

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

Band 2



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

4.1. Instrumentelle Analytik

4.1.1. Trocknen von Lösungsmitteln

Zum Trocknen der Lösungsmittel Toluol, Pentan, THF, Diethylether und Dichlormethan wurde eine Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma MBraun vom Typ MB SPS verwendet. Weitere wasserfrei benötigte Chemikalien wurden nach Standardmethoden getrocknet.

4.1.2. Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -integrierbar, CH-HMQC, H,H-COSY, DEPT-145-Spektren wurden an FT-NMR-Geräten vom Typ DPX 200, DPX 400 und DPX 600 der Firma Bruker gemessen. Die VT-, ^{19}F -, $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -, ^{13}C -, NOESY-, HMBC- und HETCOR-NMR-Spektren wurden am DPX 600 gemessen. Die chemischen Verschiebungen der Signale sind in Einheiten der δ -Skala angegeben. Als interner Standard dienten bei ^1H -NMR-Spektren die Resonanzsignale der Restprotonen des jeweils verwendeten Lösungsmittels bzw. die entsprechenden Kohlenstoffresonanzen bei ^{13}C -NMR-Spektren nach Gottlieb und Nudelman. Bei ^{31}P -NMR-Spektren wurde als externer Standard

CDCl_3 : $\delta_{\text{H}} = 7.26$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 77.16$ ppm; CD_2Cl_2 : $\delta_{\text{H}} = 5.30$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 53.52$ ppm; $(\text{D}_8)\text{THF}$: $\delta_{\text{H}} = 1.73, 3.58$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 25.4, 67.5$ ppm; CD_3CN : $\delta_{\text{H}} = 1.94$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 1.39, 118.7$ ppm; $(\text{D}_6)\text{DMSO}$: $\delta_{\text{H}} = 2.50$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 39.5$ ppm; CD_3OD : $\delta_{\text{H}} = 3.31$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 49.1$ ppm; D_2O : $\delta_{\text{H}} = 4.75$ ppm; $(\text{D}_6)\text{Aceton}$: $\delta_{\text{H}} = 2.05$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 29.9, 206.7$ ppm, C_6D_6 : $\delta_{\text{H}} = 7.16$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 128.0$ ppm; $(\text{D}_8)\text{Toluol}$: $\delta_{\text{H}} = 2.03, 6.98, 7.00, 7.09$ ppm; $\delta_{\text{C}} = 20.4, 125.2, 128.0, 128.9, 137.5$ ppm.

Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sext = Sextett, br = breit, ps = pseudo, m = Multiplett.

4.1.2. Elementaranalyse

Die Bestimmung der gewichtprozentualen Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff wurde im analytischen Labor der TU Kaiserslautern an einem Perkin Elmer Elemental Analyser 2400 CHN durchgeführt.

4.1.3. Infrarotspektroskopie

IR-Spektren wurden bei Feststoffen mit KBr-Presslingen, bei Flüssigkeiten als Film zwischen zwei NaCl-Platten oder in Lösung in einer NaCl-Küvette an einem Spektrometer vom Typ Jas.co FT/IR 6100 aufgenommen. Die Intensitäten der Banden sind mit folgenden Abkürzungen wiedergegeben: w = schwach, m = mittel, s = intensiv, br = breit.

4.1.4. Gaschromatographie und Massenspektrometrie

GC/MS Messungen wurden an einem Gaschromatograph vom Typ Varian 3900 mit kombinierten Massenspektrometer Varian Saturn 2100T durchgeführt.

Schwerflüchtige Verbindungen wurden an einem MALDI-TOF-TOF-Massenspektrometer vom Typ Bruker ultraflex TOF/TOF untersucht. Als Matrix wurde 2-(4-Hydroxybenzolazo)benzoesäure in Acetonitril/H₂O/TFA verwendet.

4.1.5. Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. Wollmershäuser sowie von Herrn Dr. Sun an den Geräten Stoe IPDS und Oxford Diffraction Gemini S Ultra durchgeführt. Zur Lösung der Datensätze wurden die Programme SIR97 und SHELXS-97 verwendet. Strukturverfeinerungen erfolgten mit dem Programm SHELXS-97.

4.1.6. Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden in offenen Kapillaren an einem Stuart SMP3 bestimmt und sind nicht korrigiert.

4.1.7. Polarimetrie

Die Bestimmung der Drehwerte von chiralen Verbindungen wurde an einem Polarimeter der Firma Krüss vom Typ P3001/RS durchgeführt.

4.1.8. UV/Vis-Messungen

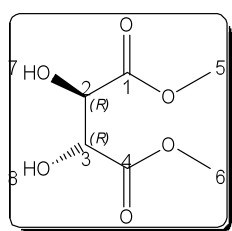
Das UV/Vis-Spektrum wurde in offenen Küvetten an einem Hewlett-Packard 8453 gemessen.

4.2. Synthese von Threitol-Derivaten

4.2.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von *DMT* und *DET*

In einem 1.0 L Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden 50.0 g (333.3 mmol) (*L*)-(+)-Weinsäure und 3.8 g (133 mmol) Borsäure in 800 ml Ethanol p.a. bzw. Methanol p.a. gelöst und bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Das Lösungsmittel und der Borsäureester werden bei 40 °C unter reduzierten Druck entfernt. Das erhaltene Öl wird mit einer Natriumcarbonatlösung gewaschen. Durch eine Vakuumdestillation erhält man den reinen Ester als farbloses Öl. Im Allgemeinen kann aber das Rohprodukt ohne Destillation weiter eingesetzt werden.

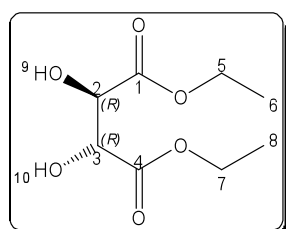
4.2.2. Dimethyl-*L*-(+)-tartrat (**1**) ((+)-*DMT*)



Aus (*L*)-(+)-Weinsäure und MeOH. **Ausbeute:** 99 % (nicht destilliert). **Form:** farbloser Feststoff. **L_{sol}:** MeOH, sehr gut (RT); Wasser, sehr gut (RT); Toluol, gut (RT). **T_{sm}** = 58 °C. **T_{sd}** = 152 °C / ca. 15 mbar. **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 3.38 (s; 2H; 7, 8); 3.64 (s; 6H; 5, 6); 4.39 (s, 2H, 2, 3). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 52.2 (s; 5, 6); 72.8 (s; 2, 3); 172.9 (s; 1, 4). **IR** (CCl₄): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3200 (w, br) [ν Alkohol]; 2956 (w) [ν_a CH₃ Alkan]; 1752 (s) [ν Ester]; 1439 (w); 1256 (m) [ν Ester]; 1126 (w) [ν Alkohol]; 1093 (w) [ν Alkohol]. **GC/MS** (EI) m/z (%): 179 (59) [M+H]⁺; 119 (36); 90 (100); 73 (11); 60 (16); 59 (11); 45 (59); 42 (25). **CHN:** C₄H₁₀O₆ (M = 178.14 g/mol) ber. C 40.45; H 5.66 gef. C 40.31; H 5.55.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +16.4 (c = 24.0 / H_2O)$.

4.2.3. Diethyl-*L*-(+)-tartrat (**2**) ((+)-*DET*)



Aus (*L*)-(+)-Weinsäure und EtOH. **Ausbeute:** 99 % (nicht destilliert). **Form:** farbloses Öl. **L_{sol}:** EtOH, sehr gut (RT); H₂O, gut (RT); DMSO, gut (RT). **T_{sd}** = 120 °C/ca. 0.05 mbar. **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 1.21 (t; 6H; 6, 8; ³J_{5,6,7,8} = 7.2 Hz); 4.12 (m; 4H; 5, 7); 4.39 (s; 2H; 2, 3); 5.20 (s br; 2H; 9, 10). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 14.4 (s; 6, 8); 61.0 (s; 5, 7); 72.9 (s;

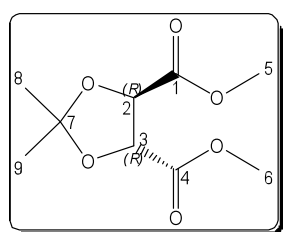
2, 3); 171.7 (s; 1, 3). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3340 (s, br) [ν Alkohol]; 2976 (w) [ν CH Alkan]; 1740 (s) [ν Ester]; 1447 (w) [δ CH₂]; 1373 (w) [δ CH₃]; 1271 (m, br) [ν Ester]; 1134 (m) [ν Alkohol]; 1088 (m) [ν Alkohol]; 1046 (m) [ν Alkohol]; 980 (w); 680 (w); 598 (w). **GC/MS** (120 – 280 °C; Aceton; 9.6 min) (EI) m/z (%): 207 (25) [M+H]⁺; 133 (36); 104 (86); 75 (100); 60 (17); 59 (27); 58 (27); 47 (15); 43 (12); 42 (18). **CHN**: C₈H₁₄O₆ (M = 206.19 g/mol) ber. C 46.60; H 6.84 gef. C 46.41; H 6.97(destilliert).

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +29.4(c = 1.2 / H_2O)(destilliert)$.

4.2.4. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von *DEIT* und *DMIT*

In einem 1.0 L Rundkolben mit Magnetrührstäbchen der mit einer Soxhlet-Apparatur mit 60.0 g frisch regeneriertem Molsieb (4 Å) und einem Rückflusskühler mit Trockenrohr versehen ist, wird eine Mischung aus 100.0 g (561.4 mmol) **1** oder **2** 360 ml (2.8 mol) 2,2-Dimethoxypropan und 400 mg (2.1 mmol) *para*-Toluolsulfonsäure in 250 ml trockenem Toluol gelöst und 2.5 h unter Rückfluss erhitzt und gerührt. Nach 1.5 Stunden wird das Molsieb erneuert (60.0 g). Die gelbe Lösung lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 600 mg wasserfreies Kaliumcarbonat hinzu. Die Mischung wird weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird in 1.2 L Diethylether gelöst und nacheinander mit 150 ml gesättigter Borax-Lösung, 100 ml Wasser und schließlich mit 150 ml gesättigter Solelösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Durch eine Destillation erhält man das Produkt als farblose bis gelbe Flüssigkeit.

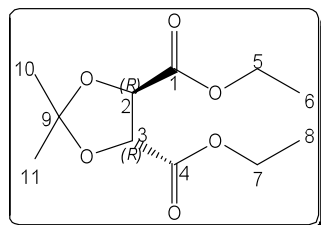
4.2.5. Dimethyl-2,3-*O*-isopropyliden-*L*-(-)-tartrat (**3**) (-)-*DMIT*



Aus **1**. **Ausbeute**: 88–94 %. **Form**: gelbe Flüssigkeit; stabil. **L_{Sol}**: Et₂O, sehr gut (RT); THF, sehr gut (RT); Toluol, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT). **T_{Sd}** = 104 °C / ca. 0.05 mbar. **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.18 (s; 6H; 8, 9); 3.52 (s; 6H; 5, 6); 4.51 (s; 2H; 2, 3). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 30.0 (s; 8, 9); 52.2 (s; 5, 6); 76.7 (s; 2, 3); 113.4 (s; 7); 169.7 (s; 1, 4). **IR** (CCl₄): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2993 (s) [ν CH Alkan]; 2954 (s) [ν CH Alkan]; 2948 (w) [ν CH Alkan]; 1767 (s) [ν Ester]; 1437 (s); 1383 (s d) [δ CH₃]; 1240 (s) [ν Ester]; 1114 (s) [ν Acetal]. **GC/MS** (EI) m/z (%): 219 (21) [M+H]⁺; 203 (100); 141 (10); 73 (18). **CHN**: C₉H₁₄O₆ (M = 218.16 g/mol) ber. C 49.55; H 6.46 gef. C 50.11; H 6.65.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = -63.0 (c = 2.3 / \text{MeOH})$.

4.2.6a. Diethyl-2,3-O-isopropyliden-L-(-)-tartrat (**4**) ((-)-DEIT)



Aus **2**. **Ausbeute:** 87 %. **Form:** farblose Flüssigkeit; stabil. **L_{sol}:** Toluol, sehr gut (RT); Et₂O, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT). **T_{sd}** = 89 °C/ca. 0.05 mbar. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 0.86 (t; 6H; 6, 8; ³J_{5,6;7,8} = 7.1 Hz); 1.46 (s; 6H; 10, 11); 3.89 (q; 4H; ³J_{5,6;7,8} = 7.1 Hz); 4.91 (s; 2H; 2, 3). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 14.1 (s; 6, 8); 26.7 (s; 10, 11); 61.6 (s; 5, 7); 78.0 (s; 2, 3); 114.0 (s; 9); 169.8 (s; 2, 5). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2988 (m) [ν CH Alkan]; 2939 (m) [ν CH Alkan]; 1758 (s) [ν Ester]; 1457 (w); 1383 (m); 1374 (m) [δ CH₃]; 1255 (w); 1210 (s) [ν Ester]; 1111 (s) [ν Acetal]; 1026 (m); 855 (w); 733 (w). **GC/MS** (80 – 280 °C; EtAcO; 10.7 min) (EI) m/z (%): 247 (25) [M+H]⁺; 232 (13); 231 (100) [M-Me]⁺; 155 (17); 85 (18); 83 (13); 59 (16); 43 (26). **CHN:** C₁₁H₁₈O₆ (M = 246.26 g/mol) ber. C 53.65; H 7.37 gef. C 53.65; H 7.42.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = -44.2 (c = 1.1 / \text{CHCl}_3)$.

4.2.6b. Diethyl-2,3-O-isopropyliden-D-(+)-tartrat (**ent-4**) ((+)-DEIT)

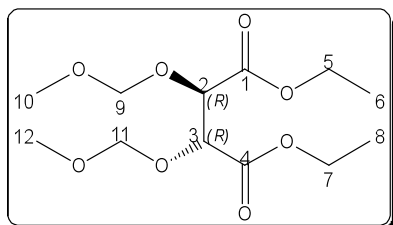
Aus **ent-2**. **Ausbeute:** 88 %. **Form:** farblose Flüssigkeit; stabil. **T_{sd}** = 85–90 °C / ca. 0.05 mbar. **¹H-NMR-, ¹³C{¹H}-NMR, IR- und GC/MS-Spektrem** identisch mit (-)-DEIT. **CHN:** C₁₁H₁₈O₆ (M = 246.26 g/mol) ber. C 53.65; H 7.37 gef. C 53.62; H 7.59.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +41.9 (c = 1.1 / \text{CHCl}_3)$.

4.2.7. (2R,3R)-(+)-Diethyl-2,3-bis(methoxymethyl)tartrat (**5**) ((+)-MOMDET)

In einem 500 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen (bei größeren Ansätzen mit KPG-Rührer) werden unter Schutzgas 5.0 g (24.3 mmol) **2**, 22 ml (250.1 mmol) Dimethoxymethan und 17.0 g (120 mmol) Phosphorpentoxid in 200 ml trockenem Methylenchlorid 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Phosphorpentoxid wird abgetrennt und die Lösung mit 100 ml einer gesättigten Natriumcarbonatlösung gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen

werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene, leicht gelbe Öl kann im Allgemeinen ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden. Bei größeren Ansätzen kann es zu starken Ausbeuteverlusten kommen.

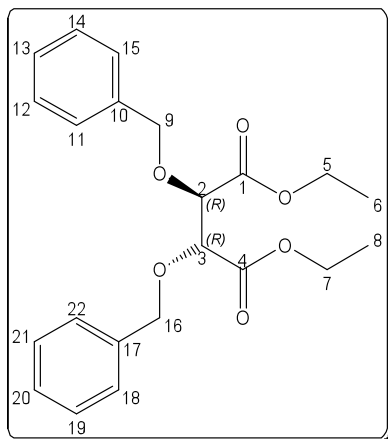


Ausbeute: 7.1 g (24.3 mmol; 99 %) (nicht destilliert). **Form:** farbloses Öl; stabil. **L_{sol}:** CH₂Cl₂; sehr gut (RT), CHCl₃; sehr gut (RT). **T_{sd}** = 127 °C/ca. 0.05 mbar. **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.12 (t; 6H; 6, 8; ³J_{5,6;7,8} = 8.2 Hz); 3.14 (s; 6H; 10, 12); 4.04 (m; 4H; 5, 7); 4.45 (d; 2H; 9, 11; ²J_{9,9';11,11'} = 7.0 Hz); 4.48 (s; 2H; 2, 3); 4.57 (d; 2H; 9', 11'; ²J_{9,9';11,11'} = 7.0 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 13.8 (s; 6, 8); 55.9 (s; 10, 12); 61.0 (s; 5, 7); 75.8 (s; 2, 3); 96.5 (s; 9, 11); 168.7 (s; 2, 5). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2983 (m) [ν CH Alkan]; 2903 (m) [ν CH Alkan]; 1757 (s) [ν Ester]; 1733 (w); 1467 (w); 1446 (w) [δ CH₃]; 1370 (w) [δ CH₃]; 1270 (m) [ν MOM]; 1213 (m) [ν Ester]; 1155 (s) [ν MOM]; 1043 (s) [ν MOM]; 921 (m) [ν MOM]; 858 (w); 816 (w); 755 (w); 710 (w); 618 (w); 539 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 217 (100); 45 (18). **CHN:** C₁₂H₁₄O₈ (M = 294.13 g/mol) ber. C 48.97; H 7.53. gef. C 48.91; H 7.58 (destilliert).

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +131.8 (c = 1.6 / \text{CHCl}_3) (\text{destilliert})$.

4.2.8. (2R,3R)-Diethyl-2,3-bis(benzyl)tartrat (6) ((R,R)-BzDET)

In einem 2.0 L Mehrhalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter werden unter Schutzgas 37.1 g (926.2 mmol) Natriumhydrid (60 % in Mineralöl) in 500 ml trockenem THF suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Zur Suspension tropft man 100.0 g (484.8 mmol) **2** in 300 ml trockenem THF zu, wobei die Suspension nur noch schwer rührbar wird (notfalls nicht mehr rühren). Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca. eine Stunde) gibt man 36.2 g (926.1 mmol) Bu₄N⁺J⁻ und 300 mg 18K6 auf einmal zu. Zur Suspension tropft man bei 0 °C 111 ml (926.1 mmol) Benzylbromid vorsichtig zu und lässt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere zwei Stunden. Mit einer 1N-Salzsäurelösung hydrolysiert man das überschüssige Natriumhydrid. Die Lösung gießt man in 500 ml Wasser und extrahiert dreimal mit je 200 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 200 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Öl wird ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt.



Ausbeute: 135.8 g (ca. 75 %) (verunreinigt). **Form:** rotes Öl.

LSol: Et₂O, sehr gut (RT); THF, sehr gut (RT). **R_f** = 0.33

(Kieselgel; EtAcO / Hexan; 15:85). **¹H-NMR** (600 MHz, 25

°C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.21 (t; 6H; 6, 8; ³J_{5,6;7,8} = 7.0 Hz);

4.11 (m; 2H; 5, 7); 4.23 (m; 2H; 5', 7'); 4.46 (s; 2H; 2, 3);

4.50 (d; 2H; 9, 16; ²J_{9,9';16,16'} = 12.0 Hz); 4.91 (d; 2H; 9', 16');

²J_{9,9';16,16'} = 12.0 Hz); 7.33 (s; 10H; 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17,

18, 19, 20, 21, 22). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C,

CDCl₃): δ (ppm) = 14.1 (s; 6, 8); 61.3 (s; 5, 7); 73.2 (s; 9,

16); 78.4 (s; 2, 3); 128.0 (s; 13, 20); 128.3 (s) (11, 15, 18, 22); 128.4 (s) (12, 14, 19, 21);

137.1 (s; 10, 17); 169.1 (s; 1, 2). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3088 (w) [ν CH Aromat]; 3063 (w) [ν

CH Aromat]; 3030 (w) [ν CH Aromat]; 2980 (m) [ν CH Alkan]; 2905 (w) [ν CH Alkan];

2872 (w) [ν CH Alkan]; 1755 (s br) [ν Ester]; 1625 (w); 1496 (w); 1455 (m); 1391 (w); 1369

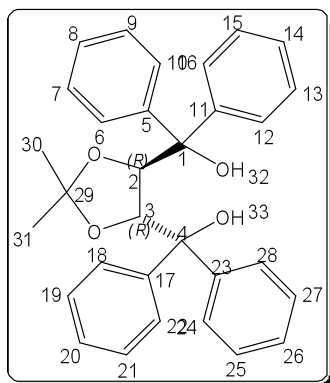
(w); 1341 (w); 1266 (m); 1195 (m); 1152 (m); 1105 (m); 1026 (m); 916 (w); 860 (w); 739 (m)

[δ CH Aromat]; 697 (s) [δ CH Aromat]; 605 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 207 (100); 181 (16);

135 (14); 91 (69) [Benzyl]⁺. **CHN:** C₂₂H₂₆O₆ (M = 386.44 g/mol).

4.2.9a. (-)-Taddol (7)

In einem 2.0 L Dreihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Rückflusskühler und Tropftrichter werden unter Schutzgas zu 23.0 g (910.1 mmol) Magnesium in 200 ml trockenem THF und einem Körnchen Iod 130.1 g (867.4 mmol) Brombenzol in 600 ml trockenem THF zugetropft. Nachdem sich das Magnesium nahezu komplett aufgelöst hat (ca. 2 h) tropft man zur dunkelroten Lösung bei Raumtemperatur 26.4 g (107.2 mmol) **4** in 400 ml trockenem THF zu (ca. 1h). Die Lösung wird anschließend noch 14 h unter Rückfluss erhitzt und gerührt. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und es werden vorsichtig ca. einem Liter einer gesättigten Ammoniumchloridlösung zugetropft. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 300 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und den Rückstand in 150 ml Methanol kristallisiert. Der Feststoff muss unter gelindem Erwärmen an der Ölpumpe getrocknet werden. Bei sehr kleineren Ansätzen kann die Ausbeute bis auf ca. 50 % zurückgehen.



Ausbeute: 43.8 g (93.9 mmol; 86 %). **Form:** farbloser Feststoff.

LSol: Et₂O, sehr gut (RT); THF, sehr gut (RT); Toluol, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT); MeOH, unlöslich (RT); DMSO, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 192–194 °C (MeOH/– 20 °C). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.07 (s; 6H; 30, 31); 3.88 (s br; 2H; 32, 33); 4.59 (s; 2H; 2, 3); 7.28–7.58 (m; 20H; 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 28).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 27.1 (s; 30,

31); 79.1 (s; 1, 4); 81.0 (s; 2, 3); 109.4 (s; 29); 127.3 (s; 6, 10, 18, 22); 127.7 (s; 12, 16, 24, 28); 127.5 (s; 8, 14, 20, 26); 128.1 (s; 7, 9, 19, 21); 128.7 (s; 13, 15, 25, 27); 142.6 (s; 5, 17), 146.0 (s; 11, 23). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3370 (w) [ν Alkohol intramolekulare H-Brücke]; 3213 (m br) [ν Alkohol]; 3061 (w) [ν CH Aromat]; 2986 (w) [ν CH Alkan]; 2897 (w) [ν CH Alkan]; 1956 – 1603 (w) [OK Aromat]; 1492 (w); 1448 (m) [δ CH₂]; 1375 (m) [δ CH₃]; 1330 (w); 1239 (m) [ν Alkohol]; 1172 (m) [ν Alkohol]; 1080 (w); 1042 (m); 836 (m); 739 (m) [δ CH Aromat]; 699 (s) [δ CH Aromat]. **GC/MS** (EI) m/z (%): 237 (12); 208 (12); 207 (31); 197 (11); 183 (55); 105 (100) [PhCO]⁺; 77 (33) [Ph]⁺. **CHN:** C₃₁H₃₀O₄ (M = 466.21 g/mol) ber. C 79.80; H 6.48. gef. C 79.54; H 6.70.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = -65.0 (c = 0.7 / \text{CHCl}_3)$.

4.2.9b. (+)-Taddol (*ent*-7)

Aus *ent*-4 wie in 4.2.9a beschrieben. **Ausbeute:** 91 %. **Form:** farbloser Feststoff. **T_{Sm}** = 91–92 °C (MeOH/– 20 °C). **¹H-, ¹³C{¹H}-, IR-, GC/MS-Spektren** identisch mit (–)-Taddol. **CHN:** C₃₁H₃₀O₄ (M = 466.21 g/mol) ber. C 79.80; H 6.48. gef. C 79.54; H 6.51.

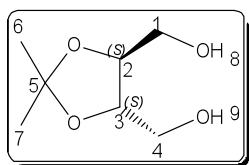
Pol. $[\alpha]_D^{20} = +60.0 (c = 0.7 / \text{CHCl}_3)$.

4.2.10. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von *IT*, *MOMT* und *BzT*

In einem 2.0 L Rundkolben mit großen Magnetührstäbchen, Rückflusskühler und Tropftrichter werden unter Schutzgas 30.1 g (790.1 mmol) Lithiumalanat in einer Mischung aus 400 ml trockenem Diethylether und 200 ml trockenem THF suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Zur Suspension tropft man 455.9 mmol **3** bzw. **5** oder **6** in 200 ml trockenem THF so zu, dass das Lösungsmittel leicht siedet. Nach Zugabe des Edukts wird noch ca. drei Stunden unter Rückfluss und anschließend 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die

Suspension wird auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und nacheinander werden vorsichtig 30 ml Wasser, gefolgt von 30 ml einer 15 prozentiger Natronlauge und schließlich 90 ml Wasser zugetropft. Die nicht mehr rührbare Suspension wird bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Umschwenken so lange stehen gelassen, bis sich ein farbloser Feststoff gebildet hat (ca. drei Stunden). Der Feststoff wird über einen Filter mit Celite abfiltriert und mit THF gewaschen. Der Feststoff wird mehrere Mal mit einem Liter THF ausgekocht bzw. kontinuierlich extrahiert. Die Lösung wird eingengt. Die Aufreinigung erfolgt wie unten beschrieben.

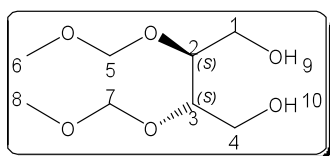
4.2.11. 2,3-*O*-Isopropyliden-*L*-(+)-threitol (**8**) ((+)-IT)



Aus **3**; Aufreinigung durch Destillation. **Ausbeute:** 76 %. **Form:** farbloser Feststoff oder gelbes Öl; stabil. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT); Et₂O, sehr gut (RT); THF, sehr gut (RT); DPE, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 48 °C (Et₂O/Petrolether/ $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). **T_{sd}** = 110–120 °C / ca. 0.05 mmbar. **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.43 (s; 6H; 6, 7); 2.78 (vari.) (s; 2H; 8, 9); 3.71 (dd; 2H; 1, 4; $^2J_{1,1';4,4'} = 11.6\text{ Hz}$, $^3J_{1,2;3,4} = 3.6\text{ Hz}$); 3.78 (dd; 2H; 1', 4'; $^2J_{1,1';4,4'} = 11.6\text{ Hz}$, $^3J_{1,2;3,4} = 3.6\text{ Hz}$); 3.99 (t; 2H; 2, 3; $^3J_{1,2;3,4} = 1.5\text{ Hz}$). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 26.0 (s; 6, 7); 62.2 (s; 1, 2); 78.6 (s; 2, 3); 109.2 (s; 5). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3407 (s br) [v Alkohol]; 2988 (s) [v CH]; 2936 (s) [v CH]; 1375 (s) [δ CH₃]; 1217 (s) [v Alkohol]; 1165 (s) [v Alkohol]; 1055 (s) [v Acetal]; 986 (m); 884 (w); 844 (m); 801 (w); 677 (w); 516 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 147 (62) [M-Me]⁺; 131 (20); 87 (23); 69 (45); 59 (100); 43 (95). **CHN:** C₇H₁₄O₄ (M = 162,17 g/mol) ber. C 51.84; H 8.69 gef. C 50.67; H 6.54.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +3.5$ ($c = 1.9 / \text{EtOH}$).

4.2.12. (2*S*,3*S*)-(-)-2,3-Bis(methoxymethyl)threitol (**9**) ((-)-MOMT)

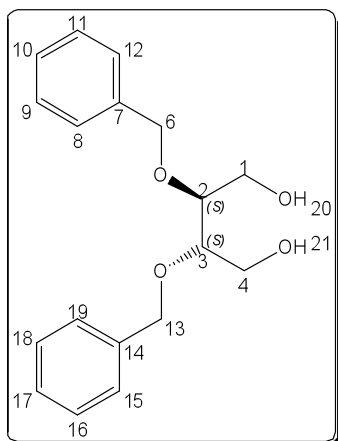


Aus **5**; keine Aufreinigung notwendig. **Ausbeute:** 76 %. **Form:** farbloser Feststoff; stabil. **L_{sol}:** THF, sehr gut (RT); Et₂O, sehr gut (RT); EtOH, gut (RT); CHCl₃, gut (RT). **T_{sm}** = 64 °C (CHCl₃/Hexan/DPE/25 °C). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 3.28 (D₂O, austauschbar; t; 2H; 9, 10; $^3J_{1,9;4,10} = 6.2\text{ Hz}$); 3.42 (s; 6H; 6, 8); 3.72 – 3.76 (m; 6H; 1, 2, 3, 4); 4.69 (d; 2H; 5, 7; $^2J_{5,5';7,7'} = 6.7\text{ Hz}$); 4.76 (d; 2H; 5', 7'; $^2J_{5,5';7,7'} = 7.3\text{ Hz}$). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 55.8 (s; 6, 8); 61.8 (s; 1, 4); 80.0 (s; 2, 3); 97.3 (s; 5, 7). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3349 (s br) [v Alkohol]; 2961 (s) [v CH Alkohol]; 2890 (w) [v CH

Alkan]; 1648 (w); 1474 (w); 1369 (w); 1310 (w); 1216 (w); 1158 (w); 1099 (s) [v MOM]; 1027 (s) [v MOM]; 979 (s) [v MOM]; 914 (w); 847 (w); 814 (w); 759 (w); 592 (s); 483 (w); 441 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 147 (13); 145 (13); 117 (12); 45 (100). **CHN**: C₈H₁₈O₈ (M = 210.22 g/mol) ber. C 45.71; H 8.63 gef. C 45.72; H 8.78.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = -43.8 (c = 1.2 / CHCl_3)$.

4.2.13. (2*S*,3*S*)-(+)-2,3-Bis(benzyl)threitol (**10**) ((+)-*BzT*)



Aus **6**; keine Aufreinigung notwendig. **Ausbeute**: 73 %. **Form**: farbloser Feststoff. **L_{sol}**: Et₂O, sehr gut (RT); THF, sehr gut (RT); Pyridin, sehr gut (RT). **T_{Sm}** = 41 °C. **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 3.36 (s; 2H; 20, 21); 3.68 (m; 2H; 2, 3); 3.75 (m; 4H; 1, 4); 4.63 (d; 2H; 6, 13; ²J_{6,6';13,13'} = 11.4 Hz); 4.66 (d; 2H; 6', 13'; ²J_{6,6';13,13'} = 11.4 Hz); 7.34 (m; 10H; 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 60.7 (s; 1, 4); 72.6 (s; 6, 13); 79.3 (s; 2, 3); 127.9 (s; 10, 17); 128.0 (s; 8, 12, 15, 19); 128.5 (s; 9, 11, 16,

18); 138.1 (s; 7, 14). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3393 (s br) [v Alkohol]; 3088 (w) [v CH Aromat]; 3063 (w) [v CH Aromat]; 3030 (w) [v CH Aromat]; 2931 (s) [v CH Alkan]; 2874 (s) [v CH Alkan]; 1496 (w) [v C=C Aromat]; 1454 (m) [v C=C Aromat]; 1398 (w) [v C=C Aromat]; 1352 (w); 1209 (m); 1052 (s br) [v Alkohol; BzO]; 912 (w); 882 (w); 736 (s) [δ CH Aromat]; 698 (s) [δ CH Aromat]; 597 (w); 464 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 108 (32); 107 (20); 91 (100) [Benzyl]⁺; 79 (15). **CHN**: C₁₈H₂₂O₄ (M = 302.36 g/mol) ber. C 71.50; H 7.33 gef. C 71.72; H 8.03.

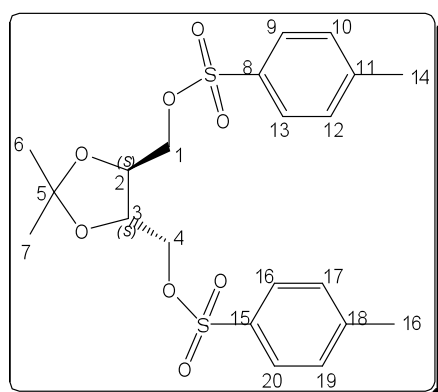
Pol. $[\alpha]_D^{25} = +10.2 (c = 3.9 / EtOH)$.

4.2.14. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von *TosIT*, *TosMOMT* und *TosBzT*

In einem 1.0 L Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 314.7 mmol **8**, **9** bzw. **10** in 350 ml trockenem Pyridin gelöst und auf – 10 °C abgekühlt. Zur Lösung werden auf einmal 132.0 g (694.8 mmol) *para*-Toluolsulfonsäurechlorid zugegeben. Die gelbe Lösung wird für 15 Stunden bei 0 °C gerührt. Zum gebildeten Niederschlag werden innerhalb von einer Stunde bei 0 °C 700 ml Wasser zugetropft, so dass sich der Feststoff auflöst. Nach mehreren Stunden kristallisiert das Produkt als farbloser Feststoff aus. Manchmal scheidet

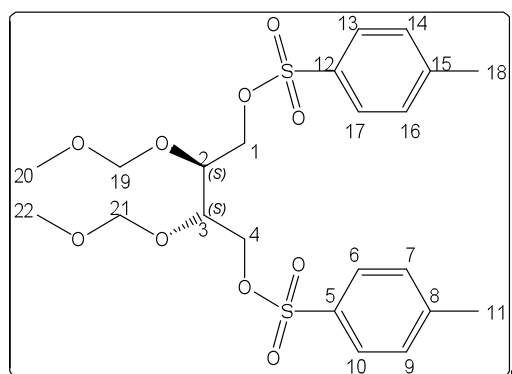
sich das Produkt bei Zugabe des Wassers als rotes Öl ab. In diesem Fall wird das Pyridin/Wasser-Gemisch mit einem Liter Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Der ölige Rückstand kristallisiert nach wenigen Minuten. Das Produkt wird abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet.

4.2.15. 1,4-Bis(toluolsulfonyl)-2,3-*O*-isopropyliden-*L*-(-)-threitol (**11**) ((-)-*TosIT*)



Aus **8**; rekristallisiert aus heißem EtOH. **Ausbeute:** 70–82 %. **Form:** farbloser Feststoff; stabil. **L_{Sol}:** Pyridin, sehr gut (RT); CH₂Cl₂, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT); EtAcO, sehr gut (RT); Aceton, sehr gut (RT); EtOH, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 91 °C (EtOH/ 78 °C). **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.32 (s; 6H; 6, 7); 2.48 (s; 6H; 14, 16); 4.03 (m; 2H; 2, 3); 4.11 (m; 4H; 1, 4); 7.38 (d; 4H; 10, 12, 17, 19; ³J_{9,10;12,13;16,17;19,20} = 8.1 Hz); 7.80 (d; 4H; 9, 13, 16, 20; ³J_{9,10;12,13;16,17;19,20} = 8.3 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 21.5 (s; 14, 16); 26.7 (s; 6, 7); 68.4; (s; 1, 4); 75.1 (s; 2, 3); 110.8 (s; 5); 128.0 (s; 9, 13, 16, 20); 130.0 (s; 10, 12, 17, 19); 132.6 (s; 8, 15); 145.2 (s; 11, 18). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3037 (w) [ν CH Aromat]; 2985 (s) [ν CH Alkan]; 2935 (s) [ν CH Alkan]; 1655 (w) [ν C=C Aromat]; 1595 (w) [ν C=C Aromat]; 1493 (w) [ν C=C Aromat]; 1452 (s) [δ CH₂]; 1360 (s) [ν Sulfon]; 1305 (w); 1293 (w); 1234 (s) [ν Sulfon]; 1098 (s) [ν Acetal]; 1064 (m) [ν Acetal]; 973 (s) [ν Acetal]; 936 (m); 893 (m); 811 (s) [δ CH Aromat]; 784 (s); 704 (m); 664 (s); 555 (s); 512 (w); 463 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 455 (74) [M-Me]⁺; 319 (32); 281 (40); 227 (27); 207 (50); 155 (88); 91 (100) [Benzyl]⁺; 65 (31); 44 (88). **CHN:** C₂₁H₂₆O₈S₂ (M = 470,50 g/mol) ber. C 53.60; H 5.57 gef. C 53.62; H 5.59.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = -12.0 (c = 4.3 / \text{CHCl}_3)$.

4.2.16. (2*S*,3*S*)-(-)-1,4-Bis(toluolsulfonyl)-2,3-bis(metoxymethyl)threitol (12)((-)-*TosMOMT*)

Aus **9**; der erhaltene Öl wird in EtOH bei -20 °C zur Kristallisation gebracht. **Ausbeute:** 76 %.

