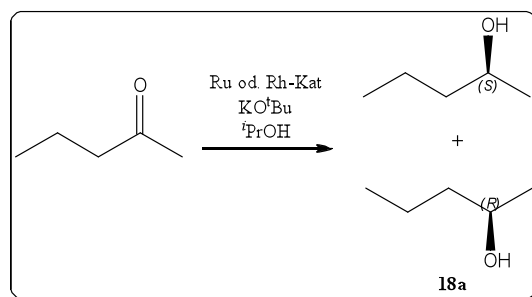


Abb. 360: Transferhydrierung von 2-Pentanon zu 2-Pentanol.

Tab. 83: Katalyseergebnis der Transferhydrierung von 2-Butanon.

Lsm	T [°C]	Base	t [h]	Ligand	Komplex [mol %]	Y [%]
<i>i</i> PrOH	80	K ^t OBu	4	<i>Ph^{Ph}POP</i>	157 (1)	99

3.23.7. 1,4-Addition an Enone

Die Alkylierung von Enonen wie Cyclohexenon erfolgt mit Diethylzink(II) oder Triethylaluminium(III) in Gegenwart eines Kupfer(I)- oder Kupfer(II)-Katalysators in Toluol bei T = – 30 °C (Abb. 361). Als Katalysatoren werden die isolierten Komplexe des Typs [Cu^I(Ligand)₂]⁺X⁻ mit X = BF₄ oder PF₆ oder die mit [Cu^{II}(OTf)₂]⁺BF₄⁻ und dem entsprechenden Liganden im Verhältnis 1:1 *in situ* erzeugten Komplexe verwendet.^[326-328] Um das am Keton koordinierte Al(Et)₃ zu entfernen, wird nach Beendigung der Katalyse die Reaktionmischung bei T = 0 °C mit verdünnter Salzsäure aufgearbeitet. Der Umsatz wurde mit Hilfe GC/MS und der NMR-Spektroskopie bestimmt. Der Enantiomerenüberschuss kann aber nicht Hilfe des Shiftreagenz [Eu(hfc)₃] bestimmt werden.

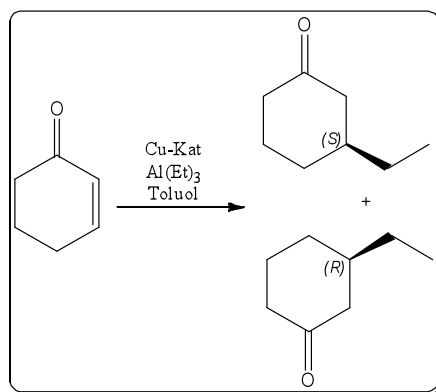


Abb. 361: Kupferkatalysierte 1,4-Addition an Enonen.

Die Komplexe des Typs $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Ligand})_2]^+\text{X}^-$ zeigen in den meisten Fällen geringe Aktivität. Bei den *in situ* erzeugten Komplexen mit $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2]$ und einem Ligand im Verhältnis 1:1 kann dagegen ein quantitativer Umsatz nachgewiesen werden (Tab. 84). Bei den in Toluol *in situ* erzeugten Komplexen erkennt man häufig eine sofortige Verfärbung der Lösung von farblos zu grün. Wird nach Zugabe des Substrats das Alkierungsreagenz ($[\text{Al}^{\text{III}}(\text{Et})_3]$) langsam zugetropft ändert sich die Farbe von grün hin zu gelb. Nach Beendigung der Katalyse ist häufig ein erneuter Farbumschlag von gelb hin zu grün zu beobachten.

Tab. 84: Katalyseergebnisse der 1,4-Addition von Cyclohexenon.

Lsm	T [°C]	AR	t [h]	Ligand	Katalysator [mol %]	Y [%]
DCM	-20	AlEt_3	1.0	<i>PhPhenphos</i>	$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{MeCN})_4]^+\text{BF}_4^-$ (1:2) [1]	36
DCM	-20	AlEt_3	1.0	<i>Ph^{Ph}POP</i>	234 [1]	0
Toluol	-30	AlEt_3	3.0	<i>Ph^{Ph}POP</i>	$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2]$ (1:1) [2]	99
Toluol	-30	AlEt_3	3.0	<i>CyPz^{Ph}POC</i>	$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2]$ (1:1) [2]	99
Toluol	-30	AlEt_3	3.0	<i>CHPz^{Fu}POC</i>	$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2]$ (1:2) [2]	99
Toluol	-30	AlEt_3	1.0	<i>PhP^{Ph}POC</i>	$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2]$ (1:1) [1]	0
Toluol	-30	AlEt_3	1.0	<i>PhP^{Ph}POC</i>	233 [1]	99

Die Addition einer Phenylgruppe an Cyclohexenon zu 3-Phenylcyclohexanon (**35a**) erfolgt mit einem Rhodiumkatalysator. Durchgeführt wird die Katalyse in wässrigen Dioxan bei Temperaturen zwischen $T = 25\text{ °C}$ und $T = 90\text{ °C}$. Als Arylierungsreagenz wird Phenylboronsäure verwendet. Als Base dient Kaliumhydrogenphosphat (Abb. 362).^[329, 330] Die Reaktion verläuft mit dem Katalysator **162** bei Raumtemperatur innerhalb acht Stunden Pquantitativ (GC/MS und $^1\text{H-NMR}$). Das Produkt liegt in diesem Fall aber als Racemat vor.

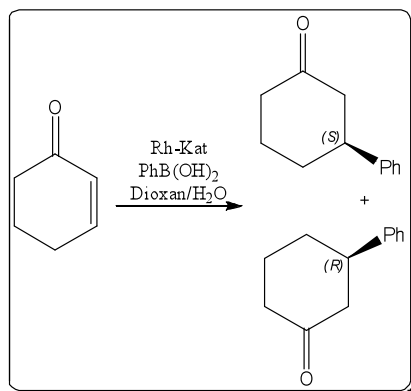


Abb. 362: Rhodiumkatalysierte 1,4-Addition an Cyclohexenon.

Tab. 85: Katalyseergebnisse der 1,4-Addition von Cyclohexenon zu **35a**.

Lsm	T [°C]	AR	t [h]	Base	Ligand	Katalysator [mol %]	Y [%]	ee [%]
Dioxan/ H ₂ O	90	PhB(OH) ₂	18.0	-	<i>PhTadphos</i>	180 [1]	0	0
Dioxan/ H ₂ O	60	PhB(OH) ₂	18.0	K ₃ PO ₄	<i>Ph^{Ph}POP</i>	178 [1]	99	15
Dioxan/ H ₂ O	25	PhB(OH) ₂	8.0	K ₃ PO ₄	<i>Ph^{Ph}POP</i>	162 [1]	99	0
Dioxan/ H ₂ O	60	PhB(OH) ₂	18.0	K ₃ PO ₄	<i>Cam^{Bz}S^{Ph}POP</i>	181 [1]	99	0
Dioxan/ H ₂ O	60	PhB(OH) ₂	18.0	K ₃ PO ₄	<i>^tPz^{Ph}POC</i>	168 [1]	99	0

4. Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit wurden die Synthesen der verschiedenen Liganden vorgestellt. Ausgehend von optisch reiner Weinsäure (natürlich und unnatürlich) ist es möglich zweizählige C_2 -symmetrische P,P - und S,S -Liganden zu synthetisieren (Abb. 363). Die N,N -Liganden mit Pyrazol als Stickstoffdonor können nicht durch eine S_N-2 Reaktion ausgehend von $RMOP$ oder $RTfOP$ und Natriumpyrrazolid synthetisiert werden (Abb. 364). Bei den P,P -Liganden können verschiedene Phosphinitliganden ($R^{Ph}POP$, $R^{An}POP$, R^TPOP , R^CPOP und R^iPOP) und Phosphitliganden ($RPhenphos$, $RTadphos$ und $RBinphos$) mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften hergestellt werden (Abb. 365).

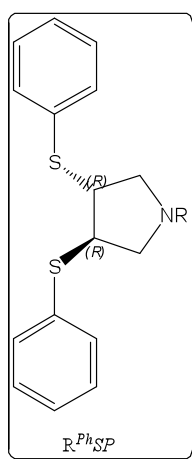


Abb. 363: S,S -Liganden mit Pyrrolidin als Rückgrat.

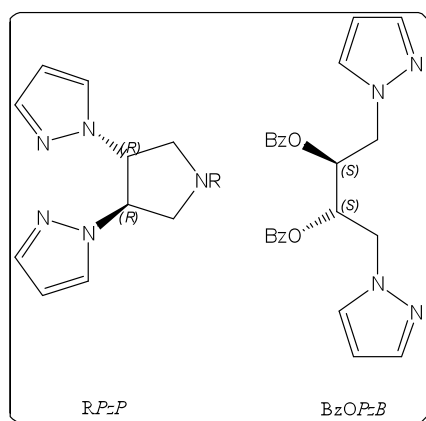


Abb. 364: Strukturen von Bispyrazolen mit Pyrrolidin und einem geschützten Threitol als Rückgrat.

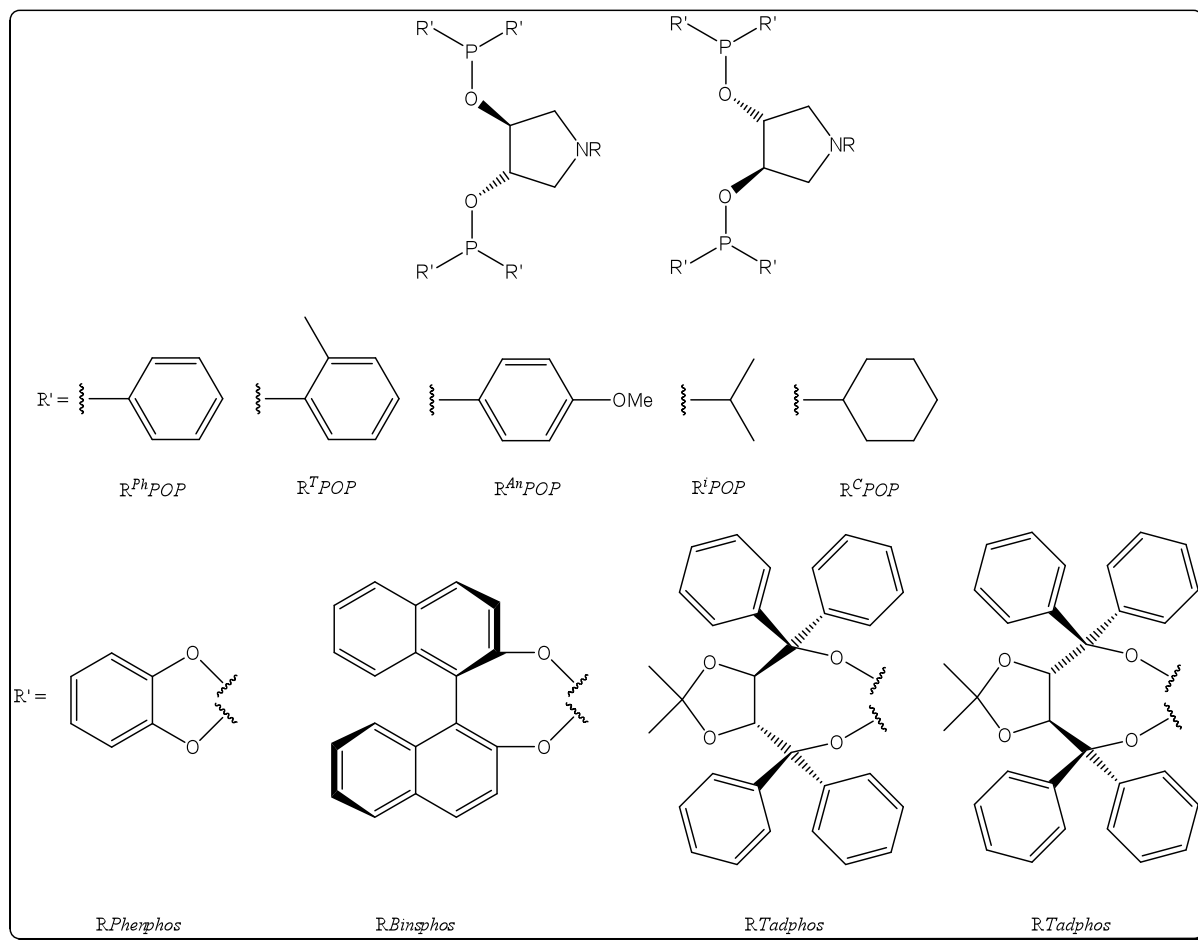


Abb. 365: Synthetisierte P,P-Liganden mit Pyrrolidin als Rückgrat.

Mittels des aus der Synthese von *RDHP* anfallendem geschützten Threitol (+)-*BzT* kann der *P,P*-Ligand (*S,S*)-*BzOP^hPOB* hergestellt werden (Abb. 366).

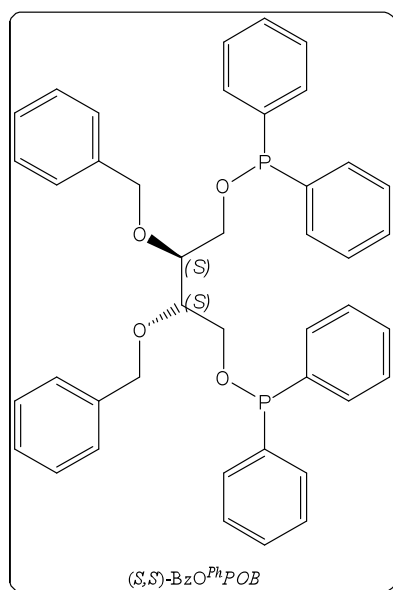


Abb. 366: *P,P*-Ligand mit einem geschützten Threitol als Rückgrat.

Die *P,N*- und *P,S*-Liganden mit Pyrrolidin als chiraletem Rückgrat können über verschiedene Synthesewege hergestellt werden (Abb. 367 und 369). Eine Trennung der durch die Epoxidöffnung entstehenden Enantiomere ist zumindest durch eine CDA-Derivatisierung (Diastereomerenbildung) in einem Fall möglich ((*S,S,S*)-*Cam^{Bz}SHP*). Weitere Versuche, andere Alkohole durch enzymatische Racematspaltung oder Kristallisation von Diastereomeren zu trennen, schlugen fehl. Die synthetisierten *P,N*- und *P,S*-Liganden und ihre Komplexe lagen somit als Racemat vor. Die Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften beschränkte sich deshalb nur auf Regioselektivität und Aktivität.

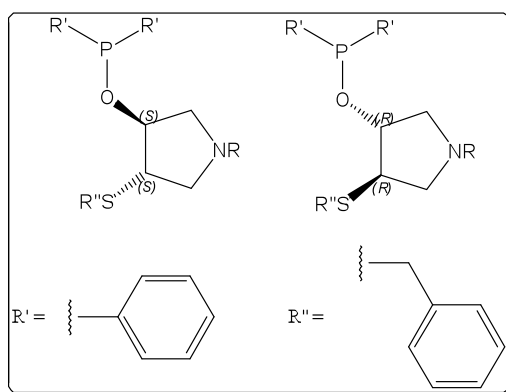


Abb. 367: Racemische *P,S*-Liganden mit Pyrrolidin als Rückgrat (*R^{R'}S^{Ph}POP*).

Für die mit einem Cyclohexan als chiralem Rückgrat hergestellten P,P' - und P,N -Liganden (Abb. 368) wurden die im Arbeitskreis vorhandenen Vorstufen verwendet. Die Katalysatoren mit dem optisch reinem Ligand (R,R) - $Pz^{Ph}POC$ konnten auf ihre Enantioselektivität in der Katalyse hin untersucht werden.

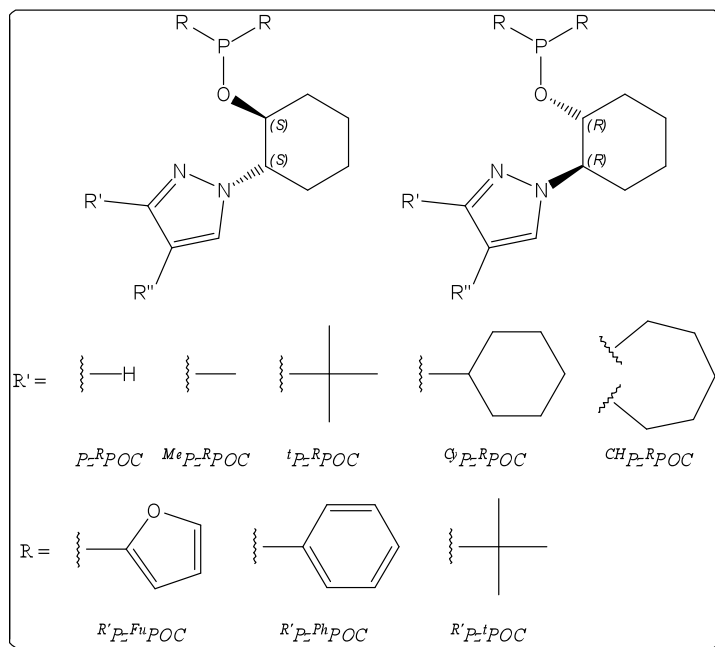


Abb. 368: Synthetisierte P,N -Liganden mit Cyclohexan als Rückgrat (${}^R Pz^{R'}POC$).

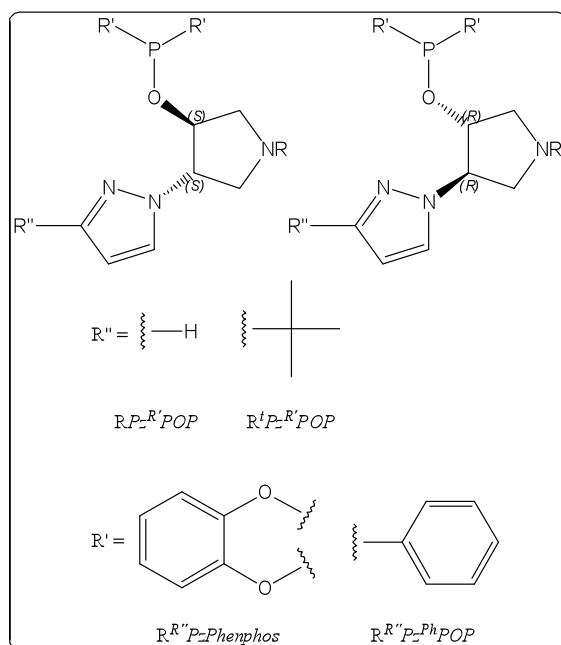


Abb. 369: Synthetisierte P,N -Liganden mit Pyrrolidin als Rückgrat (${}^R Pz^{Ph}POP$, ${}^R PzPhenphos$).

Im zweiten Teil der Arbeit wurden mit den verschiedenen Liganden mit Molybdän(0), Ruthenium(II), Rhodium(I), Iridium(I), Palladium(II), Platin(II), Kupfer(I) und Gold(I) Komplexe hergestellt. Insbesondere Ruthenium(II), Rhodium(I) und Palladium (II) waren wegen ihrer hohen katalytischen Aktivitäten von Interesse.

Von den hergestellten Rutheniumkomplexen (Abb. 370) konnte insbesondere die Verbindung $[\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{Cy}}\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{SbF}_6^-$ intensiv spektroskopisch untersucht werden ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, ^1H -, ^{13}C -/ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, H,H-COSY-, CH-HMQC-, NOESY-, HETCOR-, VT-NMR-, J-aufgelöstes ^1H -NMR-Spektrum; IR, MALDI, UV/Vis). Insgesamt können folgende Aussagen zu den Umsetzungen von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_2\text{-Cl})(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$ mit den verschiedenen Liganden gemacht werden:

- In einem unpolaren Lösungsmittel bilden sich bei Raumtemperatur bei allen Liganden nur die neutralen Komplexe, wobei bei den *P,N*- und *P,S*-Liganden das Stickstoff- bzw. das Schwefelatom nicht am Metallzentrum koordiniert.
- Aufgrund des Austauschs eines Chloroliganden gegen ein schwach koordinierendes Anion bilden sich bei allen Liganden die ionischen Komplexe mit einem zweizähligen Liganden. Problematisch sind die Umsetzungen mit den C_2 -symmetrischen *P,P*-Liganden, da hier zum einen eine extrem starke Linienverbreiterung in den NMR-Spektren eine Analyse erschwert und sich zum anderen signifikante Mengen an unbekanntem Nebenprodukten bilden.
- Die Verhältnisse der Diastereomere, welche sich bei den bidentaten koordinierenden Liganden durch das Chiralitätszentrum am Rutheniumatom ausbilden können, sind bei den verschiedenen Liganden stark unterschiedlich. Ob die Diastereoselektivitäten ihrem Ursprung in den verschiedenen Ligandtypen haben, ist unbekannt.
- Aus den NOESY-Experimenten kann die Konformation des Komplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{Cy}}\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{SbF}_6^-$ bestimmt werden, welche sich mit der Festkörperstruktur deckt. Möglicherweise ist die Rotation des Arenliganden um die $\text{C}_{\text{zent}}\text{-Ru}$ -Achse eingeschränkt.
- Von der Verbindung $[\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\mu_1\text{-Cl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{Cy}}\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{SbF}_6^-$ konnte eine Festkörperstruktur angefertigt werden.

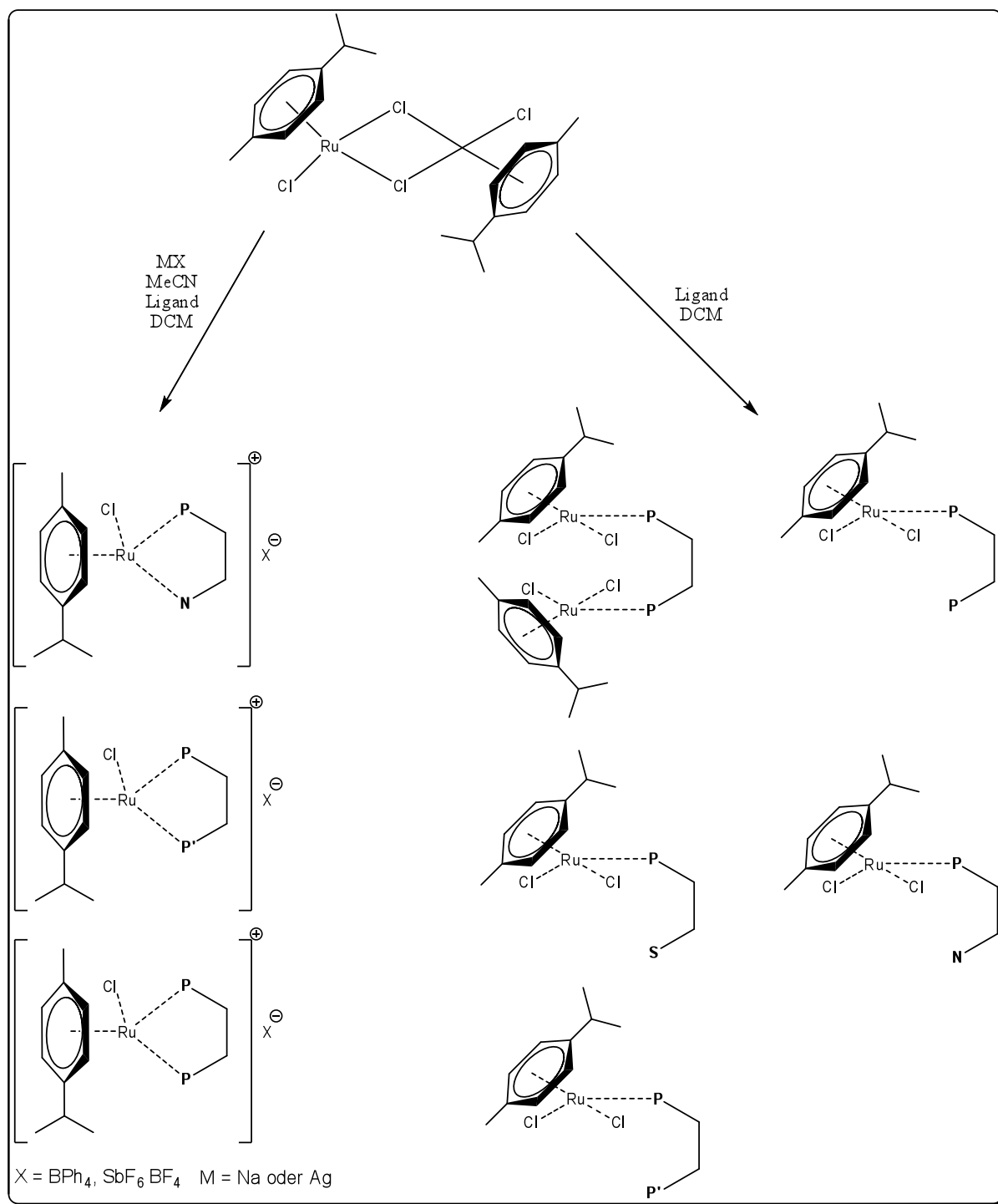


Abb. 370: Darstellung von Rutheniumkomplexen mit P,P' -, P,P' -, P,N - und P,S -Liganden.

- Die chemischen Verschiebungen der Rutheniumkomplexe liegen im ^{31}P -NMR-Spektrum bei Diphenylphosphiniten und Phosphiten im Bereich zwischen $\delta_{\text{P}} = 103$ – 158 ppm wobei Δ_{P} ($\delta_{\text{P}}(\text{Komplex}) - \delta_{\text{P}}(\text{freier Ligand})$) zwischen $\Delta_{\text{P}} = 0.8$ – 44.3 ppm liegt.

Aus der Rhodiumvorstufe $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})]_2$ können in einem unpolaren Lösungsmittel bei Raumtemperatur mit den *P,P*-Liganden die labilen Rhodiumkomplexe $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^2\text{-Ligand})]_2$ synthetisiert werden. Bei den *P,N*-Liganden dagegen koordiniert nur das Phosphoratom am Metallzentrum und es bildet sich der Komplex $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})(\kappa^1\text{-Ligand})]$. Durch einen Austausch des Chloroliganden gegen ein schwach koordinierendes Anion bilden sich mit den *P,P*-, *P,P'* und *P,S*-Liganden die Rhodiumsalze $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$. Bei den *P,N*-Liganden können mehrere Komplexotypen spektroskopisch nachgewiesen werden, wie z.B. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\kappa^2\text{-Ligand})_2]^+\text{X}^-$ (Abb. 371). Die chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren liegen bei den Liganden mit einem Phosphinit- bzw. Phosphit bei $\delta_{\text{P}} = 80\text{--}155$ ppm mit $\Delta_{\text{P}} = -20\text{--}40$ ppm. Die Rhodium-Phosphorkopplungen schwanken zwischen $^1J_{\text{Rh,P}} = 130\text{--}270$ Hz.

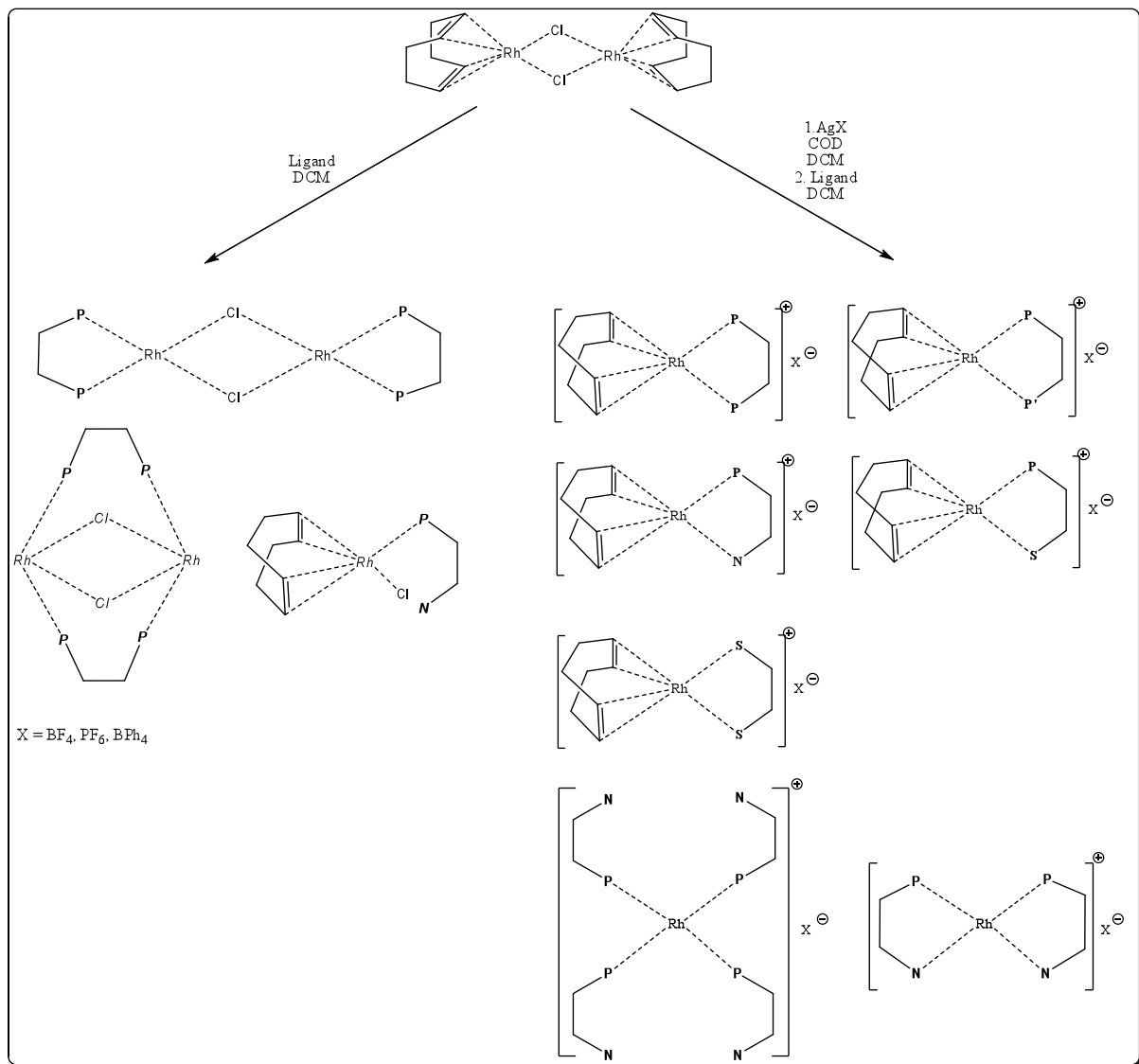


Abb. 371: Dargestellte Rhodiumolefinkomplexe mit *S,S*-, *P,P*-, *P,P'*-, *P,N*- und *P,S*-Liganden.

Die Iridiumkomplexe $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ können nach verschiedenen Methoden mit den *P,P*- und *P,N*-Liganden synthetisiert werden (Abb. 372). Bei dem optisch reinen $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BPh}_4^-$ ist möglicherweise NMR-spektroskopisch eine Ringdynamik im siebengliedrigen Chelatringes beobachtbar. Die chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren liegen bei den Liganden mit einem Phosphinit- bzw. Phosphitfragment bei $\delta_{\text{P}} = 100\text{--}110$ ppm mit $\Delta_{\text{P}} = -10 \text{ -- } -30$ ppm.

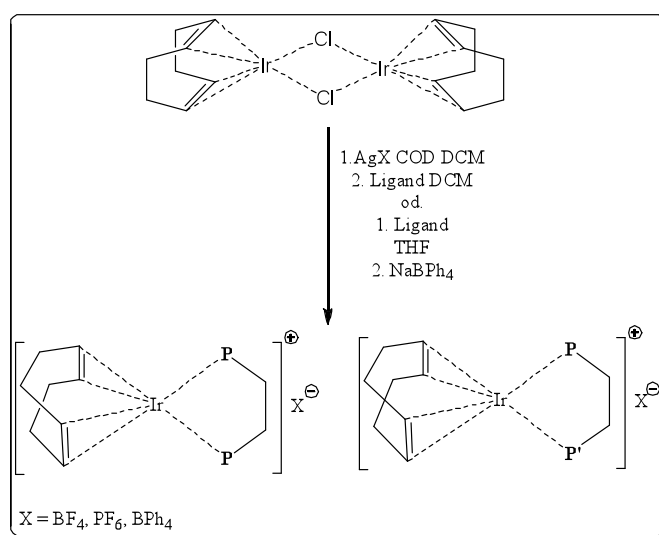


Abb. 372: Synthetisierte Iridiumolefinkomplexe mit *P,P*- und *P,N*-Liganden.

Die Umsetzungen mit dem Palladiumdichloridaddukt $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ bzw. mit den Platindichloridaddukt $[\text{Pt}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ liefern mit den *P,P*-Liganden Komplexe der Typen *cis*- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-Ligand})]$ bzw. *cis*- $[\text{Pt}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-Ligand})]$. Mit den *P,N*- und *P,S*-Liganden ist häufig ein Produktgemisch aus *cis*- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-Ligand})]$ bzw. *cis*- $[\text{Pt}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-Ligand})]$ und *trans*- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^1\text{-Ligand})_2]$ bzw. *trans*- $[\text{Pt}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^1\text{-Ligand})_2]$ nachweisbar (Abb. 373). Von den Verbindungen *cis*- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POPD})]$, *cis*- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]$, *cis*- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{T}}\text{POP})]$, *cis*- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Ph}^{\text{h}}\text{POP})]$, *cis*- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{C}}\text{POP})]$ und *cis*- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(RS,RS)\text{-A}^{\text{T}}\text{POP})]$ konnten Festkörperstrukturen angefertigt werden.

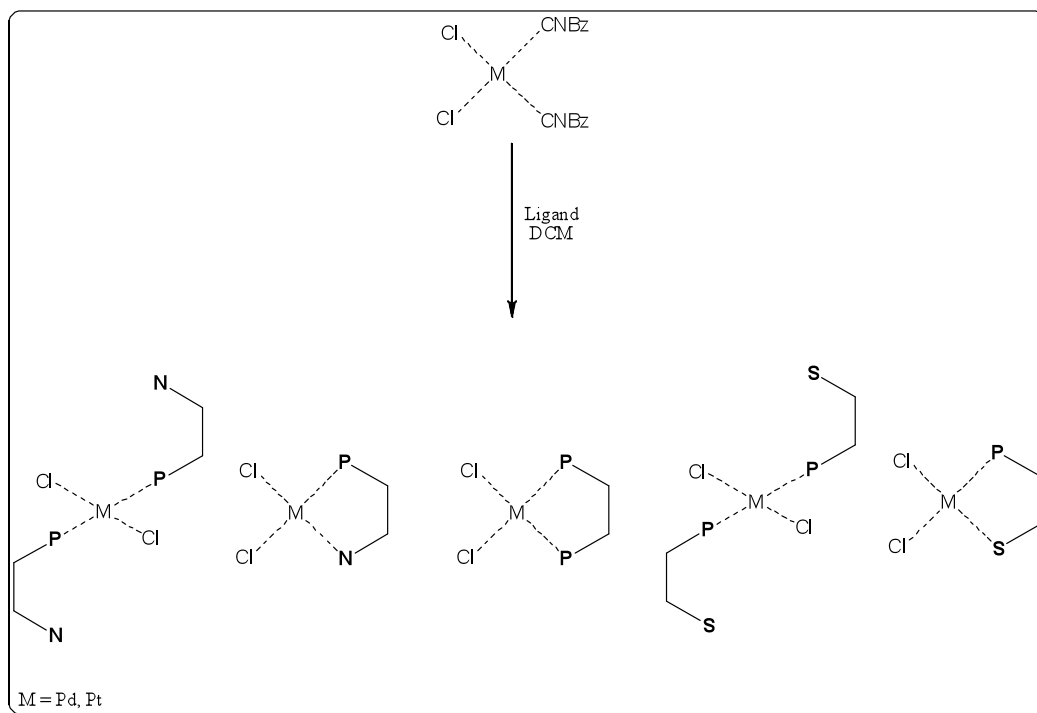


Abb. 373: Synthetisierte Dichloropalladium(II)- bzw. Dichloroplatin(II)komplexe.