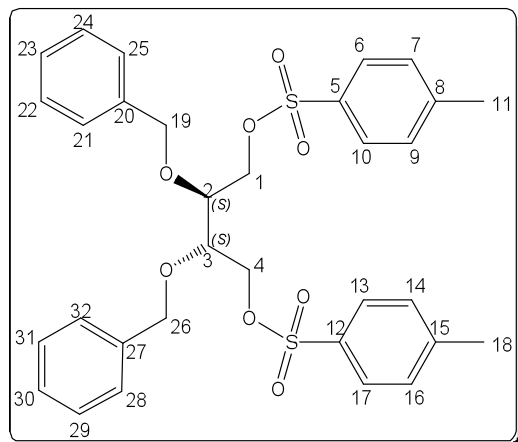
Form: farbloser Feststoff, wandelt sich nach Wochen in ein stark viskoses Öl um. $T_{\text{Sm}} = 54\text{ °C}$ (EtOH/ -20 °C). **L_{sol}:** CH₂Cl₂, sehr gut (RT);

CHCl₃, sehr gut (RT); C₆H₆, gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.47 (s; 6H; 11, 18); 3.27 (s; 6H; 20, 22); 3.88 (t; 2H; 2, 3;

$^3J_{1,2;3,4} = 4.1\text{ Hz}$); 4.08 (dd; 2H; 1, 4; $^2J_{1,1';4,4'} = 10.2\text{ Hz}$, $^3J_{1,2;3,4} = 5.4\text{ Hz}$); 4.19 (dd; 2H; 1', 4'); $^2J_{1,1';4,4'} = 10.2\text{ Hz}$, $^3J_{1,2;3,4} = 4.1\text{ Hz}$); 4.54 (d; 2H; 19, 21; $^2J_{19,19';21,21'} = 7.2\text{ Hz}$); 4.59 (d; 2H; 19', 21'); $^2J_{19,19';21,21'} = 7.2\text{ Hz}$); 7.36 (d; 4H; 6, 10, 13, 17; $^3J_{6,7;9,10;13,14;16,17} = 7.8\text{ Hz}$); 7.78 (d; 4H; $^3J_{6,7;9,10;13,14;16,17} = 8.5\text{ Hz}$). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 21.9 (s; 11, 18); 56.1 (s; 20, 22); 68.8 (s; 1, 3); 74.9 (s; 2, 3); 97.4 (s; 19, 21); 128.2 (s; 6, 10, 13, 17); 130.3 (s; 7, 9, 14, 16), 132.9 (s; 5, 12); 145.5 (s; 8, 15). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2939 (m) [v CH Alkan]; 1579 (m) [v C=C Aromat]; 1455 (m) [v C=C Aromat]; 1355 (s) [v Sulfonyl]; 1263 (w); 1172 (s) [v Sulfonyl]; 1103 (s) [v MOM]; 1037 (m) [v MOM]; 982 (s) [v MOM]; 910 (w); 870 (w); 811 (m); 686 (m) [δ CH Aromat]; 652 (w); 551 (m); 511 (w); 458 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 155 (80); 98 (22); 91 (100) [Benzyl]⁺; 87 (18); 85 (44); 44 (14); 71 (26); 69 (12); 65 (32); 57 (10); 45 (38). **CHN:** C₂₂H₃₀O₁₀S₂ (M = 518.60 g/mol). ber. C 50.95; H 5.83 gef. C 50.95; H 5.83.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = -4.5$ ($c = 1.3/\text{CHCl}_3$).

4.2.17. (2S,3S)-(+)-1,4-Bis(toluolsulfonyl)-2,3-bis(benzyl)threitol (13) ((+)-TosBzT)



Aus **10**; Produkt mit warmen EtOH waschen.

Ausbeute: 70 %. **Form:** farbloser Feststoff, stabil.

T_{Sm} = 122 °C (EtOH/78 °C); 103 °C (EtOH/25 °C).

L_{sol}: Aceton, sehr gut (RT); EtOH, sehr schlecht

(RF). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm)

= 2.43 (s; 6H; 11, 18); 3.72 (t; 2H; 2, 3; ³J_{1,2;3,4} =

3.9 Hz); 4.04 (dd; 2H; 1, 4; ²J_{1,1';4,4'} = 10.6 Hz,

³J_{1,2;3,4} = 5.9 Hz); 4.13 (dd; 2H; 1', 4'; ²J_{1,1';4,4'} =

10.6 Hz, ³J_{1,2;3,4} = 5.9 Hz); 4.40 (d; 2H; 19, 26;

²J_{19,1';26,26'} = 11.5 Hz); 4.54 (d; 2H; 19', 26'; ²J_{19,19';26,26'} = 11.5 Hz); 7.16 (m; 4H; 7, 9, 14,

16); 7.30 (m; 10H; 21, 22, 23, 24, 25, 28, 29, 30, 31, 32); 7.73 (d; 4H; 6, 10, 13, 17;

³J_{6,7;9,10;13,14;16,17} = 8.2 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 21.7 (s; 11,

18); 68.6 (s; 1, 4); 73.3 (s; 19, 26); 75.7 (s; 2, 3); 128.0 (s), 128.1 (s) (21, 22, 23, 24, 25, 28,

29, 30, 31, 32); 128.0 (s; 6, 10, 13, 17); 130.0 (s; 7, 9, 14, 16); 132.5 (s; 8, 15); 137.3 (s; 20,

27); 145.0 (s; 5, 12). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3032 (w) [ν CH Aromat]; 2923 (w) [ν CH Alkan];

2876 (w) [ν CH Alkan]; 1594 (m) [ν C=C Aromat]; 1495 (m) [ν C=C Aromat]; 1455 (m);

1359 (s) [ν Sulfon]; 1306 (w); 1175 (s) [ν Sulfon]; 1118 (m); 988 (w); 961 (w); 872 (w); 817

(m); 789 (w); 745 (m); 721 (m); 696 (m); 665 (m); 573 (m); 554 (s). **MALDI** m/z: 633 [M +

Na]⁺; 649 [M + K]⁺. **CHN:** C₃₂H₃₄O₈S₂ (M = 610.74 g/mol) ber. C 62.93; H 5.61 gef. C

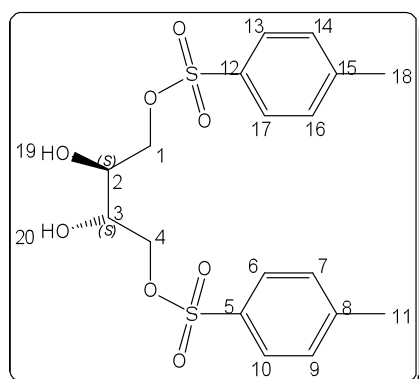
62.91; H 5.62.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +12.7$ (c = 2.6 / CHCl₃).

4.2.18. 1,4-Bis(toluolsulfonyl)-L-(-)-threitol (14) ((-)-TosT)

In einem 1.0 L Rundkolben mit Magnetührstäbchen, Vigreux-Kolonnen und Destille werden 98.0 g (207.8 mmol) **11** in 450 ml Ethanol und 8 ml Wasser in Anwesenheit von 800 mg *para*-Toluolsulfonsäure sol lange erhitzt und gerührt, bis die azeotrope Destillation des Aceton/Wasser/Ethanol-Gemischs (von 60 bis 78 °C) beendet ist (ca. vier Stunden). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird mit Chloroform gewaschen und anschließend in ca. 200 ml Chloroform umkristallisiert. Die

Mutterlauge wird eingengt und gekühlt. Die Verbindung kristallisiert mit einem äquivalent Chloroform, welches im Hochvakuum bei 30 °C nicht entfernt werden kann.



Ausbeute: 106.0 g (194.5 mmol; 95 %). **Form:** farbloser Feststoff; enthält 1 äq. CHCl₃; stabil. **L_{sol}:** EtOH, sehr gut (RT); MeOH, sehr gut (RT); Aceton, sehr gut (RT), CHCl₃, sehr schlecht, (RT). T_{Sm} = 76–78 °C (CHCl₃ / 68 °C). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, (D₆)Aceton): δ (ppm) = 2.46 (s; 6H; 11, 19); 3.88 (pst; 2H; 1, 4; ^pJ = 5.1 Hz); 4.03 (pst; 2H; 1, 4; ^pJ = 6.8 Hz); 4.13 (d; 2H; 2, 3; ³J_{1,2,3,4} = 4.4 Hz); 4.16 (s br; 2H; 19, 20); 7.48 (d; 4H; 7, 9, 14, 16; ³J_{6,7,9,10;13,14;16,17} = 7.8 Hz); 7.80 (d; 4H; 6, 10, 13, 17; ³J_{6,7,9,10;13,14;16,17} = 8.5). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, (D₆)Aceton): δ (ppm) = 20.6 (s; 11, 19); 68.6 (s; 1, 4); 70.7 (s; 2, 3); 127.8 (s; 6, 10, 13, 18); 130.0 (s; 7, 9, 14, 16); 133.4 (s; 5, 12); 145.0 (s; 8, 15). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3411 (br m) [ν Alkohol]; 3019 (w) [ν CH Aromat]; 2960 (w) [ν CH Alkan]; 2920 (w) [ν CH Alkan]; 1598 (m) [ν C=C Aromat]; 1495 (w) [ν C=C Aromat]; 1450 (w); 1402 (w); 1357 (s) [ν Sulfon]; 1308 (w); 1293 (w); 1190 (s) [ν Alkohol]; 1174 (s) [ν Sulfonat]; 1135 (w); 1096 (w) [Aromat]; 1072 (w) [Aromat]; 962 (s); 897 (w); 843 (m); 816 (s) [δ CH Aromat]; 774 (w); 662 (m); 555 (m); 539 (w); 496 (w); 463 (w). **MALDI** m/z: 431 [M+H]⁺. **CHN:** C₁₈H₂₂O₈S₂ (M = 430.49 g/mol) (Molekül x CHCl₃) ber. C 41.50; H 4.22 gef. C 41.73; H 4.36.

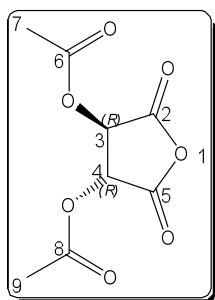
Pol. $[\alpha]_D^{20} = -7.2(c = 2.1 / \text{Aceton})$; $[\alpha]_D^{20} = 0.0(c = 1.0 / \text{Aceton})$.

4.3. Synthese von Diacetylweinsäureanhydriden (AWA)

4.3.1a. (3R,4R)-(+)-3,4-Diacetylweinsäureanhydrid (15) ((+)-AWA)

In einem 500 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen und Rückflusskühler wird unter Schutzgas eine Mischung aus 45.0 g (300.1 mmol) feingepulverter L-(+)-Weinsäure und 175 ml Acetylchlorid so lange unter Rückfluss erhitzt bis sich die komplette Weinsäure gelöst hat und keine Gasentwicklung zu beobachten ist (ca. 24 Stunden). Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert das Produkt als mikrokristalliner, farbloser Feststoff aus. Das überschüssige Acetylchlorid und die Essigsäure werden im Hochvakuum entfernt. Das Produkt kann aus trockenem Methylenechlorid umkristallisiert werden. Die Mutterlauge muss jedoch stark

eingengt werden. Der kristalline Feststoff kann dannach nicht mehr in Chloroform gelöst werden.



Ausbeute: 64.1 g (300.0 mmol; 99 %). **Form:** farbloser Feststoff; minder hydrolyseempfindlich; unter Schutzgas lagern. **L_{sol}:** THF, sehr gut (RT); Aceton, sehr gut; DMF, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut, kristallin unlöslich (RT); CH₂Cl₂, gut (RT), unlöslich (K); Et₂O, unlöslich (RT); Benzol, gut (RF); Toluol, gut (RF). **T_{sm}** = 136–138 °C (CH₂Cl₂ / 4 °C). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.46 (s; 6H; 7, 9); 5.71 (s; 2H; 3, 4). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, (D₆)Aceton): δ (ppm) = 2.21 (s; 6H; 7, 9); 6.14 (s; 2H; 3, 4). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 20.0 (s; 7, 9); 72.1 (s; 3, 4); 163.2 (s; 2, 5); 169.6 (s; 6, 8). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2939 (m) [v CH Alkan]; 1899 (m) [v Anhydrid]; 1826 (m) [v Anhydrid]; 1754 (s) [v Ester]; 1379 (s) [δ CH₃]; 1327 (w); 1216 (s) [v Ester]; 1131 (m); 1072 (m); 1001 (w); 956 (w); 934 (w); 889 (w); 848 (w); 765 (m); 697 (w); 667 (w); 628 (w); 608 (w); 592 (m); 543 (m); 487 (w); 433 (m). **GC/MS** (EI) m/z (%): 102 (21); 60 (16); 43 (12). **CHN:** C₈H₈O₇ (M = 216.13 g/mol) ber. C 44.45; H 3.73 gef. C 43.54; H 3.69.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +61.0 (c = 1.5 / THF)$.

4.3.1b. (3S,4S)-(-)-3,4-Diacetylweinsäureanhydrid (*ent*-15) ((-)-AWA)

Aus (-)-Weinsäure wie in 4.3.1a beschrieben. **Ausbeute:** 99 %. **Form:** farbloser Feststoff; minder hydrolyseempfindlich; unter Schutzgas lagern. **T_{sm}** = 133–136 °C. **¹H-NMR-Spektrum** identisch mit (+)-AWA.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = -60.0 (c = 1.5 / THF)$.

4.4. Synthese von *N*-substituierten-3,4-Diacetylpyrrolidin-2,5-dionen (APDs)

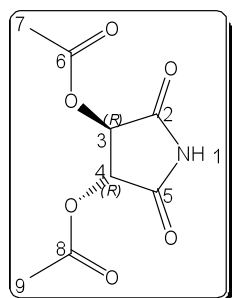
4.4.1. Allgemeine Vorschrift

In einem 250 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 60.0 mmol **15** (*ent*-**15**) in 100 ml trockenem THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zur Lösung gibt man tropfenweise 60.0 mmol eines primärenamins gelöst in 50 ml trockenem THF und rührt anschließend 20 Stunden bei Raumtemperatur, wobei manche Halbamide auskristallisieren

können. (Durch eine Probe der Reaktionslösung kann das Zwischenprodukt charakterisiert werden). Die gelbe Lösung bzw. Suspension wird auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, 2 Tropfen trockenes DMF zugetropft und über eine Spritze 13.0 ml (180 mmol) Thionylchlorid langsam zugegeben und anschließend bei Raumtemperatur 48 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Produkt mit wenig Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. In Falle von Ölen wird der Rückstand in 100 ml Diethylether aufgenommen und dreimal mit je 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung vorsichtig gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Rekrystallisiert werden kann aus heißem Ethanol oder einem abdampfenden Aceton/Ethanol-Gemisch bei Raumtemperatur.

4.4.2. (3*R*,4*R*)-3,4-Diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (16) ((*R,R*)-APD)

In einem 250 ml Dreihalsrundkolben mit Gaseinleitungsrohr und einem Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas bei Raumtemperatur 8.6 g (40.1 mmol) feingepulvertes 15 in 150 ml trockenem Methylenchlorid gelöst. In die Lösung leitet man Ammoniak so lange ein, bis sich ein voluminöser Feststoff gebildet hat. Der Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. In einem 100 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen und Rückflusskühler werden unter Schutzgas 6.5 g (26.3 mmol) (2*R*,3*R*)-2,3-Diacetoxy-3-carbamoylpropionsäure (17a) und 40 ml Acetylchlorid 30 Stunden unter Rückfluss erhitzt und gerührt. Das überschüssige Acetylchlorid wird im Vakuum entfernt, der erhaltenen Rückstand in 100 ml Etylacetat extrahiert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Feststoff wird aus Ethanol/Ligroin (1:4) bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert.



Ausbeute: 2.7 g (13.2 mmol; 47 %). **Form:** farbloser Feststoff; stabil.

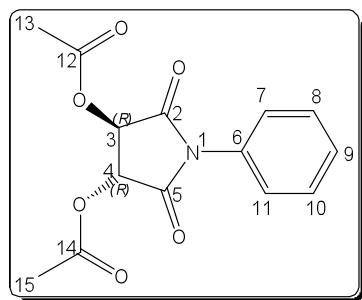
LSol: CH_2Cl_2 , gut (RT); EtAcO, gut (RT). **T_{Sm}** = 142 $^{\circ}\text{C}$ (EtOH/Ligroin/

$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, 25 $^{\circ}\text{C}$, CDCl_3): δ (ppm) = 2.15 (s; 6H; 7, 9); 5.75 (s; 2H; 3, 4); 9.63 (s; 1H; 1). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100 MHz, 25 $^{\circ}\text{C}$,

CDCl_3): δ (ppm) = 20.4 (s; 7, 9); 73.3 (s; 3, 4); 169.3 (s; 2, 5); 170.1 (s; 6, 8). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3413 (m) [v NH]; 3262 (m); 2951 (w) [v CH

Alkan]; 1754 (br s) [v Ester, Imid]; 1575 (w); 1492 (w); 1378 (s) [δ CH_3]; 1213 (s) [v Ester]; 1111 (w); 1070 (m); 968 (m); 781 (w); 628 (w); 563 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 131 (13); 43 (100). **CHN:** $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_6$ (M = 215.04 g/mol) ber. C 44.66; H 4.22; N 6.51 gef. C 44.56; H 4.02; N 6.37.

4.4.3a. (3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Phenyl-2,3-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (17) ((+)-*PhAPD*)



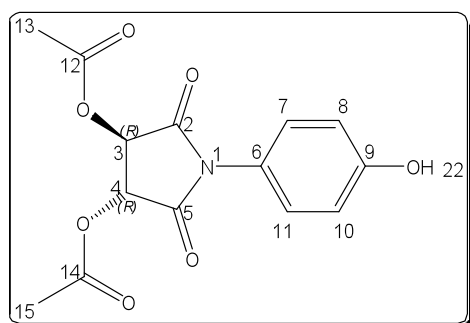
Aus **15** und Anilin. **Ausbeute:** 96 %. **Form:** farbloser Feststoff; stabil. **L_{Sol}:** THF, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT); Ethanol, nicht löslich (RT). **T_{Sm}** = 131 °C. **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.24 (s; 6H; 13, 15); 5.68 (s; 2H; 3, 4); 7.35 (td; 2H; 7, 11; ³*J*_{7,8;10,11} = 7.1 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz); 7.45 (tt; 1H; 9; ³*J*_{8,9;9,10} = 7.0 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz); 7.51 (tt; 2H; 8, 10; ³*J*_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 7.1 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 20.3 (s; 13, 15); 72.9 (s; 3, 4); 126.2 (s; 7, 11); 129.2 (s; 9); 129.3 (s; 8, 10); 130.8 (s; 6); 168.4 (s; 2, 5); 170.0 (s; 12, 14). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3080 (w) [ν CH Aromat]; 2941 (m) [ν CH Alkan]; 2566 – 1985 (OK Aromat); 1740 (br s) [ν Ester, Imid]; 1600 (w) [ν C=C Aromat]; 1498 (m) [ν C=C Aromat]; 1381 (s) [δ CH₃]; 1215 (br s) [ν Ester]; 1062 (m); 894 (m); 801 (w); 755 (m) [δ CH Aromat]; 692 (w) [δ CH Aromat]; 659 (w); 603 (m); 549 (m); 506 (w); 466 (w); 422 (w). **GC/MS** (EI) *m/z* (%): 291 (68) [M]⁺; 232 (24); 189 (100); 151 (24); 119 (14); 93 (24); 43 (69). **CHN:** C₁₄H₁₃NO₆ (M = 291.26 g/mol) ber. C 57.73; H 4.50; N 4.81 gef. C 57.21; H 4.42; N 4.72.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +90.4(c = 0.6/CHCl_3)$.

4.4.3b. (3*S*,4*S*)-(-)-*N*-Phenyl-2,3-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (*ent*-17) ((-)-*PhAPD*)

Aus *ent*-**15** und Anilin. **Ausbeute:** 98 %. **Form:** farbloser Feststoff; stabil. **L_{Sol}:** THF, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT); Ethanol, nicht löslich (RT). **T_{Sm}** = 129 °C. **¹H-NMR-** und **GC/MS-Spektren** identisch mit (+)-*PhAPD*.

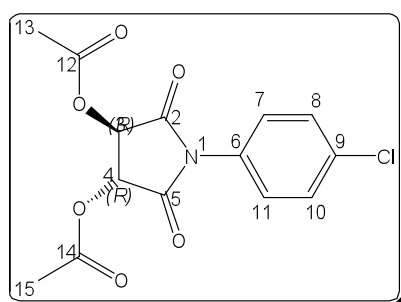
Pol. $[\alpha]_D^{20} = -97.2(c = 0.6/CHCl_3)$.

4.4.4. (3*R*,4*R*)-(+)-*N*-*para*-Hydroxyphenyl-3,4-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (18)((+)-*p*OHPHAPD)

Aus **15** und *p*-Aminophenol. **Ausbeute:** 86 %. **Form:** farbloser Feststoff; stabil. **L_{Sol}:** THF, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT); Aceton, sehr gut (RT); Ethanol, nicht löslich (RT). **T_{Sm}** = 112 °C (EtOH/20 °C). **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, (D₆)Aceton): δ (ppm) = 2.18 (s; 3H; 13); 2.19 (s; 3H; 15); 3.70 (br s; 1H, 16); 5.94

(s; 2H; 3, 4); 6.95 (d; 2H; 8, 10; ³J_{7,8;10,11} = 9.5 Hz); 7.19 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 8.4 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, (D₆)Aceton): δ (ppm) = 19.5 (s; 13, 15); 72.7 (s; 3, 4); 115.6 (s; 8, 10); 123.0 (s; 6); 128.0 (s; 7, 11); 158.1 (s; 9); 169.2 (s; 2, 5); 169.9 (s; 12, 14). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3419 (br m) [ν Alkohol]; 3033 (w); [ν CH Aromat]; 2951 (w) [ν CH Alkan]; 1748 (s) [ν Ester]; 1731 (s) [ν Imid]; 1614 (w); 1598 (w); 1516 (m); 1455 (w); 1399 (w); 1374 (w); 1281 (w); 1237 (br s) [Ester]; 1198 (m); 1094 (m); 1074 (m); 1027 (w); 899 (w); 844 (w) [δ CH Aromat]; 815 (w); 597 (w); 555 (w); 458 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 307 (30) [M]⁺; 205 (100); 135 (25); 109 (13); 43 (40). **CHN:** C₁₄H₁₃NO₇ (M = 307.26 g/mol) ber. C 54.73; H 4.26; N 4.56 gef. C 52.32; H 4.51; N 4.35.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +90.1$ (c = 0.9 / Aceton).

4.4.5. (3*R*,4*R*)-(+)-*N*-*para*-Chlorphenyl-2,3-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (19)((+)-*p*ClPhAPD)

Aus **15** und *p*-Chloranilin. **Ausbeute:** 96 %. **Form:** farbloser Feststoff; stabil. **L_{Sol}:** THF, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT); Aceton, sehr gut (RT); Ethanol, nicht löslich (RT). **T_{Sm}** = 176–177 °C. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.26 (s; 6H; 13, 15); 5.66 (s; 2H; 3, 4); 7.34 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 8.8 Hz); 7.49 (d; 2H; 8, 10;

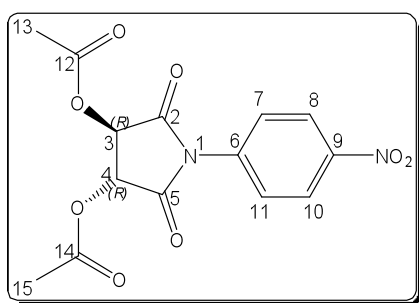
³J_{7,8;10,11} = 8.8 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 20.7 (s; 13, 15); 73.2 (s; 3, 4); 127.8 (s; 7, 11); 129.7 (s; 9); 129.9 (s; 8, 10); 135.5 (s; 6); 168.6 (s; 2, 5); 170.4 (s; 12, 15). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3104 (w) [ν CH Aromat]; 3071 (w) [ν CH Aromat]; 2992 (w) [ν CH Alkan]; 2954 (s) [ν CH Alkan]; 1914 (w); 1740 (s br) [ν Ester, Imid]; 1467 (w); 1394 (m); 1329 (w); 1267 (w); 1198 (s br) [ν Ester]; 1108 (w); 1085 (m); 1061 (m); 1025 (w);

1013 (w); 950 (w); 905 (m); 863 (m); 863 (m); 838 (m) [δ CH Aromat]; 815 (m); 782 (m); 666 (w); 620 (w); 606 (w); 555 (m); 533 (w); 517 (m); 493 (w); 445 (w); 428 (m). **GC/MS** (EI) m/z (%): 328 (14); 327 (36); 325 (100) $[M]^+$; 324 (25); 265 (25); 223 (16); 185 (12); 127 (22); 126 (26); 125 (33); 43 (30). **CHN**: $C_{14}H_{12}ClNO_6$ ($M = 325.70$ g/mol) ber. C 51.63; H 3.71; N 4.30 gef. C 51.50; H 3.51; N 4.16.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +81.9 (c = 1.2 / CHCl_3)$.

4.4.6. (3R,4R)-(+)-N-para-Nitrophenyl-2,3-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (20)

((+)-pNO₂PhAPD)

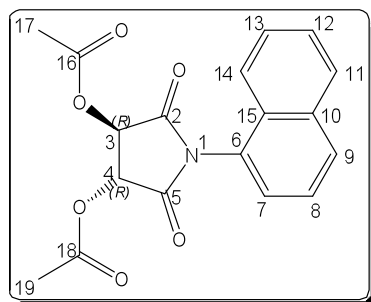


Aus **15** und *p*-Nitroanilin. **Ausbeute**: 46 %. **Form**: farblose nadelförmige Kristalle; stabil. **L_{Sol}**: THF, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT); Aceton, sehr gut (RT); EtOAc, gut (RT); Ethanol, nicht löslich (RT). **T_{Sm}** = 121 °C (Aceton/EtOH / 25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.22 (s; 6H; 13, 15); 5.66 (s; 2H; 3, 4);

7.61 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 8.8$ Hz); 8.31 (d; 2H; 8, 10; $^3J_{7,8;10,11} = 8.8$ Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 20.7 (s; 13, 15); 73.1 (s; 3, 4); 124.9 (s; 7, 11); 127.2 (s; 8, 10); 136.6 (6); 147.8 (s; 9); 168.3 (s; 2, 5); 170.5 (s; 12, 14). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3117 (w) [ν CH Aromat]; 3083 (w) [ν CH Aromat]; 2852 (m) [ν CH Alkan]; 1739 (s br) [ν Imid; Ester]; 1613 (m); 1595 (m); 1543 (s); 1498 (s); 1387 (s); 1352 (s); 1313 (w); 1299 (w); 1244 (s); 1228 (s); 1210 (s); 1184 (s); 1115 (w); 1086 (m); 1063 (m); 1028 (m); 952 (m); 906 (m); 853 (s); 818 (m); 782 (m); 745 (m); 685 (w); 668 (w); 598 (m); 528 (w); 502 (w); 416 (m). **GC/MS** (EI) m/z (%): 337 (36); 336 (40) $[M]^+$; 277 (16); 196 (13); 43 (100). **CHN**: $C_{14}H_{12}N_2O_8$ ($M = 336.25$ g/mol) ber. C 50.01; H 3.60; N 8.33 gef. C 50.23; H 3.50; N 8.41.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +95.1 (c = 0.8 / Aceton)$.

4.4.7. (3*R*,4*R*)-*N*-Naphthyl-3,4-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (21) ((*R,R*)-*NapAPD*)

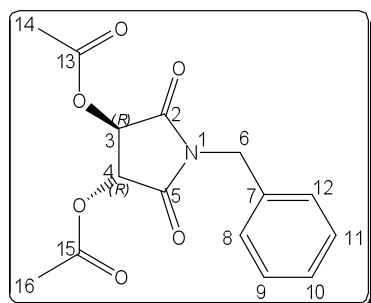


Aus **15** und Naphthylamin. **Ausbeute:** 98 %. **Form:** violetter Feststoff; stabil. **L_{Sol}:** THF, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT); Aceton, sehr gut (RT); EtOAc, gut (RT); Ethanol, nicht löslich (RT). **T_{Sm}** = 128 °C (EtOH/Petrolether). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.16 (s; 3H; 17); 2.26 (s; 3H; 19); 5.55 (d; 1H; 3; ³J = 4.8 Hz); 5.9 (d; 1H; 4; ³J = 4.8 Hz);

7.40 (d; 1H; Aromat; ³J = 7.0 Hz); 7.59 (m; 3H; Aromat); 7.89 (d; 1H; Aromat; ³J = 8,3 Hz); 7.91 (d; 1H, Aromat; ³J = 7.0 Hz); 7.98 (d; 1H; Aromat; ³J = 9.2 Hz). **VT-¹H-NMR:** (600 MHz, (D₆)DMSO) **Koaleszenzpunkt** T = 415 K 6.07 (br s, 2H, 3, 4). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 20.37 (s; 17, 19); 72.8 (s; 3); 74.0 (s; 4); 122.1 (s; 7); 125.4 (s; 9); 126.2 (s; 15); 126.8 (s; 13); 127.5 (s; 14); 127.6 (s; 8); 128.5 (s; 10); 129.4 (s; 11); 130.6 (s; 12); 134.4 (s; 6); 168.9 (s; 2, 5); 170.2 (s; 16, 18); 170.4 (2, 5 od. 16, 18). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3064 (w) [ν CH Aromat]; 2947 (w) [ν CH Alkan]; 2924 (w) [ν CH Alkan]; 1740 (br s) [ν Ester, Imid]; 1599 (w); 1509 (w); 1467 (w); 1402 (m); 1376 (m) [δ CH₃]; 1329 (w); 1218 (s) [ν Ester 1189 (s); 1094 (m); 1162 (m); 1038 (m); 1013 (w); 957 (w); 899 (m); 861 (m); 800 (m); 769 (m); 745 (w); 658 (w); 620 (w); 603 (w); 592 (w); 563 (m); 533 (w); 506 (w); 455 (8w); 420 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 341 (79) [M]⁺; 239 (100); 169 (38); 143 (14); 43 (129). **CHN:** C₁₈H₁₅NO₆ (M = 341.09 g/mol)

Polarimetrie nicht möglich, da Drehwert schwankt.

4.4.8. (3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Benzyl-3,4-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (22) ((+)-*BzAPD*)



Aus **15** und Benzylamin. **Ausbeute:** 87 %. **Form:** farbloser Feststoff; stabil. **L_{Sol}:** THF, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT); Ethanol, nicht löslich (RT). **T_{Sm}** = 117 °C. **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.18 (s; 3H, 13); 2.19 (s; 3H; 14); 4.69 (d; 0.5H; 6; ²J_{6,6'} = 11.7 Hz); 4.70 (d; 0.5H; 6; ²J_{6,6'} = 11.7 Hz); 4.75 (d; 0.5H; 6'; ²J_{6,6'} = 11.7 Hz); 4.76 (d;

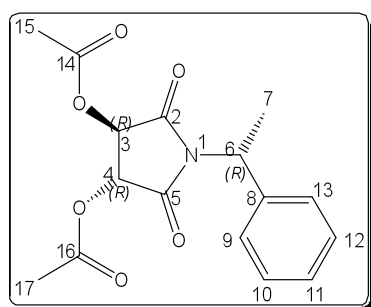
0.5H; 6; ²J_{6,6'} = 11.7 Hz); 5.55 (s; 2H; 3, 4); 7.28 - 7.39 (m; 5H; 8, 9, 10, 11, 12). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 20.1 (s; 14, 16); 43.6 (s; 6); 72.7 (s; 3, 4); 128.3 (s; 10); 128.7 (s; 8, 12); 128.8 (s; 9, 11); 134.4 (s; 7); 169.1 (2, 5); 169.9 (13, 15). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3035 (w) [ν CH Aromat]; 2946 (w) [ν CH Alkan]; 1755 (s) [ν Ester]; 1725 (s) [ν

Imid]; 1606 (w) [ν C=C Aromat]; 1587 (w) [ν C=C Aromat]; 1556 (w); 1538 (w); 1497 (w) [ν C=C Aromat]; 1455 (w); 1434 (m); 1402 (m); 1373 (m); 1350 (m); 1315 (w); 1292 (w); 1221 (br s) [ν Ester]; 1170 (m); 1095 (w); 1073 (m); 1031 (m); 950 (w); 892 (w); 826 (w); 783 (w); 754 (w) [δ CH Aromat]; 737 (w); 702 (m) [δ CH Aromat]; 670 (w); 648 (w); 615 (w); 595 (w); 568 (w); 547 (w); 507 (w); 473 (w); 431 (w); 422 (w); 409 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 306 (27) [M+H]⁺; 246 (51); 202 (20); 186 (100); 175 (31); 132 (10); 106 (22); 43 (32). **CHN**: C₁₅H₁₅NO₆ (M = 305.28 g/mol) ber. C 59.09; H 4.95; N 4.59 gef. C 58.78; H 4.93; N 4.56.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +102.1 (c = 2.1 / \text{CHCl}_3)$.

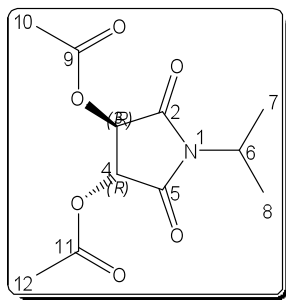
4.4.9. (3R,4R,6R)-N-(1-Methylbenzyl)-3,4-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (23)

((R,R,R)-MeBzAPD)



Aus **15** und (+)- α -Methylbenzylamin. **Ausbeute**: 96 %. **Form**: farbloser Feststoff; stabil. **L_{sol}**: THF, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT); Ethanol, nicht löslich (RT). **T_{Sm}** = 135 °C. **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.81 (d; 3H; 7; ³J_{6,7} = 5.7 Hz); 2.13 (s; 6H; 15, 17); 5.43 (s br; 3H; 3, 4, 6); 7.25 - 7.40 (m; 5H; 8, 10, 11, 12, 13). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 16.2 (s; 7); 20.3 (s; 15, 17); 44.2 (s; 6); 72.6 (s; 3, 4); 127.6 (s; 10, 12); 128.1 (s; 11); 128.5 (s; 9, 13); 138.3 (s; 8); 169.2 (s; 2, 5); 170.0 (s; 14, 16). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3033 (w) [ν CH Aromat]; 2944 (w) [ν CH Alkan]; 1755 (s) [ν Ester]; 1722 (s) [ν Imid]; 1606 (w) [ν C=C Aromat]; 1586 (w) [ν C=C Aromat]; 1497 (w) [ν C=C Aromat]; 1452 (w); 1396 (m); 1375 (m); 1350 (m); 1215 (br s) [ν Ester]; 1109 (w); 1095 (m); 1066 (m); 1037 (m); 1020 (m); 988 (w); 924 (m); 892 (w); 868 (m); 817 (m); 772 (m); 748 (w); 700 (s) [δ CH Aromat]; 671 (w) [δ CH Aromat]; 652 (w); 621 (w); 598 (m); 553 (m); 468 (m); 422 (m). **GC/MS** (EI) m/z(%): 320 (26) [M+H]⁺; 260 (20); 259 (69) [M-AcOH]⁺; 217 (65); 216 (31); 202 (10); 201 (12); 200 (100); 199 (39); 189 (20); 146 (34); 132 (16); 120 (45); 113 (18); 106 (20); 105 (97); 104 (25); 103 (28); 79 (11); 77 (21); 71 (26); 51 (10); 43 (80) [AcO]⁺. **CHN**: C₁₆H₁₇NO₆ (M = 319.11 g/mol) ber C 60.18; H 5.37; N 4.39 gef C 57.16; H 5.18; N 4.52.

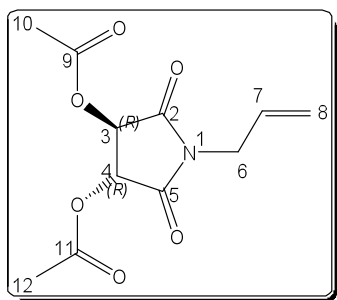
4.4.10. (3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Isopropyl-3,4-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (24) ((+)-*i*PrAPD)



Aus **15** und Isopropylamin. **Ausbeute:** 98%. **Form:** farbloser Feststoff; stabil. **L_{Sol}:** THF, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT); Ethanol, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 124 °C. **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.37 (d; 3H; 7; ³J_{6,7} = 4.9 Hz); 1.39 (d; 3H; 8; ³J_{6,7,8} = 4.9 Hz); 2.17 (s; 6H; 10, 12); 4.38 (hep; 1H; 6; ³J_{6,7,8} = 7.0 Hz); 5.44 (s; 2H; 3, 4). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 18.8 (s; 7); 19.2 (s; 8); 20.3 (s; 10, 12); 44.9 (s; 6); 72.6 (s; 3, 4); 169.2 (2, 5); 169.8 (s; 9, 11). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2981 (m) [ν CH Alkan]; 2940 (w) [ν CH Alkan]; 2884 (w) [ν CH Alkan]; 1787 (w) [ν Imid]; 1747 (s) [ν Ester]; 1721 (s) [ν Imid]; 1459 (w); 1371 (br s) [δ CH₃]; 1262 (w); 1216 (br s) [ν Ester]; 1135 (w); 1069 (br s); 1009 (w); 995 (w); 902 (m); 869 (m); 843 (m); 833 (w); 808 (m); 687 (w); 676 (w); 655 (m); 603 (m); 567 (w); 547 (m); 510 (w); 469 (m); 417 (m). **GC/MS** (EI) m/z (%): 258 (84) [M+H]⁺; 198 (93); 182 (23); 155 (95); 138 (31); 127 (13); 43 (100). **CHN:** C₁₁H₁₇NO₆ (M = 257.24 g/mol) ber. C 51.36; H 5.88; N 5.44 gef. C 51.08; H 5.67; N 5.35.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +102.5 (c = 0.9 / \text{CHCl}_3)$.

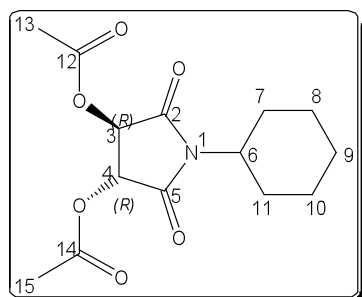
4.4.11. (3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Allyl-2,3-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (25) ((+)-*Allyl*APD)



Aus **15** und Allylamin **Ausbeute:** 91 %. **Form:** farbloser Feststoff. **L_{Sol}:** THF, sehr gut (RT); Et₂O, sehr gut (RT). **T_{Sm}** = 64 °C. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.15 (s; 6H; 10, 12); 4.13 (d; 2H; 6; ³J_{6,7} = 4.7 Hz); 5.17 (d; 1H; 8; ³J_{7,8} = 9.6 Hz); 5.26 (d; 1H; 8'; ³J_{7,8} = 16 Hz); 5.49 (s; 2H; 3, 4); 5.74 (m; 1H; 7). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 20.6 (s; 10, 12); 41.7 (s; 6); 73.1 (s; 3, 4); 119.3 (s; 8); 130.0 (s; 7); 169.3 (s; 2, 5); 170.3 (s; 9, 11). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3095 (w) [ν CH Alken]; 3027 (w) [ν CH Alken]; 2990 (m) [ν CH Alkan]; 2960 (m) [ν CH Alkan]; 2927 (w) [ν CH Alkan]; 1794 (w) [ν Imid]; 1727 (s br) [ν Ester, Imid]; 1430 (m); 1402 (m); 1369 (m); 1333 (w); 1264 (w); 1222 (s br) [ν Ester]; 1178 (m); 1101 (m); 1029 (m); 996 (m); 932 (w); 917 (w); 883 (w); 862 (m); 800 (m); 708 (w); 685 (w); 659 (w); 634 (w); 598 (w); 549 (m); 526 (m); 486 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 256 (100) [M+H]⁺; 255 (35); 197 (15); 196 (96); 195 (25); 153 (54); 152 (15); 136 (24); 135 (114); 125 (15); 56 (16); 42 (10). **CHN:** C₁₁H₁₃NO₆ (M = 255.20 g/mol).

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +102.9 (c = 1.1 / \text{Aceton})$.

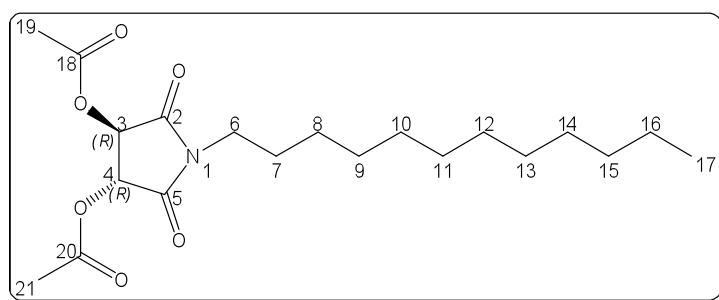
4.4.12. (3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Cyclohexyl-2,3-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion (26) ((+)-*CyAPD*)



Aus **15** und Cyclohexylamin. **Ausbeute:** 99 %. **Form:** gelbes stark viskoses Öl. **L_{Sol}:** THF, sehr gut (RT); Et₂O, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, CDCl₃): (H,H-COSY) δ (ppm) = 1.23 (m; 3H), 1.62 (m; 3H), 1.79 (m; 2H), 2.08 (m; 2H) (7, 8, 9, 10, 11); 2.13 (s; 6H; 13, 15); 3.96 (m; 1H; 6); 5.42 (s; 2H; 3, 4). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 20.2 (s; 13, 15); 24.9 (s); 25.6 (s); 28.5 (s); 28.9 (s); 29.7 (s) (7, 8, 9, 10, 11); 52.7 (6); 72.6 (s; 3, 4); 169.2 (s; 2, 5); 169.7 (s; 12, 14). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2938 (w) [ν CH Alkan]; (w) [ν CH Aromat]; 1757 (br s) [ν Ester]; 1727 (s) [ν Imid]; 1377 (s) [δ CH₃]; 1222 (br s) [ν Ester]; 1146 (w); 1087 (m); 1048 (m); 947 (w); 894 (w); 809 (w); 626 (w); 596 (w); 553 (w); 440 (w). **GC/MS** (EI) *m/z* (%): 298 (16) [MH]⁺; 238 (14); 216 (14); 174 (50); 156 (100); 114 (13); 55 (11); 43 (94). **CHN:** C₁₄H₁₉NO₆ (M = 297.12 g/mol) ber. C 56.56; H 5.44; N 4.71 gef. C 55.50; H 6.51; N 4.16.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +82.2 (c = 1.3 / \text{CHCl}_3)$.

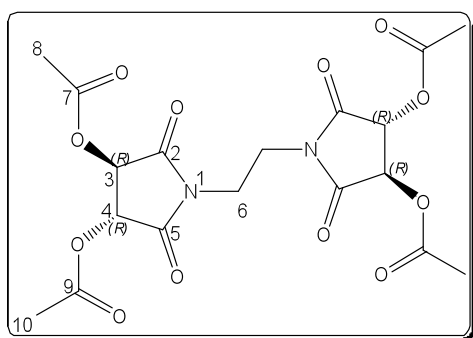
4.4.13. (3*R*,4*R*)-*N*-*n*-Dodecyl-3,4-diacetylpyrrolidin-2,5-dion (27) ((*R,R*)-*DoAPD*)



Aus **15** und Dodecylamin. **Ausbeute:** 99 %. **Form:** rotes Öl. **L_{Sol}:** Aceton, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT); THF, sehr gut (RT); Ethanol, unlöslich (RT) **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.84 (t; 3H; 17; ³J_{16,17} = 6.3 Hz); 1.22 (s; 16H; 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16); 1.26 (s; 2H; 7); 1.57 (t; 2H; 7; ³J = 5.7 Hz); 2.15 (s; 6H; 19, 21); 3.52 (m; 2H; 6); 5.47 (s; 2H; 3, 4). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.9 (s; 17); 20.2 (s; 19, 21); 22.6 (s; 16); 26.6 (s; 15); 27.2 (s; 14); 28.9 (s; 13); 29.2 (s; 11, 12); 29.3 (s; 10); 29.4 (s; 9); 29.7 (s; 8); 31.8 (s; 7); 39.5 (s; 6); 72.8 (s; 3, 4). 169.3 (s; 2, 5); 169.8 (s; 18, 20). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2925 (s) [ν CH Alkan]; 2855 (s) [ν CH Alkan]; 1757 (ν Ester); 1726 (s) [ν Imid]; 1465 (w); 1439 (w); 1404 (m); 1374 (m) [δ CH₃]; 1222 (br s) [ν Ester]; 1162 (w); 1136 (w); 1071 (m). **GC/MS**

(EI) m/z (%): 385 (18); 384 (100) [M+H]⁺; 383 (27); 325 (12); 324 (65); 323 (20); 282 (17); 281 (78); 264 (21); 156 (19); 43 (25). **CHN**: C₂₀H₃₃NO₆ (M = 383.48 g/mol).

4.4.14. (3*R*,3'*R*,4*R*,4'*R*)-(+)-1*N*,2*N*-Ethylbis(2,3-diacetoxypyrrolidin-2,5-dion) (28)
((+)-Et[APD]₂)

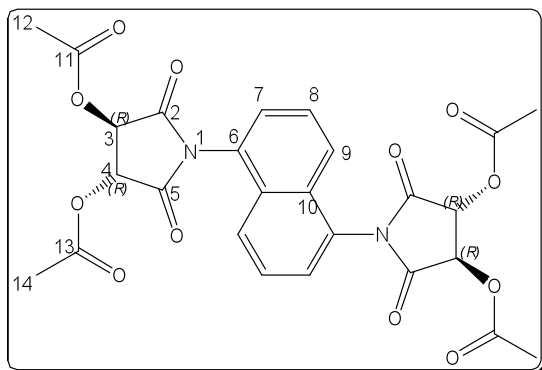


Aus **15** und Etylendiamin. **Ausbeute**: 9.2 %. **Form**: farbloser Feststoff; stabil. **L_{sol}**: THF, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT); Aceton, sehr gut (RT); Ethanol, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 156 °C. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) 2.21 (s; 12H; 8, 8', 10, 10'); 3.85 (m; 4H; 6, 6'); 5.57 (s; 4H; 3, 3', 4, 4'). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 20.7 (s; 8,

8', 10, 10'); 37.7 (s; 6, 6'); 72.9 (s; 3, 3', 4, 4'); 170.0 (s; 2, 2', 5, 5'); 170.1 (s; 7, 7', 9, 9'). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3019 (w); 2968 (w) [ν CH Alkan]; 2941 (w) [ν CH Alkan]; 1752 (s) [ν Ester]; 1722 (s) [ν Imid]; 1450 (w); 1432 (w); 1415 (w); 1379 (w); 1348 (w); 1252 – 1212 (s br) [ν Ester]; 1163 (m); 1082 (m); 1060 (m); 987 (w); 963 (w); 921 (w); 895 (m); 805 (w); 665 (w); 782 (w); 592 (w); 559 (w); 549 (w); 429 (w). **CHN**: C₁₈H₂₀N₂O₁₂ (M = 456.36 g/mol).

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +101.2 (c = 0.004 / \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

4.4.15. (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)



Aus **15** und 1,5-Diaminonaphthalin. **Ausbeute**: 98 %. **Form**: roter Feststoff; stabil. **L_{sol}**: THF, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT); Aceton, sehr gut (RT); Ethanol, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 190 - 195 °C (EtAcO/EtOH/78 °C). **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) 2.26 (s; 6H; 12, 12'); 2.29 (s; 6H; 14, 14'); 5.50 (s; 2H; 3, 3'); 5.88 (s; 2H; 4, 4'); 7.50 (s; 2H; 7, 7'); 7.67 (s 2H; 8, 8'); 7.97 (s 2H; 9, 9'). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 10.5 (s; 12, 12', 14, 14'); 72.8 (s; 3, 3'); 74.2 (s; 4, 4'); 127.1 (s); 127.3 (s); 128.3 (s); 130.6 (s) (6, 7, 8, 9, 10); 168.1 (s; 2, 2'); 168.2 (s; 5, 5'); 170.3 (s; 11,

11', 13, 13'). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2968 (w br) [v CH Aromat, Alkan]; 1732 (s br) [v Ester, Imid]; 1421 (m); 1375 (m) [δ CH₃]; 1223 (s br) [v Ester]; 1092 (w); 1019 (w); 910 (w); 873 (w); 794 (w). **MALDI** m/z: 554 [M]⁺. **CHN** C₂₆H₂₂N₂O₁₂ (M = 554.12 g/mol) ber. C 56.32; H 4.00; N 5.05 gef. C 55.12; H 4.67; N 4.68.

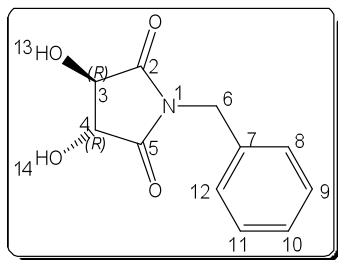
Polarimetrie nicht möglich, da der Drehwert schwankt.

4.5. Synthese von *N*-substituierten-3,4-Dihydroxypyrrolidin-2,5-dione (*DPD*'s)

4.5.1. Allgemeine Vorschrift

In einem 250 ml Rundkolben mit großem Magnetührstäbchen, Wasserabscheider, Rückflusskühler und Trockenrohr werden in 150 ml Xylol (technisch) 180.0 mmol eines primären Amins und 27.0 g (180.0) mmol feingepulverte *L*-(+)-Weinsäure (*D*-(-)-Weinsäure) unter ständigen rühren so lange erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet (theoretisch: 6.6 ml (372.0 mmol); ca. fünf Stunden). Beim Erwärmen bildet sich nach kurzer Zeit teilweise ein farbloser voluminöser Feststoff und die Lösung kann nicht mehr gerührt werden. Dieser löst sich bei 160°C (Ölbad) langsam auf und die Lösung verfärbt sich rot. Kurz vor Ende der Reaktion kann das Produkt unter heftigem Aufsieden auskristallisieren. Der Kolben sollte deshalb nur halb gefüllt sein. Nach dem Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur wird der Feststoff abfiltriert, mit Xylol und anschließend mit wenig kaltem Ethanol (bei *PhDPD* und *BzDPD*) oder Hexan (bei *BuDPD*, *OcDPD* und *DoDPD*) mehrmals gewaschen und aus heißem Ethanol (bei *PhDPD* und *BzDPD*) oder EtAcO (bei *BuDPD*, *OcDPD* und *DoDPD*) umkristallisiert.

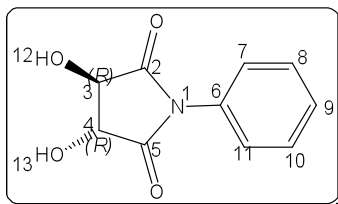
4.5.2. (3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Benzyl-3,4-dihydroxypyrrolidin-2,5-dion (30) ((+)-*BzDPD*)



Aus (*L*)-(+)-Weinsäure und Benzylamin. **Ausbeute:** 73 %. **Form:** farbloser Feststoff; stabil. **L_{sol}:** Pyridin, sehr gut (RT); DMSO, gut (RT); MeOH, gut (RT); THF, gut (RF); Et₂O, gut (RF); EtOH, gut (RF); Aceton, unlöslich (RT); Xylol, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 201 °C (EtOH/77 °C). **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 4.38 (d; 2H; 3, 4; ³J_{3,13;4,14} = 4.8 Hz); 4.55 (d; 1H; 6; ²J_{6,6'} = 14.4 Hz); 4.58 (d; 1H; 6'; ²J_{6,6'} = 14.4 Hz). 6.29 (d; 2H; 13, 14; ³J_{3,13;4,14} = 6.4 Hz); 7.26 (d; 2H; 8, 12; ³J_{8,9;11,12} = 6.8 Hz); 7.28 (t; 1H; 10; ³J_{9,10;10,11} = 7.5 Hz); 7.32 (t; 2H; 9, 11; ³J_{8,9;9,10;10,11;11,12} = 7.1 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 41.0 (s; 6); 75.1 (s; 3, 4); 127.9 (s; 10); 128.0 (s; 8, 12); 129.0 (s; 9, 11); 143.0 (s; 7); 174.9 (s; 2, 5). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3284 (s br) [ν Alkohol]; 3031 (w) [ν CH Aromat]; 2916 (w) [ν CH Alkan]; 1781 (w) [ν Imid]; 1709 (s br) [ν Imid]; 1495 (w); 1455 (m); 1395 (s); 1351 (s); 1295 (m); 1277 (w); 1215 (m); 1159 (s); 1098 (s) [Aromat]; 1076 (s) [Aromat]; 1044 (m) [Aromat]; 1009 (s) [Aromat]; 794 (m); 747 (m) [δ CH Aromat]; 692 (s) [δ CH Aromat]; 663 (m); 609 (m); 564 (m); 531 (m); 505 (m). **GC/MS** (EI) m/z (%): 222 (30) [M+H]⁺; 91 (100) [Benzyl]⁺. **CHN:** C₁₁H₁₁NO₄ (M = 221,21 g/mol) ber: C 59.73; H 5.03; N 6.33 gef: C 59.55; H 5.37; N 6.20.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +129.5 (c = 1.4 / \text{MeOH})$.

4.5.3. (3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Phenyl-3,4-dihydroxypyrrolidin-2,5-dion (31) ((+)-*PhDPD*)

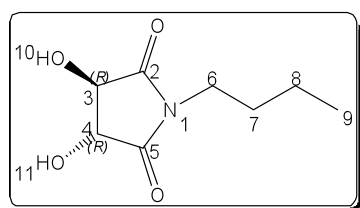


Aus (*L*)-(+)-Weinsäure und Anilin. **Ausbeute:** 83 %. **Form:** farbloser Feststoff; stabil. **L_{sol}:** Pyridin, sehr gut (RT); DMF, sehr gut (RT); DMSO, gut (RT); MeOH, gut (RT); THF, gut (RF); Et₂O, gut (RF); EtOH, gut (RF); Aceton, unlöslich (RT); Xylol, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 251 °C (EtOH/78 °C). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 4.58 (dd; 2H; 3, 4; ³J_{3,12;4,13} = 4.5 Hz, ⁴J_{3,13;4,12} = 1.2 Hz); 6.40 (dd; 2H; 12, 13; ³J_{3,12;4,13} = 4.7 Hz, ⁴J_{3,13;4,12} = 1.5 Hz); 7.31 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 7.4 Hz); 7.47 (t; 1H; 9; ³J_{8,9;9,10} = 7.2 Hz); 7.49 (t; 2H; 8, 10; ³J_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 7.8 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 74.9 (s; 3, 4); 127.3 (s; 7, 11); 128.8 (s; 9); 129.3 (s; 8, 10); 132.5 (s; 6); 174.1 (s; 2, 5). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3354 (s br) [ν Alkohol]; 3059 (m) [ν CH Aromat]; 2946 (m) [ν CH Alkan]; 1948 (w); 1886 (w); 1799 (w); 1728 (s) [ν Imid]; 1709 (s) [ν Imid];

1597 (m) [ν C=C Aromat]; 1536 (m) [ν C=C Aromat]; 1503 (s) [ν C=C Aromat]; 1454 (w); 1445 (w); 1429 (w); 1401 (s); 1348 (s); 1288 (m); 1250 (w); 1188 (s); 1136 (m); 1106 (s) [Aromat]; 1071 (m) [Aromat]; 1049 (m) [Aromat]; 1003 (s) [Aromat]; 912 (m); 841 (w); 817 (w); 806 (m); 741 (s) [δ CH Aromat]; 687 (s) [δ CH Aromat]; 660 (w); 649 (w); 623 (w); 614 (w); 586 (w); 539 (m); 528 (w); 503 (m); 440 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 207 (60) $[M]^+$; 179 (15); 151 (60); 137 (13); 119 (24); 91 (26); 77 (26) $[C_6H_5]^+$; 60 (100); 51 (17); 42 (43) $[CO_2]$. **CHN**: $C_{10}H_9NO_4$ (M = 207.18 g/mol) ber: C 57.97; H 4.38; N 6.76 gef: C 58.21; H 4.80; N 6.85.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +129.0 (c = 1.7 / MeOH)$.

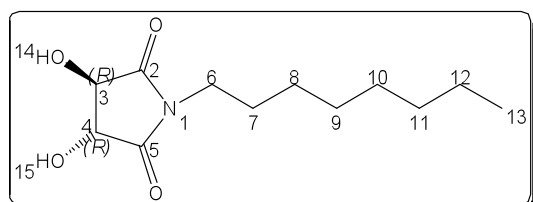
4.5.4. (3R,4R)-(+)-N-n-Butyl-2,3-dihydroxypyrrolidin-2,5-dion (32) ((+)-BuDPD)



Aus (*L*)-(+)-Weinsäure und *n*-Butylamin. **Ausbeute**: 61 %. **Form**: farbloser Feststoff, stabil. **LSol**: THF, sehr gut (RT); MeOH, gut (RT); DMSO, gut (RT); $CHCl_3$, schlecht (RT); Hexan, unlöslich (RT); Xylol, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 125 °C (EtOH/78 °C). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 0.85 (t; 3H; 9; $^3J_{8,9} = 7.3$ Hz); 1.23 (sext; 2H; 8; $^3J_{7,8,8,9} = 7.6$ Hz); 1.45 (quin; 2H; 7; $^3J_{6,7,7,8} = 7.3$ Hz); 3.34 (m; 2H; 6); 4.31 (s; 2H; 3, 4); 6.24 (s br; 2H; 10, 11). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 13.9 (s; 9); 19.9 (s; 8); 29.6 (s; 7); 37.8 (s; 6); 74.8 (s; 3, 4); 175.2 (s; 2, 5). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3397 (m br) [ν Alkohol]; 2923 (m) [ν CH Alkan]; 2853 (m) [ν CH Alkan]; 1701 (s) [ν Imid]; 1542 (w); 1467 (w); 1405 (w); 1346 (w); 1281 (w); 1210 (w); 1163 (w); 1142 (w); 1085 (m) [ν Alkohol]; 985 (w); 860 (w); 811 (w); 783 (w); 724 (w); 656 (w); 603 (w); 532 **GC/MS** (EI) m/z (%): 189 (10); 188 (100) $[M+H]^+$; 158 (10); 141 (41); 132 (50) $[M-Bu]^+$; 113 (47) $[M-Bu-H_2O]^+$; 112 (11); 104 (18); 100 (11); 99 (36); 98 (11); 71 (43); 70 (13); 61 (16); 60 (84); 56 (15); 44 (11); 43 (14); 42 (60); 41 (20). **CHN**: $C_8H_{13}NO_4$ (M = 187.19 g/mol) ber: C 51.33; H 7.00; N 7.48 gef: C 51.25; H 7.09; N 7.42.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +191.2 (c = 0.6 / MeOH)$.

4.5.5a. (3R,4R)-(+)-N-Octyl-2,3-dihydroxypyrrolidin-2,5-dion (33) ((+)-OcDPD)



Aus (*L*)-(+)-Weinsäure und Octylamin. **Ausbeute**: 65 %. **Form**: farbloser Feststoff, stabil. **LSol**: THF, sehr gut (RT); MeOH, gut (RT);

DMSO, gut (RT); CHCl₃, schlecht (RT); Hexan, unlöslich (RT); Xylol, unlöslich (RT); EtAcO, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 128 °C (EtAcO/84 °C). **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 0.85 (t; 3H; 13; ³J_{12,13} = 6.6 Hz); 1.24 (s br; 10H; 8, 9, 10, 11, 12); 1.47 (quin; 2H; 7; ³J_{6,7;7,8} = 7.4 Hz); 3.34 (m; 2H; 6); 4.30 (s; 2H; 3, 4); 6.25 (s br; 2H; 14, 15). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 14.4 (s; 13); 22.5 (s; 12); 26.6 (s; 11); 27.5 (s; 10); 29.0 (s; 9); 31.6 (s; 7); 38.1 (s; 6); 74.8 (s; 3, 4); 175.1 (2, 5). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3397 (m br) [v Alkhol]; 2923 (m) [v CH Alkan]; 2853 (m) [v CH Alkan]; 1701 (s) [v Imid]; 1542 (w); 1467 (w); 1405 (w); 1346 (w); 1281 (w); 1210 (w); 1163 (w); 1142 (w); 1085 (m) [v Alkhol]; 985 (w); 860 (w); 811 (w); 783 (w); 724 (w); 656 (w); 603 (w); 532 (w). **GC/MS** (80 – 280 °C / DMSO / 21.3 min) (EI) m/z (%): 245 (14); 244 (100) [M+H]⁺; 243 (17), 225 (13) [M-H₂O]⁺; 196 (10) [M-H₂O-Et]⁺; 169 (45) [M-H₂O-Butyl]⁺; 168 (25); 156 (22); 155 (89) [M-H₂O-Pentyl]⁺; 154 (24); 140 (29); 132 (90) [M-Octyl]⁺; 127 (18); 126 (10); 114 (10); 113 (17); 112 (29) [Octyl]⁺; 104 (28); 99 (53) [Heptyl]⁺; 98 (38); 85 (45); 84 (14); 83 (11); 71 (53) [Pentyl]⁺; 70 (20); 69 (26); 61 (28); 60 (87); 56 (18); 55 (24); 44 (11); 43 (30); 42 (60); 41 (50); 40 (17). **CHN**: C₁₂H₂₁NO₄ (M = 243.30 g/mol) ber: C 59.24; H 8.70; N 5.76 gef: C 59.16; H 8.71; N 5.71.

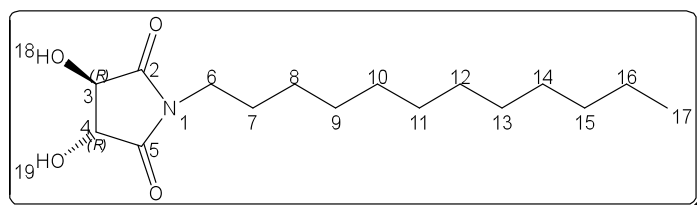
Pol. $[\alpha]_D^{20} = +110.7 (c = 0.9 / MeOH)$.

4.5.5b. (3*S*,4*S*)-(-)-*N*-Octyl-2,3-dihydroxypyrrolidin-2,5-dion (*ent*-33) ((-)-*OcDPD*)

Aus (*D*)-(-)-Weinsäure und Octylamin. **Ausbeute**: 61 %. **Form**: farbloser Feststoff. **T_{Sm}** = 137 °C. **¹H-, ¹³C{¹H}-NMR, GC/MS-Spektren** identisch mit **33**.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = -117.6 (c = 0.9 / MeOH)$.

4.5.6. (3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Dodecyl-2,3-dihydroxypyrrolidin-2,5-dion (34) ((+)-*DoDPD*)



Aus (*L*)-(+)-Weinsäure und Dodecylamin. **Ausbeute**: 70 %. **Form**: farbloser Feststoff; stabil. **L_{Sol}**: Ethanol, sehr gut (RF); DMSO,

gut (RT); MeOH, gut (RT); CHCl₃, schlecht (RT); Hexan, unlöslich (RT); Xylol, unlöslich (RT); EtAcO, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 120–131 °C (EtAcO/84 °C). **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 0.86 (t; 3H; 17; ³J_{16,17} = 7.1 Hz); 1.28 (s br; 18H; 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16); 1.46 (m; 2H; 7); 3.33 (m; 2H; 6); 4.30 (s; 2H; 3, 4); 6.25 (s br; 2H; 18, 19).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, 25 °C, (D_6) DMSO): δ (ppm) = 14.4 (s; 17); 22.6 (s; 16); 27.5 (s; 15); 29.0 (s; 14); 29.2 (s; 13); 29.3 (s; 12); 29.3 (s; 11); 29.4 (s; 10); 29.4 (s; 9); 29.5 (s; 8); 31.8 (s; 7); 38.1 (s; 6) 74.8 (s; 3, 4); 175.2 (s; 2, 5). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3397 (m br) [v Alkohol]; 2956 (w) [v CH Alkan]; 2920 (s) [v CH Alkan]; 2850 (s) [v CH Alkan]; 1706 (s) [v Imid]; 1647 (w); 1466 (w); 1404 (w); 1347 (w); 1081 (m) [v Alkohol]; 809 (w); 722 (w); 535 (w). **GC/MS**: nicht nachweisbar. **CHN**: $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NO}_4$ (M = 299.41 g/mol) ber: C 64.18; H 9.76; N 4.68 gef: C 63.56; H 10.72; N 4.68.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +81.8(c = 0.9 / \text{MeOH})$.

4.6. Synthese von *N*-substituierten 3,4-Dihydroxypyrrolidinen

4.6.1. Allgemeine Vorschrift für die Zyklisierung

In einem 20 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen und Rückflusskühler werden unter Schutzgas 3.1 g (6.0 mmol) **12** oder 3.7 g (6.0 mmol) **13** bzw. 2.6 g (6 mmol) **14** und 24.0 mmol eines primären Amins in 10 ml trockenem Dioxan 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt und gerührt. Nachdem sich die klare Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt hat, wird das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in 30 ml Chloroform aufgenommen und dreimal mit je 15 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie. Bei Verwendung von **14** wird der Rückstand nach Entfernen des Dioxans in 50 ml kaltem THF aufgenommen, das kristallisierte Salz wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgt mittels Kristallisation.

4.6.1.1. Entschützung: BzO-Gruppe

6.0 mmol (*S,S*)-BzOP und 500 mg Pd/C (10 %) in 10 ml Methanol suspendiert und unter fünf bar Wasserstoffdruck fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird über Celite klarfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgt mittels Kristallisation.

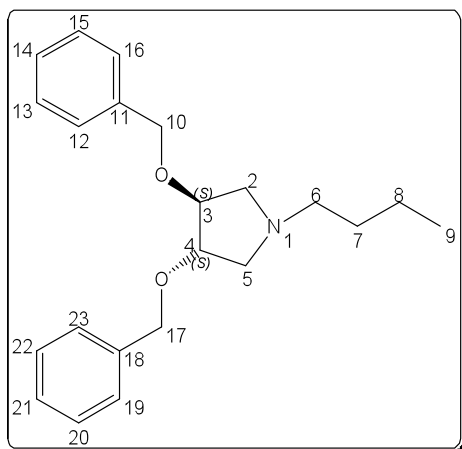
4.6.1.2. Entschützung: MOM-Gruppe

In einem 50 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 6.0 mmol (*S,S*)-*MOMOP* in 10 ml Methanol gelöst und mit 20 mmol konzentrierter Salzsäure versetzt und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird am Rotationsverdampfer und anschließend im Hochvakuum eingeeengt und der Rückstand in 20 ml Methanol aufgenommen und mit einer 2.5 M Natriumhydroxid alkalisch gemacht. Die entstehende Suspension wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mehrere Mal mit geringen Mengen an THF extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung erfolgt mittels Kristallisation.

4.6.2. Allgemeine Vorschrift für die Reduktion

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Rückflusskühler und Tropftrichter werden unter Schutzgas 72.0 mmol (*R,R*)-*APD* bzw. (*R,R*)-*DPD* in 250 ml trockenem THF suspendiert bzw. gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zur Suspension/Lösung tropft man 504.0 mmol BMS bzw. $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ und rührt anschließend 48 Stunden bei Raumtemperatur. Im Falle von (*R,R*)-*DPD* löst der Feststoff unter Gasentwicklung auf. Bei (*R,R*)-*APD* ist dagegen keine Gasentwicklung zu beobachten. Nach 24 Stunden gibt man weitere 72.0 mmol BMS bzw. $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ zur Lösung. Die fast farblose Lösung kühlt man auf 0 °C, tropft vorsichtig 75 ml Methanol zu und rührt so lange bis keine Gasentwicklung mehr zu erkennen ist (ca. fünf Stunden). Die Lösung wird eingeeengt und der Rückstand in 250 ml Methanol aufgenommen und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach nochmaligem Lösen in 250 ml Methanol wird nicht gelöster Rückstand abfiltriert und 24 Stunden bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene gelbe Öl wird in geringen Mengen an Ethylacetat zur Kristallisation gebracht (– 20 bis 25 °C). Der Feststoff wird mit ein wenig Ethylacetat gewaschen und die Waschlösung leicht eingeeengt. Der so gesammelte Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

4.6.3. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-*n*-Butyl-3,4-bis(benzyloxy)pyrrolidin (35) ((+)-*BuBzOP*)

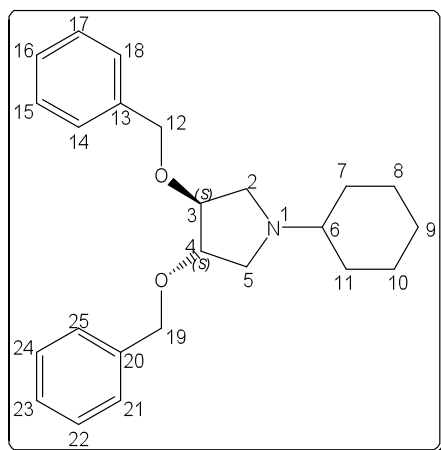


Aus **13** und *n*-Butylamin. **Ausbeute:** 92 %. **Form:** gelbes Öl. **LSol:** CHCl₃, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.97 (t; 3H; 9; ³J_{8,9} = 7.1 Hz); 1.45 (m; 4H; 7, 8); 2.46 (m; 2H; 6); 2.63 (dd; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 10.2 Hz, ³J_{2,3;4,5;trans} = 4.3 Hz); 2.94 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 9.7 Hz, ³J_{2,3;4,5;cis} = 6.1 Hz); 4.11 (t; 2H; 3, 4; ³J_{2,3;4,5} = 4.4 Hz); 4.56 (s; 4H; 10, 17); 7.37 (m; 10H; 12, 13, 14, 15, 16, 19, 20, 21, 22, 23). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm)

= 14.5 (s; 9); 21.2 (s; 8); 30.9 (s; 7); 56.7 (s; 6); 59.2 (s; 2, 5); 71.8 (s; 3, 4); 84.0 (s; 10, 17); 128.0 (s; 14, 21); 128.4 (s; 12, 16, 19, 23); 128.8 (s; 13, 15, 20, 22); 138.7 (s; 11, 18). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3088 (w) [ν CH Aromat]; 3063 (w) [ν CH Aromat]; 3030 (w) [ν CH Aromat]; 2956 (s) [ν CH Alkan]; 2930 (s) [ν CH Alkan]; 2861 (s) [ν CH Alkan]; 2792 (m) [ν CH Alkan]; 1496 (w); 1455 (m) [δ CH₂]; 1378 (w); 1366 (w); 1334 (w); 1253 (w); 1204 (w); 1159 (w); 1118 (s) [ν BzO]; 1028 (w); 993 (w); 909 (w); 874 (w); 843 (w); 818 (w); 734 (s) [δ CH Aromat]; 698 (s) [δ CH Aromat]; 611 (w); 459 (w). **GC/MS** (CHCl₃ / CH₂Cl₂/120–280 °C/16.70 min) (EI) m/z (%): 297 (14); 296 (69) [M-C₃H₇]⁺; 126 (36); 98 (11); 96 (18); 91 (100) [Benzyl]⁺; 86 (11); 84 (13); 65 (14). **CHN:** C₂₂H₂₉NO₂ (M = 339.47 g/mol).

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +29.3$ (c = 0.9 / Aceton).

4.6.4. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Cyclohexyl-3,4-bis(benzyloxy)pyrrolidin (36) ((+)-*CyBzOP*)

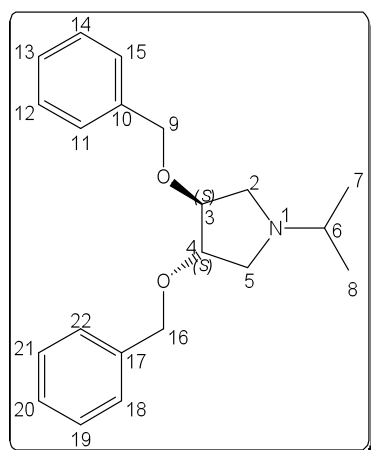


Aus **13** und Cyclohexylamin. **Ausbeute:** 75 %. **Form:** farbloser Feststoff. **LSol:** CHCl₃, sehr gut (RT); EtAcO, sehr gut (RT). **R_f** = 0.63 (Kieselgel; EtAcO /Hexan/NH₃aq 2:8:0.05). **T_{sm}** = 36–38 °C. **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.27 (m; 5H; 7, 8, 9, 10, 11 äq); 1.64 (m; 1H; 9 ax); 1.78 (m; 2H; 8, 10 ax); 1.94 (m; 2H; 7, 11 ax); 2.07 (m; 1H; 6); 2.70 (dd; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 10.0 Hz, ³J_{2,3;4,5;trans} = 4.3 Hz); 3.03 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 9.6 Hz, ³J_{2,3;4,5;cis} = 6.1 Hz); 4.09 (t; 2H;

3, 4; $^3J_{2,3;4,5} = 4.7$ Hz); 4.56 (psd; 4H; 12, 19; $^{ps}J_{12,12';18,18'} = 2.0$ Hz); 7.31 – 7.38 (m; 10; 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 25). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): δ (ppm) = 25.0 (s; 8); 25.1 (s; 10); 26.1 (s; 9); 31.1 (s; 7); 31.2 (s; 11); 56.0 (s; 2, 5); 63.1 (s; 6); 71.4 (s; 12, 19); 83.2 (s; 3, 4); 127.6 (s; 16, 23); 127.8 (s; 14, 18, 21, 25); 128.4 (s; 13, 17, 22, 24); 138.4 (s; 13, 20). **IR** ($CHCl_3$): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3080 (w) [ν CH Aromat]; 3066 (w) [ν CH Aromat]; 3005 (m) [ν CH Aromat]; 2932 (s) [ν CH Alkan]; 2857 (m) [ν CH Alkan]; 2796 (w) [ν CH N-Alkan]; 1496 (w); 1454 (m) [δ CH_2]; 1368 (w); 1261 (w); 1098 (m br) [ν BzO]. **GC/MS** (EI) m/z (%): 322 (45); 152 (47); 112 (59); 91 (100); 65 (16); 55 (12). **CHN**: $C_{24}H_{31}NO_2$ ($M = 365.51$ g/mol).

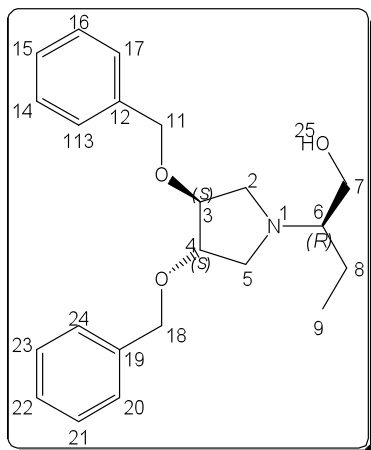
Pol. $[\alpha]_D^{20} = +14.8$ ($c = 0.2 / CHCl_3$).