Die Phosphorliganden P,P - und P,P' -Liganden liefern mit dem Palladiumallylkomplex $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2$ die ionischen Metallkomplexe des Typs $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{Cl}^-$. Mit den P,N -Liganden ist, ähnlich wie bei den Ruthenium- und Rhodiumkomplexen nur die Koordination des Phosphoratoms am Metallzentrum nachweisbar. Durch den Chloridaustausch gegen ein schwach koordinierendes Anion sind bei den S,S -, P,P -, P,P' -, P,S - und P,N -Liganden die Verbindungen des Typs $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ nachweisbar (Abb. 374). Die entstehenden Komplexe konnten intensiv NMR-spektroskopisch ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -, HMQC-, HMBC-, H,H-COSY-, NOESY/ESXY-, HOESY- und VT-NMR) untersucht werden.

- Anhand der NOESY-Experimente mit den Komplexen mit P,P -, P,P' - und P,N -Liganden kann die π - σ - π -Umlagerung bestätigt werden.
- Durch die verschiedenen NMR-spektroskopischen Methoden können mit Hilfe des Allylkoliganden als Messsonde die elektronischen (strukturellen) Verhältnisse des Liganden bis zu einem gewissen Grad hin untersucht werden.
- Die ersten HOESY-Experimente konnten mit dem Komplex $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(RS,RS)\text{-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BF}_4^-$ durchgeführt werden. Es konnten in CDCl_3 intensive Kontakte des Tetrafluoroboratanions mit den Phenylgruppen des Phosphinitis nachgewiesen werden

- Von den Verbindungen $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(RS,RS)\text{-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{PF}_6^-$, $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(RS,RS)\text{-}^{\text{Me}}\text{Pz}^t\text{POC})]\text{PF}_6^-$ und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{PF}_6^-$ konnten Festkörperstrukturen angefertigt werden.
- Die chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren liegen bei den Liganden mit einem (Amino)Phosphinit. bzw. Phosphit bei $\delta_{\text{P}} = 60\text{--}180$ ppm mit $\Delta_{\text{P}} = -60\text{--}60$ ppm.

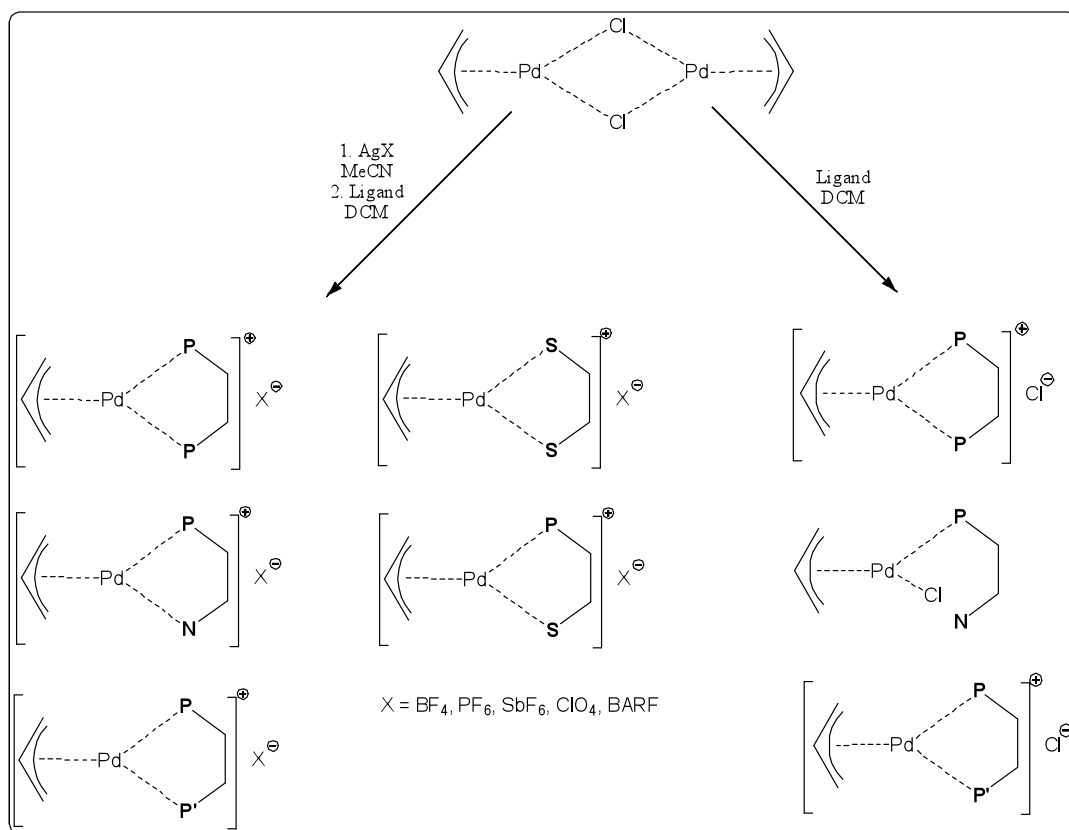


Abb.374; Synthetisierte Palladium(II)allylkomplexe mit *S,S*-, *P,P*-, *P,P'*-, *P,N*- und *P,S*-Liganden.

Bei der Direkthydrierung der Dehydroaminosäure α -Acetamidozimtsäure mit Rhodium-, Ruthenium- und Iridium-Katalysatoren liefern die Komplexe $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-BzO}^{\text{Ph}}\text{POB})]^+\text{BF}_4^-$ und das Gemisch aus verschiedenen Rutheniumkomplexen mit dem Liganden $(S,S)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP}$ die höchste Enantioselektivität von $\text{OR} = 22\text{--}24\%$. Insgesamt sind bei diesem Substrat die katalytischen Aktivitäten der getesteten Komplexe sehr niedrig. Bei Itaconsäuredimethylsäureester liefern die Rhodiumkomplexe mit den $(S,S)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP}$ - und $(S,S)\text{-Ph}^{\text{T}}\text{POP}$ -Liganden nur ein racemisches Produkt bei Aktivitäten von bis zu $\text{TOF} = 3300\text{ h}^{-1}$ ($T = 40\text{ }^\circ\text{C}$; $p = 40\text{ bar}$). Eine relative hohe Enantioselektivität von $ee = 75\%$ bei der Hydrierung

von Itaconsäuremethylester erzielt man mit der Verbindung $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-(S,S)-BzO}^{\text{Ph}}\text{POB})]^+\text{BF}_4^-$ bei sehr kleinen Aktivitäten ($\text{TOF} < 20 \text{ h}^{-1}$). Gute optische Reinheiten liefern die Rhodiumsalze mit (S,S)-*Ph*^{Ph}*POP*- und (S,S)-*BzO*^{Ph}*POB*-Liganden bei der Aminosäure *N*-Acetylalanin (OP = 43–60 %) bei Aktivitäten von bis zu $\text{TOF} > 400 \text{ h}^{-1}$ bei dem Komplex $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-NBD})(\kappa^2\text{-(S,S)-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{BF}_4^-$. Der Katalysator $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-NBD})(\kappa^2\text{-(S,S)-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{BF}_4^-$ ergibt bei dem Produkt *N*-Acetylalaninmethylester einen Enantiomerenüberschuss von $ee = 50 \%$ ($\text{TOF} = 100 \text{ h}^{-1}$). Der Komplex $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-(R,R)-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]/\text{NaBPh}_4$ liefert bei *N*-Acetylalaninmethylester eine Enantioselektivität von $ee = 80 \%$ ($\text{TON} = 80$; $\text{TOF} = 20 \text{ h}^{-1}$). Die Komplexe mit *P,N*-, *P,S*- und *S,S*-Liganden sind bei den rhodiumkatalysierten Direkthydrierungen gegenüber den *P,P*-Liganden bei allen getesteten Systemen weniger aktiv.

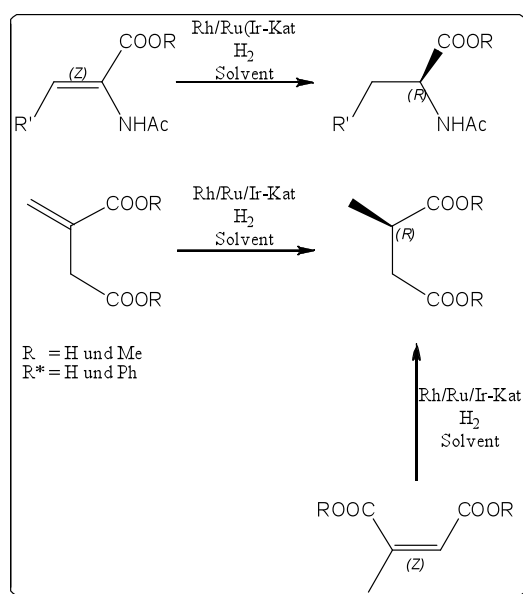


Abb. 375: Direkthydrierung von prochiralen Olefinen mit Rhodium-, Ruthenium- und Iridiumkatalysatoren.

Die Transferhydrierungen mit Ruthenium- und Rhodiumkomplexen liefern bei moderaten Aktivitäten nur sehr schlechte Enantiomerenüberschüsse bei allen getesteten Substraten. Höhere Selektivitäten erreicht man bei der rhodiumkatalysierten Hydrosilylierung mit dem *Ph*^{Ph}*POP*-Liganden (Acetophenon $ee = \text{max } 50 \%$).

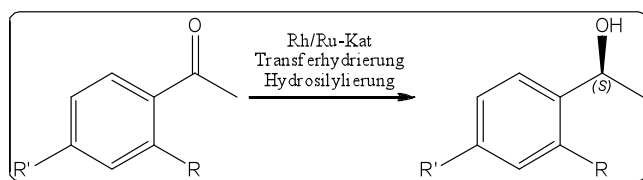


Abb. 376: Reduktion von Acetophenonderivaten via Transferhydrierung oder Hydrosilylierung.

Bei Trost-Tsuji-Allylierungen liefern die verwendeten Komplexe bei den getesteten Systemen bei guten Aktivitäten ($\text{TON} \approx 66$; $\text{TOF} < 170 \text{ h}^{-1}$) nur sehr geringe Enantioselektivitäten. So ergibt die Verbindung $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(R,R/S,S)-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{PF}_6^-$ bei dem Produkt Dimethyl-1-(1,3-diphenylprop-2-enyl)malonat eine Enantioselektivität von $ee = 11\text{--}17\%$. Die ist nahezu unabhängig vom Lösungsmittel, Temperatur und vom Anion. Im Vergleich dazu ist die Enantioselektivität bei dem Komplex $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(R,R)-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{PF}_6^-$ mit $ee = 9\%$ nur unwesentlich geringer. Die höchste Enantioselektivität von $ee = 48\%$ liefert der Komplex mit dem Liganden PhPhenphos bei dem Produkt Dimethyl-3-cyclohexenylmalonat. Die Allylierung von (*E*)-1-Phenyl-2-propen-1-ylacetat mit DMM liefert bei den getesteten Komplexen mit hohen Regioselektivitäten das unerwünschte Linearprodukt (*E*)-2-(3-Phenylallyl)malonsäuredimethylester. Bei dem unsymmetrischen Allylacetat (*Z/E*)-2-Butenylacetat liefert das System $\text{rac-}^{\text{CH}}\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC}/[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})_2]/\text{KPF}_6$ bei der Substitution mit DMM das beste Verhältnis zwischen verzweigten und linearen Produkt von 65:24.

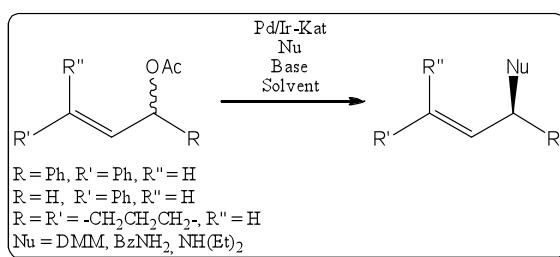


Abb. 377: Durchgeführte Trost-Tsuji-Allylierung.

Die *in situ* erzeugten Kupferkomplexe liefern gegenüber den isolierten Verbindungen bei der 1,4-Addition an 2-Cyclohexenon mit AlEt_3 im Allgemeinen quantitative Umsätze. Die rhodiumkatalysierte Arylierung von 2-Cyclohexenon mit dem Komplex $(-)\text{-trans-}[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\text{CO})(\kappa^2\text{-(S,S)-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})_2]$ liefert einen Enantiomerenüberschuss von $ee = 15\%$.

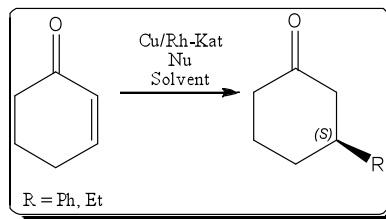


Abb. 378: Kupfer- bzw. rhodiumkatalysierte 1,4-Addition an 2-Cyclohexenon.

Bei den untersuchten asymmetrischen Heck- und Suzuki-Kupplungsreaktionen mit den verschiedenen Palladiumkomplexen konnten nahezu keine Aktivitäten nachgewiesen werden.

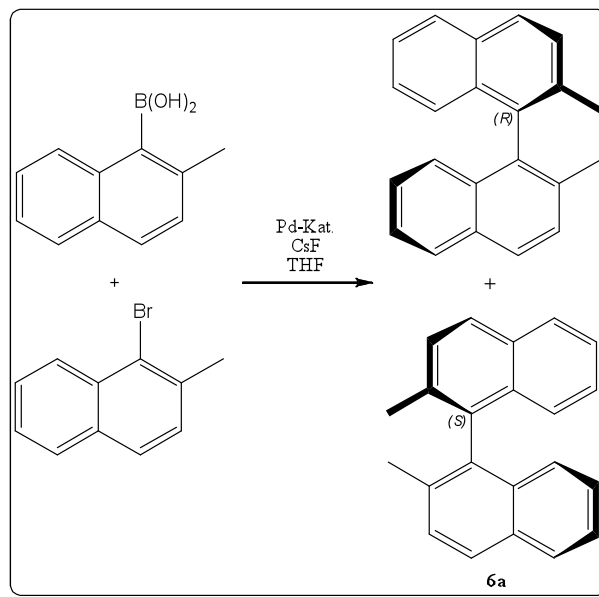


Abb. 379: Palladiumkatalysierte asymmetrische Heck-Reaktion.

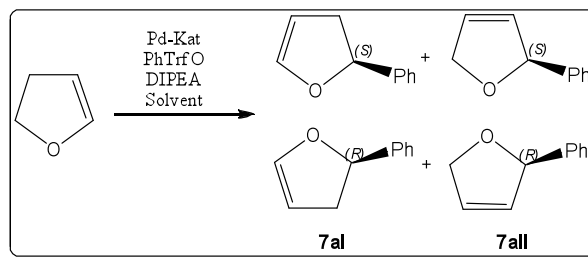


Abb. 380: Palladiumkatalysierte asymmetrische Heck-Reaktion.

Für eine mögliche Fortsetzung der Forschung sollten folgende Aspekte berücksichtigt werden.

- Wegen ihrer einfacheren Zugänglichkeit sollte eine Konzentration auf *P,N*-Liganden mit Cyclohexan als Rückgrad erfolgen.
- Mit dem optisch reinen Pyrazoylalkohol (*R,R*)-*PzHC* können durch konsequentes Ligand tuning verschiedene enantiomerenreine *P,N*-Liganden synthetisiert werden (Abb. 381 und Abb. 382).
- Die Synthese eines Carben-Phosphan-Liganden mit einem Cyclohexanrückgrad (Abb. 383) sollte versucht werden.
- Die Darstellung von Palladiumallylkomplexen mit den Allylliganden 1,3-Diphenylallyl und Cyclohexenid (Abb. 384) und verschiedener Palladium(0)olefinkomplexen (Abb. 385) bleiben von Interesse. Sie sollen als Modellsysteme dienen, um die Wirkungsweise der *P,N*-Liganden (hemistabil?) bei der Trost-Tsuji-Allylierung zu untersuchen.
- Bei der Trost-Tsuji-Allylierung sollte bei den unsymmetrischen Substraten der memory effect stärker untersucht werden (regioselektiv oder regiospezifisch und enantioselectiv oder enantiospezifisch?).
- Bei den ruthenium-, rhodium- und iridiumkatalysierten Direkthydrierungen sollten weitere Substrate getestet werden (Abb. 386).
- Auch könnten in der Zukunft Komplexe mit *P,N*- und einem *Dbf*-Liganden synthetisiert werden (z.B. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-Dbf})(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BF}_4^-$; Abb. 387).