4.6.5. (3*S*,4*S*)-*N*-Isopropyl-3,4-bis(benzyloxy)pyrrolidin (37) ((*S,S*)-*i*PrBzOP)

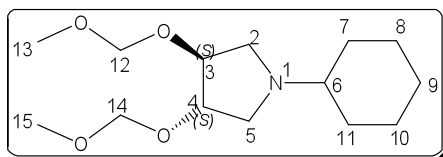


Aus **13** und Isopropylamin. **Ausbeute**: 96 %. **Form**: gelbes Öl. **LSol**: $CHCl_3$, sehr gut (RT); EtAcO, sehr gut (RT); MeOH, unlöslich (RT). 1H -NMR (400 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.16 (pst; 6H; 7, 8; $^{ps}J_{6,7;6,8} = 6.7$ Hz); 2.48 (sep; 1H; 6; $^3J_{6,7;6,8} = 6.3$ Hz); 2.73 (dd; 2H; 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 10.2$, $^3J_{2,3;4,5;trans} = 3.8$ Hz); 3.04 (dd; 2H; 2', 5'; $^2J_{2,2';5,5'} = 9.8$ Hz, $^3J_{2,3;4,5;cis} = 6.0$ Hz); 4.11 (t; 2H; 3, 4; $^3J_{2,3;4,5} = 4.4$ Hz); 4.56 (psd; 4H; 9, 16; $^{ps}J_{9,9';16,16'} = 3.2$ Hz); 7.39 (m; 10H; Aromat). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): δ (ppm) = 20.8 (s;

7, 8); 21.0 (s; 7, 8); 54.6 (s; 6); 56.2 (s; 2, 5); 71.4 (s; 9,16); 83.4 (s; 3, 4); 127.6 (s; 13, 20); 127.8 (s; 11, 15, 18, 22); 128.4 (s; 12, 14, 19, 21); 138.9 (s; 10, 17). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3088 (w) [ν CH Aromat]; 3063 (w) [ν CH Aromat]; 3030 (w) [ν CH Aromat]; 2969 (s) [ν CH Alkan]; 2873 (s) [ν CH Alkan]; 2791 (m) [ν CH N-Alkan]; 1948–1737 (w) [OK Aromat]; 1594 (w); 1496 (m); 1455 (s); 1368 (s) [δ CH_3]; 1322 (w); 1218 (w); 1175 (s); 1114 (s br) [ν BzO]; 1027 (w); 1066 (w); 962 (w); 939 (w); 909 (w); 873 (w); 819 (m); 790 (w); 744 (s) [δ CH Aromat]; 697 (s) [δ CH Aromat]; 668 (m); 603 (w); 572 (m); 554 (m); 458 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 326 (15) [$M+H$] $^+$; 311 (21); 310 (94) [$M-CH_3$] $^+$; 113 (11); 112 (43); 91 (100) [Benzyl] $^+$; 72 (25); 65 817). **CHN**: $C_{21}H_{27}NO_2$ ($M = 325.44$ g/mol).

4.6.6. (3*S*,4*S*,6*R*)-*N*-7-Hydroxybutyl-3,4-bis(benzyloxy)pyrrolidin (38)*(S,S,R)*-OHBuBzOP

Aus **13** und (*R*)-1-Aminobutanol **Ausbeute:** 93 %. **Form:** gelbes Öl. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.93 (t; 3H; 9; ³J_{8,9} = 7.6 Hz); 1.36 (m; 1H; 8); 1.60 (m; 1H; 8'); 2.49 (m; 1H; 6); 2.71 (dd; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 9.8 Hz, ³J_{2,3;4,5';trans} = 4.1 Hz); 3.02 (s br; 1H; 25); 3.06 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 9.5 Hz, ³J_{2,3;4,5;cis} = 6.0 Hz); 3.40 (dd; 1H; 7; ²J_{7,7'} = 11.0 Hz, ³J_{6,7} = 6.9 Hz); 3.64 (dd; 1H; 7'; ²J_{7,7'} = 11.2 Hz, ³J_{6,7'} = 3.9 Hz); 4.05 (t; 2H; 3, 4; ³J_{2,3;4,5} = 4.4 Hz); 4.53 (psd; 4H; 11, 18; ^{ps}J_{11,11';18,18'} = 2.2 Hz); 7.35 (m; 10H; 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 11.1 (s; 9); 19.8 (s; 8); 53.9 (s; 2, 5); 61.1 (s; 6); 64.1 (s; 7); 71.5 (s; 11, 18); 83.1 (s; 3, 4); 127.7 (s; 15, 22, 17, 13, 20, 24); 128.3 (s; 14, 16, 21, 23); 138.2 (s; 12, 19). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3439 (m br) [ν OH]; 3088 (w) [ν CH Aromat]; 3063 (w) [ν CH Aromat]; 3030 (w) [ν CH Aromat]; 2961 (s) [ν CH Alkan]; 2855 (s) [ν CH Alkan]; 1598 (w) [ν C=C Aromat]; 1496 (m) [ν C=C Aromat]; 1454 (s) [ν CH Aromat]; 1368 (w); 1254 (w); 1121 (s br) [ν COH, BzO]; 873 (s); 752 (s) [δ CH Aromat]; 698 (s) [δ CH Aromat]; 613 (8w); 554 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 324 (100) [M-CH₂OH]⁺; 91 (48) [Benzyl]⁺. **CHN:** C₂₂H₂₉NO₃ (M = 355.47 g/mol).

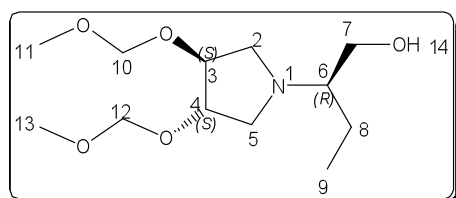
4.6.7. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Cyclohexyl-3,4-bis(methoxymethoxy)pyrrolidin (39)*(+)*-CyMOMOP

Aus **12** und Cyclohexylamin. **Ausbeute:** 83 %. **Form:** farbloser Feststoff. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT). **T_{sm}** = 56 °C. **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.21 (m; 5H; 7, 8, 9, 10, 11 ax); 1.60 (m; 1H; 9 äq); 1.73 (m; 2H; 8, 10 äq); 1.89 (m; 2H; 7, 11 äq); 2.03 (m; 1H; 6); 2.60 (dd; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 10.2 Hz, ³J_{2,3;4,5;trans} = 4.3 Hz); 2.98 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 9.8 Hz, ³J_{2,3;4,5;cis} = 6.0 Hz); 3.37 (s; 6H; 13, 15); 4.11 (t; 2H; 3, 4; ³J_{2,3;4,5} = 4.7 Hz); 4.64 (d; 2H; 12, 14; ²J_{12,12';14,14'} = 6.8 Hz); 4.71 (d; 2H; 12', 14'; ²J_{12,12';14,14'} = 6.8 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 25.0 (8); 25.1 (10); 26.0 (9); 31.1

(7, 11); 31.2 (7, 11); 55.4 (2, 5); 56.2 (13, 15); 63.2 (6); 81.1 (3, 4); 95.7 (12, 14). **IR** (Flüssig): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2940 (s) [ν CH Alkan]; 2917 (s) [ν CH Alkan]; 2853 (m) [ν CH N-Alkan]; 2800 (m) [ν CH n-Alkan]; 1443 (w) [δ CH₂]; 1381 (w) [δ CH₃]; 1338 (w) [δ CH₃]; 1305 (w); 1260 (w); 1240 (w); 1212 (w); 1150 (s) [ν MOM]; 1097 (s) [ν MOM]; 1054 (w) [ν MOM]; 1028 (s) [ν MOM]; 967 (w); 916 (m) [ν MOM]; 835 (w); 802 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 274 (23) [$\text{M}+\text{H}$]⁺; 242 (14) [$\text{M}-\text{CH}_3\text{O}$]⁺; 231 (12); 130 (100) [$\text{M}-\text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{H}$]⁺; 152 (20); 112 (15); 108 (13); 40 (19). **CHN**: C₁₄H₂₇NO₄ (M = 273.37 g/mol) ber. C 61.51; H 9.96; N 5.12 gef. C 59.58; H 9.44; N 4.77.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +16.7$ ($c = 0.3 / \text{CHCl}_3$).

4.6.8. (3*S*,4*S*,6*R*)-(+)-*N*-7-Hydroxybutyl-3,4-bis(methoxymethoxy)pyrrolidin (40) (*S,S,R*)-*OHBuMOMOP*)



Aus **12** und (*R*)-1-Aminobutanol. **Ausbeute**: 85 %.

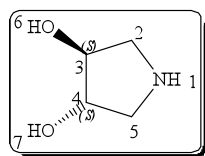
Form: Öl. **LSol**: CHCl₃, sehr gut (RT); C₆H₆, sehr gut (RT).. **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) =

0.89 (t; 3H; 9; ³J_{8,9} = 7.6 Hz); 1.37 (m; 1H; 8); 1.50 (m; 1H; 8'); 2.30 (m; 1H; 6); 2.70 (dd; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 9.9 Hz, ³J_{2,3;4,5;trans} = 4.5 Hz); 3.02 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 9.5 Hz, ³J_{2,3;4,5;cis} = 6.0 Hz); 3.28 (s; 6H; 11, 3); 3.36 (s br; 1H; 14); 3.51 (dd; 1H; 7; ²J_{7,7'} = 11.1 Hz, ³J_{6,7} = 6.0 Hz); 3.69 (dd; 1H; 7'; ²J_{7,7'} = 11.1 Hz, ³J_{6,7'} = 4.2 Hz); 4.25 (t; 2H; 3, 4; ³J_{2,3;4,5} = 4.4 Hz); 4.60 (d; 2H; 10, 12; ²J_{10,10';12,12'} = 6.6 Hz); 4.70 (d; 2H; 10', 12'; ²J_{10,10';12,12'} = 6.6 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 11.2 (s; 9); 20.7 (s; 8); 55.0 (s; 2, 5); 55.3 (s; 11, 13); 61.3 (s; 6); 64.9 (s; 7); 81.7 (s; 3, 4); 96.1 (s; 10, 12). **IR** (Flüssig): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3446 (m br) [ν Alkohol]; 2936 (s) [ν CH Alkan]; 2888 (s) [ν CH Alkan]; 2822 (s) [ν CH Alkan]; 1465 (m); 1403 (w); 1385 (w); 1340 (w); 1305 (w); 1254 (w); 1213 (m); 1192 (w); 1151 (s); 1107 (s); 1041 (s); 974 (m); 918 (s); 874 (w); 848 (w); 785 (w); 755 (w); 612 (w br). **GC/MS** (EI) m/z (%): 264 (52) [$\text{M}+\text{H}$]⁺; 233 (100). **CHN**: C₁₂H₂₅NO₅ (M = 263.33 g/mol).

4.6.9. (3*S*,4*S*)-(+)-3,4-Dihydroxypyrrolidin (41) ((+)-*DHP*)

2.0 g (10 mmol) **46** und 500 mg Pd/C (10 %) werden in 30 ml Methanol suspendiert und in einem Autoklaven 22 Stunden unter 12 bar H₂-Druck bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird über Celite klarfiltriert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im

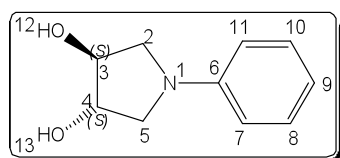
Vakuum entfernt. Durch eine Sublimation im Vakuum erhält bei 100 °C innerhalb 24 h farblose nadelförmige Kristalle (Sandbadmethode).



Ausbeute: 1.0 g (9.8 mmol; 97 %). **Form:** farbloser Feststoff; hykroskopisch, stabil **L_{sol}:** Wasser, sehr gut (RT); DMSO, sehr gut (RT). **T_{sm}** = 97–101 °C. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, D₂O): δ (ppm) = 2.58 (d; 2H, 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 12.6 Hz); 2.98 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 12.6 Hz, ³J_{2,3;4,5;cis} = 4.3 Hz); 3.97 (s br; 2H; 3, 4). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, D₂O): δ (ppm) = 51.8 (s; 2, 5); 77.5 (s; 3, 4). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3342 (s br) [v Alkohol, Amin]; 2937 (w) [v CH Alkan]; 2874 (w) [v CH Alkan]; 1526 (m) [v Amin]; 1431 (s) [δ CH₂]; 1323 (w); 1210 (w); 1105 (m); 1076 (m) [v OH]; 995 (m); 884 (w); 711 (w). **GC/MS** (EI) m/z(%): 104 (10) [M+H]⁺; 85 (24); 68 (14); 60 (16); 57 (33); 44 (14); 43 (100); 42 (68); 41 (11). **CHN:** C₄H₉NO₂ (M = 103.12 g/mol) ber C 46.59; H 8.80; N 13.58 gef. C 45.00; H 8.89; N 13.01.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +10.6$ (c = 0.8 / H₂O).

4.6.10. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Phenyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (42) ((+)-*PhDHP*)



Aus **17** oder **31**; kristallisiert aus EtAcO (RT) bzw EtOH/H₂O (RT). **Ausbeute:** 90–95 %. **Form:** farbloser bis leicht gelblicher Feststoff; stabil. **L_{sol}:** THF, sehr gut (RT); MeOH, sehr gut (RT); Ethanol, sehr gut (RT); Aceton, sehr gut (RT); Wasser, unlöslich (RT); CHCl₃, unlöslich (RT); Benzol, unlöslich (RT); Toluol, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 150 °C (EtOH/H₂O/25 °C). **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, CD₃OD) (H,H-COSY / NOESY): δ (ppm) = 3.22 (dd; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 10.1 Hz, ³J_{2,3;4,5;trans} = 1.4 Hz); 3.63 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 10.1, Hz ³J_{2,3;4,5;cis} = 4.4 Hz); 4.22 (dd; 2H; 3,4; ³J_{2,3;4,5} = 3.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz); 4.60 (br s; 2H; 12, 13); 6.57 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 9.7 Hz); 6.62 (t; 1H; 9; ³J_{8,9;9,10} = 7.9 Hz); 7.18 (dt; 2H; 8, 10; ³J_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 8.5 Hz ⁴J = 1.0 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CD₃OD): δ (ppm) = 53.0 (s; 2, 5); 75.3 (s; 2, 3); 111.2 (s; 7, 11); 115.3 (s; 9); 128.3 (s; 8, 10); 148.0 (s; 6). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3435 (br m) [v Alkohol]; 3043 (w) [v CH Aromat]; 2915 (w) [v CH Alkan]; 2857 (w) [v CH Alkan]; 1597 (m)v [v C=C Aromat]; 1561 (w) [v C=C Aromat]; 1508 (m) [v C=C Aromat]; 1457 (w); 1380 (br m); 1301 (w); 1249 (w); 1187 (w); 1209 (w); 1098 (w); 1068 (w); 1030 (w); 995 (w); 962 (w); 887 (w); 862 (w); 792 (w); 751 (m) [δ CH Aromat]; 696 (m) [δ CH Aromat]; 565 (w); 511 (w); 425 (w). **GC/MS** (80 – 250 °C / Aceton / 18.8 min) (EI) m/z (%):

179 (100) $[M]^+$; 119 (31); 106 (17); 91 (19). **CHN:** $C_{10}H_{13}NO_2$ ($M = 179,22$ g/mol) ber C 67.02; H 7.31; N 7.82 gef C 66.09; H 7.11; N 7.63.

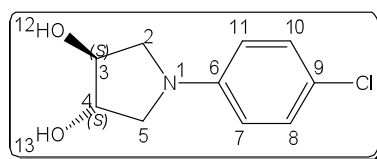
Pol. $[\alpha]_D^{20} = +34.5(c = 0.7 / EtOH)$.

4.6.11. (3*R*,4*R*)-(-)-*N*-Phenyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (*ent*-42) ((-)-*PhDHP*)

Aus *ent*-17; kristallisiert aus EtAcO (RT). **Ausbeute:** 90 %. **Form:** farbloser bis leicht gelblicher Feststoff; stabil. T_{Sm} , 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ -NMR und GC/MS identisch mit (42). **CHN:** $C_{10}H_{13}NO_2$ ($M = 179,22$ g/mol)

Pol. $[\alpha]_D^{20} = -30.9(c = 0.7 / EtOH)$.

4.6.12. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-*para*-Chlorphenyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (43) ((+)-*pClPhDHP*)

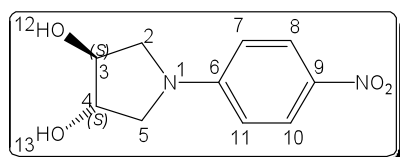


Aus 19. **Ausbeute:** 99 %. **Form:** farbloser Feststoff; kristallisiert aus EtAcO (-20 °C). **L_{sol}:** THF, sehr gut (RT); MeOH, sehr gut (RT). $T_{Sm} = 157-163$ °C (Zera) (EtAcO). 1H -

NMR (200 MHz, 25 °C, CD_3OD): δ (ppm) = 3.20 (d; 2H; 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 10.8$ Hz); 3.60 (dd; 2H; 2', 5'; $^2J_{2,2';5,5'} = 10.6$ Hz, $^3J_{2,3;4,5;trans} = 4.0$ Hz); 4.23 (d; 2H; $^3J_{2,3;4,5} = 4.1$ Hz); 6.53 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 9.0$ Hz); 7.15 (d; 2H; 8, 10; $^3J_{7,8;10,11} = 8.8$ Hz). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, CD_3OD): δ (ppm) = 53.6 (s; 2, 5); 75.7 (s; 3, 4); 112.8 (s; 7, 11); 120.5 (s; 9); 128.9 (s; 8, 10); 147.0 (s; 6). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3263 (s br) [ν Alkohol]; 2931 (m) [ν CH Alkan]; 2850 (m) [ν CH Alkan]; 1900 -1700 (w) [OK]; 1601 (m) [ν C=C Aromat]; 1561 (w) [ν CH Aromat]; 1503 (s) [ν CH Aromat]; 1468 (w); 1375 (m); 1266 (w); 1204 (w); 1182 (m); 1069 (m br) [ν COH]; 997 (w); 972 (w); 885 (w); 808 (s) [δ CH Aromat]; 712 (w); 505 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 216 (16); 215 (40); 214 (46); 213 (100) $[M]^+$; 155 (15); 154 (11); 153 (46); 140 (28); 138 (18); 127 (30); 126 (16); 125 (80); 111 (18); 75 (13); 43 (12). **CHN:** $C_{10}H_{12}ClNO_2$ ($M = 213.66$ g/mol) ber C 56.21; H 5.66; N 6.56 gef. C 55.95; H 5.66; N 6.40.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +23.0(c = 0.7 / EtOH)$.

4.6.13. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-*para*-Nitrophenyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (44) ((+)-*pNO*₂*PhDHP*)

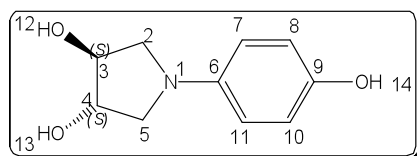


Aus **20**; rekristallisiert aus einer größeren Menge an heißem EtAcO. **Ausbeute:** 41 %. **Form:** gelber Feststoff. **L_{Sol}:** THF, sehr gut (RT); MeOH, sehr gut (RT); EtAcO, unlöslich (RT / RF); CHCl₃, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = > 180 °C (Zers). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 3.38 (d; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 11.4 Hz); 3.63 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 9.1 Hz, ³J_{2,3;4,5} = 2.7 Hz); 4.12 (s; 2H; 3, 4); 5.30 (d; 2H; 12, 13; ³J_{3,12;4,13} = 2.4 Hz); 6.64 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 8.8 Hz); 8.08 (d; 2H; 8, 10; ³J_{7,8;10,11} = 9.8 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 54.8 (s; 2, 5); 75.1 (s; 3, 4); 111.6 (s; 7, 11); 126.9 (s; 8, 10); 136.2 (s; 6); 153.1 (s; 9). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3464 (s) [ν Alkohol]; 2932 (w) [ν CH Alkan]; 2857 (w) [ν CH Alkan]; 1597 (s); 1522 (m); 1469 (m); 1442 (w); 1371 (w); 1282 (s br); 1203 (s); 1119 (w); 1096 (s); 1048 (w); 997 (w); 969 (w); 835 (m); 752 (w); 700 (w); 682 (w); 556 (m br); 493 (w). **GC/MS** (EI): nicht nachweisbar. **CHN:** C₁₀H₁₂N₂O₄ (M = 224.21 g/mol) ber C 53.57; H 5.39; N 12.49 gef. C 53.28; H 5.46; N 12.10.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +71.2 (c = 0.8 / \text{Aceton})$.

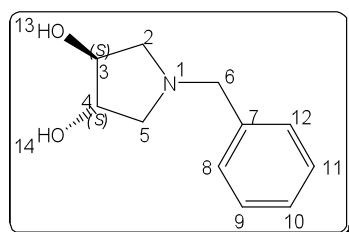
4.6.14. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-*para*-Hydroxyphenyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (45)

((+)-*pOHPhDHP*)



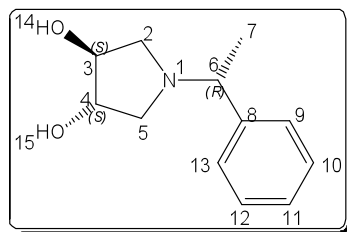
Aus **18**. **Ausbeute:** 96 %. **Form:** farbloser Feststoff. **L_{Sol}:** MeOH, sehr gut (RT); EtAcO, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 165 °C. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 3.07 (d; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 10.1 Hz); 3.50 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 10.0 Hz, ³J_{2,3;4,5;trans} = 4.7 Hz); 4.13 (s; 2H; 3, 4); 5.11 (s br; 2H; 12, 13); 6.40 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 8.3 Hz); 6.64 (d; 2H; 8, 10; ³J_{7,8;10,11} = 8.3 Hz). 8.12 (s br; 1H; 14). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 55.0 (s; 2, 5); 76.1 (s; 3, 4); 112.9 (s; 7, 11); 116.8 (s; 8, 10); 142.5 (s; 6); 148.5 (s; 9). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3316 (s br) [ν Alkohol]; 3251 (s br) [ν Alkohol]; 3060 (w) [ν CH Aromat]; 2938 (w) [ν CH Alkan]; 2890 (w) [ν CH Alkan]; 2830 (w) [ν CH Alkan]; 1521 (s); 1455 (m); 1373 (m); 1318 (w); 1248 (m); 1190 (m); 1106 (w); 10780 (m); 995 (m); 878 (w); 801 (m) [δ CH Aromat]; 702 (w br); 609 (w); 512 (w); 411 (w). **GC/MS** (EI): nicht nachweisbar. **CHN:** C₁₀H₁₃NO₃ (M = 195.22 g/mol) ber. C 61.53; H 6.71; N 7.18 gef. C 59.42; H 6.85; N 6.60.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +30.9 (c = 0.5 / \text{EtOH})$.

4.6.15. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Benzyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (46) ((+)-*BzDHP*)

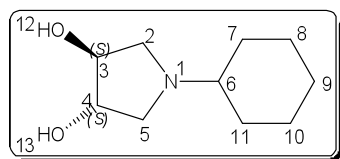
Aus **22** oder **30**. **Ausbeute:** 93 – 99 %. **Boran-Addukt:** **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, CD₃OD): δ (ppm) = 3.27 (d; 1H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 12.6 Hz); 3.38 (d; 1H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 12.6 Hz); 3.50 (d; 1H; 2, 5; ³J = 3.4 Hz); 3.54 (d; 1H; 2 od. 5; ³J = 3.4 Hz); 4.30 (dd; 2H; 2, 3; ³J = 3.1 Hz); 4.40 (d; 1H; 6; ²J = 12.9 Hz); 4.49 (d; 1H; 6'; ²J = 12.9 Hz); 7.47 (m; 3H; 9, 10, 11); 7.54 (m; 2H; 8, 12). **¹¹B-NMR** (128 MHz, 25 °C, CD₃OD): δ (ppm) = – 5.8. **Freies Amin: Form:** farbloser Feststoff; kristallisiert aus EtAcO (- 20 °C) stabil. **L_{Sol}:** THF, sehr gut (RT); Et₂O, gut (RT); MeOH, sehr gut (RT); EtOH, gut (RT); CHCl₃, gut (RT); Wasser, gut (RT); EtOAc, sehr gut (RF). **T_{Sm}** = 101 °C (EtAcO/- 20 °C); schwierig zu kristallisieren. **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, CDCl₃) (NOESY 600 Hz, 25 °C, CH₃OD): δ (ppm) = 2.49 (dd; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 10.2 Hz, ³J_{2,3;4,5;trans} = 3.6 Hz); 2.94 (dd; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 10.0 Hz, ³J_{2,3;4,5;cis} = 5.8 Hz); 3.56 (d; 1H; 6; ²J_{6,6'} = 12.7 Hz); 3.63 (d; 1H; 6'; ²J_{6,6'} = 12.7 Hz); 4.09 (q; 2H; 3, 4, ³J_{2,3;4,5} = 4.0 Hz); 4.65 (s br; 2H; 13, 14); 7.29 (s; 5H; 8, 9, 10, 11, 12). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 60.0 (s; 6); 60.4 (s; 2, 5); 78.3 (s; 3, 4) 127.1 (s; 10); 127.7 (s; 9, 11); 128.3 (s; 8, 12); 132.8 (s; 7). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3435 (s) [v Alcohol]; 3018 (w) [v CH Aromat]; 2967 (w) [v CH Alkan]; 2929 (m) [v CH]; 2807 (s) [v CH N-Alkan]; 1943 – 1733 (w) [OK]; 1600 (m) [v C=C Aromat]; 1528 (m) [v C=C Aromat]; 1495 (m) [v C=C Aromat]; 1473 (m); 1449 (m); 1435 (m); 1396 (m); 1376 (m); 1323 (m); 1294 (m); 1262 (m); 1220 (m); 1201 (m); 1185 (m); 1142 (m); 1123 (m); 1087 (m); 1072 (m); 1051 (s); 1028 (m); 1002 (m); 980 (m); 909 (m); 891 (m); 859 (m); 843 (m); 784 (m); 739 (s) [δ CH Aromat]; 679 (m) [δ CH Aromat]; 609 (m); 573 (m); 465 (m); 450 (m); 411 (m). **GC/MS** (EI) m/z (%): 193 (30) [M]⁺; 91 (100) [Benzyl]⁺. **CHN:** C₁₁H₁₅NO₂ (M = 193,22 g/mol) ber. C 68.37; H 7.82; N 7.25 gef. C 68.25; H 7.76; N 7.15.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +8.3(c = 2.0 / CHCl_3)$.

4.6.16. (3*S*,4*S*,6*R*)-(+)-*N*-[6-Methylbenzyl]-3,4-dihydroxypyrrolidin (47)**((*S*,*R*)-MeBzDHP)**

Aus **14** und (+)-Methylbenzylamin. **Ausbeute:** 41 %. **Form:** farbloser Feststoff; kristallisiert aus EtAcO (8 °C). stabil. **L_{Sol}:** THF, sehr gut (RT); CHCl₃, gut (RT); EtAcO, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 98–100 °C (EtAcO/25 °C). **¹H-NMR** (400 MHz, 25, CDCl₃): δ (ppm) = 1.40 (d; 3H; 7; ³J_{6,7} = 6.7 Hz); 2.36 (dd; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 10.6 Hz; ³J_{2,3;4,5;trans} = 3.2 Hz); 3.00 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 10.1 Hz; ³J_{2,3;4,5;cis} = 6.2 Hz); 3.32 (q; 1H; 6; ³J_{6,7} = 6.4 Hz); 4.11 (s; 2H; 3, 4); 4.73 (s br; 2H; 14, 15); 7.31 (m; 5H; 9, 10, 11, 12, 13). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 21.9 (s; 7); 59.0 (s; 2, 5); 65.4 (s; 6); 78.0 (s; 3, 4); 127.3 (s; 11); 127.4 (s; 10, 12); 128.4 (s; 9, 13); 143.8 (s; 8). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3379 (s br) [ν Alkohol]; 3068 (w) [ν CH Aromat]; 2937 (w) [ν CH Alkan]; 1495 (m); 1455 (8s); 1384 (s); 1318 (s); 1283 (m); 1243 (w); 1213 (w); 1134 (s); 1103 (s); 1034 (s); 997 (w); 985 (m); 905 (w); 869 (w); 839 (m); 768 (s); 703 (s); 546 (m). **GC/MS** (EI) m/z (%): 208 (21) [M+H]⁺; 193 (14); 192 (100) [M-CH₃]⁺; 130 (10); 105 (77); 104 (27); 103 (28); 102 (10); 91 (15); 79 (17); 78 (13); 77 (31); 51 (22); 50 (817). **CHN:** C₁₂H₁₇NO₂ (M = 207.27 g/mol) ber. C 69.54; H 8.27; N 6.76 gef. C 69.24; H 8.11; N 6.83.

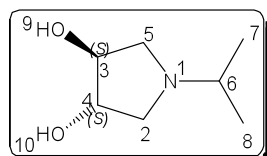
Pol. $[\alpha]_D^{20} = +58.9 (c = 0.9 / EtOH)$.

4.6.17. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Cyclohexyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (48) ((+)-CyDHP)

Aus **26** durch R1 oder aus **14** durch Z1. **Ausbeute** R1: 91 %; Z1: 29 %. **Hydrochlorid-Salz:** **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 1.11 - 1.75 (m; 10 H; 7, 8, 9, 10, 11); 3.02 - 3.57 (m; 5H; 2, 5, 6); 4.06 (s; 2H; 3, 4); 4.48 (d; 1H; 12, 13; ³J_{3,12;4,13;D1} = 8.22 Hz); 4.65 (d; 1H; 12, 13; ³J_{3,12;4,13;D2} = 5.7 Hz); 10.55 (s br; 1H; 1). **¹³C-NMR** (50 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 25.0 (s; 8, 10); 25.4 (s; 9); 28.5 (s; 7); 28.9 (s; 11); 56.6 (s; 2, 5); 65 (s; 6); 74.6 (s;); 74.8 (s; 4). **Freies Amin: Form:** farbloser Feststoff; rekristallisiert aus EtAcO bzw. CHCl₃ (RF); stabil **L_{Sol}:** MeOH, sehr gut (RT); EtOH, sehr gut (RT); DMSO, gut (RT); Aceton, gut (RT); CHCl₃, unlöslich. **T_{Sm}** = 126 °C (EtAcO oder CHCl₃). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 1.17 (m; 5H; 7, 8, 9, 10, 11 ax); 1.55 (m; 1H; 9 äq); 1.67 - 1.81 (m; 4H; 7, 8, 10, 11 äq); 1.96 (m; 1H, 6); 2.33 (dd; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 9.7 Hz,

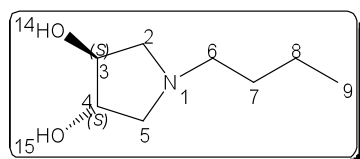
$^3J_{2,3;4,5;trans} = 4.1$ Hz); 2.81 (dd; 2H; 2', 5'; $^2J_{2,2';5,5'} = 9.4$ Hz, $^3J_{2,3;4,5;cis} = 5.6$ Hz); 3.98 (m; 2H; 3, 4); 4.80 (d; 2H; 12, 13; $^3J_{3,12;4,13} = 4.6$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 25.1 (s; 8); 25.2 (s; 10); 26.6 (s; 9); 31.7 (s; 7); 31.8 (s; 11); 58.9 (s; 2, 5); 63.1 (s; 6); 78.0 (s; 3, 4). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3360 (s) [v Alkohol]; 3100 (m) [v Alkohol]; 2926 (s) [v CH Alkan]; 2856 (w) [v CH Alkan]; 2811 (w) [v CH N-Alkan]; 1468 (w) [δ CH₂]; 1444 (w); 1378 (w); 1354 (w); 1335 (w); 1320 (w); 1280 (w); 1239 (w); 1200 (w); 1133 (m); 1102 (w); 1090 (w); 1058 (w); 1031 (m); 1010 (w); 934 (w); 905 (w); 891 (w); 860 (w); 841 (w); 796 (w); 705 (w); 553 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 185 (11) [M]⁺; 142 (100); 70 (19). **CHN**: C₁₀H₁₉NO₂ (M = 185.26 g/mol) ber. C 64.83; H 10.34; N 7.56 gef. C 64.50; H 10.35; N 7.59. **Pol.** $[\alpha]_D^{20} = +18.8$ ($c = 1.9$ / EtOH).

4.6.18. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Isopropyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (49) ((+)-*i*PrDHP)

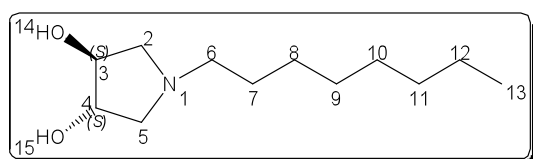


Aus **24**; kristallisiert aus Hexan (RT). **Ausbeute**: 90 %. **Form**: farblose nadelförmige Kristalle. **Lsol**: CHCl₃, sehr gut (RT); MeOH, sehr gut (RT). **T_{sm}** = 80–82 °C (Hexan). ^1H -NMR (200 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 0.96 (d; 3H; 7 od. 8; $^3J_{6,7;6,8} = 3.1$ Hz); 1.00 (d; 3H; 7 od. 8; $^3J_{6,7;6,8} = 3.1$ Hz); 2.24 – 2.36 (m; 3H; 2, 5, 6); 2.79 (dd; 2H; 2', 5'; $^2J_{2,2';5,5'} = 9.1$ Hz, $^3J_{2,3;4,5;cis} = 6.1$ Hz); 3.82 (s; 2H; 3, 4); 4.82 (s br; 2H; 9, 10). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 21.8 (s; 7); 21.9 (s; 8); 54.7 (s; 6); 59.1 (s; 2, 5); 78.2 (s; 3, 4). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3362 (s br) [v Alkohol]; 2975 (w) [v CH Alkan]; 2924 (w) [v CH Alkan]; 2876 (w) [v CH Alkan]; 2809 (w) [v CH N-Alkan]; 1653 (w br); 1471 (w); 1373 (w) [δ CH₃]; 1321 (w) [δ CH₃]; 1235 (w); 1180 (w); 1106 (w); 1092 (w); 1047 (w); 1020 (w); 939 (w); 892 (w); 834 (w); 656 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 146 (28) [M+H]⁺; 130 (100) [M-CH₃]⁺. **CHN**: C₇H₁₅NO₂ (M = 145.20 g/mol) ber. C 57.90; H 10.41; N 9.65 gef. C 57.28; H 10.44; N 9.65.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +10.4$ ($c = 0.8$ / CHCl₃).

4.6.19. (3*S*,4*S*)-*N*-*n*-Butyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (50) (*S,S*)-*BuDHP*)

Aus **32** oder **35**. **Ausbeute:** 99 %. **Hydrochlorid-Salz: Form:** gelbes Öl. **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.84 (t; 3H; 9; ³J_{8,9} = 7.3 Hz); 1.28 (sext; 2H; 8; ³J_{7,8,8,9} = 7.3 Hz); 1.63 (quin; 2H; 7; ³J_{6,7,7,8} = 6.9 Hz); 3.08 (d; 1H; 2, 5; ²J_{2,2',5,5'} = 13.2 Hz); 3.19 (m; 2H; 6); 3.33 (dd; 1H; 2', 5'; ²J_{2,2',5,5'} = 12.5 Hz, ³J_{2,3,4,5} = 3.6 Hz); 3.58 (d; 1H; 2, 5; ²J_{2,2',5,5'} = 12.6 Hz); 3.89 (dd; 1H; 2', 5'; ²J_{2,2',5,5'} = 13.2 Hz, ³J_{2,3,4,5} = 4.7 Hz); 4.43 (s br; 2H; 3, 4). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3326 (s br) [ν OH]; 2963 (w) [ν CH Alkan]; 2700 (s br) [R₃NH⁺]; 1644 (m); 1440 (m); 1088 (w); 603 (m br). **CHN:** C₈H₁₈ClNO₂ (M = 195.69 g/mol) (Molekül x 2 H₂O) ber. C 49.10; H 9.27; N 7.16 gef. C 47.37; H 8.73; N 6.72. **Freies Amin: Form:** gelbes Öl. **L_{Sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT); MeOH, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.86 (t; 3H; 9; ³J_{8,9} = 7.4 Hz); 1.22 (m; 2H; 8); 1.37 (quin; 2H; 7; ³J_{6,7,7,8} = 7.6 Hz); 2.35 (m; 2H; 6); 2.45 (psd; 2H; 2, 5; ^{ps}J = 3.5 Hz); 2.90 (m; 2H; 2', 5'); 4.05 (m; 2H; 3, 4); 5.42 (s br; 2H, 14, 15). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 13.8 (s; 9); 20.7 (s; 8); 29.9 (s; 7); 56.5 (s; 6); 60.4 (s; 2, 5); 78.0 (s; 3, 4). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3352 (s br) [ν Alkohol]; 2958 (s) [ν CH Alkan]; 2932 (s) [ν CH Alkan]; 2873 (m) [ν CH Alkan]; 2810 (m) [ν CH N-Alkan]; 1459 (m); 1242 (w); 1165 (w); 1094 (s); 1037 (s). **GC/MS** (EI) m/z (%): 160 (20) [M+H]⁺; 116 (100) [M-C₃H₇]⁺; 44 810). **CHN:** C₇H₁₅NO₂ (M = 145.20 g/mol).

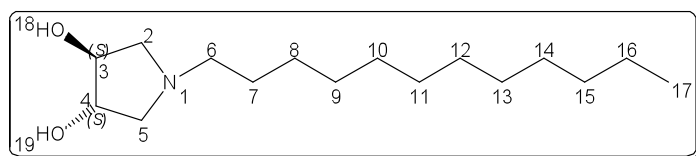
4.6.20. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Octyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (51) ((+)-*OcDHP*)

Aus **33**. **Ausbeute:** 88 %. **Hydrochlorid-Salz:** **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 0.83 (t; 3H; 13; ³J_{12,13} = 6.7 Hz); 1.28 (s br; 10H; 8, 9, 10, 11, 12); 1.64 (s br; 2H; 7); 2.97 – 3.67 (m; 6H; 2, 5, 6); 4.10 (s; 2H; 3, 4); 5.00 (s; 2H; 14, 15); 10.53 (s br; 1H; 1). **¹³C-NMR** (100 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 14.8 (s; 13); 22.7 (s; 12); 25.6 (s; 11); 26.8 (s; 10); 29.3 (s; 8, 9); 32.0 (s; 7); 57.7 (s; 6); 59.5 (s; 2); 59.6 (s; 5); 75.0 (s; 3); 75.1 (s; 4). **Freies Amin: Form:** farbloser wachsartiger Feststoff; rekristallisiert aus Aceton / Hexan (8 °C); stabil. **L_{Sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT); CH₂Cl₂, sehr gut (RT); MeOH; sehr gut (RT). **T_{Sm}** = 63 °C (EtAcO / - 20 °C). **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 0.93 (t; 3H; 13; ³J_{12,13} = 7.3 Hz); 1.27 (s br; 8H; 9, 10, 11, 12); 1.31 (q; 2H; 8; ³J_{7,8,8,9} = 6.6 Hz); 1.53 (s br; 2H; 7); 2.31 (q; 1H; 6; ³J_{6,7} = 6.6 Hz); 2.40 (q; 1H; 6'; ³J_{6',7} = 6.6 Hz); 2.67 (d; 2H; 2, 5; ²J_{2,2',5,5'} = 7.6 Hz); 3.05 (s; 2H; 2', 5'); 4.44 (s; 2H; 3, 4); 5.42 (s

br; 2H; 14, 15). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 14.0 (s; 13); 22.6 (s; 12); 27.6 (s; 11); 27.9 (s; 10); 29.2 (s; 9); 29.4 (s; 8); 31.8 (s; 7); 56.7 (s; 6); 60.6 (s; 2, 5); 78.3 (s; 3, 4). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3418 (br m) [v Alkohol]; 2915 (w) [v CH Alkan]; 2857 (w) [v CH Alkan]; 1597 (m)v [v C=C]; 1496 (m) [v C=C]; 1377 (br m) [δ OH]; 1184 (w); 1209 (w); 1098 (w); 1077 (w); 807 (s) [δ CH Aromat]; 551 (m); 525 (m). **GC/MS** (EI) m/z (%): 116 (100) [$\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{16}$] $^+$; 44 (17). **CHN**: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (M = 215.16 g/mol) ber: C 66.93; H 11.70; N 6.50 gef: C 66.64; H 11.93; N 6.43.

Pol. $[\alpha]_D^{25} = +6.3(c = 0.8/\text{CHCl}_3)$; $[\alpha]_D^{25} = +23.9(c = 0.8/\text{MeOH})$.

4.6.21. (3S,4S)-(+)-N-Dodecyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (52) ((+)-DoDHP)



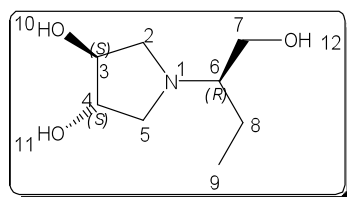
Aus **34**. **Ausbeute**: 96 %.

Hydrochlorid-Salz: **Form**:

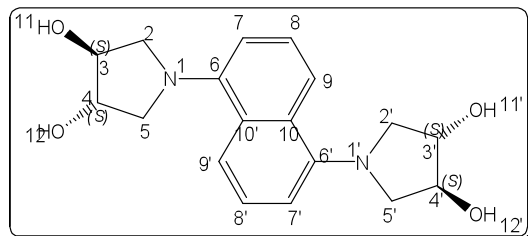
farbloser Schaum, verfärbt sich

innerhalb von mehreren Stunden rot. $T_{\text{Sm}} = 63$ °C. ^1H -NMR (200 MHz, 25 °C, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): δ (ppm) = 0.87 (t; 3H; 17; $^3J_{16,17} = 6.8$ Hz); 1.28 (s br; 18H; 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16); 1.66 (m; 2H; 7); 3.07 (m; 2H; 6); 3.41 (m; 2H; 2, 5); 3.82 (m; 2H; 2', 5'); 4.11 (s; 2H; 3, 4); 10.55 (s br; 1H; 1). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): δ (ppm) = 14.8 (s; 17); 23.0 (s; 16); 25.9 (s; 15); 26.8 (s; 14); 29.3 (s; 13); 29.4 (s; 12); 29.6 (s; 11); 29.7 (s; 10); 29.8 (s; 9); 29.9 (s; 8); 32.2 (s; 7); 57.7 (s; 6); 59.6 (s; 2); 59.7 (s; 5); 75.1 (s; 3); 75.2 (s; 4). **Freies Amin**: **Form**: farbloser, wachsartiger Feststoff: rekristallisiert aus heißem Pentan; stabil. **L_{sol}**: CHCl_3 , gut (RT); MeOH, gut (RT); Aceton, gut (RT); Hexan, sehr gut (RF); EtAcO, unslölich (RT). $T_{\text{Sm}} = 73$ °C (Pentan / 45 °C). ^1H -NMR (400 MHz, 25 °C, CD_3OD): δ (ppm) = 0.89 (t; 3H; 17; $^3J_{16,17} = 6.8$ Hz); 1.29 (br s; 18H; 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16); 1.51 (m; 2H; 7); 2.46 (m; 2H; 6); 2.53 (dd; 2H; 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 10.9$ Hz; $^3J_{2,3;4,5;\text{trans}} = 3.8$ Hz); 2.96 (dd; 2H; 2', 5'; $^2J_{2,2';5,5'} = 10.6$ Hz; $^3J_{2,3;4,5;\text{cis}} = 5.9$ Hz); 4.07 (t; 2H; 3, 4; $^3J_{2,3;4,5} = 4.4$ Hz); 5.62 (CDCl_3) (s br; 2H; 18, 19). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, CD_3OD): δ (ppm) = 11.8 (s; 17); 20.9 (s; 16); 25.9 (s; 15); 26.4 (s; 14); 27.7 (s; 13); 27.9 (s br; 9, 10, 11, 12); 28.0 (s; 8); 30.3 (s; 7); 55.4 (s; 6); 58.7 (s; 2, 5); 75.9 (s; 3, 4). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3413 (m) [v Alkohol]; 2920 (s) [v CH Alkan]; 2851 (m) [v CH Alkan]; 1637 (w); 1617 (w); 1471 (w); 1307 (w); 1032 (m); 722 (w); 551 (w); 526 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 116 (100) [$\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{16}$] $^+$; 44 (17). **CHN**: $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NO}_2$ (M = 271.44 g/mol) ber. C 70.80; H 12.25; N 5.16 gef. C 68.71; H 12.43; N 4.93.

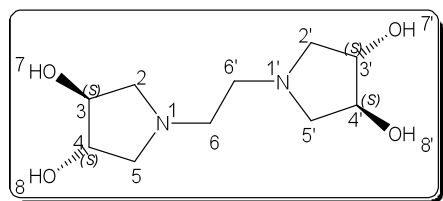
Pol. $[\alpha]_D^{20} = +9.6(c = 0.5/\text{EtOH})$.

4.6.22. *(S,S,R)*-*N*-2-Hydroxybutyl-3,4-dihydroxypyrrolidin (**53**) (*(S,S,R)*-OHBuDHP)

Aus **40**. **Hydrochlorid-Salz: Form:** rotes Öl. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CH_3OD): δ (ppm) = 1.00 (t; 3H; 9; $^3J_{8,9} = 7.5$ Hz); 1.78 (m; 2H; 8); 3.09 – 3.94 (m; 7H; 2, 5, 6, 7); 4.22 (s; 2H; 2, 3); 9.57 (s br; 1H; 1). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CD_3OD): δ (ppm) = 9.9 (s; 9); 20.2 (s; 8); 57.6 (s; 2, 5); 58.0 (s; 6); 69.1 (s; 7); 74.4 (s; 3); 74.8 (s; 4). **Freies Amin: Ausbeute:** 56 %. **Form:** rotes Öl. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CD_3OD): δ (ppm) = 0.98 (t; 3H; 9; $^3J_{8,9} = 7.5$ Hz); 1.44 – 1.69 (m; 2H; 8); 2.37 (m; 1H; 6); 2.65 (dd; 2H; 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3;4,5;trans} = 3.3$ Hz); 3.16 (dd; 2H; 2', 5'; $^2J_{2,2';5,5'} = 10.0$ Hz, $^3J_{2,3;4,5;csi} = 5.3$ Hz); 3.63 (t; 2H; 7; $^3J = 4.4$ Hz); 4.05 (t; 2H; 3, 4; $^3J = 2.9$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CD_3OD): δ (ppm) = 10.2 (s; 9); 20.8 (s; 8); 56.8 (s; 2, 5); 60.9 (s; 6); 65.8 (s; 7); 77.3 (s; 3, 4). **GC/MS** (EI): nicht nachweisbar. **CHN:** $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_3$ ($M = 175.23$ g/mol)

4.6.23. *(3S,3'S,4S,4S)*-1*N*,5*N*-Naphthylbis(3,4-dihydroxypyrrolidin) (**54**)(*(S,S)*-Nap[DHP]₂)

Aus **29**. **Ausbeute:** 94 %. **Form:** brauner Feststoff, stabil **L_{sol}:** DMSO, gut (RT); MeOH, gut (RT). **T_{sm}** = 75 - 85 °C (EtOAc). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): δ (ppm) = 3.08 (d; 4H; 2, 2', 5, 5'; $^2J_{2,2';5,5';2',2'';5',5''} = 10.2$ Hz); 3.75 (dd; 4H; 2', 2'', 5', 5''); $^2J_{2,2';5,5';2',2'';5',5''} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3;4,5;2',3';4',5';cis} = 4.1$ Hz); 4.08 (s; 4H; 3, 3', 4, 4'); 5.30 (s br; 4H; 11, 11*, 12, 12*); 6.83 (d; 2H; 7, 7'; $^3J_{7,8;7',8'} = 7.5$ Hz); 7.24 (t; 2H; 8, 8*); $^3J_{7,8;8,9;7',8';8'',9''} = 8.2$ Hz); 7.63 (d; 2H; 9, 9*); $^3J_{8,9;8',9'} = 8.5$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): δ (ppm) = 58.9 (s; 2, 2', 5, 5*); 76.1 (s; 3, 3', 4, 4*); 111.3 (s; 7, 7*); 117.5 (s; 10, 10*); 124.5 (s; 9, 9*); 128.9 (s; 8, 8*); 147.8 (s; 6, 6*). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3402 (s) [ν Alkhol]; 2925 (w) [ν CH Alkan]; 1418 (s); 779 (s). **GC/MS** (EI): nicht nachweisbar. **CHN:** $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ ($M = 330.16$ g/mol).

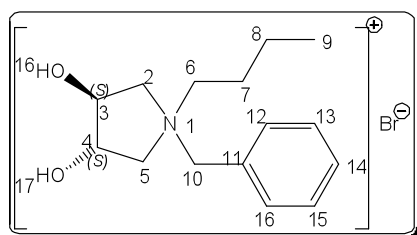
4.6.24. (3*S*,3'*S*,4*S*,4'*S*)-(+)–1*N*,2*N*-Ethylbis(3,4-dihydroxypyrrolidin) (**55**) ((+)–*Et*[*DHP*]₂)

Aus **28**; rekristallisiert aus MeOH/CHCl₃ (– 40 °C). **Ausbeute:** 93 %. **Form:** farbloser Feststoff; stabil. **L_{sol}:** DMSO, gut (RT); MeOH, gut (RT); CHCl₃, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 162–164 °C (MeOH / CHCl₃). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CD₃OD): δ (ppm) = 2.66–2.73 (m; 6H, 2, 2*, 5, 5*, 6, 6*); 2.82 (d; 2H; 6', 6*'); ³J_{6,6';6*,6*'} = 5.5 Hz); 3.12 (dd; 4H; 2, 2*, 5, 5*); ²J_{2,2';5,5';2*,2*';5*,5*'} = 10.5 Hz, ³J_{2,3;4,5;2*,3*;4*,5*} = 5.1 Hz); 4.09 (s; 4H; 3, 3', 4, 4'). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CD₃OD): δ (ppm) = 54.5 (s; 6, 6'); 60.5 (s; 2, 2', 5, 5'); 77.5 (s; 3, 3', 4, 4') **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3384 (s br) [ν Alkohol]; 2926 (m) [ν CH Alkan]; 2822 (w) [ν CH Alkan]; 1733 (m) [V]; 1696 (m) [V]; 1456 (w); 1374 (w); 1244 (m); 1097 (s) [ν Alkohol]; 1043 (s) [ν Alkohol]; 752 (w); 665 (w br). **MALDI (M/Z):** 233 [M+H]⁺. **CHN:** C₁₀H₂₀N₂O₄ (M = 232.28 g/mol) ber. C 51.71; H 8.68; N 12.06. gef. C 50.12; H 8.39; N 11.26.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +19.8(c = 0.4 / MeOH)$.

4.6.25. (3*S*,4*S*)-*N*-*n*-Butyl-1-Benzyl-3,4-dihydroxypyrrolidiniumbromid (**56**)
(*S,S*)-*BuBzDHP*⁺Br⁻

In einem Rundkolben mit Magnetrührstäbchen und Rückflusskühler werden 1.0 g (5.2 mmol) **30** in 20 ml Brombutan drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Nachdem das überschüssige Brombutan im Vakuum entfernt wurde, erhält man das Produkt als rotes Öl.

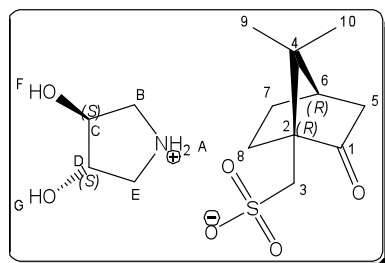


Ausbeute: 1.7 g (5.2 mmol; 99 %). **Form:** rotes, stark viskoses Öl. **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 0.91 (t; 3H; 9; ³J_{8,9} = 6.0 Hz); 1.26 (m; 2H; 8); 1.87 (m; 2H; 7); 3.22 (m; 2H; 6); 3.45 (m; 1H; 2 od. 5); 3.61 (d; 1H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 12.0 Hz); 3.79 (dd; 1H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 12.7 Hz, ³J_{2,3;4,5} = 4.3 Hz); 4.04 (dd; 1H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 12.7 Hz, ³J_{2,3;4,5} = 4.3 Hz); 4.29 (s; 2H; 3, 4); 4.63 (d; 1H; 10; ²J_{10,10'} = 13.1 Hz); 4.79 (d; 1H; 10'; ²J_{10,10'} = 13.1 Hz); 5.90 (d; 1H; 16, 17; ³J_{3,16;4,17} = 2.7 Hz); 6.00 (d; 1H, 16, 17; ³J_{3,16;4,17} = 2.9 Hz); 7.53 (m; 5H; 11, 12, 13, 14, 15). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO) (HMQC): δ (ppm) = 13.9 (s; 9); 19.7 (s; 8); 25.0 (s; 7); 62.9 (s; 6); 66.4 (s; 2); 66.7 (s; 5); 67.7 (s; 9); 74.4 (s; 3); 75.6 (s; 4); 129.11 (s; 10); 129.2 (s; 12, 14); 130.7 (s; 13); 133.1 (s; 11, 15). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) =

3413 (m) [ν Alkohol]; 2920 (s) [ν CH Alkan]; 2851 (m) [ν CH Alkan]; 1637 (w); 1617 (w); 1471 (w); 1307 (w); 1032 (m); 722 (w); 551 (w); 526 (w). **CHN:** C₁₅H₂₄BrNO₂ (M = 330.24 g/mol).

4.6.26. (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*⁻)

In einem Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden 600 mg (5.7 mmol) **41** in 10 ml Methanol gelöst und 1.4 g (5.7 mmol) (*D*)-(+)-10-Camphersulfonsäure zugegeben. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.



Ausbeute: 1.9 g (5.7 mmol; 99 %). **Form:** farbloser Feststoff, stabil. **T_{sm}** = 82 – 84 °C. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 0.75 (s; 9; 3H); 1.04 (s; 3H; 10); 1.29 (m; 2H; 7, 8); 1.80 (d; 2H; 5, 6; ²J = 18.1 Hz); 1.94 (d; 1H; 8'; ³J = 2.1 Hz); 2.25 (dd; 1H; 5'; ²J = 18.1 Hz, ³J = 2.9 Hz); 2.44 (d; 1H; 3; ²J = 14.6 Hz); 2.63 (m; 1H; 8''); 2.94 (d; 1H; 3'; ²J = 14.6 Hz); 3.04 (m; 2H; B, E); 3.27 (m; 2H; B', E'); 4.09 (s; 2H; C, D); 4.10 (s br; 2H; F, G); 9.08 (s br; 3H; A). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 20.3 (s; 9); 20.9 (s; 10); 25.0 (s; 8); 27.3 (s; 7); 43.0 (s; 5); 43.1 (s; 6); 47.6 (s; 3); 48.0 (s; 4); 51.4 (s; B, E); 59.0 (s; 2); 74.9 (s; C, D); 217.0 (s; 1). Zuordnung erfolgt mit Hilfe von HMQC und H,H-COSY (200 MHz / 50 MHz; 25 °C; D₂O). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3370 (s br) [ν Alkohol]; 2957 (s br) [ν NH₂⁺]; 2780 (m) [ν NH₂⁺]; 1740 (s) [ν Keton]; 1619 (w) [ν NH₂⁺]; 1451 (m); 1413 (w); 1390 (w); 1374 (w); 1282 (m); 1219 (s); 1191 (s); 1170 (s); 1108 (m); 1044 (s); 987 (m); 938 (w); 893 (w); 853 (w); 792 (m); 617 (m); 606 (m); 582 (w); 523 (m); 511 (m); 427 (w). **CHN:** C₁₄H₂₅NO₆S (M = 335.42 g/mol) ber. C 50.13; H 7.51; N 4.18 gef. C 49.88; H 7.66; N 4.03.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +23.5 (c = 1.2 / MeOH)$.

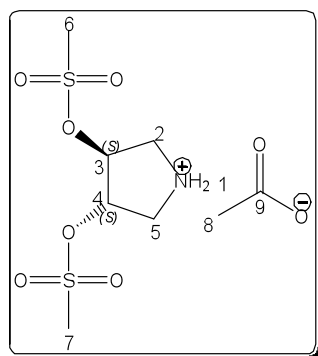
4.7. Synthese von *N*-substituierten 3,4-Bis(methansulfonyloxy)pyrrolidinen

4.7.1. Allgemeine Vorschrift

In einem 100 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 7.8 mmol (*S,S*)-*RDHP* und 2.3 ml (16.0 mmol) NEt_3 in 50 ml trockenem Methylenchlorid suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Über eine Spritze werden 1.2 ml (16.1 mmol) Methansulfonylchlorid langsam zugetropft und anschließend bei Raumtemperatur 45 min gerührt. Die organische Phase wird zweimal mit je 30 ml Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird an der Hochvakuumspumpe entfernt. Der erhaltene Feststoff wird ein wenig Ethanol gewaschen bzw. das Öl in Ethanol mehrere Stunden kräftig gerührt bis es kristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Umkristallisiert werden kann aus einer abdampfenden Aceton/Ethanol-Mischung bei Raumtemperatur, welches aber im Allgemeinen nicht notwendig ist.

4.7.2. (3*S*,4*S*)-(+)-3,4-Bis(methansulfonyloxy)pyrrolidiniumacetat (**58**) ((+)-*MOP*⁺*AcO*⁻)

In einem Autoklaven werden 1.0 g (2.8 mmol) **60** in 10 ml Methanol gelöst und mit 1.5 ml (2.8 mmol) Essigsäure angesäuert. Es werden 150 mg Pd/C (10 %) zugegeben und unter 20 bar H_2 -Druck bei Raumtemperatur sechs Stunden gerührt. Die Suspension wird über Celite klarfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

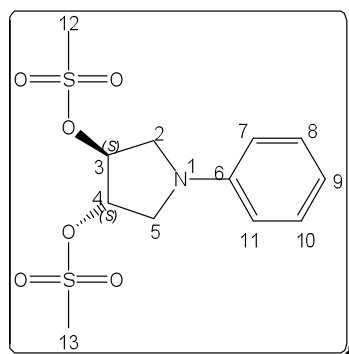


Ausbeute: 890 mg (2.8 mmol; 99 %). **Form:** farbloser Feststoff, stabil. **L_{sol}:** DMSO, sehr gut (RT), MeOH, gut (RT). **T_{sm}** = 121 °C. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 1.92 (s; 3H; 8); 2.98 (d; 2H; 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'}$ = 12.8 Hz); 3.22 (dd; 2H; 2', 5'; $^2J_{2,2';5,5'}$ = 12.8 Hz, $^3J_{2,3;4,5;cis}$ = 5.2 Hz); 3.28 (s; 6H; 6, 7); 5.12 (s; 2H; 3, 4). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 21.9 (s; 8); 38.5 (s; 6, 7); 51.9 (s; 2, 5); 84.9 (s; 3, 4); 173.0 (s; 9). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3024 (w); 2977 (w) [v CH Alkan]; 2944 (w) [v CH Alkan]; 2858 (w) [v CH Alkan]; 2800 – 2300 (w br) [v NH₂⁺]; 1558 (m) [v Carboxylat]; 1407 (m) [v Carboxylat]; 1353 (s) [v Sulfon]; 1184 (s); 1170 (s) [v Sulfon]; 1112 (w); 1020 (m); 978 (s); 943 (s); 920 (w); 911 (w); 895 (m); 879 (m); 843 (m); 815 (m); 781 (w); 749 (w); 720 (w); 700 (w); 658

(m); 555 (m); 537 (s); 522 (s); 480 (w); 466 (w). **MALDI** 260 $[M-AcO]^{+}$. **CHN**: $C_8H_{17}NO_8S_2$ ($M = 319.35$ g/mol).

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +8.3$ ($c = 0.9 / AcOH$).

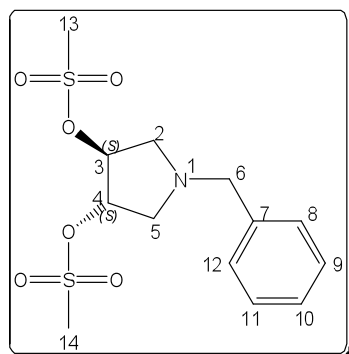
4.7.3. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Phenyl-3,4-bis(methansulfonyloxy)pyrrolidin (59) ((+)-*PhMOP*)



Aus **42**. **Ausbeute**: 92 %. **Form**: farbloser Feststoff, stabil. **L_{sol}**: $CHCl_3$, sehr gut (RT); CH_2Cl_2 , sehr gut (RT); Ethanol, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 123 °C. **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): δ (ppm) = 3.15 (s; 6H; 12, 13); 3.61 (dd; 2H; 2, 5, $^2J_{2,2';5,5'} = 12.0$ Hz, $^3J_{2,3;4,5;trans} = 2.1$ Hz); 3.89 (dd; 2H; 2', 5', $^2J_{2,2';5,5'} = 12.0$ Hz, $^3J_{2,3;4,5;cis} = 4.4$ Hz); 5.38 (dd; 3 4; 2H; $^3J_{2,3;4,5} = 4.1$ Hz, $^3J_{2,3;4,5} = 2.1$ Hz); 6.69 (d; 2H; 7, 11, $^3J_{7,8;10,11} = 8.2$ Hz); 6.82 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;10} = 8.8$ Hz); 7.30 (dt; 2H; 8 11; $^3J_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 8.2$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 38.6 (s; 12, 13); 51.6 (s; 2, 5); 79.9 (s; 3, 4); 112.3 (s; 7, 11); 117.9 (s; 9); 129.6 (s; 8, 10); 146.3 (s; 6). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3024 (m) [ν CH Aromat]; 2942 (m) [ν CH Alkan]; 2850 (w) [ν CH Alkan]; 1599 (s) [ν C=C Aromat]; 1508 (s) [ν C=C Aromat]; 1463 (w); 1355 (s) [δ CH_3]; 1321 (s) [ν Sulfon]; 1168 (s) [ν Sulfon]; 1054 (w); 971 (s); 957 (s); 843 (m); 795 (m); 748 (s) [δ CH Aromat]; 692 (w) [δ CH Aromat]; 535 (s). **GC/MS** (EI) m/z (%): 335 (68) $[M]^+$; 256 (45); 144 (100); 120 (27). **CHN**: $C_{12}H_{17}NO_6S_2$ ($M = 335,4$ g/mol) ber. C 42.97; H 5.11; N 4.18 gef. C 42.70; H 5.07; N 4.18.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +22.8$ ($c = 0.6 / CHCl_3$).

4.7.4. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Benzyl-3,4-bis(methansulfonyloxy)pyrrolidin (60) ((+)-*BzMOP*)



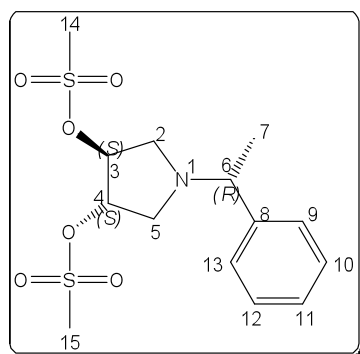
Aus **46**. **Ausbeute**: 83 %. **Form**: farbloser Feststoff; kristallisiert aus EtOH; stabil. **L_{sol}**: $CHCl_3$, sehr gut (RT); CH_2Cl_2 , sehr gut (RT); EtOH, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 57 °C (EtOH/25 °C). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): δ (ppm) = 2.75 (dd; 2H; 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 11.0$ Hz, $^3J_{2,3;4,5;trans} = 3.0$ Hz); 3.10 (s; 6H; 13, 14); 3.12 (dd; 2H; 2', 5'; $^2J_{2,2';5,5'} = 11.0$ Hz, $^3J_{2,3;4,5;cis} = 3.0$ Hz); 3.66 (psd; 2H; 6; $^{psd}J_{6,6'} = 3.0$ Hz); 5.15 (t; 2H; 3, 4; $^3J_{2,3;4,5} = 5.0$ Hz); 7.28 -7,34 (m; 5H; 7, 8, 9, 10, 11, 12). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): δ (ppm) = 38.4 (s; 13, 14); 57.9 (s; 6); 59.8 (s; 2, 5); 82.5 (s; 3, 4); 127.1 (s;

10); 127.7 (s; 9, 11); 128.3 (s; 8, 12); 132.8 (s; 7). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3429 (w); 3023 (m) [v CH Aromat]; 2922 (m) [v CH]; 2832 (m) [v CH Alkan]; 1496 (w); 1473 (w); 1455 (w); 1353 (s) [v Sulfon]; 1172 (s) [v Sulfon]; 1131(w); 1080 (w); 1007 (w); 971 (w); 938 (w); 895 (w); 860 (w); 808 (w); 754 (w); 734 (w); 704 (w); 647 (w); 525 (w); 482 (w); 467 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 270 (47) [M-Mes]⁺; 253 (13); 158 (77); 91 (100) [Benzyl]⁺; 65 (16). **CHN**: C₁₃H₁₉NO₆S₂ (M = 349,4 g/mol) ber. C 44.69; H 5.48; N 4.01 gef. C 44.96; H 5.60; N 4.03.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +29.5(c = 0.4 / CHCl_3)$.

4.7.5. (3*S*,4*S*,6*R*)-(+)-*N*-(6-Methylbenzyl)-3,4-bis(methansulfonyloxy)pyrrolidin (61)

(*S,R*)-MeBzMOP

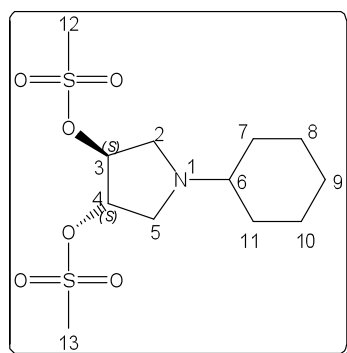


Aus **47**. **Ausbeute**: 88 %. **Form**: farbloser Feststoff, stabil.

Lsol: CHCl₃, sehr gut (RT); CH₂Cl₂, sehr gut (RT); Aceton, sehr gut (RT); EtOH, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 118–120 °C (Aceton/EtOH). **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.40 (d; 3H; 7; ³J_{6,7} = 5.9 Hz); 2.66 (m; 2H; 2, 5); 3.08 (s; 6H; 14, 15); 3.17 (m; 2H; 2', 5'); 3.37 (m; 1H; 6); 5.13 (s; 2H; 3, 4); 7.31 (m; 5H; 9, 10, 11, 12, 13). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C,

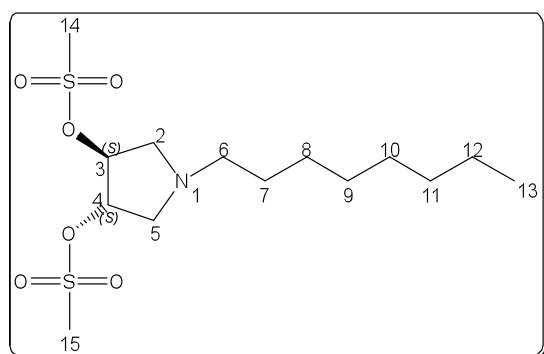
CDCl₃): δ (ppm) = 22.1 (s; 7); 38.4 (s; 14, 15); 56.3 (s; 2, 5); 64.3 (s; 6); 82.4 (s; 3, 4); 127.1 (s; 10, 12); 127.6 (s; 11); 128.7 (s; 9, 13); 143.0 (s; 8). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3024 (m) [v CH Aromat]; 2969 (m) [v CH]; 2936 (m) [v CH Alkan]; 2799 (m) [v CH Alkan]; 1495 (w); 1456 (w); 1358 (s) [v Sulfon]; 1257 (w); 1175 (s) [v Sulfon]; 1085 (w); 1007 (m); 974 (m); 933 (m); 903 (w); 871 (w); 846 (w); 813 (w); 759 (m) [δ CH Aromat]; 700 (m) [δ CH Aromat]; 571 (w); 525 (m). **GC/MS** (EI) m/z (%): 349 (11); 348 (74) [M-CH₃]⁺; 172 (10); 171 (40); 156 (20); 105 (100); 103 (20); 79 (29); 78 (12); 77 (30); 67 (40); 51 (15); 50 (10); 44 (16). **CHN**: C₁₄H₂₁NO₆S₂ (M = 363.45 g/mol) ber. C 46.26; H 5.82; N 3.85 gef. C 46.44; H 5.98; N 3.84.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +51.6(c = 0.9 / CHCl_3)$.

4.7.6. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Cyclohexyl-3,4-bis(methansulfonyloxy)pyrrolidin (62) ((+)-*CyMOP*)

Aus **48**. **Ausbeute:** 76 %. **Form:** farbloser Feststoff, thermisch instabil. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT); CH₂Cl₂, sehr gut (RT) **T_{sm}** = 70–72 °C. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.20 (m; 5H; 7, 8, 9, 10, 11 ax); 1.67 (s br; 1H; 9 äq); 1.75 (s br; 2H; 7, 11 äq); 1.85 (s br; 2H; 8, 10 äq); 2.22 (s br; 1H; 6); 2.88 (dd; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 11.1 Hz, ³J_{2,3;4,5;trans} = 4.0 Hz); 3.12 (s; 6H; 12, 13); 3.24 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 10.8 Hz; ³J_{2,3;4,5;cis} = 6.2 Hz); 5.14 (t; 2H; 3, 4; ¹J_{2,3;4,5} = 4.2 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 25.0 (s; 8); 25.0 (s; 10); 26.1 (s; 9); 30.0 (s; 7); 30.0 (s; 11); 38.8 (s; 12, 13); 55.7 (s; 2, 5); 62.7 (s; 6); 82.3 (s; 3, 4). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3027 (w); 2935 (m) [ν CH Alkan]; 2860 (w) [ν CH Alkan]; 2878 (w) [ν CH Alkan]; 1452 (w) [δ CH₂]; 1356 (s) [δ CH₃]; 1176 (s) [ν Sulfon]; 975 (m); 907 (w); 861 (w); 811 (w); 643 (w); 530 (m). **GC/MS** (EI) m/z(%): 342 (12) [M+H]⁺; 298 (100); 262 (12); 202 (11); 150 (14); 106 (15). **CHN:** C₁₂H₂₃NO₆S₂ (M = 341.44 g/mol) ber. C 42.41; H 6.79; N 4.10 gef. C 42.33; H 6.81; N 4.07.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +29.9 (c = 0.9 / \text{Aceton})$.

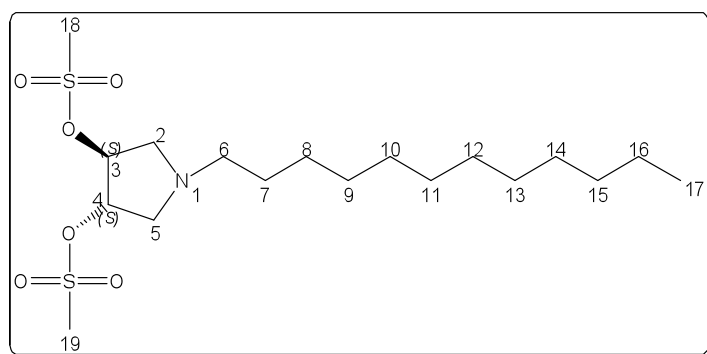
4.7.7. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Octyl-3,4-bis(methansulfonyloxy)pyrrolidin (63) ((+)-*OcMOP*)

Aus **51**. **Ausbeute:** 99 %. **Form:** farbloser Feststoff. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT); CH₂Cl₂, sehr gut (RT); Ethanol, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 60 °C (Aceton/EtOH). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.80 (t; 3H; 13; ³J_{12,13} = 7.0 Hz); 1.21 (s br; 10 H; 8, 9, 10, 12); 1.46 (s br; 2H; 7); 2.50 (m; 2H; 6); 2.86 (d; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 8.8 Hz); 3.09 (s; 6H; 14, 15); 3.18 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 10.8 Hz, ³J_{2,3;4,5;cis} = 6.1 Hz); 5.12 (s br; 2H; 14, 15). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 13.9 (s; 13); 22.5 (s; 12); 27.1 (s; 11); 27.4 (s; 10); 29.0 (s; 9); 29.2 (s; 8); 31.6 (s; 7); 38.4 (s; 14, 15); 55.7 (s; 2, 5); 57.8 (s; 6); 81.9 (s; 3, 4). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2914 (m) [ν CH Alkan]; 2847 (w) [ν CH Alkan]; 2809 (w) [ν CH Alkan]; 2746 (w) [ν CH Alkan]; 1467 (w) [δ CH₂]; 1355 (s) [δ CH₃]; 1333 (s) [δ CH₃]; 1176 (s) [ν Sulfon]; 1046 (w); 1017 (w); 993 (w); 963 (w); 925 (w); 909 (w); 880 (w); 853 (w); 813 (w); 544 (m); 526 (m); 470 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 274

(10) ; 272 (100) $[M-C_7H_{15}]^+$; 80 (37). **CHN**: $C_{14}H_{29}NO_6S_2$ ($M = 371.14$ g/mol) ber: C 45.26; H 7.87; N 3.77 gef: C 44.68; H 8.00; N 3.63.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +28.9$ ($c = 0.8$ / Aceton).

4.7.8. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Dodecyl-3,4-bis(methansulfonyloxy)pyrrolidin (64) ((+)-*DoMOP*)



Aus **52**. **Ausbeute**: 82 %. **Form**: farbloser Feststoff. **L_{Sol}**: $CHCl_3$, gut (RT); CH_2Cl_2 , gut (RT); Aceton; gut (RT); Ethanol, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 80 °C (Aceton / EtOH). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, $(D_6)Aceton$): δ (ppm) = 0.90 (t; 3H, 17; $^3J_{16,17} = 5.3$

Hz); 1.31 (s br; 18 H; 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16); 1.50 (m; 2H; 7); 2.50 (dt; 2H, 6; $^2J_{6,6'} = 6.9$ Hz, $^3J_{6,7} = 2.9$ Hz); 2.76 (dd; 2H, 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 11.0$ Hz, $^3J_{2,3;4,5;trans} = 4.0$ Hz); 3.14 (dd; 2H; 2', 5'; $^2J_{2,2';5,5'} = 10.6$ Hz, $^3J_{2,3;4,5;cis} = 6.0$ Hz); 3.20 (s; 6H; 18, 19); 5.14 (t; 2H; 3, 4; $^3J_{2,3;4,5} = 4.6$ Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, $(D_6)Aceton$): δ (ppm) = 13.9 (s; 17); 22.8 (s; 16); 27.6 (s; 15); 28.5 (s; 14); 28.6 (s; 13); 29.1 (s; 12); 29.4 (s; 11); 29.8 (s; 10, 18, 19); 30.2 (s; 9); 32.1 (s; 8); 37.8 (s; 7); 55.5 (s; 6); 58.3 (s; 2, 5); 83.4 (s; 3, 4). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3036 (w); 2917 (s) [ν CH Alkan]; 2849 (s) [ν CH Alkan]; 2805 (w) [ν CH Alkan]; 1468 (m); 1353 (s) [δ CH_3]; 1331 (s) [δ CH_3]; 1173 (s) [ν Sulfonyl]; 992 (w); 964 (w); 927 (w); 910 (w); 876 (w); 854 (w); 814 (w); 727 (w); 543 (w); 530 (w); 472 (w). **MALDI (M/Z)**: 428 $[M+H]^+$ **CHN**: $C_{18}H_{37}NO_6S_2$ ($M = 427.62$ g/mol) ber: C 50.56; H 8.72; N 3.28 gef: C 50.79; H 8.87; N 3.26.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +21.5$ ($c = 0.9$ / Aceton).