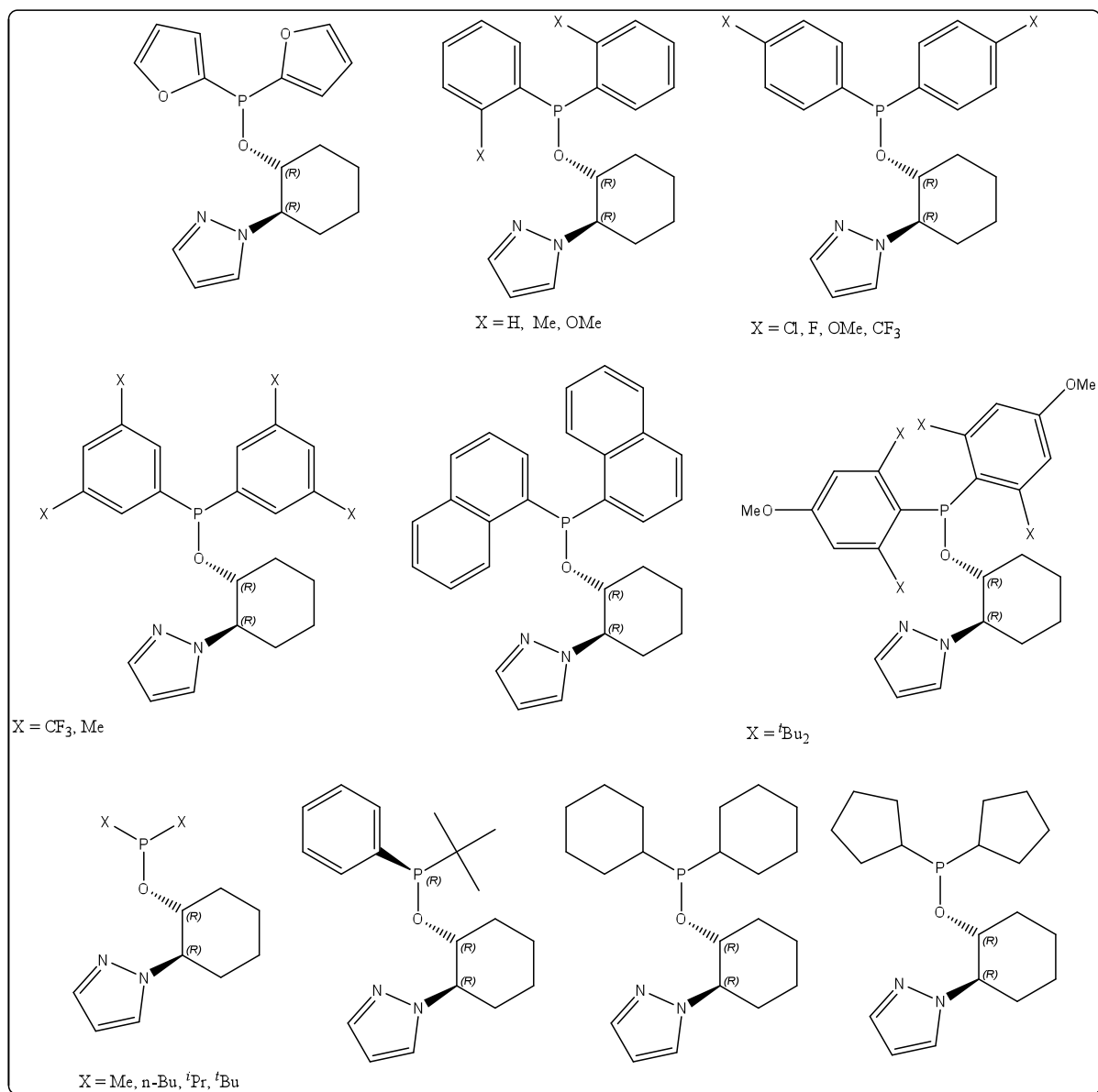


Abb. 381: Ligand tuning mit dem optisch reinen Pyrazolylalkohol (R,R)-PzHC (Teil 1).

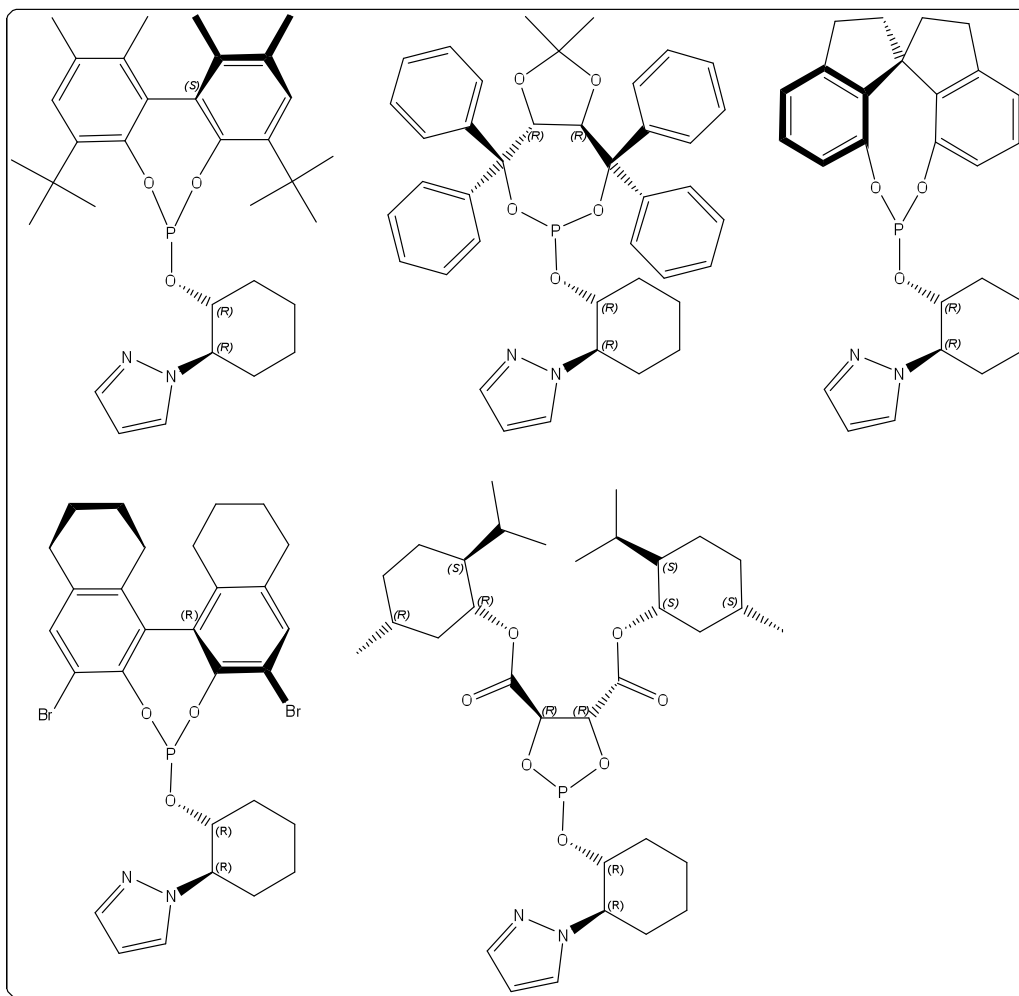


Abb. 382: Ligand tuning mit dem optisch reinen Pyrazolylalkohol (R,R)-PzHC (Teil 2).

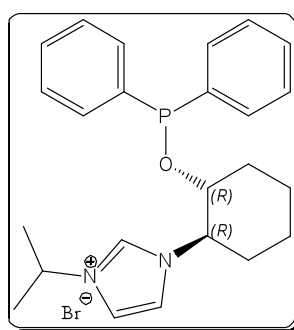


Abb. 383: Möglicher Carben-Phosphinite-Ligand.

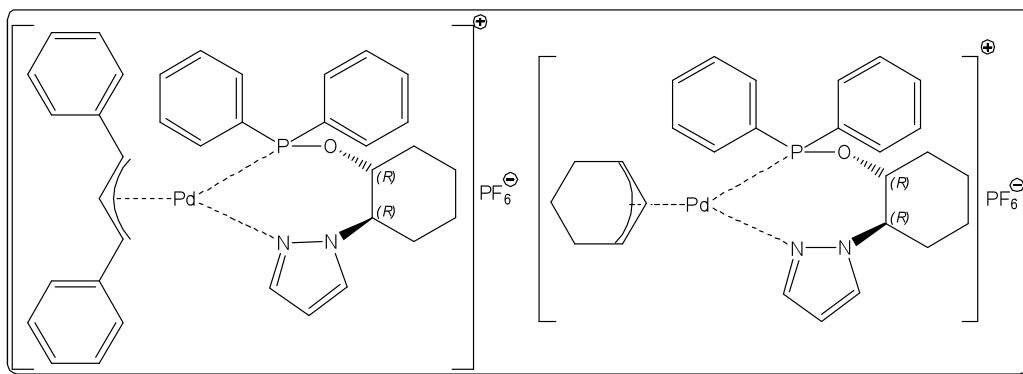


Abb. 384: Beispiele für Palladium(II)allylkomplexe.

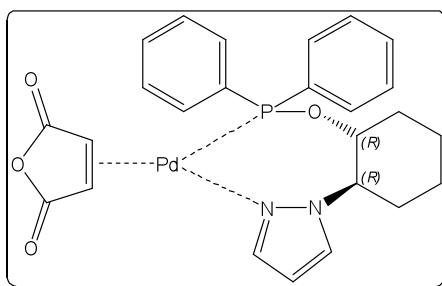


Abb. 385: Beispiel für ein Palladium(0)komplex.

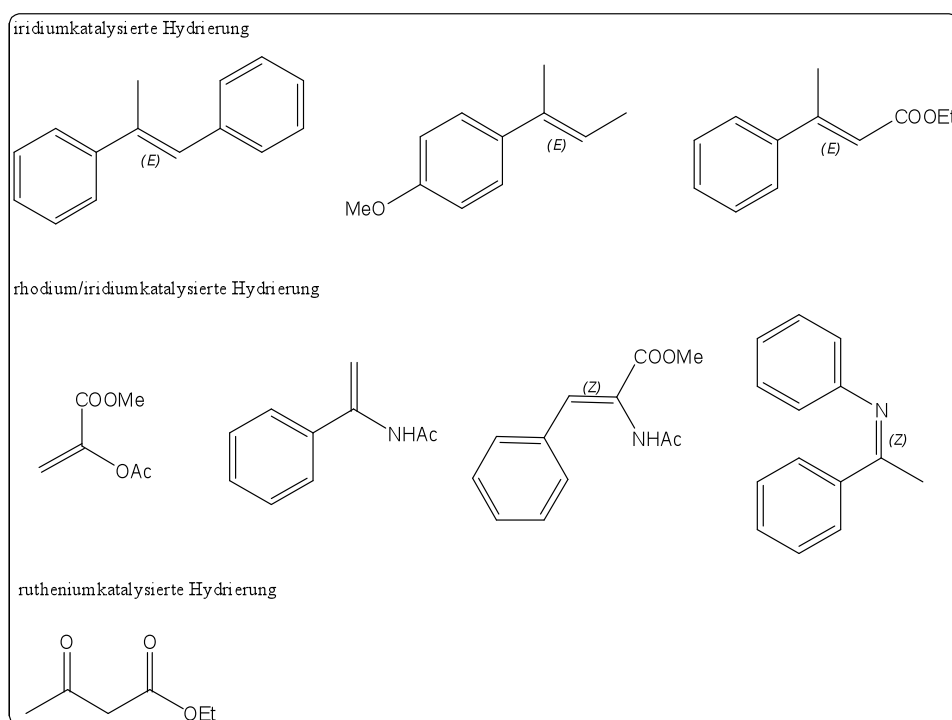


Abb. 386: Substrate für ruthenium-, rhodium- und iridiumkatalysierte Direkthydrierungen.

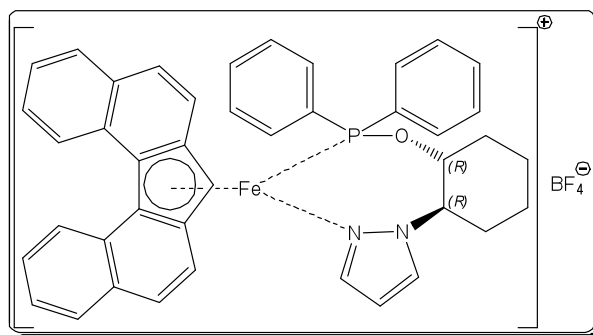


Abb. 387: Beispiel für ein Eisen(II)komplex mit einem P,N- und einem Dbf-Liganden.

5. Experimenteller Teil

Experimenteller Teil (Band 2).

6. Anhang

6.1. Experimentelle Daten

Die analytischen Daten der synthetisierten Verbindungen können der beigefügten DVD entnommen werden.

6.2. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Kaiserslautern, 18.02.2010

Andreas Pirro

6.3. Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei Prof. Thiel für die Themenstellung, für die interessanten Diskussionen und für den gewährten Freiraum in der Themengestaltung.

Frau C. Müller für die Messung der NMR-Spektren.

H. Kelm für die Hilfe bei den Durchführungen der HOESY-Messungen.

Dr. Y. Sun und Dr. G. Wollmershäuser für die Anfertigungen der Kristallstrukturen.

Bei Dr. A. Laguschenkov (AK Niedner-Schattenburg) für die ESI-Messungen.

Bei Frau B Dusch und Frau E. Biehl für die Durchführung der Elementaranalysen.

H. Bauer (AK Sitzmann) für das Arbeiten an der Glovebox.

M. Schmitz (AK Krüger) für die UV/VIS-Messung.

Bei T. Knauber (AK Goßen) für die Durchführung einer Hochdruckhydrierung unter Schutzgas.

Bei den Forschungspraktikanten Scheerer, K. Müller und M. Hengesberg.

Meine Lektoren M. Hengesberg, D. Dehe und C. Seubert.

6.4. Lebenslauf

Name: Andreas Pirro

Geburtsdatum: 23.08.1979

Familienstand ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1986 – 1990 Grundschule Waldmohr

1990 – 1992 Hauptschule Waldmohr

1992 – 1996 Realschule Schönenberg-Kübelberg

1996 – 1999 Gymnasium Kusel

Studium

2000 – 2006 Chemiestudium

Technische Universität Kaiserslautern

Diplomarbeit: Synthesestrategien zur Darstellung
des Pyrrhosliganden (anorganische Chemie)

Promotion ab 2006

7 Literaturverzeichnis

- [1] V. Prelog and G. Helmchen, *Angew. Chem* **1982**, *94*, 614.
- [2] R. Cahn, C. Ingold and V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *5*, 385-415.
- [3] K. Hellwich, *Stereochemie: Grundbegriffe*, Not Avail, **2002**, p.
- [4] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, VCH, **2008**, p.
- [5] W. Herrmann and C. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **1993**, *32*, 1524-1544.
- [6] R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108-2123.
- [7] M. McCarthy and P. Guiry, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3809-3844.
- [8] B. Chen, U. Dingerdissen, J. Krauter, H. Lansink Rotgerink, K. Möbus, D. Ostgard, P. Panster, T. Riermeier, S. Seebald and T. Tacke, *Applied Catalysis A, General* **2005**, *280*, 17-46.
- [9] B. Trost, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2004**, *101*, 5348.
- [10] H. Blaser, F. Spindler and M. Studer, *Applied Catalysis A, General* **2001**, *221*, 119-143.
- [11] R. SELKE, *Asymmetric catalysis on industrial scale: challenges, approaches and solutions* **2004**, 39.
- [12] H. Blaser and F. Spindler, *Topics in Catalysis* **1997**, *4*, 275-282.
- [13] B. Trost, K. Sacchi, G. Schroeder and N. Asakawa, *Org. Lett* **2002**, *4*, 3427-3430.
- [14] T. RajanBabu, B. Radetich, K. You, T. Ayers, A. Casalnuovo and J. Calabrese, *J. Org. Chem* **1999**, *64*, 3429-3447.
- [15] D. Clyne, Y. Mermet-Bouvier, N. Nomura and T. RajanBabu, *J. Org. Chem* **1999**, *64*, 7601-7611.
- [16] I. Komarov and A. Borner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1237-1240.
- [17] S. Schaus, J. Larrow and E. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4197-4199.
- [18] Y. Chen, X. Li, S. Tong, M. Choi and A. Chan, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 957-960.
- [19] W. Hu, M. Yan, C. Lau, S. Yang, A. Chan, Y. Jiang and A. Mi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 973-976.
- [20] R. Selke, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1979**, *10*, 135-138.
- [21] J. Bakos, I. Toth and L. Marko, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5427-5428.
- [22] K. Ohe, K. Morioka, K. Yonehara and S. Uemura, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 2155-2160.
- [23] A. Masdeu-Bulto, M. Dieguez, E. Martin and M. Gómez, *Co. Chem. Rev.* **2003**, *242*, 159-201.
- [24] N. Khair, R. Navas, B. Sua rez, E. A lvarez and I. Ferna ndez, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3697-3700.
- [25] F. Menges and A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 40.
- [26] J. Blankenstein and A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4445.
- [27] A. Pfaltz and W. Drury, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2004**, *101*, 5723.
- [28] P. Espinet and K. Soulantica, *Co. Chem. Rev.* **1999**, *193*, 499-556.
- [29] Y. Nishibayashi, K. Segawa, J. Singh, S. Fukuzawa, K. Ohe and S. Uemura, *Organometallics* **1996**, *15*, 370-379.
- [30] H. Brunner and T. Scheck, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 701-709.
- [31] T. Jozak, M. Fischer, J. Thiel, Y. Sun, H. Kelm, W. Thiel and S. für Innovation-Rheinland-Pfalz, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**.
- [32] U. Burckhardt, L. Hintermann, A. Schnyder and A. Togni, *Organometallics* **1995**, *14*, 5415-5425.
- [33] T. Colacot, *Chem. Rev* **2003**, *103*, 3101-3118.
- [34] A. Caiazzo, S. Dalili and A. Yudin, *Org. Lett* **2002**, *4*, 2597-2600.
- [35] E. Carreiro, G. Yong-En and A. Burke, *Inorg. Chim. Acta.* **2006**, *359*, 1519-1523.