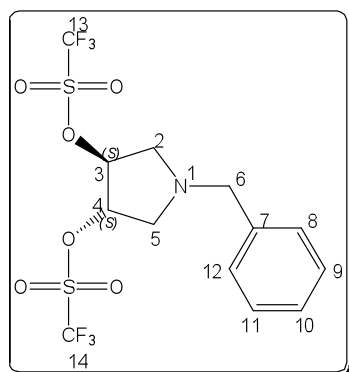
4.7.9. (3*S*,4*S*)-*N*-Benzyl-3,4-bis(trifluormethansulfonyloxy)pyrrolidin (65)

((*S,S*)-*BzTfOP*)

In einem 100 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 451 mg (2.3 mmol) **46** und 0.5 ml (4.6 mmol) Pyridin in 10 ml trockenem Methylenchlorid gelöst. Im Anschluss werden bei 0 °C 1.0 ml (4.6 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid langsam zutropft. Man lässt die Suspension bei Raumtemperatur 45 min rühren und entfernt das

Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird dreimal mit je 15 ml Diethylether extrahiert und die organische Phase im Vakuum entfernt.

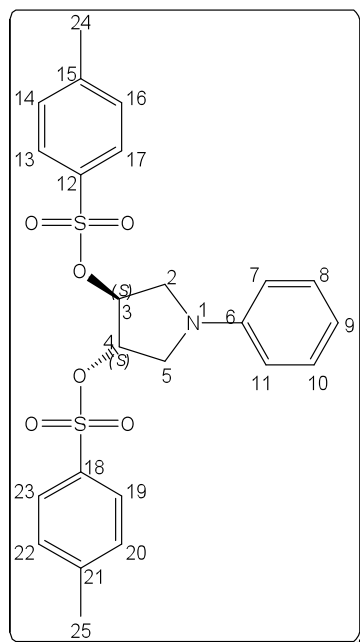
Bei Raumtemperatur ohne Schutzatmosphäre und unter Lichteinwirkung sind innerhalb von wenigen Tagen signifikante Mengen an Zersetzungsprodukten zu erkennen.



Ausbeute: 900 mg (2.0 mmol; 86 %). **Form:** rotes stark viskoses Öl. od. orangener Feststoff; instabil. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT); CH₂Cl₂, sehr gut (RT). **T_{sm}** = 32 °C. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.91 (dd; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 11.1 Hz, ³J_{2,3;4,5';trans} = 4.2 Hz); 3.27 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 11.0 Hz, ³J_{2,3;4,5';cis} = 6.2 Hz); 3.74 (s; 2H; 6); 5.42 (t; 2H; ³J_{2,3;4,5} = 4.8 Hz); 7.38 (m; 5H; 8, 9, 10, 11, 12). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 57.8 (s; 2, 5); 59.0 (s; 6); 88.3 (s; 2, 3); 118.9 (q; 13, 14; ²J_{F,C} = 319.7 Hz); 128.3 (s; 10); 129.0 (s; 8, 12); 129.1 (s; 9, 11); 136.6 (s; 7). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3028 (w) [v CH Aromar]; 3021 (s) [v CH Aromat]; 3018 (w) {v CH Aromat}; 3011 (w) [v CH Aromat]; 2803 (w) [v CH Alkan]; 1423 (w); 1228 (s); 1225 (s); 1222 (s); 1205 (s); 1198 (w); 1142 (w). **GC/MS** (Aceton / 150 – 280 °C / 4.60 min) (EI) m/z (%): 324 (13) [M-CF₃SO₃H]⁺; 158 (17); 157 (16); 92 (11); 91 (100) [Benzyl]⁺; 69 (13); 65 (11); **CHN:** C₁₃H₁₃F₆NO₆S₂ (M = 457.37 g/mol).

4.7.10. (3S,4S)-(+)-N-Phenyl-3,4-bis(toluosulfonyloxy)pyrrolidin (66) ((+)-PhTOP)

In einem 100 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 2.0 g (11.3 mmol) **42** in 10 ml trockenem Pyridin gelöst. Im Anschluss werden bei 0 °C 4.3 g (21.8 mmol) Toluolsulfonsäurechlorid zugegeben. Man lässt die Suspension bei 8 °C 16 h lang stehen gelassen. Man tropft zur Suspension bei 0 °C 15 ml Wasser, wobei das Produkt als farbloser Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit ein wenig EtOH gewaschen. Umkristallisiert wird aus einem EtOH/Aceton-Gemisch.



Ausbeute: 4.0 g (8.7 mmol; 80 %). **Form:** farbloser Feststoff
Lsol: CHCl₃, sehr gut (RT); Aceton, sehr gut (RT); EtOH, unlöslich (RT, RF). **T_{sm}** = 138 °C. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.50 (s; 6H; 24, 25); 3.38 (d; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 11.9 Hz); 3.67 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 11.7 Hz, ³J_{2,3;4,5;cis} = 4.0 Hz); 5.07 (dt 2H; 3,4; ³J_{2,3;4,5} = 3.8 Hz); 6.44 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 8.0 Hz); 6.76 (t; 1H; 9; ³J_{8,9;9,10} = 7.3 Hz); 7.23 (t; 2H; ³J_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 7.9 Hz); 7.38 (d; 4H; 13, 17, 19, 23; ³J_{13,14;16,17;19,20;22,23} = 8.2 Hz); 7.79 (d; 4H; 14, 16, 20, 22; ³J_{13,14;16,17;19,20;22,23} = 8.2 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 22.1 (s; 24, 25); 51.4 (s; 2, 5); 80.8 (s; 3, 4); 112.3 (s; 7, 11); 117.7 (s; 9); 128.4 (s; 13, 17, 19, 29); 129.7 (s;

8, 10); 130.6 (s; 14, 16, 20, 22); 133.1 (s; 15, 21); 146.0 (s; 12, 18); 146.6 (s; 6). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3053 (w) [ν CH Aromat]; 2918 (w) [ν CH Alkan]; 2857 (w) [ν CH Alkan]; 1599 (s) [ν C=C Aromat]; 1509 (m) [ν C=C Aromat]; 1484 (w); 1454 (w); 1367 (s) [δ CH₃]; 1293 (w); 1175 (s) [ν Sulfon]; 1095 (m); 1043 (s); 995 (s); 966 (m); 884 (s); 836 (s); 813 (s); 750 (s) [δ CH Aromat]; 692 (s) [δ CH Aromat]; 668 (s); 572 (s); 552 (s). **GC/MS** (Aceton / 150 – 280 °C / 30.69 min) (EI) m/z (%): 488 (11); 487 (28) [M]⁺; 332 (16); 281 (12); 145 (12); 144 (100); 143 (83); 120 (18); 117 (11); 116 (30); 115 (68); 104 (18); 91 (31); 77 (26); 65 (17), 51 (31); 50 (21). **CHN:** C₂₄H₂₅NO₆S₂ (M = 487.59 g/mol).

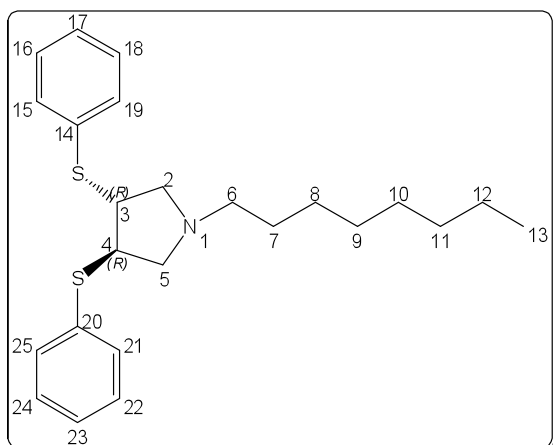
Pol. $[\alpha]_D^{20} = +28.2 (c = 1.0 / \text{Aceton})$.

4.8. Synthese von Thioliganden (*SP*-Liganden)

4.8.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von *SP*-Liganden

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 0.8 mmol *RDHP*, 1.1 g (4.8 mmol) Diphenyldisulfid und 1.6 ml (6.4 mmol) Tri-*n*-butylphosphan in 5 ml trockenem Toluol gelöst und 48 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach dem sich die leicht gelbe Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt hat, gibt man 20 ml Diethylether zu und wäscht die organische Phase zweimal mit je 25 ml einer 2M Natronlauge. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Aufreinigung erfolgt wie unten beschrieben.

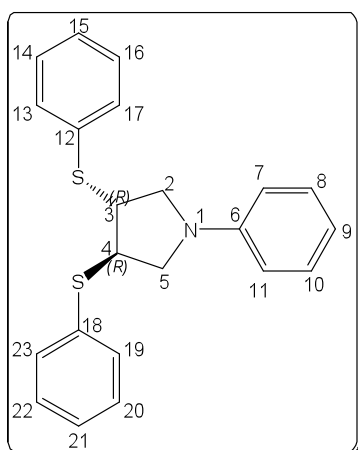
4.8.2. (3*R*,4*R*)-*N*-Octyl-3,4-bis(phenylsulfanyl)pyrrolidin (67) (*R,R*)-*Oc*^{Ph}*SP*)



Aus. **51**, die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel ; EtAcO: Hexan, 1:15; $R_f = 0.16$). **Ausbeute:** 66 %. **Form:** farbloser Feststoff oder Öl; enthält noch Hexan. **L_{Sol}:** Benzol, gut (RT). **T_{Sm}** = 25 – 30 °C. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 0.90 (t; 3H; 13; $^3J_{12,13} = 4.9$ Hz); 1.25 (s br; 12H; 7, 8, 9, 10, 11, 12); 2.30 (t; 2H; 6; $^3J_{6,7} = 6.8$ Hz); 2.64 (dd; 2H; 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 9.9$ Hz,

$^3J_{2,3;3,4;trans} = 4.1$ Hz); 3.09 (dd; 2H; 2', 5'); $^2J_{2,2';5,5'} = 9.7$ Hz, $^3J_{2,3;3,4;cis} = 6.4$ Hz); 3.70 (t; 2H; 3, 4; $^3J_{2,3;3,4} = 4.5$ Hz); 6.92 (d; 4H; 15, 19, 21, 25; $^3J_{15,16;18,19;21,22;14,15} = 1.7$ Hz); 6.95 (m; 2H; 17, 23); 7.24 (m; 4H; 16, 18, 22, 24). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 14.3 (s; 13); 23.1 (s; 12); 27.8 (s; 11); 29.0 (s; 10); 29.8 (s; 9); 29.9 (s; 8); 32.9 (s; 7); 52.3 (s; 2, 5); 55.9 (s; 3, 4); 60.1 (s; 6); 126.8 (s; 17, 23); 129.2 (s; 15, 19, 21, 25); 131.3 (s; 16, 28, 22, 24); 136.5 (s; 14, 20). **IR** (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3061 (w) [ν CH Aromat]; 3009 (w) (ν CH Aromat); 2958 (m) [ν CH Alkan]; 2930 (s) [ν_a CH₂ Alkan]; 2857 (m) [ν_s CH₂ Alkan]; 2801 (w) [ν CH Alkan]; 1601 (w); 1584 (w); 1478 (w) [δ CH₂]; 1228 (w); 1147 (w); 1017 (w); 925 (w). **GC/MS** (120 – 250 °C / CH₂Cl₂ / 21.6 min) (EI) m/z (%): 400 (17) [M+H]⁺; 300 (13) [M-C₇H₁₅]⁺; 291 (19); 290 (100) [M-PhSH]⁺; 289 (11); 150 (16); 149 (100); 147 (13); 109 (17) [PhS]⁺; 82 (19); **CHN:** C₂₄H₃₃NS₂ (M = 399.22 g/mol)

4.8.3. (+)-(3*R*,4*R*)-*N*-Phenyl-3,4-bis(phenylsulfanyl)pyrrolidin (68) (+)-*Ph*^{Ph}*SP*)



Aus. **42**, der Rückstand wird mit eiskaltem Ethanol gewaschen, abfiltriert und den farblosen Feststoff aus DCM / Hexan bei Raumtemperatur umkristallisiert **Ausbeute:** 38 %. **Form:** farbloser Feststoff. **L_{Sol}:** CHCl₃, gut (RT), EtOH, unslölich (RT); Hexan, unslölich (RT). **T_{Sm}** = 155–158 °C (CH₂Cl₂/Hexan/25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 3.43 (d; 2H; 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 10.9$ Hz); 3.79 (m; 2H; 2', 5'); 4.03 (m; 2H; 3, 4); 6.53 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 8.24$ Hz); 6.74 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10,11} = 7.3$ Hz); 7.27 (s; 12H; 8, 10, 13, 14, 15,

16, 17, 19, 20, 21, 22, 23). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): (HMQC) δ (ppm) = 51.0 (s; 2, 5); 52.3 (s; 3, 4); 112.3 (s; 7, 11); 116.9 (s; 9); 127.9 (s; 8, 10); 129.6 (s; 13, 17, 19, 23); 129.6 (s; 15, 21); 132.4 (s; 14, 16, 20, 22); 134.3 (s; 12, 18); 147.5 (s; 6). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3060 (w) [ν CH Aromat]; 3048 (w) [ν CH Aromat]; 2945 (w) [ν CH Alkan]; 2908 (w) [ν CH Alkan]; 2843 (m) [ν CH Alkan]; 1968 – 1655 (w) [OK Aromat]; 1623 (w); 1597 (s) [ν C=C Aromat]; 1579 (m); 1569 (m); 1505 (s) [ν C=C Aromat]; 1469 (s) [ν C=C Aromat]; 1435 (m); 1368 (s); 1343 (m); 1302 (w); 1274 (m); 1246 (m); 1209 (m); 1186 (w); 1158 (m); 1090 (w); 1066 (w); 1023 (w); 993 (w); 919 (w); 861 (w); 744 (s) [δ CH Aromat]; 736 (s) [ν Thioether]; 690 (s) [δ CH Aromat]; 511 (m); 500 (w); 432 (w). **GC/MS** (120 – 280 °C / EtAcO / 21.5 min) (EI) m/z (%): 364 (12); 363 (40) [M^+]; 281 (10); 254 (14); 207 (17); 150 (11); 149 (100); 147 (10); 144 (27); 143 (23); 115 (23); 110 (18); 109 (17); 77 (18); 65 (13); 51 (14); 50 (11). **CHN**: $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NS}_2$ ($M = 363.54$ g/mol) ber. C 72.68; H 5.82; N 3.85 gef. C 72.61; H 5.89; N 3.92.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +123.0$ ($c = 0.5 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$).

4.9. Synthese von Phosphinite

4.9.1 Allgemeine Vorschrift

4.9.1.1. Methode A

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 17 mmol *DHP*, katalytische Mengen an DMAP und 36 mmol trockenes Triethylamin in 30 ml trockenem THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zur Lösung gibt man tropfenweise 36 - 51 mmol (je nach Qualität und Empfindlichkeit) Chlordiphenylphosphan, Chlordi-*ortho*-toloylphosphan, Chlordi-*ortho*-methoxyphenylphosphan, Chlordicyclohexylphosphan, Chlordiisopropylphosphan, *o*-Phenylenphosphorchlorid, **81** oder **83** gelöst in trockenem 10 ml trockenem THF zu und lässt die milchige Lösung bei Raumtemperatur 16 Stunden rühren. Der Feststoff wird über eine Schutzgasfritte mit Celite abfiltriert, mit ein wenig trockenem Diethylether nachgewaschen und das Lösungsmittel an der Ölpumpe entfernt. Der Rückstand wird in geringen Mengen trockenem Diethylether aufgenommen, klarfiltriert und stark eingeeengt. Aufreinigung erfolgt wie unten beschrieben. Bei sehr empfindlichen Verbindungen kann die Substanz mit Hilfe mit BMS (1 äq. pro Donoratom) geschützt werden. Hierzu wird in einem Rundkolben unter Schutzgas der Ligand in trockenem Methylenchlorid gelöst und bei 0 °C die entsprechende Menge an BMS (oder BH₃·THF) zugegeben und anschließend bei Raumtemperatur 16 Stunden gerührt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann versucht werden, das Boranaddukt mit Diethylether zu kkrystallisieren bzw. zu waschen.

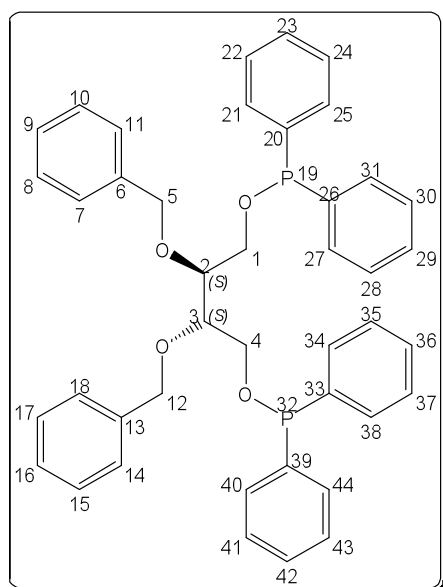
4.9.1.2. Methode B (für ^RPzHC und ^RPHC-Alkohole)

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 222 mg (5 mmol) Natriumhydrid (60 % in Mineralöl) zweimal mit je 5 ml trockenem Pentan gewaschen und anschließend in 15 ml trockenem THF suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Zur Suspension gibt man portionsweise 5 mmol ^RPzHC oder ^RPHC und lässt die Suspension eine Stunde bei Raumtemperatur rühren. Anschließend tropft man bei 0 °C 5 mmol das entsprechende Chlorphosphan gelöst in 5 ml trockenem THF zu und lässt die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur rühren. Das gebildete Natriumchlorid wird über eine Schutzgasfritte mit ein

wenig Celite abfiltriert und mit ein wenig trockenem Diethylether nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird an der Ölpumpe entfernt. Aufreinigung erfolgt wie unten beschrieben.

4.9.2. (2*S*,3*S*)-2,3-Bis(benzyloxy)-1,4-bis(diphenylphosphinit)butan (69)

((*S,S*)-BzO^{Ph}POB)



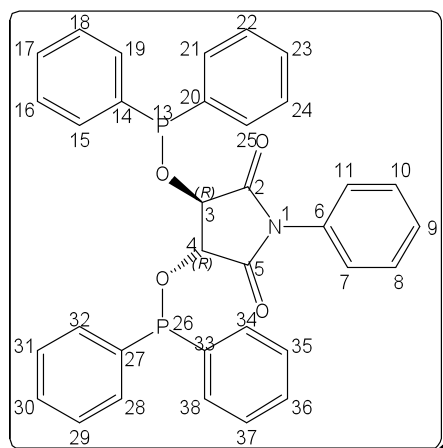
Aus **10** und Ph₂PCl. **Ausbeute:** nicht bestimmt. **Form:** farbloses Öl, oxidations- und hydrolyseempfindlich. **L_{Sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT); Et₂O, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 3.81 (m; 2H; 1, 4); 3.94 (m; 2H; 1', 4'); 4.05 – 4.21 (m; 2H; 2, 3); 4.60 (d; 2H; 5, 12; ²J_{5,5';12,12'} = 11.7 Hz); 4.70 (d; 2H; 5, 12; ²J_{5,5';12,12'} = 11.7 Hz); 7.38 – 7.54 (m; 30H; 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 34, 35, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 44). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, CDCl₃) (HMQC): δ (ppm) = 69.1 (d; 2, 3; ³J_{2,19;3,32} = 17.9 Hz) 73.3 (s; 5, 12); 78.7 (d; 1, 4; ²J_{1,19;4,32} = 7.9 Hz); 127.7 (s; 9, 16); 128.1 (s; 7, 11, 14, 18); 128.4 (s; 22, 24, 28, 30, 35, 37, 41, 43); 128.5 (s; 8, 10, 15, 17); 129.5 (s; 23, 29, 36, 42); 130.4 (d; 21, 25, 34, 38; ²J_{19,21;19,25;32,34;32,38} = 21.8 Hz); 130.4 (d; 27, 31, 40, 44; ²J_{10,31;19,34;32,40;32,44} = 21.7 Hz); 138.5 (s; 6, 13); 142.0 (d; 20, 26, 33, 39; ¹J_{19,20;19,26;32,33;32,39} = 17.9 Hz). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 116.6 (s, 19, 32). **IR** (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3071 (m) [ν CH Aromat]; 3047 (m) [ν CH Aromat]; 3033 (m) [ν CH Aromat]; 3004 (w) [ν CH Aromat]; 2929 (m) [ν CH Alkan]; 2873 (m) [ν CH Alkan]; 1957 – 1774 (w) [OK Aromat]; 1587 (w); 1496 (m); 1480 (m); 1455 (m); 1434 (s) [ν Phosphinit]; 1380 (w); 1351 (w); 1330 (w); 1307 (w); 1215 (w); 1176 (w); 1094 (s) [ν Phosphinit]; 1026 (s br) [ν Ether]. **CHN:** C₄₂H₄₀O₄P₂ (M = 670.71 g/mol).

4.9.3. (3*R*,4*R*)-(+)-*N*-Phenyl-3,4-bis(diphenylphosphinit)pyrrolidin-2,5-dion (70)

(+)-Ph^{Ph}POPD

In einem 100 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 4.0 g (19.1 mmol) **31** in 40 ml trockenem Pyridin gelöst. Zur Lösung tropft man langsam 9.0 g (40.8 mmol) Clordiphenylphosphan. Es bildet sich ein voluminöser Niederschlag und die Lösung

kann nicht mehr gerührt werden. Es wird 3 h auf 40 °C erwärmt, wobei ein Teil des Feststoffs wieder in Lösung geht. Anschließend wird die Suspension auf Raumtemperatur gebracht und weitere 5 g (22.7 mmol) Clordiphenylphosphan zugetropft. Nach zweistündigem Erwärmen auf 40 °C, wird bei Raumtemperatur noch weitere 16 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird bei – 20 °C mehrere Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag wird in einer Schutzgasfritte abfiltriert und mehrmals gut mit Ethanol p.a. gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

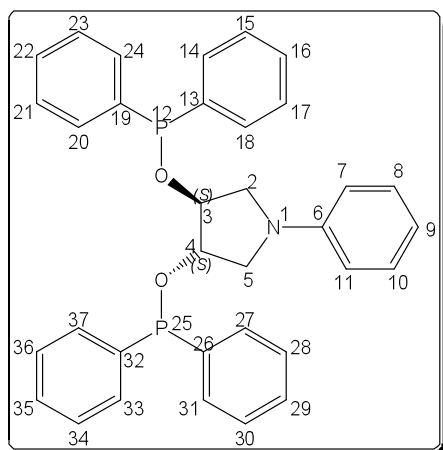


Ausbeute: 6.0 g (10.4 mmol; 55 %). **Form:** farbloser Feststoff; oxidations- und hydrolyseempfindlich. **LSol:** THF, sehr gut (RT); DMSO, gut (RT), CHCl₃, unlöslich (RT); EtOH, unlöslich (RT); MeOH, unlöslich (RT); Et₂O, unlöslich (RT); Aceton, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 220 °C. **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 5.40 (d; 2H; 3, 4; ³J_{3,13;4,26} = 8.9 Hz); 7.34 – 7.59 (m; 25H; Aromat). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 82.2 (d; 3, 4; ²J_{3,13;4,26} = 23.4

Hz); 127.3 (s; 7, 11); 128.7 (d; 15, 19, 28, 32; ³J_{13,15;13,19;26,28;26,32} = 6.9 Hz); 128.8 (d; 21, 25, 34, 38; ³J_{13,21;13,25;26,34;26,38} = 6.9 Hz); 129.1 (s; 9); 129.8 (s; 23, 36); 129.9 (s; 17, 30); 130.2 (d; 16, 18, 29, 31; ²J_{13,16;13,18;26,29;26,31} = 22.2 Hz); 130.5 (d; 22, 24, 29, 31; ²J_{13,22;13,24;26,29;26,31} = 22.2 Hz); 132.0 (s; 6); 141.6 (d; 20, 33; ¹J_{13,20;26,33} = 18.6 Hz); 141.6 (d; 14, 27; ¹J_{13,14;26,27} = 16.6 Hz); 171.1 (s; 2, 5). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 125.6 (s; 13, 26). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3068 (w) [ν CH Aromat]; 3021 (w) [ν CH Aromat]; 3000 (w) [ν CH Aromat]; 2873 (w) [ν CH Alkan]; 1975 – 1812 (w) [OK Aromat]; 1733 (s) [ν Imid]; 1590 (w); 1487 (m); 1479 (w); 1454 (w); 1433 (m) [ν Phosphinit]; 1392 (m); 1365 (m); 1226 (w); 1193 (s); 1156 (w); 1107 (s) [Aromat]; 1076 (m) [ν Phosphinit]; 1013 (s) [Aromat]; 997 (m); 920 (w); 845 (m); 819 (w); 773 (m); 748 (m); 693 (s) [δ CH Aromat]; 620 (w); 581 (s); 510 (m); 484 (m); 469 (w); 441 (w). **CHN:** C₃₄H₂₇NO₄P₂ (M = 574.58 g/mol) ber. C 70.95; H 4.73; N 2.43 gef. C 70.38; H 4.66; N 2.53.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +92.6 (c = 0.9 / THF)$

4.9.4a. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Phenyl-3,4-bis(diphenylphosphinit)pyrrolidin (71) ((+)-*Ph*^{Ph}POP)



Aus **42** und Ph₂PCl nach Methode A. **Ausbeute:** 96 %.

Form: farbloser Feststoff, oxidations- und hydrolyseempfindlich. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT); Toluol, gut (RT); MeCN, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 95 °C.

¹H-NMR (200 MHz, 25 °C, C₆D₆): (H,H-COSY) δ (ppm) = 3.42 (d; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 10.6 Hz); 3.58 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 10.6 Hz; ³J_{2,3;3,4} = 4.1 Hz); 4.75 (dd; 2H; 3, 5; ²J_{3,12;4,25} = 7.9 Hz, ³J_{2,3;4,5} = 3.8 Hz); 6.44 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 7.9 Hz); 6.86 (t; 1H;

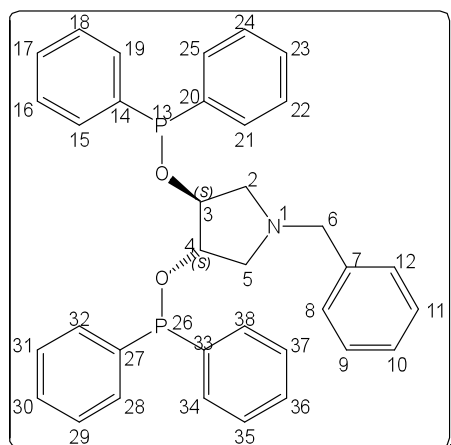
³J_{8,9;9,10;10,11} = 8.8 Hz); 7.10 – 7.17 (m; 12H); 7.28 (t; 2H; 8, 10; ³J_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 8.4 Hz); 7.55 – 7.66 (m; 8H) (14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 8, 10). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, C₆D₆): (HMQC) δ (ppm) = 53.1 (d; 2, 5; ²J_{2,12;5,25} = 6.9 Hz); 82.1 (dd; 3, 4; ²J_{2,12;3,25} = 19.3 Hz, ³J_{4,12;3,25} = 6.9 Hz); 112.3 (s; 7, 11); 116.8 (s; 9); 128.5 (s; 14, 18, 27, 31); 128.9 (s; 20, 24, 33, 37); 129.6 (s; 8, 10); 129.7 (s; 16, 29); 129.8 (s; 22, 25); 130.6 (d; 14, 18, 27, 31; ³J_{12,14;12,18;25,27;25,31} = 22.1 Hz); 131.1 (d; 20, 24, 33, 37; ³J_{12,20;12,24;25,33;25,37} = 22.1 Hz); 142.4 (d; 13, 26; ²J_{12,13;25,26} = 21.9 Hz); 142.8 (d; 19, 32; ²J_{12,19;25,32} = 21.9 Hz); 147.9 (s; 6). **³¹P{¹H}-NMR** (242 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 114.2 (s, 12, 25). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3069 (w) [ν CH Aromat]; 2933 (w) [ν CH Alkan]; 2843 (w) [ν CH Alkan]; 1598 (m) [ν C=C Aromat]; 1506 (m) [ν C=C Aromat]; 1467 (w); 1433 (m) [ν Phosphinit]; 1188 (w); 1061 (m br) [ν Phosphinit]; 995 (m) [ν Phosphinit]; 903 (w); 819 (w); 795 (w); 737 (m) [δ CH Aromat]; 689 (s) [δ CH Aromat]; 525 (w); 460 (w). **CHN:** C₃₄H₃₁NO₂P₂ (M = 547.56 g/mol) ber. C 74.58; H 5.71; N 2.56 gef. C 72.19; H 6.09; N 2.74.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +67.0$ (*c* = 0.5 / Toluol).

4.9.4b. (3*R*,4*R*)-*N*-Phenyl-3,4-bis(diphenylphosphinit)pyrrolidin (*ent*-71) (*(R,R)*-*Ph*^{Ph}POP)

Aus *ent*-**42** und Ph₂PCl. **Ausbeute:** 65 %. **Form:** farbloser Feststoff; oxidations- und hydrolyseempfindlich.. **¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR-Spektrum** identisch mit **97**. **CHN:** C₃₄H₃₁NO₂P₂ (M = 547.56 g/mol)

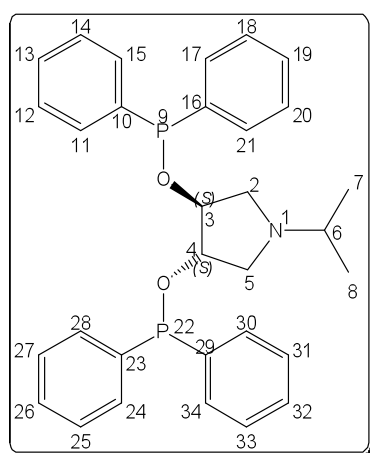
4.9.5. (3*S*,4*S*)-*N*-Benzyl-3,4-bis(diphenylphosphinit)pyrrolidin (72) (*S,S*)-*Bz*^{Ph}POP



Aus **46** und Ph₂PCl nach Methode A; kristallisiert aus trockenem Et₂O / Pentan bei – 40 °C. **Ausbeute:** 99 %. **Form:** farbloser Feststoff; oxidations- und hydrolyseempfindlich. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT); Toluol, gut (RT). **T_{sm}** = 67 – 70 °C (Et₂O / Pentan). **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.75 (s br; 2H; 2, 5); 3.03 (s br; 2H; 2', 5'); 3.58 (d; 1H; 6; ²J_{6,6'} = 12.0 Hz); 3.69 (d; 6'; 1H; ²J_{6,6'} = 12.0 Hz); 4.65 (s br; 2H; 3, 4); 7.26 – 7.85 (m; 25H; 8, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 35, 36, 37, 38). **³¹P{¹H}-NMR** (242 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 111.7 (s; 13, 26). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3052 (w) [ν CH Aromat]; 2949 (w) [ν CH Alkan]; 2904 (w) [ν CH Alkan]; 2770 (w) [ν CH Alkan]; 1479 (w); 1455 (w); 1432 (m) [ν Phosphinit]; 1391 (w); 1369 (w); 1335 (w); 1307 (w); 1282 (w); 1239 (w); 1213 (w); 1178 (w); 1152 (w); 1131 (w); 1098 (w); 1069 (w); 1045 (m) [ν Phosphinit]; 1025 (m) [ν Phosphinit]; 997 (w); 972 (w); 934 (w); 912 (w); 887 (w); 858 (w); 821 (w); 810 (w); 768 (w); 751 (w); 734 (m) [δ CH Aromat]; 696 (s) [δ CH Aromat]; 616 (w); 576 (w); 556 (w); 533 (w); 508 (w); 495 (w); 425 (w). **CHN:** C₃₅H₃₃NO₂P₂ (M = 561.59 g/mol).

4.9.6. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Isopropyl-3,4-bis(diphenylphosphinit)pyrrolidin (73)

((+)-*i*-Pr^{Ph}POP)



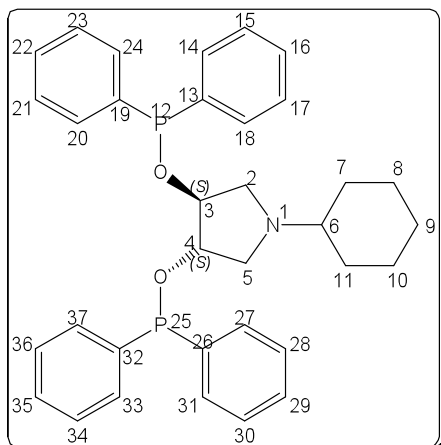
Aus **49** und Ph₂PCl nach Methode A. **Ausbeute:** 98 %. **Form:** farbloser Feststoff, oxidations- und hydrolyseempfindlich. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT); Toluol, gut (RT). **T_{sm}** = 71 – 73 °C. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.03 (d; 3H; 7; ³J_{6,7} = 6.5 Hz); 1.08 (d; 3H; 8; ³J_{6,8} = 6.5 Hz); 2.45 (sep; 1H; 6; ³J_{6,7;6,8} = 6.3 Hz); 2.73 (dd; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 10.0 Hz, ³J_{2,3;4,5trans} = 4.0 Hz); 3.07 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 9.9 Hz, ³J_{2,3;3,4;cis} = 6.3 Hz); 4.67 (s br; 2H; 3, 4); 7.36 – 7.90 (m; 20H; 11, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 24, 25, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 33, 34). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 21.1 (s; 7); 21.5 (s; 8); 54.6 (s; 6); 57.5 (s; 2, 5); 85.6 (dd; 3, 4; ²J_{3,9;4,22} = 12.1 Hz, ³J_{3,22;4,9} = 4.1 Hz); 128.7 (pst; 11, 15,

17, 21, 24, 28, 30, 34; $^{\text{ps}}J = 8.3$ Hz); 129.7 (s; 16, 22, 29, 35); 130.7 (d; 12, 14, 25, 27; $^3J_{9,12;9,14;22,25;22,27} = 22.3$ Hz); 130.8 (d; 18, 20, 31, 33; $^3J_{9,18;9,20;22,29;22,35} = 22.3$ Hz); 142.5 (pst; 13, 19, 26, 32; $^{\text{ps}}J = 18.0$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 113.4 (s; 9, 22). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3068 (w) [ν CH Aromat]; 3047 (w) [ν CH Aromat]; 2970 (w) [ν CH Alkan]; 2792 (w) [ν CH Alkan]; 2000 – 1600 (w) [OK Aromat]; 1478 (w); 1433 (s) [ν Phosphinit]; 1397 (w); 1382 (w); 1371 (w); 1321 (w); 1306 (w); 1178 (m); 1093 (m); 1067 (m); 1041 (m); 1018 (m); 997 (w); 951 (w); 876 (w); 809 (w); 780 (w); 750 (w); 740 (m); 695 (s) [δ CH Aromat]; 557 (w); 539 (w); 514 (w); 499 (w); 476 (w); 455 (w); 430 (w). **ESI**: 514 $[\text{M}+\text{H}]^+$. **CHN**: $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{P}_2$ ($M = 513.55\text{g/mol}$).

Pol. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +33.3$ ($c = 0.6 / \text{Toluol}$).

4.9.7. (3*S*,4*S*)-*N*-Cyclohexyl-3,4-bis(diphenylphosphinit)pyrrolidin (74)

(*S,S*)-*Cy*^{Ph}POP

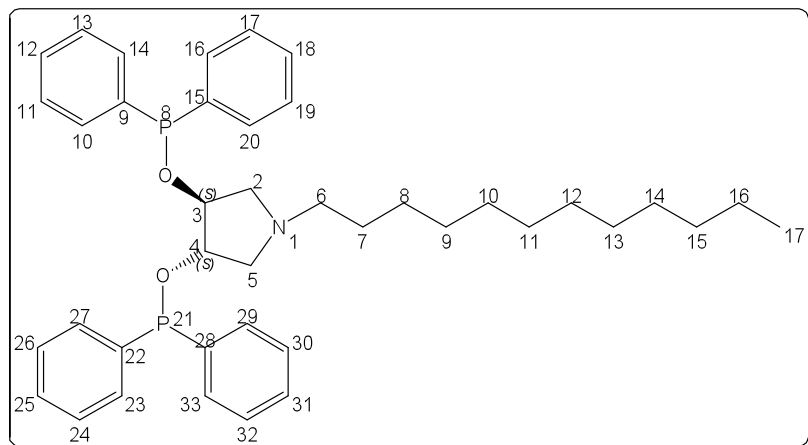


Aus **48** und Ph_2PCl nach Methode A; kristallisiert aus trockenem Pentan (RT); **Ausbeute**: 98 % **Form**: farbloser Feststoff; oxidations- und hydrolyseempfindlich. **L_{sol}**: CHCl_3 , sehr gut (RT); Toluol, gut (RT). **T_{sm}** = 84 – 86 °C (Pentan / 25 °C). ^1H -NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 1.21 (s br; 5H; 7, 8, 9, 10, 11 ax); 1.55 (s; 1H; 9 äq); 1.76 (s br; 2H; 8, 10 äq); 1.82 (s br; 2H; 7, 11 äq); 2.03 (s br; 6); 2.73 (dd; 2H; 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 10.0$ Hz, $^3J_{2,3,4;trans} = 3.9$ Hz); 3.06 (dd; 2H;

2', 5'; $^2J_{2,2';5,5'} = 9.6$ Hz, $^3J_{2,3,4;cis} = 6.3$ Hz); 4.63 (m; 2H; 3, 4); 7.33 – 7.47 (m; 20 H; 14, 15, 16, 17, 20, 21, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 25.1 (s; 8, 10); 26.6 (s; 9); 31.3 (s; 7); 31.6 (s; 11); 57.2 (d; 2, 5; $^3J_{2,12;5,25} = 5.9$ Hz); 63.0 (s; 6); 85.5 (dd; 3, 4; $^2J_{3,12;4,25} = 22$ Hz, $^3J_{3,25;4,12} = 4.6$ Hz); 129.0 (pst; 14, 18, 20, 24, 27, 31, 33, 37; $^{\text{ps}}J = 8.3$ Hz); 129.6 (s; 16, 22, 29, 35); 130.7 (d; 15, 17, 28, 30; $^2J_{12,25;12,17;25,28;25,30} = 22.3$ Hz); 130.8 (d; 21, 23, 34, 36; $^2J_{12,21;12,23;25,34;25,36} = 22.3$ Hz); 142.5 (pst; 13, 19, 26, 32; $^{\text{ps}}J = 18.0$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 113.1 (s; 12, 25). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3069 (w) [ν CH Aromat]; 3051 (m) [ν CH Aromat]; 3002 (w); 2929 (s) [ν CH Alkan]; 2855 (m) [ν CH Alkan]; 2788 (w) [ν CH N-Alkan]; 1890 – 1669 (w) [OK Aromat]; 1479 (w); 1434 (s) [ν Phosphinit]; 1381 (w); 1338 (w); 1305 (w); 1180 (w); 1095 (s) [ν Phosphinit]; 1069 (s) [ν Phosphinit]; 1025 (s) [ν Phosphinit]; 997 (w);

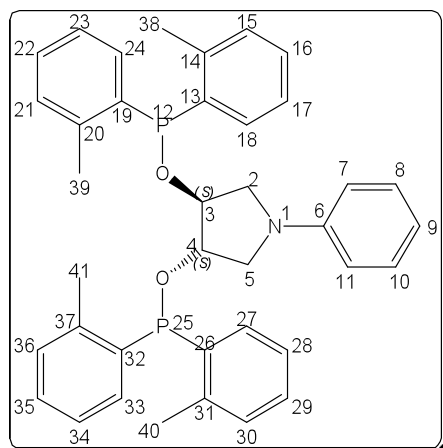
901 (w); 809 (w); 741 (s) [δ CH Aromat]; 696 (s) [δ CH Aromat]; 557 (w); 515 (w); 503 (w).
CHN: C₃₄H₃₇NO₂P₂ (M = 553.61 g/mol).