- [36] G. Bajracharya, M. Arai, P. Koranne, T. Suzuki, S. Takizawa and H. Sasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 285-302.
- [37] M. Barz, H. Glas and W. Thiel, *Synthesis-Journal of Synthetic Organic Chemistry* **1998**, 1269-1273.
- [38] M. Barz, E. Herdtweck and W. Thiel, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1121-1131.
- [39] M. Barz, M. Rauch and W. Thiel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, *1997*, 2155-2162.
- [40] U. Nagel and E. Kinzel, *Chem. Com.* **1986**, *1986*, 1098-1099.
- [41] U. Nagel and E. Kinzel, *Chemische Berichte* *119*, 1731-1733.
- [42] J. Musich and H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4865-4872.
- [43] T. Houston, B. Wilkinson and J. Blanchfield, *Org. Lett* **2004**, *6*, 679-681.
- [44] K. Shishido, Y. Sukegawa, K. Fukumoto and T. Kametani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, *1987*, 993-1004.
- [45] H. Nemoto, S. Takamatsu and Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1321-1322.
- [46] J. Xu and M. Wei, *Synthetic Communications* **2001**, *31*, 1489-1497.
- [47] H. Iida, N. Yamazaki and C. Kibayashi, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1069-1073.
- [48] H. Du, D. Zhao and K. Ding, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5964-5970.
- [49] F. Toda and K. Tanaka, *Tetrahedron Let.* **1988**, *29*, 551-554.
- [50] A. Cunningham Jr and E. Kuendig, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1823-1825.
- [51] W. Dumont, J. Poulin, T. Dang and H. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8295-8299.
- [52] K. Bell, *Australian Journal of Chemistry* *32*, 65-70.
- [53] J. Dener, D. Hart and S. Ramesh, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6022-6030.
- [54] Y. Dobashi and S. Hara, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2490-2496.
- [55] H. Tomori, H. Maruyama and K. Ogura, *Heterocycles* **1996**, *43*, 415-423.
- [56] P. Reddy, S. Kondo, T. Toru and Y. Ueno, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2652.
- [57] C. Marson and R. Melling, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9771-9779.
- [58] H. Friebolin and G. Schilling, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH Weinheim, **1988**, p.
- [59] U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade and G. Prescher, *Chem. Ber.* **1986**, *119*.
- [60] R. Lysek and P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 3167-3182.
- [61] J. Skar ewski and A. Gupta, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1861-1867.
- [62] H. Brown and P. Heim, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 912-916.
- [63] H. Brown, Y. Choi and S. Narasimhan, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3153-3163.
- [64] T. Yamakawa, M. Masaki and H. Nohira, *Bull. Che. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2730-2734.
- [65] M. Yatagai, M. Zama, T. Yamagishi and M. Hida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 739-746.
- [66] H. Volkmann, *Handbuch der Infrarot-Spektroskopie*, Verlag Chemie Weinheim, **1972**, p.
- [67] D. Chang, M. Heringa, B. Witholt and Z. Li, *J. Org. Chem* **2003**, *68*, 8599-8606.
- [68] M. Diéguez, A. Ruiz, C. Claver, M. Pereira and A. Gonsalves, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, *1998*, 3517-3522.
- [69] J. Skar ewski, A. Gupta, E. Wojaczy ska and R. Siedlecka, *Synlett* **2003**, *1615*, 1618.
- [70] M. Yatagai, T. Yamagishi and M. Hida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 823-826.
- [71] T. Yamagishi, S. Ikeda, T. Egawa, M. Yamaguchi and M. Hida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 281-283.
- [72] J. Schraml, M. Capka and V. Blechta, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1992**, *30*, 544-547.
- [73] K. Nakanishi, *IR absorption spectroscopy*, **1960**, p. 49.
- [74] F. Blume, S. Zemolka, T. Fey, R. Kranich and H. Schmalz, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 868-883.
- [75] A. Alexakis, J. Burton, J. Vastra, C. Benhaim, X. Fournioux, A. van den Heuvel, J. Levêque, F. Mazé and S. Rosset, *Chem. eur. J.* **2000**, *2000*, 4011-4027.

- [76] E. Zhorov, K. Gavrilov, V. Pavlov, A. Teleshev, L. Gorshkova, É. Nifant'ev and E. Klabinovskii, *Russian Chemical Bulletin* **1991**, 40, 871-876.
- [77] L. Andrews and S. McElvain, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 887-892.
- [78] J. Bobbitt, L. Amundsen and R. Steiner, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 2230-2231.
- [79] Z. Ding and J. Tufariello, *Synth. Commun.* **1990**, 20, 227-230.
- [80] S. BRANDANGE and B. Rodriguez, *Synthesis(Stuttgart)* **1988**, 347-348.
- [81] J. Warmus, G. Dilley and A. Meyers, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 270-271.
- [82] M. Nemia, J. Lee and M. Joullié, *Synthetic Communications* **1983**, 13, 1117-1123.
- [83] R. Varala, S. Nuvula and S. Adapa, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 8283-8286.
- [84] R. Sturmer, B. Schafer, V. Wolfart, H. Stahr, U. Kazmaier and G. Helmchen, *Synthesis-Journal of Synthetic Organic Chemistry* **2001**, 46-48.
- [85] D. Holsworth, M. Stier, W. Wang, J. Edmunds, T. Li and S. Maiti, *Syn. commun.* **2004**, 34, 4421-4430.
- [86] C. Guss and R. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2549-2549.
- [87] T. Chapman, S. Courtney, P. Hay and B. Davis, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3397-3414.
- [88] P. Barbaro, A. Currao, J. Herrmann, R. Nesper, P. Pregosin and R. Salzmann, *Organometallics* **1996**, 15, 1879-1888.
- [89] D. Evans, K. Campos, J. Tedrow, F. Michael and M. Gagne, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7905-7920.
- [90] M. Barz, E. Herdtweck and W. Thiel, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 1717-1722.
- [91] L. Reddy, M. Reddy, N. Bhanumathi and K. Rao, *Synlett* **2000**, 339-340.
- [92] R. Shintani, M. Michael and G. Fu, *Org. Lett* **2000**, 2, 3695-3697.
- [93] A. Togni, N. Bieler, U. Burckhardt, C. Kollner, G. Pioda, R. Schneider and A. Schnyder, *Pure and applied chemistry* **1999**, 71, 1531-1538.
- [94] S. Popov, Y. Gatilov, T. Rybalova, O. Kholdeeva and A. Tkachev, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 2875-2881.
- [95] E. Breitmaier and W. Voelter, *Carbon-13 NMR spectroscopy*, **1987**, p.
- [96] R. Claramunt, P. Cornago, D. Sanz, M. Santa-Mar a, C. Foces-Foces, I. Alkorta and J. Elguero, *Journal of Molecular Structure* **2002**, 605, 199-212.
- [97] F. Dornhaus, *Phosphanylborhydride und Chalkogenphosphanylborhydride*, Frankfurt (Main), p.
- [98] N. Oohara and T. Imamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75, 1359-1365.
- [99] C. Döbler, H. Kreuzfeld and H. Pracejus, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, 89-92.
- [100] F. Agbossou, J. Carpentier, F. Hapiot, I. Suisse and A. Mortreux, *Co. Chem. Rev.* **1998**, 178, 1615-1645.
- [101] C. Darcel, D. Moulin, J. Henry, M. Lagrelette, P. Richard, P. Harvey and S. Jugé, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2078-2090.
- [102] C. Thurner, M. Barz, M. Spiegler and W. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 39-49.
- [103] R. Zelonka and M. Baird, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 3063-3072.
- [104] M. Bennett and A. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1974, 233-241.
- [105] H. Le Bozec, D. Touchard and P. Dixneuf, *Adv. Organomet. Chem* **1989**, 29, 163-247.
- [106] P. Govindaswamy and M. Kollipara, *Journal of Coordination Chemistry* **2006**, 59, 663-669.
- [107] R. Ceron-Camacho, V. Gomez-Benlitez, R. Le Lagsdec, D. Morales-Morales and R. Toscano, *Journal of molecular catalysis. A, Chemical* **2006**, 247, 124-129.
- [108] C. Seubert, Y. Sun and W. Thiel, *Dalton Transactions* **2009**, 2009, 4971-4977.
- [109] I. Moldes, E. de la Encarnación, J. Ros, Á. Alvarez-Larena and J. Piniella, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 566, 165-174.
- [110] S. Serron and S. Nolan, *Organometallics* **1995**, 14, 4611-4616.
- [111] A. Chaplin and P. Dyson, *Organometallics* **2007**, 26, 4357-4360.
- [112] M. Gloëckle, W. Kaim and J. Fiedler, *Z. Anorg. Allg. Chem* **2001**, 627, 1441-1453.

- [113] C. Arena, S. Calamia, F. Faraone, C. Graiff and A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2000, 3149-3157.
- [114] H. Brunner and T. Zwack, *Organometallics* **2000**, 19, 2423-2426.
- [115] H. Brunner, F. Henning and M. Zabel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2004**, 630, 91-96.
- [116] B. Therrien and T. Ward, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 418-421.
- [117] A. Singh, A. Sahay, D. Pandey, M. Puerta and P. Valerga, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 605, 74-81.
- [118] A. Caballero, F. Jalon, B. Manzano, G. Espino, M. Perez-Manrique, A. Mucientes, F. Poblete and M. Maestro, *Organometallics* **2004**, 23, 5694-5706.
- [119] R. Bates, M. Begley and A. Wright, *Polyhedron* **1990**, 9, 1113-1118.
- [120] A. Campbell, C. Fyfe, D. Harold-Smith and K. Jeffrey, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1976**, 36, 1-23.
- [121] E. Encarnación, J. Pons, R. Yáñez and J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 3272-3276.
- [122] T. Albright, R. Hoffmann, Y. Tse and T. D'Ottavio, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3812-3821.
- [123] T. Albright, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 149-155.
- [124] T. Albright, P. Hofmann and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7546-7557.
- [125] T. Geldbach, H. Ruegger and P. Pregosin, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2003**, 41, 703-708.
- [126] R. Pomeroy and D. Harrison, *Chem. Com.* **1980**, 1980, 661-663.
- [127] J. Faller, J. Parr and A. Lavoie, *New Journal of Chemistry* **2003**, 27, 899-901.
- [128] M. McGLINCHEY, *Advances in organometallic chemistry* **1964**, 285.
- [129] T. Geldbach, A. Chaplin, K. Hanni, R. Scopelliti and P. Dyson, *Organometallics* **2005**, 24, 4974-4980.
- [130] M. Franco, D. Ferreira, H. Dos Santos and W. De Almeida, *International Journal of Quantum Chemistry* **2007**, 107, 545-555.
- [131] P. Govindaswamy, Y. Mozharivskyj and M. Kollipara, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3265-3274.
- [132] R. Tribó, S. Muñoz, J. Pons, R. Yáñez, Á. Álvarez-Larena, J. Piniella and J. Ros, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4072-4079.
- [133] M. Smith and N. Sanchez-Ballester, *Acta Crystallographica Section E* **62**, m2838-m2840.
- [134] H. Brunner, R. Oeschey and B. Nuber, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1996, 1499-1508.
- [135] V. Corminboeuf, U. Andre, E. Florian and V. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15.
- [136] P. Le Gendre, M. Offenbecher, C. Bruneau and P. Dixneuf, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 2279-2284.
- [137] M. Balakrishna, R. Panda and J. Mague, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2002, 4617-4621.
- [138] S. Ini, A. Oliver, T. Tilley and R. Bergman, *Organometallics* **2001**, 20, 3839-3841.
- [139] G. Ball, W. Cullen, M. Fryzuk, W. Henderson, B. James and K. MacFarlane, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1464-1468.
- [140] D. Hedden and D. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 9-15.
- [141] S. Yao, J. Meng, G. Siuzdak and M. Finn, *J. Org. Chem* **2003**, 68, 2540-2546.
- [142] A. Bru ck and K. Ruhland, *Organometallics* **2009**.
- [143] R. Schrock and J. Osborn, *J. Am. Chem. Soc* **1971**, 93, 3089-3091.
- [144] J. Takacs, K. Chaiseeda, S. Moteki, D. Reddy, D. Wu and K. Chandra, *Pure and applied chemistry* **2006**, 78, 501-510.
- [145] I. Kostas, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 626, 221-226.

- [146] M. Michalik, T. Freier, M. Schwarze and R. Selke, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1995**, 33, 835-835.
- [147] M. Aghmiz, A. Aghmiz, Y. Diaz, A. Masdeu-Bulto, C. Claver and S. Castillon, *J. Org. Chem* **2004**, 69, 7502-7510.
- [148] R. Kadyrov, A. Börner and R. Selke, *Eur. J. Inorg Chem.* **1999**, 705-712.
- [149] S. Burling, L. Field, B. Messerle, K. Vuong and P. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 2003, 4181-4191.
- [150] H. Lee, J. Bae, J. Ko*, Y. Kang, H. Kim*, S. Kim, J. Chung and S. Kang*, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 614, 83-91.
- [151] H. Yang, N. Lugan and R. Mathieu, *Organometallics* **1997**, 16, 2089-2095.
- [152] D. Evans, F. Michael, J. Tedrow and K. Campos, *J. Am. Chem. Soc* **2003**, 125, 3534-3543.
- [153] D. Brauer, K. Kottsieper, S. Roßenbach and O. Stelzer, *Eur. J. Inorg Chem.* **2003**, 2003, 1748-1755.
- [154] B. Crociani, S. Antonaroli, M. Di Vona and S. Licoccia, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 631, 117-124.
- [155] E. Rotondo, G. Battaglia, C. Aena and F. Farrone, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 419, 399-402.
- [156] L. Dahlenburg and C. Eckert, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 564, 227-232.
- [157] L. Glinskaya, É. Yurchenko, S. Solodovnikov, L. Gracheva and R. Klevtsova, *Journal of Structural Chemistry* **1982**, 23, 389-394.
- [158] J. BROWN and A. LUCY, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 314, 241-246.
- [159] J. Andrieu, J. Camus, P. Richard, R. Poli, L. Gonsalvi, F. Vizza and M. Peruzzini, *Eur. J. Inorg Chem.* **2006**, 1.
- [160] S. Muñoz, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia and J. Ros, *J. Organomet. Chem.* **2008**.
- [161] V. Kuznetsov, G. Facey, G. Yap and H. Alper, *Organometallics* **1999**, 18, 4706-4711.
- [162] E. Guiu, B. Munoz, S. Castellón and C. Claver, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 169-171.
- [163] S. Kainz, A. Brinkmann, W. Leitner and A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc* **1999**, 121, 6421-6429.
- [164] W. Hälg, L. Öhrström, H. Rüegger, L. Venanzi, T. Gerfin and V. Gramlich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 788-803.
- [165] S. Smidt, A. Pfaltz, E. Martinez-Viviente, P. Pregosin and A. Albinati, *Organometallics* **2003**, 22, 1000-1009.
- [166] S. Kaiser, S. Smidt and A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed* **2006**, 45, 5194-5197.
- [167] D. Seebach, E. Devaquet, A. Ernst, M. Hayakawa, F. Kühnle, W. Bernd Schweizer and B. Weber, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1636-1650.
- [168] D. Grotjahn, D. Combs, S. Van, G. Aguirre and F. Ortega, *Inorg. Chem* **2000**, 39, 2080-2086.
- [169] M. Eberhard, *Org. Lett* **2004**, 6, 2125-2128.
- [170] E. Hauptman, P. Fagan and W. Marshall, *Organometallics* **1999**, 18, 2061-2073.
- [171] E. Broger, W. Burkart, M. Hennig, M. Scalone and R. Schmid, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 4043-4054.
- [172] B. Trost and D. Van Vranken, *Chem. Rev* **1996**, 96, 395-422.
- [173] Y. Uozumi, H. Danjo and T. Hayashi, *J. Org. Chem* **1999**, 64, 3384-3388.
- [174] H. MEYER and A. ZSCHUNKE, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 269, 209-216.
- [175] R. Mason and D. Russell, *Chem. Com.* **1966**, 1966, 26-26.
- [176] P. Fristrup, T. Jensen, J. Hoppe and P. Norrby, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5352.
- [177] R. Detz, S. Heras, R. De Gelder, P. van Leeuwen, H. Hiemstra, J. Reek and J. van Maarseveen, *Org. Lett* **2006**, 8, 3227-3230.
- [178] T. Ward, *Organometallics* **1996**, 15, 2836-2838.

- [179] V. Branchadell, M. Moreno-Manas, F. Pajuelo and R. Pleixats, *Organometallics* **1999**, *18*, 4934-4941.
- [180] K. Szabo, *Organometallics* **1996**, *15*, 1128-1133.
- [181] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, **2005**, p.
- [182] N. Solin and K. Szabo, *Organometallics* **2001**, *20*, 5464-5471.
- [183] V. Montoya, J. Pons, J. Garcia-Anton, X. Solans, M. Font-Bardia and J. Ros, *Organometallics* **2007**, *26*, 3183-3190.
- [184] M. Carrión, A. Diaz, A. Guerrero, F. Jalón, B. Manzano, A. Rodriguez, R. Paul and J. Jeffery, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *650*, 210-222.
- [185] D. Zschunke, H. Meyer and I. Nehls, *ZAAC* **1982**, *494*, 189-195.
- [186] A. Scrivanti, F. Benetollo, A. Venzo, M. Bertoldini, V. Beghetto and U. Matteoli, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3577-3582.
- [187] P. Braunstein, F. Naud, A. Dedieu, M. Rohmer, A. DeCian and S. Rettig, *Organometallics* **2001**, *20*, 2966-2981.
- [188] P. Braunstein, J. Zhang and R. Welter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, *2003*, 507-509.
- [189] I. Fairlamb and G. Lloyd-Jones, *Chem. Com.* **2000**, *2000*, 2447-2448.
- [190] A. Johns, M. Utsunomiya, C. Incarvito and J. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1828-1839.
- [191] G. Lloyd-Jones, S. Stephen, I. Fairlamb, A. Martorell, B. Dominguez, P. Tomlin, M. Murray, J. Fernandez, J. Jeffery and T. Riis-Johannessen, *Pure & Appl. Chem.* **2004**, *76*, 589-602.
- [192] F. Cotton, J. Faller and A. Musco, *Inorganic Chemistry* **1967**, *6*, 179-182.
- [193] Y. Takao, T. Takeda, J. Watanabe and J. Setsune, *Organometallics* **2003**, *22*, 233-241.
- [194] R. Fernandez-Galan, F. Jalón, B. Manzano, J. Rodriguez-de la Fuente, M. Vrahami, B. Jedlicka, W. Weissensteiner and G. Jogls, *Organometallics* **1997**, *16*, 3758-3768.
- [195] J. Wassenaar, S. van Zutphen, G. Mora, P. Le Floch, M. Siegler, A. Spek and J. Reek, *Organometallics* **2009**, *28*, 2724-2734.
- [196] F. Jalón, B. Manzano, A. Otero and M. Rodríguez-Péz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, 179-185.
- [197] J. Elguero, A. Fruchier, A. De La Hoz, F. Jalón, B. Manzano, A. Otero and F. Gómez-De La Torre, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 589.
- [198] F. Fernandez, M. Gomez, S. Jansat, G. Muller, E. Martin, L. Flores-Santos, P. Garcia, A. Acosta, A. Aghmiz and M. Gimenez-Pedros, *Organometallics* **2005**, *24*, 3946-3956.
- [199] P. Pregosin, E. Martinez-Viviente and P. Kumar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, *2003*, 4007-4014.
- [200] I. Krossing and I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *116*, 2116-2143.
- [201] W. Beck and K. Suenkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405-1421.
- [202] M. Chem, *Magn. Reson. Chem* **2006**, *44*, 76-82.
- [203] H. Salem, Y. Ben-David, L. Shimon and D. Milstein, *Organometallics* **2006**, *25*, 2292-2300.
- [204] V. Plakhotnyk, R. Schmutzler, L. Ernst, Y. Kovtun and A. Plakhotnyk, *Journal of Fluorine Chemistry* **2002**, *116*, 41-44.
- [205] V. Plakhotnik, L. Ernst, P. Sakhaii, N. Tovmash and R. Schmutzler, *Journal of Fluorine Chemistry* **1999**, *98*, 133-135.
- [206] H. Miyaji, D. Kim, B. Chang, S. Park and K. Ahn, *Bull. Korean Chem. Soc* **2008**, *29*, 2355.
- [207] R. Mazitov, V. Evsikov and M. Buslaeva, *Theoretical and Experimental Chemistry* **1976**, *11*, 336-340.
- [208] A. Payyadi in *Applications in Homogeneous Catalysis, Vol.* SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH, **2005**.

- [209] D. Nama, P. Pregosin, A. Albinati and S. Rizzato, *Organometallics* **2007**, *26*, 2111-2121.
- [210] B. AKERMARK, B. Krakenberger, S. Hansson and A. Vitagliano, *Organometallics* **1987**, *6*, 620-628.
- [211] H. Dehm and J. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4429-4430.
- [212] P. Pregosin and G. Trabesinger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, *1998*, 727-734.
- [213] A. Gogoll, A. Dr, C. Johansson, A. Axén and H. Grennberg, *Chem. Eur. J* **2001**, *7*, 396-403.
- [214] P. Pregosin and R. Salzmann, *Co. Chem. Rev.* **1996**, *155*, 35-68.
- [215] U. Burckhardt, D. Drommi and A. Togni, *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *296*, 183-194.
- [216] D. Franco, M. Gomez, F. Jimenez, G. Muller, M. Rocamora, M. Maestro and J. Mahia, *Organometallics* **2004**, *23*, 3197-3209.
- [217] C. Butts, E. Filali, G. Lloyd-Jones, P. Norrby, D. Sale and Y. Schramm, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**.
- [218] S. Mandal, G. Gowda, S. Krishnamurthy and M. Nethaji, *Dalton Transactions* **2003**, *2003*, 1016-1027.
- [219] J. Faller, H. Stokes-Huby and M. Albrizzio, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3031-3042.
- [220] U. Burckhardt, V. Gramlich, P. Hofmann, R. Nesper, P. Pregosin, R. Salzmann and A. Togni, *Organometallics* **1996**, *15*, 3496-3503.
- [221] J. Herrmann, P. Pregosin, R. Salzmann and A. Albinati, *Organometallics* **1995**, *14*, 3311-3318.
- [222] C. Markert, M. Neuburger, K. Kulicke, M. Meuwly and A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5996.
- [223] H. Fritz, *Chem. Ber.* **1961**, *94*.
- [224] N. Kazuo in *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, Vol.* New York: Wiley-Interscience Press, **1997**.
- [225] J. Faller and N. Sarantopoulos, *Organometallics* **2004**, *23*, 2008-2014.
- [226] P. Bergamini, V. Bertolasi, M. Cattabriga, V. Ferretti, U. Loprieno, N. Mantovani and L. Marvelli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 918-925.
- [227] R. Sharma and A. Samuelson, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 2387-2393.
- [228] S. Naili, I. Suisse, A. Mortreux, F. Agbossou-Niedercorn and G. Nowogrocki, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 114-122.
- [229] S. Berners-Price, R. Johnson, C. Mirabelli, L. Faucette, F. McCabe and P. Sadler, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3383-3387.
- [230] P. Akrivos, H. Katsikis and A. Koumoutsis, *Co. Chem. Rev.* **1997**, *167*, 95-204.
- [231] A. Olivieri, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5758-5763.
- [232] S. Berners-Price, L. Colquhoun, P. Healy, K. Byriel and J. Hanna, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, *1992*, 3357-3363.
- [233] B. Mohr, E. Brooks, N. Rath and E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4541-4545.
- [234] M. Awaleh, F. Baril-Robert, C. Reber, A. Badia and F. Brisse, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2964-2974.
- [235] B. Punji, J. Mague and M. Balakrishna, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2006**, *2006*, 1322-1330.
- [236] A. Bayler, A. Schier and H. Schmidbaur, *Inorg. Chem* **1998**, *37*, 4353-4359.
- [237] I. Kondolff, H. Doucet and M. Santelli, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8487-8491.
- [238] R. Bedford, S. Draper, P. Scully and S. Welch, *New Journal of Chemistry* **2000**, *24*, 745-747.
- [239] A. Cammidge and K. Crépy, *Chem. Com.* **2000**, *2000*, 1723-1724.

- [240] A. Castanet, F. Colobert, P. Broutin and M. Obringer, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 659-665.
- [241] F. Ozawa, A. Kubo, Y. Matsumoto, T. Hayashi, E. Nishioka, K. Yanagi and K. Moriguchi, *Organometallics* **1993**, *12*, 4188-4196.
- [242] O. Loiseleur, M. Hayashi, M. Keenan, N. Schmees and A. Pfaltz, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 16-22.
- [243] W. Cabri and I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2-7.
- [244] G. Crisp, *Chemical Society Reviews* **1998**, *27*, 427-436.
- [245] Y. Mata, M. Dieguez, O. Pamies and C. Claver, *Org. Lett* **2005**, *7*, 5597-5599.
- [246] Z. Lu and S. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *120*, 264-303.
- [247] K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato and M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1958-1969.
- [248] B. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 385-393.
- [249] B. Trost and M. Crawley, *Chem. Rev* **2003**, *103*, 2921-2944.
- [250] F. Glorius and A. Pfaltz, *Org. Lett* **1999**, *1*, 141-144.
- [251] B. Trost and D. Murphy, *Organometallics* **1985**, *4*, 1143-1145.
- [252] A. Fujii, E. Hagiwara and M. Sodeoka, *J. Am. Chem. Soc* **1999**, *121*, 5450-5458.
- [253] R. Pretot and A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 323-325.
- [254] A. Dedieu, *Chem. Rev* **2000**, *100*, 543-600.
- [255] P. Dierkes, S. Ramdeehul, L. Barloy and A. Cian, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **1998**, *37*, 3116.
- [256] R. Siedlecka, E. Wojaczy ska and J. Skar ewski, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 1437-1444.
- [257] G. Lloyd-Jones, S. Stephen, M. Murray, C. Butts, S. Vyskocil and P. Kocovsky, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4348-4357.
- [258] L. Evans, N. Fey, J. Harvey, D. Hose, G. Lloyd-Jones, P. Murray, A. Orpen, R. Osborne, G. Owen-Smith and M. Purdie, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14471-14473.
- [259] U. Burckhardt, M. Baumann and A. Togni, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 155-159.
- [260] G. Lloyd-Jones and S. Stephen, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2539-2549.
- [261] R. Zhang, L. Yu, L. Xu, Z. Wang and K. Ding, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7659-7662.
- [262] T. Hayashi, M. Kawatsura and Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc* **1998**, *120*, 1681-1687.
- [263] R. Haaren, C. Druijven, G. Strijdonck, H. Oevering, J. Reek, P. Kamer and P. Leeuwen, *J. Org. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *2000*, 1549-1554.
- [264] T. Yamagata, H. Tadaoka, M. Nagata, T. Hirao, Y. Kataoka, V. Ratovelomanana-Vidal, J. Genet and K. Mashima, *Organometallics* **2006**, *25*, 2505-2513.
- [265] C. Janssen, F. Rominger and G. Helmchen, *Organometallics* **2004**, *23*, 5459-5470.
- [266] R. Takeuchi, *Polyhedron* **2000**, *19*, 557-561.
- [267] W. Tang and X. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029-3070.
- [268] W. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106-112.
- [269] J. Halpern, *Science* **1982**, *217*, 401-407.
- [270] J. Brown and D. Parker, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2722-2730.
- [271] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Vieweg+ Teubner Verlag, **2007**, p.
- [272] J. Faller and J. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 804-805.
- [273] G. Zhu, P. Cao, Q. Jiang and X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc* **1997**, *119*, 1799-1800.
- [274] A. Axtell, J. Klosin, G. Whiteker, C. Copley, M. Fox, M. Jackson and K. Abboud, *Organometallics* **2009**, *28*, 2993-2999.
- [275] V. Tararov, R. Kadyrov, T. Riermeier, J. Holz and A. Börner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4009-4015.
- [276] I. Ojima, T. Kogure and N. Yoda, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4728-4739.

- [277] S. Bell, B. Wustenberg, S. Kaiser, F. Menges, T. Netscher and A. Pfaltz, *Sci.* **2006**, *311*, 642.
- [278] Y. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1357-1366.
- [279] F. Maienza, F. Santoro, F. Spindler, C. Malan and A. Mezzetti, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 1817-1824.
- [280] D. Heinekey and W. Oldham Jr, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913-926.
- [281] H. Kaesz and R. Saillant, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 231-281.
- [282] H. Wang and L. Pignolet, *Inorganic Chemistry* **1980**, *19*, 1470-1480.
- [283] R. Crabtree and M. Lavin, *Chem. Com.* **1985**, 794-795.
- [284] R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331-337.
- [285] D. Slack, I. Greveling and M. Baird, *Inorganic Chemistry* **1979**, *18*, 3125-3132.
- [286] A. Koch and J. Bargon, *Inorg. Chem* **2001**, *40*, 533-539.
- [287] F. Gassner, E. Dinjus, H. Gurls and W. Leitner, *Organometallics* **1996**, *15*, 2078-2082.
- [288] J. Brown and P. Chaloner, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *21*, 1877.
- [289] I. Gridnev, M. Yasutake, N. Higashi and T. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc* **2001**, *123*, 5268-5276.
- [290] E. Viviente, P. Pregosin and D. Schott, *Mechanisms in Homogeneous Catalysis: A Spectroscopic Approach* **2005**, 8.
- [291] H. Werner, U. Schmidt, B. Weberndörfer and C. Brandt, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**, *628*, 2383-2394.
- [292] T. Schmidt, *Mechanistische Untersuchungen zur homogenen Rhodiumkomplex-katalysierten enantioselektiven Hydrierung prochiraler Olefine*, **2007**, p.
- [293] A. Suarez, M. Mendez-Rojas and A. Pizzano, *Organometallics* **2002**, *21*, 4611-4621.
- [294] A. Harthun, R. Kadyrov, R. Selke and J. Bargon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1103-1105.
- [295] U. Nagel and J. Albrecht, *Topics in Catalysis* **1998**, *5*, 3-23.
- [296] N. Derrien, C. Dousson, S. Roberts, U. Berens, M. Burk and M. Ohff, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 3341-3352.
- [297] M. Montag, G. Leitus, L. Shimon, Y. Ben-David and D. Milstein, *Eur. J. Inorg Chem.* **2007**, *13*, 9043.
- [298] D. Heller, S. Borns, W. Baumann and R. Selke, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 85-90.
- [299] R. Heller, K. Kortus and R. Selke, *Liebigs Ann. d. Chemie* **1995**, 575-581.
- [300] A. Börner and D. Heller, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 223-225.
- [301] M. Tanaka and I. Ogata, *Chem. Com.* **1975**, *1975*, 735-735.
- [302] T. Hayashi, M. Tanaka and I. Ogata, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 295.
- [303] T. Langer, J. Janssen and G. Helmchen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 1599-1602.
- [304] D. Heldmann and D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 1096-1110.
- [305] R. Kuwano, T. Uemura, M. Saitoh and Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1327-1330.
- [306] D. Haag, J. Runsink and H. Scharf, *Organometallics* **1998**, *17*, 398-409.
- [307] I. Ojima, *Pure & Appl. Chem* **1984**, *56*, 99-110.
- [308] R. Kuwano, M. Takahashi and Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1017-1020.
- [309] A. Magistrato, T. Woo, A. Togni and U. Rothlisberger, *Organometallics* **2004**, *23*, 3218-3227.
- [310] Y. Kawanami, Y. Sonoda, T. Mori and K. Yamamoto, *Org. Lett* **2002**, *4*, 2825-2827.
- [311] B. Marciniac, *Silicon Chemistry* **2002**, *1*, 155-174.
- [312] B. Marciniac, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, **2008**, p.
- [313] M. Esteruelas, O. Nuernberg, M. Olivan, L. Oro and H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 3264-3272.
- [314] B. Cleary, R. Mehta and R. Eisenberg, *Organometallics* **1995**, *14*, 2297-2305.
- [315] R. McDonald and M. Cowie, *Organometallics* **1990**, *9*, 2468-2478.

- [316] F. Taw, R. Bergman and M. Brookhart, *Organometallics* **2004**, *23*, 886-890.
- [317] K. Osakada, S. Sarai, T. Koizumi and T. Yamamoto, *Organometallics* **1997**, *16*, 3973-3980.
- [318] R. Goikhman, M. Aizenberg, Y. Ben-David, L. Shimon and D. Milstein, *Organometallics* **2002**, *21*, 5060-5065.
- [319] K. Osakada, T. Koizumi and T. Yamamoto, *Organometallics* **1997**, *16*, 2063-2069.
- [320] R. Noyori and S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res* **1997**, *30*, 97-102.
- [321] T. Sammakia and E. Stangeland, *J. Org. Chem* **1997**, *62*, 6104-6105.
- [322] M. Yamakawa, H. Ito and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc* **2000**, *122*, 1466-1478.
- [323] R. Noyori, M. Yamakawa and S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931-7944.
- [324] I. Schiffers, T. Rantanen, F. Schmidt, W. Bergmans, L. Zani and C. Bolm, *J. Org. Chem* **2006**, *71*, 2320-2331.
- [325] S. Nordin, P. Roth, T. Tarnai, D. Alonso, P. Brandt and P. Andersson, *Synthesis* **2**, 5.
- [326] X. Hu, H. Chen and X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3518-3521.
- [327] L. Arnold, R. Imbos, A. Mandoli, A. de Vries, R. Naasz and B. Feringa, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2865-2878.
- [328] I. Sagasser and G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 261-264.
- [329] M. Reetz, D. Moulin and A. Gosberg, *Org. Lett* **2001**, *3*, 4083-4085.
- [330] R. Itooka, Y. Iguchi and N. Miyaura, *J. Org. Chem* **2003**, *68*, 6000-6004.