4.9.8. (3*S*,4*S*)-*N*-Dodecyl-3,4-bis(diphenylphosphinit)pyrrolidin (75) (*S,S*)-*Do*^{Ph}POP



Aus **52** und Ph₂PCl nach Methode A; kristallisiert aus trockenem Et₂O / Pentan bei – 40 °C. **Ausbeute:** 95 %. **Form:** farbloser Feststoff. **Lsol:** CHCl₃, sehr gut (RT); Toluol, gut (RT). **T_{sm}** = 48 °C (Et₂O/Pentan/– 40 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C,

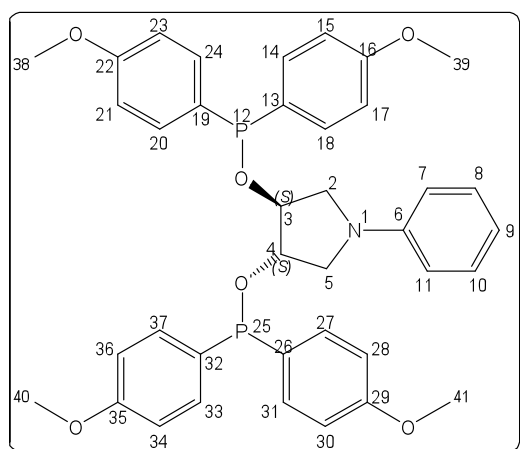
C₆D₆): δ (ppm) = 1.04 (t; 3H; 17; ³J_{16,17} = 6.2 Hz); 1.42 (s br; 20H; 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16); 2.33 (m; 2H; 6); 2.83 (dd; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 10.1 Hz, ³J_{2,3;3,4;trans} = 4.0 Hz); 3.01 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 9.9 Hz, ³J_{2,3;3,4;cis} = 6.0 Hz); 4.95 (m; 2H; 3, 4); 7.07 – 7.28 (m; 12H; 10, 14, 16, 20, 23, 27, 29, 33, 12, 18, 25, 31); 7.72 (t; 8H; 11, 13, 17, 19, 24, 26, 30, 32; ³J = 6.6 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 14.5 (s; 17); 23.3 (s; 16); 27.9 (s; 15); 28.9 (s; 14); 30.0 (s; 13); 30.1 (s; 12); 30.3 (s; 8, 9, 10, 11); 32.5 (s; 7); 56.5 (s; 6); 60.3 (pst; 2, 5; ^{ps}J = 3.2 Hz); 86.1 (dd; 3, 4; ²J_{3,18;4,21} = 20.1 Hz, ³J_{3,21;4,18} = 5.0 Hz); 127.9 (d; 10, 14, 16, 20, 23, 27, 29, 33; ²J_{8,10;8,14;8,16;8,20;21,23;21,27;21,29;21,33} = 24.2 Hz); 128.7 (s br; 12, 18); 129.6 (s; 25, 31); 130.9 (d; 11, 13, 17, 19, 24, 28, 30, 32; ³J_{8,11;8,13;8,17;8,19;21,24;21,28;21,30;21,32} = 22.8 Hz); 142.5 (pst; 9, 15, 22, 28; ^{ps}J = 18.0 Hz). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 113.3 (s; 8, 21). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3069 (w) [ν CH Aromat]; 3053 (w); [ν CH Aromat]; 3015 (w) [ν CH Aromat]; 2922 (s) [ν CH Alkan]; 2851 (s) [ν CH Alkan]; 2793 (w) [ν CH Alkan]; 1467 (w) [ν P-Aryl]; 1433 (m) [δ CH₂]; 1387 (w); 1336 (w); 1306 (w); 1233 (w); 1157 (w); 1130 (w); 1093 (m) [Phosphinit]; 1068 (m) [Phosphinit]; 1023 (m) [Phosphinit]; 996 (w); 928 (w); 970 (w); 814 (w); 739 (s) [δ CH Aromat]; 695 (s) [δ CH Aromat]; 557 – 498 (w br). **CHN:** C₄₀H₅₁NO₂P₂ (M = 639.79 g/mol).

4.9.9. (3*S*,4*S*)-*N*-Phenyl-3,4-bis(ortho-toloylphosphinit)pyrrolidin (76)((*S,S*)-*Ph*^TPOP)

Aus **42** und (*o*-Toloyl)₂P₂Cl. **Ausbeute:** 59 %. **Form:** farbloser Feststoff, oxidations- und hydrolyseempfindlich. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT); Toluol, gut (RT). **T_{sm}** = 121 °C. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.36 (s; 6H; 38, 40); 2.46 (s; 6H; 39, 41); 3.48 (d; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 10.7 Hz); 3.66 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 10.7 Hz; ³J_{2,3;4,cis} = 4.1 Hz); 4.60 (dd; 2H; 2, 3; ³J_{3,12;4,25} = 7.2 Hz, ³J_{2,3;4,5} = 2.9 Hz); 6.50 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 7.9 Hz); 6.71 (t; 1H; ³J_{8,9;9,10} = 8.8

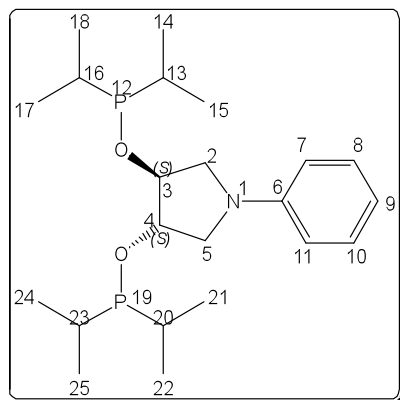
Hz); 7.01 – 7.32 (m; 20H; 8, 10; 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 33, 34, 35, 36,).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 20.4 (d; 38, 40; ³J_{12,38;25,40} = 6.1 Hz); 20.8 (d; 39, 41; ³J_{12,39;25,41} = 6.8 Hz); 52.8 (d; 2, 5; ²J_{2,12;5,25} = 7.3 Hz); 82.3 (dd; 3, 4; ²J_{3,12;4,25} = 20.6 Hz, ³J_{3,25;4,12} = 6.5 Hz); 111.7 (s; 7, 11); 115.9 (s; 9); 126.0 (pst; 18, 24, 27, 33; ^{ps}J = 3.0 Hz); 129.2 (s; 8, 10); 129.5 (s; 22, 28); 129.7 (s; 16, 35); 130.2 (pst; 17, 23, 28, 34; ^{ps}J = 3.8 Hz); 130.4 (d; 15, 27; ³J_{12,15;25,27} = 6.9 Hz); 130.8 (d; 21, 36; ³J_{12,21;25,36} = 6.8 Hz); 138.2 (d; 18, 31; ²J_{12,18;25,31} = 3.4 Hz); 138.6 (d; 20, 37; ²J_{12,18;25,36} = 3.4 Hz); 140.7 (d; 13, 26; ¹J_{12,13;25,26} = 23.2 Hz); 141.3 (d; 19, 32; ¹J_{12,19;25,32} = 23.2 Hz); 147.3 (s; 11). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 102.0 (s, 12, 25). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3051 (w) [ν CH Aromat]; 3007 (w) [ν CH Aromat]; 2967 (w) [ν CH Alkan]; 2932 (w) [ν CH Alkan]; 2893 (w) [ν CH Alkan]; 2848 (w) [ν CH Alkan]; 1922 – 1832 (w) [OK Aromat]; 1597 (m) [ν C=C Aromat]; 1504 (m) [ν C=C Aromat]; 1459 (m) [ν Phosphinit]; 1375 (w); 1358 (m); 1317 (w); 1270 (w); 1186 (m); 1158 (w); 1130 (w); 1057 (m) [ν Phosphinit]; 1001 (m) [ν Phosphinit]; 899 (w); 833 (w); 800 (w); 779 (w); 749 (s) (δ CH Aromat); 721 (m) (δ CH Aromat); 561 (w); 694 (w); 508 (w); 50 (m). **CHN:** C₃₈H₃₉NO₂P₂ (M = 603.67 g/mol)

4.9.10. (3*S*,4*S*)-*N*-Phenyl-3,4-bis(para-methoxyphenylphosphinit)pyrrolidin (77)((*S,S*)-*Ph*^{An}POP)

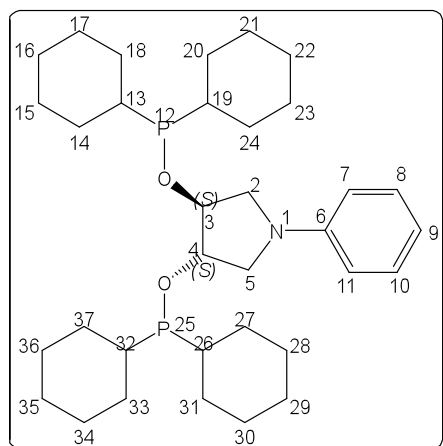
Aus **42** und (Anisyl)₂PCl nach Methode A; stark verunreinigt; keine Aufreinigung möglich. ¹H-NMR (200 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 3.34 (s; 6H; 38, 39, 40, 41); 3.45 – 3.87 (m; 4H; 2, 5); 4.69 (s br; 2H; 3, 4); 6.60 (t; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 8.3 Hz); 6.80 – 8.25 (m; 19H; 8, 9, 10, 14, 15, 17, 18, 20, 21, 23, 24, 27, 28, 30, 31, 33, 34, 37, 38). ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 113.5 (s, 12, 25). CHN: C₃₈H₃₉NO₆P₂ (M = 667.67

g/mol)

4.9.11. (3*S*,4*S*)-*N*-Phenyl-3,4-bis(isopropylphosphinit)pyrrolidin (78)((*S,S*)-*Ph*ⁱPOP)

Aus **42** und (ⁱPr)₂PCl nach Methode A; keine Aufreinigung möglich (Aufreinigung durch Komplexbildung); beinhaltet Verunreinigungen. **Ausbeute:** ca. 38 %. **Form:** farbloses Öl, stark oxidations- und hydrolyseempfindlich. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT). ¹H-NMR (200 MHz, 25 °C, C₆D₆; N₂): δ (ppm) = 0.91 (dd; 12H; 14, 15, 21, 22; ³J_{12,14;12,15;19,21;19,22} = 15.9 Hz, ³J_{13,14;13,15;20,21;20,22} = 7.3 Hz); 0.99 (dd; 12H; 17, 18, 24, 25; ³J_{12,17;12,18;19,24;19,25} = 16.1 Hz,

³J_{16,17;16,18;23,24;23,25} = 7.3 Hz); 1.63 (sept; 4H; 13, 16, 20, 23; ³J_{13,14;13,15;16,17;16,18;20,21;20,22;23,24;23,25} = 6.4 Hz); 3.54 (m; 4H; 2, 5); 4.36 (m; 2H; 3, 4); 6.51 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 8.1 Hz); 6.74 (t; 1H; 9; ³J_{8,9;9,10} = 7.5 Hz); 7.21 (t; 2H; 8, 10; ³J_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 7.9 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, 25 °C, C₆D₆; N₂): δ (ppm) = 17.1 (d; 14, 15, 21, 22; ²J_{12,14;12,15;19,21;19,22} = 8.1 Hz); 18.2 (d; 17, 18, 24, 25; ²J_{12,17;12,18;19,24;19,25} = 8.1 Hz); 28.1 (d; 13, 20; ¹J_{12,19,20} = 12.4 Hz); 28.5 (d; 16, 23; ¹J_{12,16;19,23} = 12.4 Hz); 53.3 (d; 2, 5; ³J_{2,12;5,19} = 6.5 Hz); 83.9 (dd; 3, 4; ²J_{3,12;4,19} = 18.9 Hz, ³J_{3,19;4,12} = 5.4 Hz); 112.1 (s; 7, 11); 116.5 (s; 9); 129.7 (s; 8, 10); 148.1 (s; 6). ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, 25 °C, C₆D₆; N₂): δ (ppm) = 150.6 (s, 12, 19). CHN: C₂₂H₃₉NO₂P₂ (M = 411.50 g/mol)

4.9.12. (3*S*,4*S*)-*N*-Phenyl-3,4-bis(cyclohexylphosphinit)pyrrolidin (79)**((*S,S*)-*Ph*^C*POP*)**

Aus **42** und (Cy)₂PCl nach Methode A; keine Aufreinigung möglich (Aufreinigung durch Komplexierung); beinhaltet größere Mengen an Verunreinigungen. **Ausbeute:** nicht bestimmt. **Form:** farbloser Öl, stark oxidations- und hydrolyseempfindlich. **LSol:** C₆H₆, sehr gut (RT). ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, 25 °C, C₆D₆; N₂): δ (ppm) = 145.6 (s, 12, 25). **CHN:** C₃₄H₅₅NO₂P₂ (M = 571.75 g/mol)

4.9.13. Syntheseversuch (3*S*,4*S*)-*N*-Phenyl-3,4-bis(*tert*-butylphosphinit)pyrrolidin**((*S,S*)-*Ph*^t*POP*)**

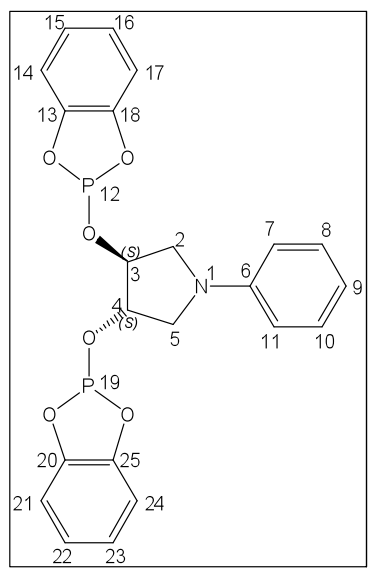
Aus **42** und (^tBu)₂PCl nach Methode A. Es konnte kein Produkt nachgewiesen werden (die Lösung bleibt klar).

4.10. Synthese von Phosphitliganden

4.10.1. Allgemeine Vorschrift siehe 4.8.1.

4.10.2. (3*S*,4*S*)-(+)-*N*-Phenyl-3,4-bis(*o*-phenylenphosphit)pyrrolidin (80)

((+)-*PhPhenphos*)



Aus **42** und *o*-Phenylenchlorphosphit nach Methode A.

Ausbeute: 71%. **Form:** trübes Öl, oxidations- und hydrolyseempfindlich. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT); Toluol, gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 3.24 (dd; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 10.5 Hz, ³J_{2,3;3,4;trans} = 2.5 Hz); 3.54 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 10.5 Hz, ³J_{2,3;3,4;cis} = 4.9 Hz); 4.41 (m; 2H, 3, 4); 6.48 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 8.0 Hz); 6.78 (t; 1H; 9; ³J_{8,9;9,10} = 7.4 Hz); 7.07 – 7.30 (m; 10H; 8, 10, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 24). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 52.5 (s; 2, 5); 77.2 (s; 3, 4); 112.3 (s; 7, 11); 112.8 (d; 14, 17, 21, 24; ³J_{12,14;12,17;19,21;19,24} = 11.4 Hz); 117.3 (s; 9);

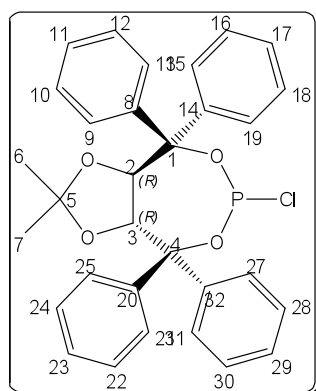
123.6 (s br; 15, 16, 22, 23); 129.7 (s; 8, 10); 145.6 (dd; 13, 18, 20, 25; ²J_{12,13;12,18;19,20;19,25} = 12.3 Hz, ³J_{12,13;12,18;19,20;19,25} = 7.3 Hz); 147.1 s; (6). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 129.6 (s; 12, 19). **IR** (flüssig): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3063 (w) [ν CH Aromat]; 2959 (w) [ν CH Alkan]; 2851 (w) [ν CH Alkan]; 1599 (m) [ν C=C Aromat]; 1506 (m) [ν C=C Aromat]; 1475 (s); 1364 (m); 1332 (m); 1232 (s); 1095 (w); 1070 (w); 1028 (w); 997 (m); 917 (m); 827 (s); 724 (s); 703 (m); 622 (w); 535 (w); 407 (w). **GC/MS** (CH₂Cl₂; 150 – 250 °C; 15.7 min) (EI) m/z (%): 456 (25); 455 (97) [M]⁺; 244 (15); 144 (100); 139 (69); 104 (14); 92 (10); 77 (12). **CHN:** C₂₂H₁₉NO₆P₂ (M = 455.34 g/mol).

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +137.5 (c = 2.4 / \text{Toluol})$.

4.10.3a. (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-1,3-dioxalan-4,5-dimethylphosphonitchlorid (81) ((*R,R*)-*TadPCI*)

In einem Schlenkrohr mit Magnetührstäbchen werden unter Schutzgas 6.0 g (12.8 mmol) **7**, 3.9 ml (28.0 mmol) Triethylamin in 40 ml trockenem THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zur Lösung gibt man tropfenweise 1.2 (14.1 mmol) PCl₃ und lässt die milchige Lösung bei

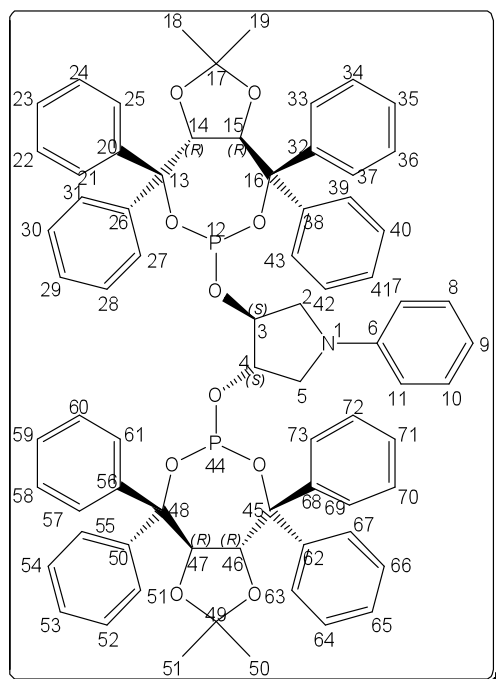
Raumtemperatur eine Stunde rühren. Der Feststoff wird über eine Schutzgasfritte mit Celite abfiltriert und mit etwas THF gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.



Ausbeute: 5.8 g (10.9 mmol; 85 %). **Form:** farbloser Schaum; enthält 0.5 äq. THF; oxidations- und hydrolyseempfindlich; krsitallisiert durch Zugabe von trockenem Et₂O. **T_{Sm}** = 218 - 220 °C (Et₂O). **LSol:** THF, sehr gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT); CHCl₃, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.54 (s; 3H; 6); 0.91 (s; 3H; 7); 5.16 (d; 1H; 2; ³J_{2,3} = 8.0 Hz); 5.84 (d; 1H; 3; ³J_{2,3} = 8.0 Hz); 7.28 – 7.61 (m; 20H; 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 26.0 (s; 6); 26.7 (s; 7); 79.7 (d; 2; ³J_{P,C} = 6.8 Hz); 82.9 (d; 3; ³J_{P,C} = 6.8 Hz); 89.4 (d; 1; ²J_{P,C} = 11.4 Hz); 91.4 (d; 4; ²J_{P,C} = 11.4 Hz); 114.7 (s; 5); 127.4; 127.6; 127.8; 128.0; 128.4; 128.5; 128.6; 129.2; 129.3 (s; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31); 140.4 (s; 8 od. 14, 20, 32); 141.0 (d; 8 od. 14, 20, 32; ³J_{P,C} = 3.6 Hz); 144.6 (s; 8 od. 14, 20, 32); 145.2 (d; 8 od. 14, 20, 32; ³J_{P,C} = 3.6 Hz). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 149.2 (Singulett mit Schulter). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3059 (w) [ν CH Aromat]; 2992 (w) [ν CH Alkan]; 2934 (w) [ν CH Alkan]; 1493 (m); 1446 (m); 1373 (w) [δ CH₃]; 1253 (m); 1212 (m); 1164 (m); 1101 (m); 1050 (w); 1032 (w); 1014 (s) [ν Phosphinit]; 968 (s) [ν Phosphinit]; 892 (s) [ν Phosphinit]; 855 (w); 800 (w); 742 (m) [δ CH Aromat]; 698 (s) [δ CH Aromat]; 565 (w); 474 (w); 432 (w). **CHN:** C₃₁H₂₈ClNO₄P (M = 530.98 g/mol).

4.10.3b. (4*S*,5*S*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-1,3-dioxalan-4,5-dimethylphosphonitchlorid (*ent*-81) ((*S,S*)-*TadP*Cl)

Aus *ent*-7 wie in 4.9.4a. beschrieben. **Ausbeute:** 85 %. **Form:** farbloser Schaum; enthält 0.25 äq. THF. **¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR-Spektren** identisch mit (*R,R*)-TADP-Cl.

4.10.4a. (*S,R*)-(-)-*PhTadphos* (**82**)

Aus **42** und **81**; die etherrische Phase wird mit 30 ml Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 10 ml MeCN derigiert, den so erhaltenen Feststoff abfiltriert im an der Ölpumpe getrocknet. **Ausbeute:** 51 %. **Form:** farbloser Feststoff; **L_{Sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT); THF, sehr gut (RT); Et₂O, gut (RT); Toluol, gut (RT); MeCN, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 170 °C (CH₂Cl₂/MeCN/25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, C₆D₆) (H,H-COSY): δ (ppm) = 0.56 (s; 6H; 18, 51); 0.89 (s; 6H; 19, 50); 2.52 (s br; 2, 5); 4.38 (d; 2H; 3, 4; ³J_{P,H} = 9.5 Hz); 5.31 (d; 2H; 14, 46; ³J_{14,15;46,47} = 8.1 Hz); 5.89 (d; 2H; 15, 47; ³J_{14,15;46,47}

= 8.3 Hz); 6.32 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 8.1 Hz); 6.83 (t; 1H; 9; ³J_{8,9;9,10} = 7.4 Hz); 7.01 - 7.09 (m; 24H;); 7.30 (t; 2H; 8, 10; ³J_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 7.9 Hz); 7.62 (d; 4H; ³J = 7.5 Hz); 7.68 (d; 4H; ³J = 7.2 Hz); 7.76 (t; 8H; ³J = 6.7 Hz) (27, 28, 29, 30, 31, 39, 40, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, C₆D₆) (HMOC): δ (ppm) = 26.5 (s; 18, 51); 27.3 (s; 19, 51); 52.4 (2, 5); 77.2 (d; 3, 4; ²J_{P,C} = 13.3 Hz); 80.9 (d; 14, 46; ³J_{P,C} = 5.3 Hz); 83.3 (d; 15, 47; ³J_{P,C} = 11.0 Hz); 84.8 (d; 13, 45; ³J_{P,C} = 8.5 Hz); 87.0 (d; 16, 48; ²J_{P,C} = 12.2 Hz); 112.5 (s; 7, 11); 113.3 (s; 17, 49); 116.3 (s; 9); 142.3 (d; 13, 48; ²J_{P,C} = 16.0 Hz); 147.1 (d; 16, 45; ²J_{P,C} = 10.7 Hz); 147.8 (s; 6). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = C₆D₆-Bereich: Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiblizitätszuordnung möglich ist: 127.4 (s); 127.6 (s); 127.9 (s); 128.4 (s); 128.9 (s); 129.3 (s); 129.6 (s) (8, 10, 20, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 39, 40, 41, 42, 43, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 131.8 (s; 12, 44). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3080 (w) [ν CH Aromat]; 3059 (m) [ν CH Aromat]; 3028 (w) [ν CH Aromat]; 2984 (m) [ν CH Alkan]; 2935 (m) [ν CH Alkan]; 2856 (w) [ν CH Alkan]; 1954–1728 (w) [OK Aromat]; 1599 (m) [ν C=C Aromat]; 1506 (m) [ν C=C Aromat]; 1494 (m) [ν C=C Aromat]; 1447 (m) [ν C=C Aromat]; 1376 (m) [δ CH₃]; 1250 (w); 1213 (m); 1164 (w); 1080 (w); 1050 (w); 1032 (w); 988 (s) [ν Phosphit]; 887 (s) [ν Phosphit]; 829 (m); 804 (m); 740 (s) [δ CH Aromat]; 697 [δ CH

Aromat]; 666 (w); 640 (w); 507 (w). **MALDI** m/z: 1206 [M+K]⁺. **CHN**: C₇₂H₆₇NO₁₀P₂ (M = 1168.25 g/mol) (Ligand x Et₂O) ber: C 73.47; H 6.25; N 1.13; gef. C 73.30; H 5.82; N 1.27.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = -127.0 (c = 0.5 / CH_2Cl_2)$.

4.10.4b. (*S,S*)-(+)-*PhTadphos* (*dias-82*)

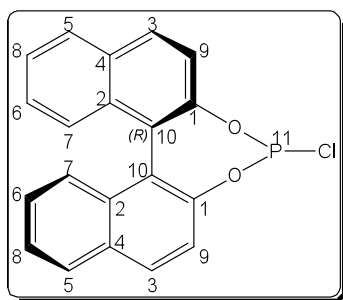
Aus **42** und *ent-81*); wie in 4.11.4a beschrieben, kristallisiert aus MeCN (− 40 °C).

Ausbeute: 39 %. **Form:** farbloser Feststoff. **T_{sm}** = 122–125 °C (MeCN/− 40 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 0.76 (s; 6H; 18, 51); 0.84 (s; 6H; 19, 50); 2.81 (d; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 10.8 Hz); 3.19 (dd; 2H; 2', 5'; ²J_{2,2';5,5'} = 11.0 Hz, ³J_{2,3;3,4,cis} = 4.2 Hz) 4.93 (d; 2H; 3, 4; ²J_{P,H} = 8.6 Hz); 5.53 (d; 2H; 14, 46; ³J_{14,15;46,47} = 8.1 Hz); 5.88 (d; 2H; 15, 47; ³J_{14,15;46,47} = 8.3 Hz); 6.43 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 8.1 Hz); 6.89 (t; 1H; 9; ³J_{8,9;9,10} = 7.4 Hz); 7.10 - 7.26 (m; 26H); 7.83 (m; 16H) (8, 10, 27, 28, 29, 30, 31, 39, 40, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). **¹³C{¹H}-NMR**-Spektrum identisch mit (*S,R*)-*PhTadphos*. **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 133.7 (s; 12, 44).

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +136.0 (c = 0.5 / CH_2Cl_2)$.

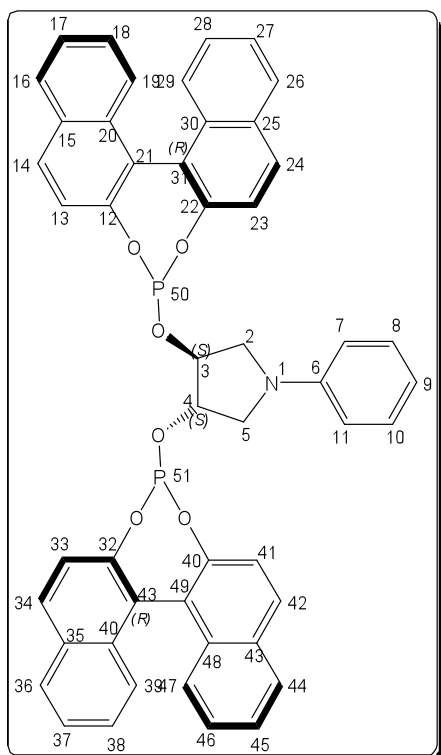
4.10.5. (*R_a*)-(1,1'-Binaphthol-2,2'-oxy)chlorphosphin (**83**) (*(R_a)-BinPCL*)

In einem 20 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen und Rückflusskühler werden unter Schutzgas 3.0 g (10.4 mmol) (*R_a*)-Binol in 10 ml frischdestilliertem Phosphortrichlorid und drei Tropfen *N*-Methylpyrrolidinon (NMP) so lange unter Rückfluss erhitzt und gerührt bis sich das Binol komplett gelöst hat und keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist (ca. 15 min). Das überschüssige Phosphortrichlorid wird im Vakuum entfernt. Der erhaltene im Hochvakuum entfernt. Teilweise bilden in größeren Mengen Hydrolyseprodukte. Der Rückstand kann in einer größeren Menge an trockenem Pentan extrahiert werden. Nach Klarfiltrieren und Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen farblosen Feststoff.



Ausbeute: 1.1–3.5 g (3.1–9.9 mmol; 38–95 %). **Form:** farbloser Feststoff; oxidations- und hydrolyseempfindlich. **LSol:** THF, sehr gut (RT); Et₂O, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT); Pentan, gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 7.31–7.61 (m; 8H); 8.04 (m; 4H) (3, 5, 6, 7, 8, 9). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 121.7 (d; *J* = 24.4 Hz); 123.5 (s br); 124.9 (d; *J* = 5.6 Hz); 126.1 (d; *J* = 11.0 Hz); 127.0 (d; *J* = 11.0 Hz); 127.4 (d; *J* = 3.1 Hz); 128.9 (s); 130.5 (s); 131.4 (s); 132.2 (d; *J* = 19.9 Hz); 133.1 (d; *J* = 14.6 Hz); 147.9 (d; *J* = 28.5 Hz); 148.0 (d; *J* = 27.2 Hz) (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 179.6 (s; 11). **CHN:** C₂₀H₁₂ClO₂P (M = 350.73 g/mol).

4.10.6. (*S,R*)-PhBinphos (84)



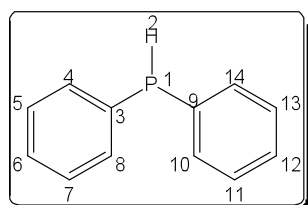
Aus **42** und **83**; wie in 4.1. beschrieben. **Ausbeute:** 85 %. **Form:** farbloser Feststoff; enthält Lösungsmittel. **LSol:** THF, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT). **T_{Sm}** = 150–155 °C. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 3.27 (d; 2H; 2, 5; ²*J*_{2,2';5,5'} = 10.8 Hz); 3.46 (dd; 2H; 2', 5'; ²*J*_{2,2';5,5'} = 10.8 Hz, ³*J*_{2,3;4,5;cis} = 4.2 Hz); 4.79 (m; 2H; 3, 4); 6.39 (d; 2H; 7, 11; ³*J*_{7,8;10,11} = 8.1 Hz); 6.64 (t; 1H; 9; ³*J*_{8,9;10} = 7.1 Hz); 7.08–7.39 (m; 18H); 7.64 (d; 2H; 8, 10; ³*J*_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 8.9 Hz); 7.79–7.87 (m; 6H) (13, 14, 16, 17, 18, 19, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 33, 34, 36, 37, 38, 39, 41, 42, 44, 45, 46, 47). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): (HMQC) δ (ppm) = 52.9 (d; 2, 5; ³*J*_{2,50;5,51} = 3.0 Hz); 77.8 (dd; 3, 4; ²*J*_{3,50;4,51} = 6.2 Hz, ³*J*_{3,51;4,50} = 2.1 Hz); 112.2 (s; 7, 11); 116.9 (s; 9); 121.8 (d; *J* = 22.5 Hz); 123.1 (d; *J* = 2.5 Hz); 125.6 (d; *J* = 4.7 Hz); 126.8 (d; *J* = 2.9 Hz); 127.4 (s); 128.8 (s); 129.6 (s; 8, 10); 130.5 (s); 131.0 (s); 131.5 (s); 132.0 (s); 133.1 (d; *J* = 7.6 Hz); 147.4 (s; 6); 147.6 (d; *J* = 2.2 Hz); 148.3 (d; *J* = 5.2 Hz) (12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 20, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 141.3 (s; 50, 51). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3053 (w) [ν CH Aromat]; 2928 (w) [ν CH Alkan]; 2850 (w) [ν CH Alkan]; 1916 – 1770 (w) [OK Aromat]; 1617 (w); 1597 (m); 1506 (m); 1461 (m); 1430 (w); 1360 (m); 1324

(m); 1230 (m); 1199 (m); 1155 (w); 1068 (m); 1000 (m); 923 (s); 864 (w); 850 (w); 822 (m); 786 (w); 768 (w); 747 (m); 689 (m); 642 (w); 629 (w); 596 (w); 571 (w); 555 (w); 525 (w).
CHN: C₅₀H₃₅NO₆P₂ (M = 807.73 g/mol) (Ligand x 0.5 äq. Et₂O) ber. C 73.93; H 4.77; N 1.66
 gef. C 73.40; H 4.91; N 1.88.

4.11. Synthese von Phosphanyligenanden

4.11.1. Diphenylphosphan (85)

In einem 500 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen, Tropftrichter und Rückflusskühler werden unter Schutzgas 20.0 g (76.3 mmol) Triphenylphosphan in 200 ml trockenem und entgastem THF gelöst und 1.2 g (109.1 mmol) Lithium dazugegeben. Die tiefrote Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und 100 ml entgastes Wasser werden langsam zugetropft, wobei sich die Lösung nahezu komplett entfärbt. Mit Hilfe von ca. 80 ml entgastem Diethylether wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase noch einmal mit 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 5 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert, mit 50 ml Wasser gewaschen und über Na₂CO₃ getrocknet. Das Trocknungsmittel wird über eine Schutzgasfritte abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert.

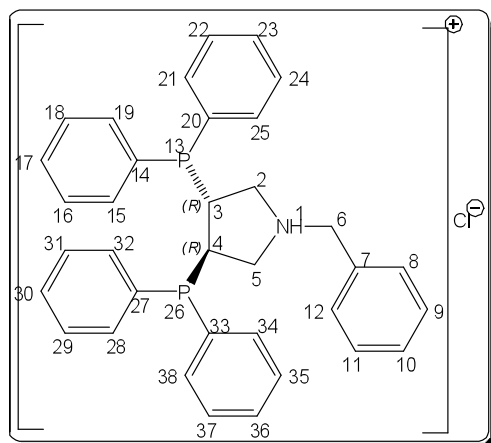


Ausbeute: **Form** farbofes Öl, oxidationsempfindlich. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 5.31 (d; 2; 1H; ¹J_{P,H} = 217.7 Hz; 7.38 (m; 6H; 4, 6, 8, 10, 12, 14); 7.57 (m; 4H; 5, 8, 11, 13). **³¹P{¹H}-NMR** (161 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = - 38.7 (s; 1).
GC/MS (EI) m/z (%): 187 (12); 186 (84) [M]⁺; 183 (16); 109 (11); 108 (100); 107 (57); 51 (20). **CHN:** C₁₂H₁₁P (M = 186.19 g/mol).

4.11.2. (3*R*,4*R*)-*N*-Benzyl-3,4-bis(diphenylphosphanyl)pyrrolidinium-chlorid (86) (*R,R*)-DeguphosHCl

In einem 100 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen und einem Metallrückflusskühler werden unter Schutzgas 13.0 ml (80.1 mmol) **85** und 1.8 g (80.4 mmol) Natrium in 40 ml trockenem Dioxan 16 h unter Rückfluss erhitzt und gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei 40 °C entfernt und der gelbe Feststoff in 60 ml trockenem und entgastem DMF

gelöst und auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Zur tiefroten Lösung gibt man 7.1 g (19.7 mmol) **60** und rührt die entstandene Suspension fünf Stunden bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend 18 h bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum entfernt und der rote Rückstand mit ca. 30 ml entgastem Wasser versetzt und so lange gerührt bis die rote Farbe verschwunden ist. Die Suspension wird dreimal mit je 40 ml entgastem Diethylether extrahiert. Zu den gesammelten organischen Phasen werden 100 ml einer entgasten 2N-Salzsäurelösung zugegeben und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das abgedampfte Öl nicht kristallisierte wurde das Lösungsmittel abdekantiert und der weiße pastöse Feststoff im Vakuum bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gut getrocknet. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum enthält der farbose Schaum ein Äquivalent Diphenylphosphan.