8. Verbindungsverzeichnis

Dimethyl-*L*-(+)-tartrat (**1**) ((+)-*DMT*)

Diethyl-*L*-(+)-tartrat (**2**) ((+)-*DET*)

Dimethyl-2,3-*O*-isopropyliden-*L*-(-)-tartrat (**3**) (-)-*DMIT*)

Diethyl-2,3-*O*-isopropyliden-*L*-(-)-tartrat (**4**) ((-)-*DEIT*)

(2*R*,3*R*)-(+)-Diethyl-2,3-bis(methoxymethyl)tartrat (**5**) ((+)-*MOMDET*)

(2*R*,3*R*)-Diethyl-2,3-bis(benzyl)tartrat (**6**) ((*R,R*)-*BzDET*)

(-)-*Taddol* (**7**)

2,3-*O*-Isopropyliden-*L*-(+)-threitol (**8**) ((+)-*IT*)

(2*S*,3*S*)-(-)-2,3-Bis(methoxymethyl)threitol (**9**) ((-)-*MOMT*)

(2*S*,3*S*)-(+)-2,3-Bis(benzyl)threitol (**10**) ((+)-*BzT*)

1,4-Bis(toluolsulfonyl)-2,3-*O*-isopropyliden-*L*-(-)-threitol (**11**) ((-)-*TosIT*)

(2*S*,3*S*)-(-)-1,4-Bis(toluolsulfonyl)-2,3-bis(methoxymethyl)threitol (**12**) ((-)-*TosMOMT*)

(2*S*,3*S*)-(+)-1,4-Bis(toluolsulfonyl)-2,3-bis(benzyl)threitol (**13**) ((+)-*TosBzT*)

1,4-Bis(toluolsulfonyl)-*L*-(-)-threitol (**14**) ((-)-*TosT*)

(3*R*,4*R*)-(+)-3,4-Diacetylweinsäureanhydrid (**15**) ((+)-*AWA*)

(3*R*,4*R*)-3,4-Diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (**16**) ((*R,R*)-*APD*)

(3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Phenyl-2,3-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (**17**) ((+)-*PhAPD*)

(3*R*,4*R*)-(+)-*N*-*para*-Hydroxyphenyl-3,4-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (**18**) ((+)-*pOHPhAPD*)

(3*R*,4*R*)-(+)-*N*-*para*-Chlorphenyl-2,3-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (**19**) ((+)-*pClPhAPD*)

(3*R*,4*R*)-(+)-*N*-*para*-Nitrophenyl-2,3-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (**20**) ((+)-*pNO₂PhAPD*)

(3*R*,4*R*)-*N*-Naphthyl-3,4-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (**21**) ((*R,R*)-*NapAPD*)

(3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Benzyl-3,4-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (**22**) ((+)-*BzAPD*)

(3*R*,4*R*,6*R*)-*N*-(1-Methylbenzyl)-3,4-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (**23**) ((*R,R,R*)-*MeBzAPD*)

(3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Isopropyl-3,4-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (**24**) ((+)-*ⁱPrAPD*)

(3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Allyl-2,3-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (**25**) ((+)-*AllylAPD*)

(3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Cyclohexyl-2,3-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (**26**) ((+)-*CyAPD*)

(3*R*,4*R*)-*N*-*n*-Dodecyl-3,4-diacetylpyrrolidin-2,5-dion (**27**) ((*R,R*)-*DoAPD*)

(3*R*,3'*R*,4*R*,4'*R*)-(+)-1*N*,2*N*-Ethylbis(2,3-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion) (**28**) ((+)-*Et[APD]₂*)

(3*R*,3'*R*,4*R*,4*R*)-1*N*,5*N*-Naphthylbis(2,3-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion) (**29**) ((*R,R*)-*Nap[APD]₂*)

(3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Benzyl-3,4-dihydroxypyrrolidin-2,5-dion (**30**) ((+)-*BzDPD*)

(3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Phenyl-3,4-dihydroxypyrrolidin-2,5-dion (**31**) ((+)-*PhDPD*)

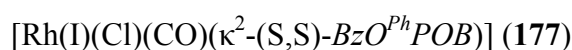
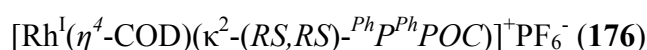
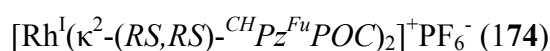
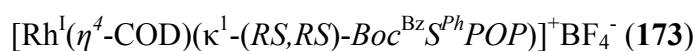
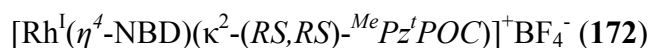
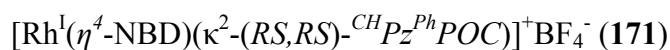
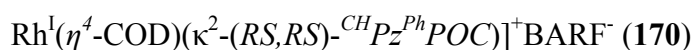
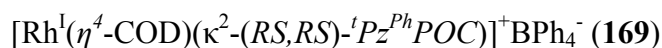
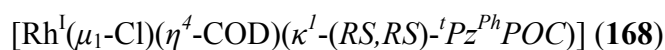
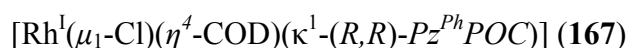
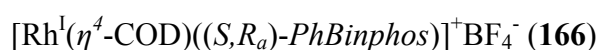
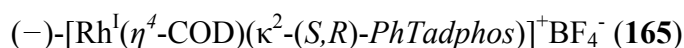
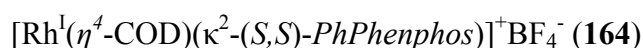
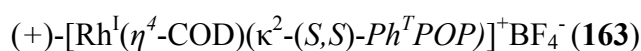
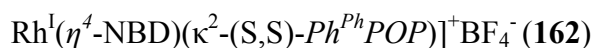
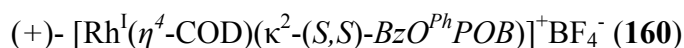
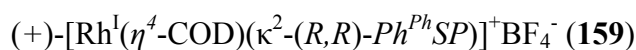
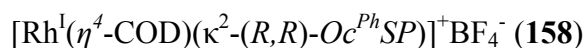
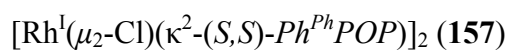
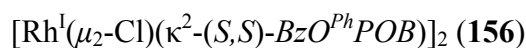
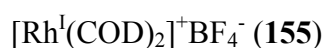
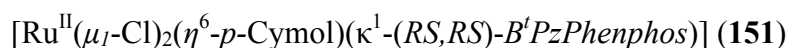
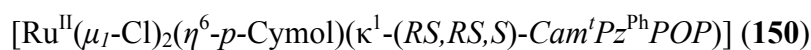
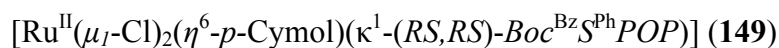
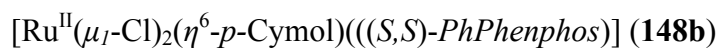
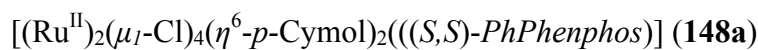
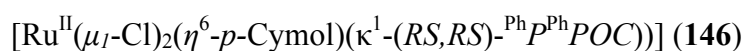
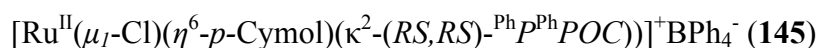
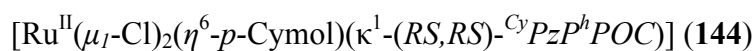
(3*R*,4*R*)-(+)-*N*-*n*-Butyl-2,3-dihydroxypyrrolidin-2,5-dion (**32**) ((+)-*BuDPD*)

- (3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Octyl-2,3-dihydroxypyrrolidin-2,5-dion (**33**) ((+)-*OcDPD*)
- (3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Dodecyl-2,3-dihydroxypyrrolidin-2,5-dion (**34**) ((+)-*DoDPD*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N-n*-Butyl-3,4-bis(benzyloxy)pyrrolidin (**35**) ((+)-*BuBzOP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Cyclohexyl-3,4-bis(benzyloxy)pyrrolidin (**36**) ((+)-*CyBzOP*)
- (3*S*,4*S*)-*N*-Isopropyl-3,4-bis(benzyloxy)pyrrolidin (**37**) ((*S,S*)-*ⁱPrBzOP*)
- (3*S*,4*S*,6*R*)-*N*-7-Hydroxybutyl-3,4-bis(benzyloxy)pyrrolidin (**38**) (*S,S,R*)-*OHBuBzOP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Cyclohexyl-3,4-bis(methoxymethyloxy)pyrrolidin (**39**) ((+)-*CyMOMOP*)
- (3*S*,4*S*,6*R*)-(+)-*N*-7-Hydroxybutyl-3,4-bis(methoxymethyloxy)pyrrolidin (**40**) (*S,S,R*)-*OHBuMOMOP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-3,4-Dihydroxypyrrolidin (**41**) ((+)-*DHP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Phenyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (**42**) ((+)-*PhDHP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N-para*-Chlorphenyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (**43**) ((+)-*pClPhDHP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N-para*-Nitrophenyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (**44**) ((+)-*pNO₂PhDHP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N-para*-Hydroxyphenyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (**45**) ((+)-*pOHPhDHP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Benzyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (**46**) ((+)-*BzDHP*)
- (3*S*,4*S*,6*R*)-(+)-*N*-[6-Methylbenzyl]-3,4-dihydroxypyrrolidin (**47**) ((*S,R*)-*MeBzDHP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Cyclohexyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (**48**) ((+)-*CyDHP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Isopropyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (**49**) ((+)-*ⁱPrDHP*)
- (3*S*,4*S*)-*N-n*-Butyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (**50**) (*S,S*)-*BuDHP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Octyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (**51**) ((+)-*OcDHP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Dodecyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (**52**) ((+)-*DoDHP*)
- (*S,S,R*)-*N*-2-Hydroxybutyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (**53**) ((*S,S,R*)-*OHBuDHP*)
- (3*S*,3'*S*,4*S*,4'*S*)-1*N*,5*N*-Naphthylbis(3,4-dihydroxypyrrolidin) (**54**) ((*S,S*)-*Nap[DHP]₂*)
- (3*S*,3'*S*,4*S*,4'*S*)-(+)-1*N*,2*N*-Ethylbis(3,4-dihydroxypyrrolidin) (**55**) ((+)-*Et[DHP]₂*)
- (3*S*,4*S*)-*N-n*-Butyl-1-Benzyl-3,4-dihydroxypyrrolidiniumbromid (**56**) (*S,S*)-*BuBzDHP⁺Br⁻*)
- (3*S*,4*S*,1'*R*,4'*R*)-(+)-3,4-Dihydroxypyrrolidinium-(7,7-dimethyl-2-oxabicyclo[2,2,1]heptan-1-yl)methansulfonat (**57**) ((+)-*DHP⁺Cam⁻*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-3,4-Bis(methansulfonyloxy)pyrrolidiniumacetat (**58**) ((+)-*MOP⁺AcO⁻*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Phenyl-3,4-bis(methansulfonyloxy)pyrrolidin (**59**) ((+)-*PhMOP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Benzyl-3,4-bis(methansulfonyloxy)pyrrolidin (**60**) ((+)-*BzMOP*)
- (3*S*,4*S*,6*R*)-(+)-*N*-(6-Methylbenzyl)-3,4-bis(methansulfonyloxy)pyrrolidin (**61**) (*S,R*)-*MeBzMOP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Cyclohexyl-3,4-bis(methansulfonyloxy)pyrrolidin (**62**) ((+)-*CyMOP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Octyl-3,4-bis(methansulfonyloxy)pyrrolidin (**63**) ((+)-*OcMOP*)

- (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Dodecyl-3,4-bis(methansulfonyloxy)pyrrolidin (**64**) ((+)-*DoMOP*)
- (3*S*,4*S*)-*N*-Benzyl-3,4-bis(trifluormethansulfonyloxy)pyrrolidin (**65**) ((*S,S*)-*BzTfOP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Phenyl-3,4-bis(toluosulfonyloxy)pyrrolidin (**66**) ((+)-*PhTOP*)
- (3*R*,4*R*)-*N*-Octyl-3,4-bis(phenylsulfanyl)pyrrolidin (**67**) (*R,R*)-*Oc^{Ph}SP*)
- (+)-(3*R*,4*R*)-*N*-Phenyl-3,4-bis(phenylsulfanyl)pyrrolidin (**68**) (+)-*Ph^{Ph}SP*)
- (2*S*,3*S*)-2,3-Bis(benzyloxy)-1,4-bis(diphenylphosphinit)butan (**69**) ((*S,S*)-*BzO^{Ph}POB*)
- (3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Phenyl-3,4-bis(diphenylphosphinit)pyrrolidin-2,5-dion (**70**) (+)-*Ph^{Ph}POPD*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Phenyl-3,4-bis(diphenylphosphinit)pyrrolidin (**71**) ((+)-*Ph^{Ph}POP*)
- (3*S*,4*S*)-*N*-Benzyl-3,4-bis(diphenylphosphinit)pyrrolidin (**72**) (*S,S*)-*Bz^{Ph}POP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Isopropyl-3,4-bis(diphenylphosphinit)pyrrolidin (**73**) ((+)-*ⁱPr^{Ph}POP*)
- (3*S*,4*S*)-*N*-Cyclohexyl-3,4-bis(diphenylphosphinit)pyrrolidin (**74**) (*S,S*)-*Cy^{Ph}POP*)
- (3*S*,4*S*)-*N*-Dodecyl-3,4-bis(diphenylphosphinit)pyrrolidin (**75**) (*S,S*)-*Do^{Ph}POP*)
- (3*S*,4*S*)-*N*-Phenyl-3,4-bis(ortho-toloylphosphinit)pyrrolidin (**76**) ((*S,S*)-*Ph^TPOP*)
- (3*S*,4*S*)-*N*-Phenyl-3,4-bis(para-methoxyphenylphosphinit)pyrrolidin (**77**) ((*S,S*)-*Ph^{An}POP*)
- (3*S*,4*S*)-*N*-Phenyl-3,4-bis(isopropylphosphinit)pyrrolidin (**78**) ((*S,S*)-*PhⁱPOP*)
- (3*S*,4*S*)-*N*-Phenyl-3,4-bis(cyclohexylphosphinit)pyrrolidin (**79**) ((*S,S*)-*Ph^CPOP*)
- (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Phenyl-3,4-bis(*o*-phenylenphosphit)pyrrolidin (**80**) ((+)-*PhPhenphos*)
- (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-1,3-dioxalan-4,5-dimethylphosphonitchlorid (**81**)
((*R,R*)-*TadPCL*)
- (*S,R*)-(-)-*PhTadphos* (**82**)
- (*R_a*)-(1,1'-Binaphthol-2,2'-oxy)chlorphosphin (**83**) ((*R_a*)-*BinPCL*)
- (*S,R_a*)-*PhBinphos* (**84**)
- Diphenylphosphan (**85**)
- (3*R*,4*R*)-*N*-Benzyl-3,4-bis(diphenylphosphanyl)pyrrolidiniumchlorid (**86**) (*R,R*)-*DeguphosHCl*)
- cis*-1,4-Dichlor-2-buten (**87**) (*cDCB*)
- cis*-3,4-Bis(methansulfonyloxy)-2-buten (**88**) (*cMOB*)
- tert*-Butyl-*N,N*-diallylcarbammat (**89**) (*ABoc*)
- Phenyl-*N,N*-diallylcarbammat (**90**) (*APOC*)
- (+)-Mentyl-*N,N*-diallylcarbammat (**91**) ((+)-*AMen*)
- (+)-Camphersulfonyl-*N,N*-diallylamin (**92**) ((+)-*ACam*)
- (*Z*)-4-Chlor-2-butenyl-1-azonium-3,5,7-triazabicyclo[3.3.1.1.1.^{3,7}]decanchlorid (**93**) (*ZBAD*)
- (*Z*)-1-Amino-4-chlorbut-2-enhydrochlorid (**94**) (*ZACB*)
- 3-Pyrroline (**95**) (*Py*)

- N*-Benzoyl-3-pyrroline (**96**) (*BPy*)
 (+)-(7*S*)-*N*-Camphersulfonyl-3-pyrroline (**97**) ((+)-*CamPy*)
N-*n*-Butyl-3-pyrroline (**98**) (*BuPy*)
N-Cyclohexyl-3-pyrroline (**99**) (*CyPy*)
N-Benzyl-3-pyrroline (**100**) (*BzPy*)
 (+)-(6*R*)-*N*-(6-Methylbenzyl)-3-pyrroline (**101**) ((+)-*MeBzPy*)
N-Phenyl-3-pyrrolin (**102**) (*PhPy*)
tert-Butyl-*N*-3-pyrrolincarbat (**103**) (*BocPy*)
 Phenyl-*N*-3-pyrrolincarbat (**104**) (*POCPy*)
trans-(3*RS*,4*RS*)-*N*-Benzoyl-3-brom-4-hydroxypyrrolidin (**105**) (*rac-BBHP*)
 (3*RS*,4*RS*,7*S*)-*N*-Camphersulfonyl-3-brom-4-hydroxypyrrolidin (**106**) ((*RS*,*RS*,*S*)-*CamBHP*)
tert-Butyl-3,4-epoxypyrrolidincarbat (**107**) (*BocEP*)
 Phenyl-3,4-epoxypyrrolidincarbat (**108**) (*POCEP*)
N-Benzoyl-3,4-epoxypyrrolidin (**109**) (*BEP*)
 (+)-(3*RS*,4*RS*,7*S*)-*N*-Camphersulfonyl-3,4-epoxypyrrolidin (**110**) ((+)-*CamEP*)
N-Cyclohexyl-3,4-epoxypyrrolidin (**111**) (*CyEP*)
 (+)-(6*R*)-*N*-(6-Methylbenzyl)-3,4-epoxypyrrolidin (**112**) ((+)-*MeBzEP*)
 (3*RS*,4*RS*)-*N*-Benzoyl-3-benzylsulfanyl-4-hydroxypyrrolidin (**113**) (*rac-B^{Bz}SHP*)
 (3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-butyloxycarboxylat-3-benzylsulfanyl-4-hydroxypyrrolidin (**114**)
 (*rac-Boc^{Bz}SHP*)
 (3*RS*,4*RS*,7*S*)-*N*-Camphersulfonyl-3-benzylsulfanyl-4-hydroxypyrrolidin (**115RS**)
 ((*RS*)-*Cam^{Bz}SHP*)
 (3*RS*,4*RS*)-*N*-Cyclohexyl-3-hydroxy-4-*N*-(3'-*tert*-butyl)pyrazolylpyrrolidin (**116**)
 (*rac-Cy^tPzHP*)
 (3*RS*,4*RS*,6*R*)-*N*-(6-Methylbenzyl)-3-hydroxy-4-*N*-(3'-*tert*-butyl)pyrazolylpyrrolidin (**117**)
 ((*RS*,*RS*,*R*)-*MeBz^tPzHP*)
 (3*RS*,4*RS*)-*N*-Benzoyl-3-hydroxy-4-*N*-(3'-*tert*-butyl)pyrazolylpyrrolidin (**118**) (*rac-B^tPzHP*)
 (3*RS*,4*RS*,7*S*)-*N*-Camphersulfonyl-3-hydroxy-4-*N*-(3'-*tert*-butyl)pyrazolylpyrrolidin (**119**)
 ((*RS*,*RS*,*S*)-*Cam^tPzHP*)
 (3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-Butyloxycarboxylat-3-hydroxy-4-*N*-pyrazolylpyrrolidin (**120**)
 (*rac-BocPzHP*)
 (3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-Butylcarboxylat-3-hydroxy-4-*bis*(diphenylphospanyl)pyrrolidin (**121**)
 (*rac-Boc^{Ph}PHP*)
 (3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-Butyloxycarboxylat-3-amino-4-hydroxypyrrolidin (**122**) (*rac-BocNHP*)

- (3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-Butyloxycarboxylat-3-*brnzyl*amino-4-hydroxypyrrolidin (**123**)
(*rac*-*Boc*^{Bz}*NHP*)
- (3*RS*,4*RS*,7*R*)-*N*-Camphersulfonyl-3-benzylsulfanyl-4-diphenylphosphinitpyrrolidin (**124**)
(*RS*,*RS*,*S*)-*Cam*^{Bz}*S*^{Ph}*POP*)
- (3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-Butyloxycarboxylat-3-benzylsulfanyl-4-diphenylphosphinitpyrrolidin (**125**)
(*rac*-*Boc*^{Bz}*S*^{Ph}*POP*)
- (3*RS*,4*RS*,6*R*)-*N*-(1-Methylbenzyl)-3-*N*-(3'-*tert*-butylpyrrazolyl-4-diphenylphosphinitpyrrolidin (**126**) (*RS*,*RSR*)-*MeBz*^t*Pz*^{Ph}*POP*)
- (3*RS*,4*RS*)-*N*-Benzoyl-3-*N*-(3'-*tert*-butylpyrrazolyl-4-*o*-phenylenphosphit (**127**)
(*rac*-*B*^t*PzPhenphos*)
- (3*RS*,4*RS*,7*R*)-*N*-Camphersulfonyl-3-*N*-(3'-*tert*-butylpyrrazolyl-4-diphenylphosphinitpyrrolidin (**128**) (*RS*,*RS*,*S*)-*Cam*^t*Pz*^{Ph}*POP*)
- (3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-Butyloxycarboxylat-3-diphenylphosphinit-4-pyrrazolpyrrolidin (**129**)
(*rac*-*BocPz*^{Ph}*POP*)
- (1*R*,2*R*)-1-Diphenylphosphinit-2-pyrazoylcyclohexan (**130**) (*R*,*R*)-*Pz*^{Ph}*POC*)
- (1*RS*,2*RS*)-1-Diphenylphosphinit-2-(3'-cyclohexylpyrazoyl)cyclohexan (**131**)
(*rac*-^{Cy}*Pz*^{Ph}*POC*)
- (1*RS*,2*RS*)-1-Diphenylphosphinit-2-(3'-*tert*-butylpyrazoyl)cyclohexan (**132**)
(*rac*-^t*Pz*^{Ph}*POC*)
- (1*RS*,2*RS*)-1-Diphenylphosphinit-2-(4',5',6',7',8'-tetrahydro-4H-cycloheptapyrazol-1-yl)cyclohexan (**133**) (*rac*-^{CH}*Pz*^{Ph}*POC*)
- (1*RS*,2*RS*)-1-Difuranylphosphinit-2-(4',5',6',7',8'-tetrahydro-4H-cycloheptapyrazol-1-yl)cyclohexan (**134**) (*rac*-^{CH}*Pz*^{Fu}*POC*)
- (1*RS*,2*RS*)-*tert*-Butylphosphinit-2-(3'-methylpyrazoyl)cyclohexan (**135**)
(*rac*-^{Me}*Pz*^t*POC*)
- (3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-Butyloxycarboxylat-3-di(*ortho*-toloyl)phosphinitamid-4-di(*ortho*-toloyl)phosphinitpyrrolidin (**136**) (*rac*-*BocA*^T*POP*)
- (3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-Butyloxycarboxylat-3-*N*-benzyl-di(phenyl)-phosphinitamid-4-di(phenyl)phosphinitpyrrolidin (**137**) (*rac*-*Boc*^{Bz}*A*^{Ph}*POP*)
- (1*RS*,2*RS*)-1-Diphenylaminophosphanyl-2-(pyrrazol-1-yl)cyclohexan (**138**) (*cis*-*PzA*^{Ph}*PC*)
- (1*RS*,2*RS*)-1-Diphenylphosphinit-2-diphosphanylcyclohexan (**139**) (*rac*-^{Ph}*P*^{Ph}*POC*)
- (+)-[Ru^{II}(μ_1 -Cl)(η^6 -*p*-Cymol)(κ^2 -(*S*,*S*)-*BzO*^{Ph}*POB*)]⁺BF₄⁻ (**140**)
- [Ru^{II}(μ_1 -Cl)(η^6 -*p*-Cymol)(κ^2 -(*S*,*R*)-*PhTadphos*)]⁺BF₄⁻ (**141**)
- [Ru^{II}(μ_1 -Cl)₂(η^6 -*p*-Cymol)(κ^1 -(*S*,*R*)-*PhTadphos*)] (**142**)



- (-)-*trans*-[Rh^I(μ₁-Cl)(CO)(κ²-(*S,S*)-*Ph*^{Ph}POP)]₂ (178)
trans-[Rh^I(μ₁-Cl)(CO)(κ²-(*S,S*)-*Ph*^TPOP)] (179)
trans-[Rh^I(μ₁-Cl)(CO)(κ²-(*S,R*)-*PhTadphos*)] (180a)
cis-[Rh^I(μ₁-Cl)(CO)(κ²-(*S,R*)-*PhTadphos*)] (180b)
[Rh^I(μ₁-Cl)(CO)(κ²-(*RS,RS,S*)-*Cam*^{Bz}*S*^{Ph}POP)] (181a)
[Rh^I(μ₁-Cl)(CO)₂(κ¹-(*RS,RS,S*)-*Cam*^{Bz}*S*^{Ph}POP)] (181a)
[Rh^I(μ₁-Cl)(CO)₂(κ¹-(*RS,RS,S*)-*Cam*^t*Pz*^{Ph}POP)] (182a)
[Rh^I(μ₁-Cl)(CO)(κ²-(*RS,RS,S*)-*Cam*^t*Pz*^{Ph}POP)] (182a)
trans/cis-[Rh^I(μ₁-Cl)(CO)(κ²-(*S,S*)-*Pz*^{Ph}POC)]₂ (183)
[Ir^I(η⁴-1,5-COD)₂]⁺X⁻ (184a/b) X = BF₄⁻; PF₆⁻
(-)-[Ir^I(η⁴-1,5-COD)(κ²-(*S,S*)-*Ph*^{Ph}POP)]⁺PF₆⁻ (185)
(-)-[Ir^I(η⁴-1,5-COD)(κ²-(*S,R*)-*PhTadphos*)]⁺BF₄⁻ (186)
[Ir^I(η⁴-1,5-COD)(κ²-(*S,S*)-*Pz*^{Ph}POC)]⁺BPh₄⁻ (187)
[Ni^{II}(η³-Allyl)(κ²-(*R,R*)-*Ph*^{Ph}POP)]⁺Cl⁻ (188)
[Pd^{II}(η³-Allyl)(μ₂-Cl)]₂ (189)
(+)-*cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*S,S*)-*BzO*^{Ph}POB)] (190)
cis-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*R,R*)-*Ph*^{Ph}POPD)] (191)
(+)-*cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*S,S*)-*Ph*^{Ph}POP)] (192)
cis-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*S,S*)-*Bz*^{Ph}POP)] (193)
(+)-*cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*S,S*)-*Ph*^TPOP)] (194)
(+)-*cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*S,S*)-*Ph*^CPOP)] (195)
(+)-*cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*S,S*)-*Ph*ⁱPOP)] (196)
cis-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*S,S*)-*PhPhenphos*)] (197)
(-)-*cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*S,R*)-*PhTadphos*)] (198)
trans-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ¹-(*RS,RS,S*)-*Cam*^{Bz}*S*^{Ph}POP)]₂ (199)
cis-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*RS,RS*)-*Boc*^{Bz}*S*^{Ph}POP)] (200)
cis-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*RS,RS,S*)-*Cam*^t*Pz*^{Ph}POP)] (201a)
trans-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ¹-(*RS,RS,S*)-*Cam*^t*Pz*^{Ph}POP)]₂ (201b)
cis-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*RS,RS*)-*B*^t*PzPhenphos*)] (202)
cis-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*RS,RS*)-*BocPz*^{Ph}POP)] (203)
cis-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂((*R,R*)-*Pz*^{Ph}POC)] (204a)
trans-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂((*R,R*)-*Pz*^{Ph}POC)]₂ (204b)
cis-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*RS,RS*)-^t*Pz*^{Ph}POC)] (205)
cis-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*RS,RS*)-*BocA*^TPOP)] (206)

- cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*RS,RS*)-*Boc*^{Bz}*A*^{Ph}*POP*)] (207)
- [Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-(*R,R*)-*Ph*^{Ph}*SP*)]⁺BF₄⁻ (208)
- [Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-(*S,S*)-*BzO*^{Ph}*POB*)]⁺SbF₆⁻ (209)
- (-)-[Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-(*S,S*)-*Ph*^{Ph}*POP*)]⁺PF₆⁻ (210)
- [Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-(*R,R*)-*Ph*^{Ph}*POP*)]⁺Cl⁻ (211)
- (-)-[Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-(*S,S*)-*Ph*^T*POP*)]⁺PF₆⁻ (212)
- (+)-[Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-(*S,S*)-*PhPhenphos*)]⁺BF₄⁻ (213)
- (-)-[Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-(*S,R*)-*PhTadphos*)]⁺BF₄⁻ (214)
- [Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-(*S,R_a*)-*PhBinphos*)]⁺BF₄⁻ (215)
- [Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-(*RS,RS,S*)-*Cam*^{Bz}*S*^{Ph}*POP*)]⁺SbF₆⁻ (216)
- [Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-(*RS,RS*)-*B^tPzPhenphos*)]⁺PF₆⁻ (217)
- [(Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-(*RS,RS,S*)-*Cam^tPz^{Ph}POP*)]⁺ClO₄⁻ (218)
- [(Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-(*R,R*)-*Pz^{Ph}POC*)]⁺PF₆⁻ (219)
- [(Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-*cis*-(*RS,RS*)-*PzA^{Ph}PC*)]⁺PF₆⁻ (220)
- [(Pd^{II}(η³-Allyl)(κ¹-(*RS,RS*)-*^{CH}Pz^{Ph}POC*)]⁺PF₆⁻ (221)
- [(Pd^{II}(η³-Allyl)(μ₁-Cl)(κ¹-(*RS,RS*)-*^tPz^{Ph}POC*)] (222)
- [Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-(*RS,RS*)-*^tPz^{Ph}POC*)]⁺PF₆⁻ (223)
- [Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-(*RS,RS*)-*^{Me}Pz^tPOC*)]⁺PF₆⁻ (224)
- [(Pd^{II}(η³-Allyl)(μ₁-Cl)(κ¹-(*RS,RS*)-*^{Me}Pz^tPOC*)] (225)
- [(Pd^{II}(η³-Allyl)(μ₁-Cl)(κ¹-(*RS,RS*)-*^{Cy}Pz^{Ph}POC*)] (226)
- [(Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-(*RS,RS*)-*^{Ph}P^{Ph}POC*)]⁺Cl⁻ (227)
- [(Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-(*RS,RS*)-*^{Ph}P^{Ph}POC*)]⁺PF₆⁻ (228)
- (+)-*cis*-[Pt^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*S,S*)-*Ph^{Ph}POP*)] (229)
- (-)-*cis*-[Pt^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*S,R*)-*PhTadphos*)] (230)
- cis*-(Pt^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*RS,RS,S*)-*Cam*^{Bz}*S*^{Ph}*POP*)] (231)
- [Cu^I(κ²-(*S,S*)-*Ph^{Ph}POP*)₂]⁺PF₆⁻ (232)
- [Cu^I(κ²-(*RS,RS*)-*^{Ph}P^{Ph}POC*)₂]⁺PF₆⁻ (233)
- [Cu^I(κ²-(*RS,RS*)-*BocPz^{Ph}POP*)₂]⁺PF₆⁻ (234)
- [(Au^I)₂(μ₁-Cl)₂(*R,R*)-*Ph^{Ph}SP*] (235)
- [(Au^I)₂(μ₁-Cl)₂(*R,R*)-*Ph^{Ph}POP*] (236)
- [Mo⁰(MeCN)(CO)₃(κ²-(*S,R*)-*PhTadphos*)] (237)

Biphenyl (1a)

1-Phenylmesitylen (2a)

1-Phenylnaphthalin (3a)

1-Phenyl-2-methylnaphthalin (**4a**)
1-(1-Methoxyphenyl)-methylnaphthalin (**5a**)
Bismethylbinaphthalin (**6a**)
2-Phenyl-2,5-dihydrofuran (**7aI**)
2-Phenyl-2,3-dihydrofuran (**7aII**)
Zimtsäuremethylester (**8a**)
(*Z/E*)-2-Butenylacetat (**9a**)
rac-2-Cyclohexenyl-1-acetat (**10a**)
rac-(*E*)-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ylacetat (**11a**)
(*E*)-1-Phenyl-2-propen-1-ylacetat (**12a**)
Diethyl-1-(1,3-diphenylprop-2-enyl)malonat (**13a**)
Dimethyl-1-(1,3-diphenylprop-2-enyl)malonat (**14a**)
(*E*)-2-(3-Phenylallyl)malonsäuredimethylester (**15aI**)
2-(1-Phenylallyl)malonsäuredimethylester (**15aII**)
1-(1,3-diphenylprop-2-enyl)benzylamin (**16a**)
(*E*)-2-(3-Phenylallyl)benzylamin (**17aI**)
2-(1-Phenylallyl)benzylamin (**17aII**)
2-Bis(1-phenylallyl)benzylamin (**17aIII**)
1,2,2'-Triphenylpropen (**18a**)
Dimethyl-3-cyclohexenylmalonat (**19a**)
N,N-Diethyl-*N*-cyclo-2-hexenylamin (**20a**)
(*Z/E*)-Dimethyl-2-butenyl-1-malonat (**21aI/II**)
Dimethyl-but-1-enyl-3-malonat (**21aIII**)
1-Phenylethanol (**22a**)
2-Brom-*alpha*-methylbenzylalkohol (**23a**)
4-Chlor-*alpha*-methylbenzylalkohol (**24a**)
4-Methoxy-*alpha*-methylbenzylalkohol (**25a**)
2-Naphthylethanol (**26a**)
2-Pentanol (**27a**)
N-Acetylphenylalanin (**28a**)
2-Methylbersteinsäure (**29a**)
2-Methylbersteinsäuredimethylester (**30a**)
N-Acetylalanin (**31a**)
N-Acetylalaninmethylester (**32a**)

2-Methylbuttersäure (**33a**)

3-Ethylcyclohexanon (**34a**)

3-Phenylcyclohexanon (**35a**)

9. Abkürzungsverzeichnis

$^{31}\text{P}_{\text{ig}}$	integrierbares $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum
ΔG°	freie Standard Reaktionsenthalpie
ΔG^\ddagger	freie Standard Übergangsenthalpie
ΔS°	Standard Reaktionsentropie
ΔS^\ddagger	Standard Übergangsentropie
ΔH°	Standard Reaktionsenthalpie
ΔH^\ddagger	Standard Übergangsenthalpie
Ac	Acetyl
AMPP	Aminophosphan Phosphinit
An	Anisyl
BARF	Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
BMS	Boran Dimethylsulfid
Bz	Benzyl
Bu	Butyl
Boc	<i>tert.</i> -Butylcarbamat
BSA	(N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid)
COD	<i>cis,cis</i> -1,5-Cyclooctadien
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d_8	Mischzeit (NOESY-NMR-Spektrum)
DBU	Diaza(1,3)bicyclo[5.4.0]undecan
DEPT-135	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMP	Dimethoxypropan
DMM	Malonsäuredimethylester
H,H-COSY	Correlated Spectroscopy
HETCOR	Heteronuclear Correlation
DMSO	Diethylsulfoxid
DCM	Dichlormethan
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
E_a	Aktivierungsenergie
ESI	Electrospray Ionization

<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
GC/MS	Gaschromatograph/Massenspektrograph
gs-NMR	gradient selected NMR
HMQC	Hetreonuclear Multiple Quantum Coherence
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correaltion
HOESY	Heteronuclear NOESY
HMDS	Hexamethyldisilazan
k_i	Geschwindigkeitskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
LAH	Lithiumalanat
LHMDS	Lithiumhexamethylsilazan
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation Time of flight
MCBPA	Meta Chlorperbenzoic Acid
MeOH	Methanol
OMes	Methansulfonyloxy
MOM	Methoxymethyl
NMP	N-Methylpyrrolidon
NBD	Norbonandien
OP	optische Reinheit
OTf	Triflourmethansilfonat
Ph	Phenyl
p-TosOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
Py	Pyridin
Pz	Pyrazol
RCM	Ringschlussmetathese
TON	Turn Over Number
TOF	Turn Over Frequenzy
Y	Ausbeute
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Tolyl
TEA	Triethylamin

VT-NMR

Variable Temperature-NMR