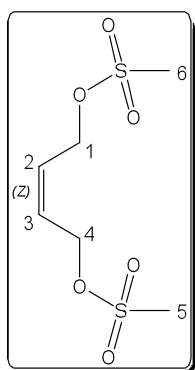
Ausbeute: 5.5 g (48 %). (verunreinigt). **Form:** farbloser Schaum; oxidationempfindlich. **L_{sol}:** CHCl_3 , gut (RT); MeOH / EtOH, gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **^1H -NMR** (200 MHz, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3): δ (ppm) = 2.91 (m; 2H; 2, 5); 3.44 – 4.34 (m; 6H; 2', 3, 4, 5', 6,); 7.17–7.56 (m; 25H; 8, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 35, 36, 37, 38); 12.61 (s; 1H; 1). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (81 MHz, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3): δ (ppm) = -10.3 (s; 13); -14.1 (s; 26) **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (81 MHz, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): δ (ppm) = -12.6 (s; 13, 26). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (81 MHz, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, CD_3OD): δ (ppm) = $+37.8$ (s) (oxidierte Form). **MALDI** m/z : 530 $[\text{M}]^+$. **CHN:** $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{ClNP}_2$ ($M = 530.22\text{ g/mol}$).

4.12. Synthese von *N*-substituierten-3,4-Epoxy pyrrolidinen

4.12.1. *cis*-3,4-Bis(methansulfonyloxy)-2-buten (87) (*cMOB*)

In einem 2.0 L Dreihalskolben mit Magnetrührstäbchen und einem 250 ml Tropftrichter werden unter Schutzgas 86 ml (1.1 mol) Methansulfonylchlorid in 600 ml trockenem Methylenchlorid auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Zur Lösung tropft man langsam 23 ml (273.0 mmol) *cis*-2-Buten-1,4-diol gelöst in 180 ml (1.3 mol) trockenem Triethylamin und rührt nach Beendigung der Zugabe noch weitere 45 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die entstandene tiefrote Suspension wird nacheinander mit jeweils 400 ml Wasser, 3N-Salzsäurelösung, einer gesättigten

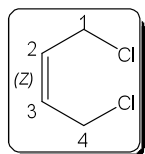
Natriumhydrogencarbonatlösung und mit einer gesättigten Solelösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingengt. Das erhaltene tiefrote Öl kristallisiert nach einiger Zeit beim Trocknen an der Ölpumpe. Falls der Rückstand nicht kristallisiert, wird das Öl in geringen Mengen an Ethanol suspendiert und auf -20 °C abgekühlt. Hierbei kristallisiert das Öl innerhalb weniger Stunden. Der Feststoff wird mit eiskaltem Ethanol gewaschen und an der Ölpumpe bei 25 °C getrocknet. Rekristallisiert werden kann aus einem Chloroform / Petrolether-Gemisch bei 8 °C .



Ausbeute: 47.0–57.0 g (193.1–234.1 mmol; 71–91 %). **Form:** farbloser bis gelber Feststoff, nicht stabil; unter Schutzgas und kühl lagern. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT), CH₂Cl₂, sehr gut (RT); EtOH, unlöslich (RT); Petrolether, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 62 °C (CHCl₃/Petrolether/8 °C). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 3.05 (s; 6H; 5, 6); 4.84 (m; 4H; 1, 4); 5.95 (m; 2H; 2, 3). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 38.1 (s; 5, 6); 64.2 (s; 1, 4); 128.2 (s; 2, 3). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3033 (m) [v CH Alken]; 2942 (w) [v CH Alkan]; 2678–2098 (w) [OK]; 1733 (w); 1466 (w); 1348 (s) [v Sulfon]; 1178 (s) [v Sulfon]; 1052 (w); 988 (m); 942 (s); 846 (m); 763 (w); 725 (w); 528 (m); 479 (w); 412 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 149 (66) [M-CH₃SO₃⁻]⁺; 148 (45); 135 (21); 111 (21); 79 (100) [CH₃SO₂]⁺; 71 (91); 70 (87); 69 (80); 65 (18); 57 (28); 48 (10); 45 (13); 42 (16); 41 (54). **CHN:** C₆H₁₂O₆S₂ (M = 244.29 g/mol). ber. C 29.50; H 4.95; gef. C 29.82; H 5.26; N 0.36.

4.12.2. *cis*-1,4-Dichlor-2-buten (88) (*cDCB*)

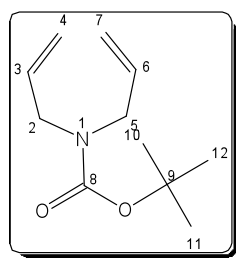
In einem 250 ml Rundkolben mit Magnetührstäbchen, großem Gasblasenzähler mit angeschlossener sehr großen Gaswaschflasche, welche mit Wasser gefüllt ist und einem 100 ml Tropftrichter werden unter Schutzgas 50.1 g (567.4 mmol) *cis*-2-Buten-1,4-diol und 1 ml trockenes Pyridin auf 0 °C abgekühlt. Man tropft innerhalb von ca. 5 h 100 ml (1.3 mol) Thionylchlorid so zu, dass die Gasentwicklung nicht all zu stark wird. Das gebildete tiefrote Öl wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Tropftrichter wird gegen eine Destille mit Vigreuxkolonne ausgetauscht und das Produkt im Wasserstrahlvakuum abdestilliert.



Ausbeute: 44.1–53.7 g (352.4–425.5 mmol; 61–75 %). **Form:** farblose Flüssigkeit; hygroskopisch, lichtempfindlich, sehr giftig, reizend, stark krebserregend. **L_{Sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT). **T_{Sd}** = 54 °C/ca. 5 mbar. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 4.07 (m ; 4H ; 1, 4) ; 5.78 (m ; 2H ; 2, 3). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 38.1 (s; 1, 4) ; 129.6 (s; 3, 4). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3040 (w) [v CH Alken]; 2985 (w) [v CH Alkan]; 1454 (w); 1250 (s); 785 (s br); 647 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 91 (15); 90 (13); 89 (40) [M-Cl]⁺; 88 (34); 78 (34); 77 (26); 76 (100); 75 (70); 53 (48); 51 (30); 50 (29); 49 (33); 43 (12); 42 (12). **CHN:** C₄H₆Cl₂ (M = 125.00 g/mol).

4.12.3. *tert*-Butyl-*N,N*-diallylcarbammat (89) (*ABoc*)

In einem 250 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen und Rückflusskühler werden unter Schutzgas zu 20 ml (162.9 mmol) Diallylamin und 212 mg (0.1 mol %) Iod portionsweise 36.6 g (172.6 mmol) Boc₂O bei 0 °C zugegeben. Anschließend rührt man 30 min bei Raumtemperatur. Die tiefrote Lösung wird in 150 ml Diethylether aufgenommen und mit je 50 ml einer 10 % Natriumthiosulfatlösung und einer gesättigten Natriumcarbonatlösung gewaschen. Die farblose organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduzierten Druck entfernt.

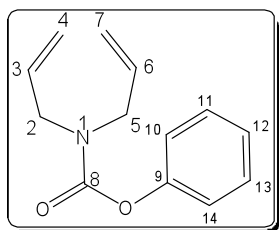


Ausbeute: 30.5 g (154.5 mmol; 93 %). **Form:** farblose bis gelbe Flüssigkeit. **L_{Sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.41 (s; 9H; 10, 11, 12); 3.77 (s br; 4H; 2, 5); 5.04 (m; 4H; 4, 7); 5.72 (m; 2H; 3, 6). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 28.4 (s; 10, 11, 12); 48.7 (s; 2, 5); 79.6 (s; 9); 116.4 (s br; 3, 5); 134.0 (s; 4, 7); 155.4 (s; 8). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3082 (m) [v CH Alken]; 3007 (w); 2977 (s) [v CH Alkan]; 2931 (s) [v CH Alkan]; 1767 (w) [v Carbamat]; 1697 (s) [v Carbamat]; 1644 (w); 1478 (s); 1455 (s); 1405 (s); 1366 (s); 1291 (m); 1248 (s); 1175 (s); 1090 (m); 994 (m); 923 (s); 872 (s); 773 (m); 706 (w); 551 (w); 460 (w). **GC/MS** (CH₂Cl₂ / 60 – 280 °C / 8.4 min) (EI) m/z (%): 142 (98); 141 (25); 140 (10); 126 (47); 124 (24); 112 (14); 98 (100); 97 (12); 96 (36); 82 (75); 81 (11); 80 (19); 70 (18); 68 (28); 57 (66); 55 (11); 44 (10); 43 (11); 42 (11); 41 (74). **CHN:** C₁₁H₁₉NO₂ (M = 197.27 g/mol).

4.12.4. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von ACs

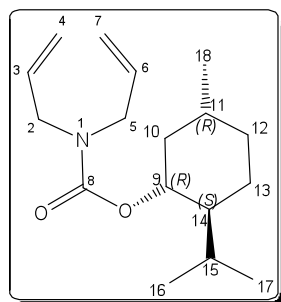
In einem 100 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden 5 ml (40.6 mmol) Diallylamin in 30 ml Methylenchlorid gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zur Lösung gibt man 4.2 g (40.6 mmol) Natriumcarbonat gelöst in 30 ml Wasser. Mit Hilfe einer Spritze tropft man langsam 5.2 ml (40.6 mmol) Chlorameisensäureester gelöst in 5 ml Methylenchlorid zu und rührt die Reaktionsmischung zwei Stunden bei Raumtemperatur. Durch Zugabe von Wasser kann der gebildete Niederschlag in Lösung gebracht werden. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit 30 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 30 ml einer gesättigten Solelösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird anschließend unter reduziertem Druck entfernt.

4.12.5. Phenyl-*N,N*-diallylcarbamate (90) (APOC)



Aus *N,N*-Diallylamin und Chlorameisensäurephenylester. **Ausbeute:** 99 %. **Form:** farblose Flüssigkeit. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 4.02 (s br; 4H; 2, 5); 5.21 (s; 2H; 4); 5.29 (s; 2H; 7); 5.79–5.99 (m; 2H; 3, 6); 7.12–7.42 (m; 4H; 10, 11, 12, 13, 14). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 49.4 (s; 2); 50.0 (s; 5); 117.4 (s; 3); 118.1 (s; 6); 122.3 (s; 10, 14); 125.7 (s; 12); 129.6 (s; 11, 13); 133.7 (s; 4, 7); 151.9 (s; 9); 155.0 (s; 8). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3080 (w) [ν CH Alken]; 3049 (w) [ν CH Aromat]; 2985 (w) [ν CH Alkan]; 2927 /w) [ν CH Alkan]; 1785 (w) [ν Carbamat]; 1723 (s) [ν Carbamat]; 1644 (w) [ν CH Alken]; 1594 (w); 1495 (n); 1455 (m); 1407 (s); 1338 (w); 1293 (w); 1238 (s); 1207 (s); 1162 (m); 1146 (w); 1070 (w); 994 (w); 925 (m); 849 (w); 754 (m) [δ CH Aromat]; 736 (w); 690 (w) [δ CH Aromat]. **GC/MS** (CH₂Cl₂ / 60 – 280 °C / 18.4 min) (EI) m/z (%): 218 (58) [M+H]⁺; 124 (100) [M-PhO]⁺; 96 (14) [Diallylamin-H]⁺; 80 (14). **CHN:** C₁₃H₁₅NO₂ (M = 217.26 g/mol).

4.12.6. (+)-Mentyl-*N,N*-diallylcarbamat (91) ((+)-*AMen*)



Aus *N,N*-Diallylamin und (+)-Chlorameisensäurementhylester.

Ausbeute: 94 %. **Form:** farblose Flüssigkeit. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.78 (d; 3H; 18; ³J_{11,18} = 6.9 Hz); 0.90 (d; 6H; 16, 17; ³J_{15,16;15,17} = 6.7 Hz); 1.03 (m; 3H; 10, 12, 13); 1.37 (m; 1H; 11); 1.39 (m; 1H; 15); 1.68 (m; 2H; 12', 13'); 1.93 (m; 1H; 14); 2.07 (m; 1H; 10'); 3.85 (s br; 4H; 2, 5);

4.57 (dt; 1H; 9; ³J_{9,10} = 10.7 Hz; ³J_{9,14} = 4.2 Hz); 5.11 (m; 4H; 4, 7); 5.62–5.91 (m; 2H; 3, 6).

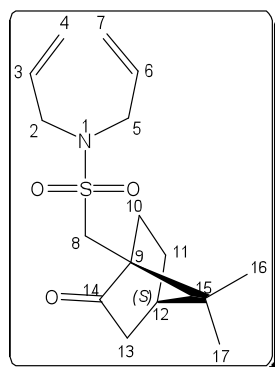
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): (HMQC / DEPT-135) δ (ppm) = 16.5 (s; 18); 20.9 (s; 16); 22.1 (s; 17); 23.6 (s; 13); 26.4 (s; 14); 31.5 (s; 11); 34.5 (s; 12); 41.6 (s; 10); 47.5 (s; 14); 48.8 (s br; 2, 5); 75.3 (s; 9); 116.6 (s br; 3, 6); 133.9 (s; 4, 7); 156.0 (s; 8). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3081 (w) [ν CH Alken; 2955 (m)[ν CH Alkan]; 2927 (m) [ν CH Alkan]; 2869 (m) [ν CH Alkan]; 1698 (s) [ν Carbamat]; 1644 (w); 1457 (m); 1410 (m); 1370 (w); 1286 (w); 1241 (s); 1159 (w); 1098 (w); 988 (w); 921 (w); 768 (w); 736 (w). **GC/MS** (CH₂Cl₂ / 80 – 280 °C / 17.9 min) (EI) m/z (%): 142 (100); 141 (19); 125 (33); 124 (10); 112 (12); 98 (31); 96 (15); 83 (15); 82 (47); 81 (15); 55 (21); 41 (24). **CHN:** C₁₇H₂₉NO₂ (M = 279.21 g/mol).

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +52.4$ (c = 1.0 / Aceton).

4.12.7. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von AS

In einem 250 ml Rundkolben mit Magnetührstäbchen werden unter Schutzgas 5.0 ml (40.0 mmol) Diallylamin und 5.6 ml (40.0 mmol) trockenes Triethylamin in 30 ml trockenem Methylenchlorid auf 0 °C abgekühlt. Es werden langsam 40 mmol eines Säurechlorids bzw. Sulfonsäurechlorids gelöst in 20 ml trockenem Methylenchlorid zugetropft und die entstandene Suspension 1 h bei 0 °C und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Man gibt 60 ml Wasser zur entstandenen Suspension und extrahiert dreimal mit je 15 ml Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 60 ml einer 10 prozentigen Natronlauge, 60 ml einer gesättigten Solelösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung wie unten beschrieben.

4.12.8. (+)-Camphersulfonyl-*N,N*-diallylamin (92) ((+)-*ACam*)

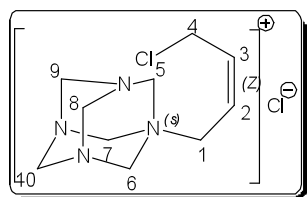


Aus *N,N*-Diallylamin und (*D*)-(+)-10-Camphersulfonylchlorid; keine Aufreinigung notwendig. **Ausbeute:** 85 %. **Form:** rotbraune Flüssigkeit. **L_{Sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.82 (s; 3H; 16); 1.09 (s; 3H; 17); 1.30 – 1.45 (m; 1H; 10); 1.51 – 1.65 (m; 1H; 11); 1.87 (d; 1H; 13; ²J_{13,13'} = 18.4 Hz); 1.93–2.05 (m; 2H; 10', 12); 2.28–2.55 (m; 2H; 11'; 13'); 2.78 (d; 1H; 8; ²J_{8,8'} = 14.6 Hz); 3.34 (d; 1H; 8'; ²J_{8,8'} = 14.6 Hz); 3.82 (m; 4H; 2, 5); 5.22 (m; 4H; 4, 7); 5.76 (m; 2H; 3, 6). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 19.7 (s; 16); 20.0 (s; 17); 25.2 (s; 10); 26.9 (s; 11); 42.5 (s; 12); 42.8 (s; 13); 47.7 (s; 8); 49.1 (s; 15); 49.2 (s; 2, 5); 58.5 (s; 9); 119.1 (s; 3, 6); 133.0 (s; 4, 7); 215.0 (s; 14). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3080 (w) [ν CH Alken]; 2963 (s) [ν CH Alkan]; 1745 (s) [ν Keton]; 1443 (w); 1417 (w); 1343 (s) [ν Sulfon]; 1262 (s); 1145 (s) [ν Sulfon]; 1102 (s); 1049 (s); 930 (w); 887 (w); 796 (s) (737 (w)); 701 (w); 502 (m); 488 (m). **GC/MS** (CHCl₃/EtAcO/120 – 280 °C/12.3 min) (EI) m/z (%): 312 (33) [M+H]⁺; 215 (25); 109 (25); 98 (11); 96 (100); 95 (11). **CHN:** C₁₆H₂₅NO₃S (M = 311.44 g/mol).

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +36.5 (c = 1.0 / CH_2Cl_2)$.

4.12.9. ((*Z*)-4-Chlor-2-butenyl)-1-azonium-3,5,7-triazabicyclo[3.3.1.1.1]^{3,7}]decanchlorid (93) (*ZBAD*)

In einem 2.0 L-Dreihalskolben mit Magnetührstäbchen und Rückflusskühler werden 117.1 g (856.0 mmol) Urotropin in 1.2 L Chloroform (tech.) gelöst und 100.0 g (760.1 mmol) **87** (95 %) zugegeben. Die entstehende Suspension wird anschließend 4 h unter Erhitzen und Rühren. Nachdem der Feststoff abfiltriert und zweimal mit je 100 ml Chloroform gewaschen wurde, wird die Lösung weitere sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt und gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit 50 ml Chloroform gewaschen. Der gesammelte farblose Feststoff wird an der Ölpumpe bei 40 °C getrocknet.

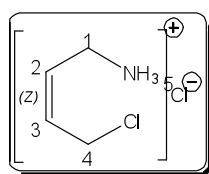


Ausbeute: 198.3 g (747.6 mmol; 98 %). **Form:** farbloser Feststoff. **L_{Sol}:** Wasser, sehr gut (RT); CHCl₃, unlöslich (RF). **T_{sm}** = 163–182 °C (Zers., scharf, vari). **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, D₂O): δ (ppm) = 3.61 (d; 2H; 1; ³J_{1,2} = 8.2 Hz); 4.17 (d; 2H; 4; ³J_{3,4} = 8.2 Hz); 4.51

(d; 3H; 5, 6, 7; $^2J_{5,5';6,6';7,7'} = 13.0$ Hz); 4.64 (d; 3H; 5', 6', 7'; $^2J_{5,5';6,6';7,7'} = 13.0$ Hz); 5.08 (s; 6H; 8, 9, 10); 5.73 (dd; 1H; 3; $^3J_{2,3} = 19.0$ Hz, $^3J_{3,4} = 8.2$ Hz); 6.29 (dd; 1H; 2; $^3J_{2,3} = 19.0$ Hz, $^3J_{1,2} = 8.2$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, 25 °C, D₂O): (HMQC) δ (ppm) = 37.5 (s; 4); 52.4 (s; 1); 70.0 (s; 8, 9, 10); 78.1 (s; 5, 6, 7); 116.6 (s; 2); 138.0 (s; 3). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2981 (m) [ν CH Alkan]; 2940 (w) [ν CH Alkan]; 2887 (w) [ν CH Alkan]; 1467 (m); 1409 (w); 1369 (w); 1327 (w); 1291 (w) 1275 (m); 1238 (m); 1222 (w); 1120 (m); 1051 (m); 1008 (s); 940 (m); 863 (w); 829 (m); 814 (m); 784 (m); 768 (w); 707 (w); 688 (w); 649 (w); 559 (w); 499 (m); 428 (w). MALDI m/z: 229 [M-Cl]⁺. CHN: C₁₀H₁₈Cl₂N₄ (M = 265.18 g/mol) ber. C 45.29; H 6.84; N 21.13 gef. C 45.34; H 6.85; N 21.44.

4.12.10. (Z)-1-Amino-4-chlorbut-2-enhydrochlorid (94) (ZACB)

In einem 1.0 L-Dreihalskolben mit Magnetührstäbchen und Rückflusskühler werden 195.2 g (735.7 mmol) 93 zu einer warmen Lösung aus 1.3 L Ethanol und 245 ml konzentrierter Salzsäure auf einmal zugegeben und so lange im warmen Wasserbad gerührt bis die Lösung wieder homogen wird. Anschließend wird die entstehende Suspension bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird für eine Stunde auf 0 °C abgekühlt und das gebildete Ammoniumchlorid abfiltriert. Der Feststoff wird zweimal mit je 300 ml kaltem Ethanol gewaschen und die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird in 450 ml warmem Ethanol aufgenommen und eine Stunde bei 0 °C stehen gelassen. Der Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Feststoff muss für mehrere Stunden im Hochvakuum bei 40 °C getrocknet werden. Laut ¹H-NMR beinhaltet das Produkt geringe Mengen an Ammoniumchlorid

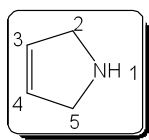


Ausbeute: 105.1 g (735.7 mmol; 99 %). **Form:** gelber Feststoff. **L_{Sol}:** Wasser, sehr gut (RT); EtOH, gut (RT). **T_{sm}** = 128 °C (EtOH/EtAcO/- 20 °C). **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): (H,H-COSY) δ (ppm) = 3.55 (t; 2H; 1; $^3J_{1,2,5} = 7.0$ Hz); 4.29 (d; 2H; 4; $^3J_{3,4} = 7.6$ Hz); 5.71 (td; 1H; 2; $^3J_{2,3} = 10.9$ Hz, $^3J_{1,2} = 7.0$ Hz); 5.85 (td; 3H; $^3J_{2,3} = 10.9$ Hz, $^3J_{3,4} = 7.6$ Hz); 8.43 (s br; 3H; 5). **¹³C{¹H}**-NMR (150 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): (HMQC) δ (ppm) = 36.4 (s; 1); 39.0 (s; 4); 125.2 (s; 2); 132.6 (s; 3). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3003 (s br) [ν NH₃⁺]; 2053 (w); 1683 (w); 1597 (w); 1471 (m); 1407 (w); 1360 (w); 1323 (w); 1252 (w); 1188 (w); 1134 (w); 1113 (w); 1029 (w); 996 (w); 911 (w); 862 (w); 785 (m); 676 (w); 560 (w). **CHN:**

$C_4H_9Cl_2N$ ($M = 142.03$ g/mol) ber. C 33.83; H 6.39; N 9.86 gef. C 33.85; H 6.40; N 10.17 (Rekristallisiert aus EtOH/EtAcO/– 20 °C).

4.12.11. 3-Pyrroline (**95**) (*Py*)

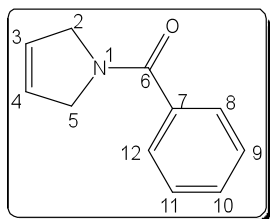
In einem 250 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen mit Claisenaufsatz und Rückflusskühler werden 100.0 g (655.0 mmol) DBU auf 0 °C abgekühlt. Es werden 44.0 g (309.2 mmol) **94** portionsweise zugegeben. In einer exothermen Reaktion unter leichter Gasentwicklung bildet sich ein gelber Feststoff. Der Aufsatz und Rückflusskühler werden gegen eine Kurzwegdestille ausgetauscht. Mit Hilfe eines Föns wird das Produkt in einen auf – 60 °C (Trockeneis / Isopropanol) abgekühlten Kolben abdestilliert.



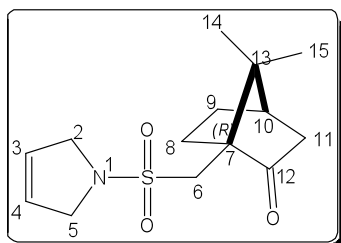
Ausbeute: 12.0 g (174.4 mmol; 56 %). **Form:** farblose Flüssigkeit; unter Schutzgas und kühl lagern. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT); C₆H₆, sehr gut (RT). **T_{sd}** = 90–94 °C/760 mm. **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.15 (s br; 1H; 1); 3.70 (s; 4H; 2, 5); 5.82 (s; 2H; 3, 4). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 53.9 (s; 2, 5); 128.5 (s; 3, 4). **IR** (Flüssig): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3294 (s br) [v NH]; 3069 (w) [v CH Alken]; 2945 (w) [v CH Alkan]; 2842 (s) [v CH Alkan]; 1616 (w); 1410 (w); 1327 (w); 1180 (w); 1083 (m); 1037 (w); 966 (w); 848 (w br); 666 (m). **GC/MS** (EI) m/z (%): 70 (21) [M+H]⁺; 69 (24); 68 (100); 43 (11); 42 (12); 41 (38). **CHN:** C₄H₉N ($M = 69.06$ g/mol) starke Abweichung bei der Elementaranalyse; vermutlich stark hygroskopisch.

4.12.12. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von *APy* und *SPy*

In einem 250 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 4.3 g (61.9 mmol) **95** und 9.9 ml (70.0 mmol) trockenes Triethylamin in 80 ml trockenem Methylenchlorid auf 0 °C abgekühlt. Es werden langsam 62 mmol eines Säurechlorids bzw. Sulfonsäurechlorids gelöst in 40 ml trockenem Methylenchlorid zugetropft und die entstandene Suspension 1 h bei 0 °C und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Man gibt 60 ml Wasser zur gebildeten Suspension und extrahiert dreimal mit je 15 ml Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 60 ml einer 10 prozentigen Natronlauge, 60 ml einer gesättigten Solelösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung wie unten beschrieben.

4.12.13. *N*-Benzoyl-3-pyrroline (**96**) (*BPy*)

Aus **95** und Benzoylchlorid. **Ausbeute:** 99 % (nicht destilliert). **Form:** farbloses Öl; kristallisiert bei ca. $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. **L_{Sol}:** CHCl_3 , sehr gut (RT). **T_{Sd}** = $120\text{--}130\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ca. } 0.05\text{ mbar}$. **¹H-NMR** (200 MHz, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3): δ (ppm) = 4.09 (s; 2H; 2); 4.34 (s; 2H; 5); 5.64 (s br; 1H; 3); 5.78 (s br; 1H; 4); 7.30–7.60 (m; 5H; 8, 9, 10, 11, 12). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3): δ (ppm) = 53.7 (s; 2); 56.1 (s; 5); 125.7 (s; 3); 126.2 (s; 4); 127.1 (s; 9, 11); 128.7 (s; 8, 12); 130.2 (s; 10); 137.2 (s; 7); 170.1 (s; 6). **IR** (Flüssig): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3060 (w) [ν CH Aromat]; 2942 (w) [ν CH Alkan]; 2904 (w) [ν CH Alkan]; 2861 (m) [ν CH Alkan]; 1785 (m); 1723 (w); 1640 (s) [ν Amid]; 1617 (s) [ν Amid]; 1576 (m); 1496 (w); 1417 (s br); 1355 (w); 1277 (w); 1212 (m); 1173 (w); 1075 (w); 1038 (m); 997 (m); 961 (w); 929 (w); 908 (w); 785 (m); 726 (s); 702 (s); 672 (s); 477 (w). **GC/MS** (Aceton; 80 – 280; 19.5 min) (EI) m/z (%): 174 (47) [$\text{M}+\text{H}$]⁺; 173 (10); 105 (100) [PhCO]⁺; 77 (15) [Ph]⁺. **CHN:** $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$ ($M = 173.21\text{ g/mol}$).

4.12.14. (+)-(7*S*)-*N*-Camphersulfonyl-3-pyrroline (**97**) ((+)-*CamPy*)

Aus **95** und (*D*)-(+)-10-Camphersulfonylchlorid. **Ausbeute:** 82 %. **Form:** farbloser kristalliner Feststoff; kann aus heißem DPE rekristallisiert werden. **L_{Sol}:** CH_2Cl_2 , sehr gut (RT); CHCl_3 , sehr gut (RT); C_6H_6 , sehr gut (RT); Et_2O , gut (RT); DPE, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/25\text{ }^{\circ}\text{C}$). **¹H-NMR** (200 MHz, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3): (H,H-COSY) δ (ppm) = 0.90 (s; 3H; 14); 1.15 (s; 3H; 15); 1.37–1.49 (m; 1H; 8); 1.59 – 1.73 (m; 1H; 9); 1.94 (d; 1H; 11; $^2J_{11,11'} = 18.5\text{ Hz}$); 2.00 – 2.13 (m; 2H; 8', 10'); 2.32 – 2.62 (m; 2H; 9', 11'); 2.84 (d; 1H; 6; $^2J_{6,6'} = 14.6\text{ Hz}$); 3.40 (d; 1H; 6'; $^2J_{6,6'} = 14.6\text{ Hz}$); 4.23 (s; 4H; 2, 5); 5.79 (s; 2H; 3, 4). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3) (DEPT-135 / HMQC): δ (ppm) = 19.8 (s; 14); 20.0 (s; 15); 25.2 (s; 8); 26.9 (s; 9); 42.6 (s; 11); 42.8 (s; 10); 44.6 (s; 6); 47.9 (s; 13); 54.8 (s; 2, 5); 58.2 (s; 7); 125.6 (s; 3, 4); 215.3 (s; 12). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2989 (w) [ν CH Alkan]; 2964 (m) [ν CH Alkan]; 2923 (m) [ν CH Alkan]; 2876 (m) [ν CH Alkan]; 1737 (s) [ν Keton]; 1472 (w); 1454 (w); 1420 (w); 1399 (w); 1377 (w); 1334 (s) [ν Sulfonamid]; 1294 (w); 1271 (w); 1215 (w); 1147 (s) [ν Sulfonamid]; 1116 (w); 1066 (m); 1051 (m); 986 (w); 968 (w); 943 (w); 859 (w); 808 (w); 769 (w); 743 (w); 722 (w); 696 (m); 622 (s); 579 (m); 536 (w); 520 (m); 433 (w). **GC/MS** ($\text{CHCl}_3/\text{Aceton}/80\text{--}280/26.1\text{ min}$)

(EI) m/z (%): 284 (16) $[M+H]^+$; 109 (41); 81 (19); 70 (18); 69 (10); 68 (100); 67 (32); 41 (21). **CHN:** C₁₄H₂₁NO₃S (M = 283.39 g/mol) ber. C 59.34; H 7.47; N 4.94 gef. C 59.14; H 7.57; N 4.86.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +33.3 (c = 1.0 / \text{Aceton})$.

4.12.15. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung RPy

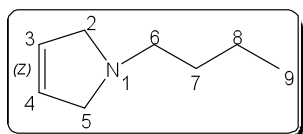
4.12.15.1. Methode 1

In einem 500 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 25.0 g (101.8 mmol) **88** in 250 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Es werden langsam 306.5 mmol eines primären Amins gelöst in 20 ml trockenem Methylenchlorid zugetropft und die entstehende Suspension 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gibt man 100 ml Wasser zu und extrahiert die wässrige Phase dreimal mit je 20 ml Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei 55 °C unter Atmosphärendruck entfernt. Aureinigung erfolgt durch Destillation.

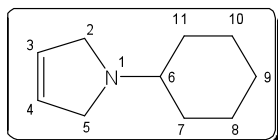
4.12.15.2. Methode 2

In einem 2.0 L ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 50 ml (448 mmol) **87** (95 %) und 137 ml (986 mmol) trockenes Triethylamin in einem Liter trockenem Ethylacetat gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Es werden langsam 448 mmol eines primären Amins gelöst in 50 ml trockenem Ethylacetat zugetropft und die entstehende Suspension 2 h bei 60 °C und anschließend 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit ein wenig eiskaltem Ethylacetat gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 55 °C unter Atmosphärendruck abdestilliert. Der Rückstand wird in 400 ml Diethylether aufgenommen, klarfiltriert und das Lösungsmittel stark eingengt. Der Rückstand wird nochmals in 50 ml Diethylether aufgenommen, klarfiltriert und das Produkt durch eine fraktionierende Destillation abgetrennt.

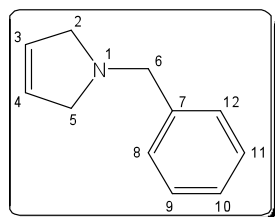
Bei beiden Methoden können die Ausbeuten stark schwanken. Insbesondere beim Destillieren ist mit starken Ausbeuteverlusten zu rechnen. Offensichtlich polymerisieren die Verbindungen beim Erhitzen. Es sollte deshalb überprüft werden, ob das Rohprodukt schon eine ausreichende Reinheit besitzt oder säulenchromatographisch aufgereinigt werden kann.

4.12.16. *N-n*-Butyl-3-pyrroline (**98**) (*BuPy*)

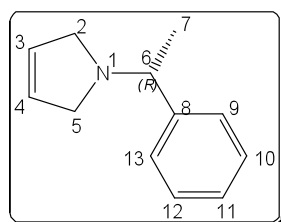
Aus **88** und *n*-Butylamin nach Methode 1. **Ausbeute:** 78 %. **Form:** farbloses Öl, unter Schutzgas und kühl lagern; vermutlich hygroskopisch. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT). **T_{sd}** = 35–40 °C/ca. 15 mbar. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.88 (t; 3H; 9; ³J_{8,9} = 7.0 Hz); 1.36 (m; 4H; 7, 8); 2.55 (t; 2H; 6; ³J_{6,7} = 7.2 Hz); 3.41 (s; 4H; 2, 5); 5.72 (s; 2H; 3, 4). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 14.4 (s; 9); 20.9 (s; 8); 31.8 (s; 7); 56.4 (s; 6); 60.1 (s; 2, 5); 127.7 (s; 3, 4). **IR** (Flüssig): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3074 (m) [ν CH Alken]; 2957 (s) [ν CH Alkan]; 2930 (s) [ν CH Alkan]; 2872 (s) [ν CH Alkan]; 2780 (w) [ν CH Alkan]; 2754 (s) [ν CH Alkan]; 1456 (m) [δ CH₂]; 1379 (m) [δ CH₃]; 1348 (m); 1304 (w); 1241 (w); 1176 (m); 1122 (w); 1110 (w); 1090 (m); 1008 (m); 944 (w); 930 (w); 881 (w); 850 (m); 833 (w); 784 (w); 734 (w); 720 (w); 670 (m); 652 (m); 615 (w). **CHN:** C₈H₁₅N (M = 125.21 g/mol) starke Abweichung bei der Elementaranalyse; vermutlich stark hygroskopisch.

4.12.17. *N*-Cyclohexyl-3-pyrroline (**99**) (*CyPy*)

Aus **88** und Cyclohexylamin nach Methode 1. **Ausbeute:** 24 % (destilliert). **Form:** farbloses Öl. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT). **T_{sd}** = 50–55 °C/ca. 0.05 mbar. **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.14 (m; 5H, 7, 8, 9, 10, 11 ax); 1.54 (m; 1H; 9 äq); 1.64 (m; 2H; 8, 10 äq); 1.79 (m; 2H; 7, 11 äq); 2.66 (m; 1H; 6); 3.39 (s; 4H; 2, 5); 5.70 (s; 2H; 3, 4). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 24.7 (s; 7, 11); 25.9 (s; 9); 32.0 (s; 8, 10); 46.9 (s; 2, 5); 62.3 (s; 6); 127.5 (s; 3, 4). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3072 (w) [ν CH Alken]; 2930 (s) [ν CH Alkan]; 2854 (s) [ν CH Alkan]; 2760 (s) [ν CH Alkan]; 1462 (w); 146 (m); 1374 (w); 1359 (w); 1344 (w); 1303 (w); 1259 (w); 1175 (m); 1164 (m); 1134 (m); 1072 (w); 1011 (m); 991 (w); 941 (w); 891 (w); 865 (m); 842 (w); 824 (w); 796 (w); 785 (w); 717 (w); 664 (s). **GC/MS** (EtAcO; 80 – 280 °C; 6.1 min) (EI) m/z (%): 152 (34); 151 (28); 150 (16); 108 (100); 80 (17); 68 (24); 41 (11). **CHN:** C₁₀H₁₇N (M = 151.23 g/mol) starke Abweichung bei der Elementaranalyse; vermutlich stark hygroskopisch.

4.12.18. *N*-Benzyl-3-pyrroline (100) (*BzPy*)

Aus **88** und Benzylamin nach Methode 1. **Ausbeute:** 77 %. **Form:** farblose Flüssigkeit, vermutlich hygroskopisch. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT). **T_{sd}** = 35–40 °C/ca. 0.05 mbar. **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 3.54 (s; 4H; 2, 5); 3.87 (s; 2H; 6); 5.84 (s; 2H, 3, 4); 7.13–7.19 (m; 5H; 8, 9, 10, 11, 12). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 60.1 (s; 2, 5); 60.8 (s; 6); 127.3 (s; 10); 128.2 (s; 3, 4); 128.7 (s; 8, 12); 129.0 (s; 9, 11); 139.8 (s; 7). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3064 (m) [ν CH Alkan]; 2026 (m) [ν CH Alken]; 2938 (w) [ν CH Alkan]; 2872 (m) [ν CH Alkan]; 2781 (s) [ν CH Alkan]; 1664 (w); 1603 (w); 1493 (m); 1472 (w); 1453 (m); 1375 (m); 1349 (w); 1337 (w); 1294 (w); 1242 (w); 1209 (w); 1155 (m); 1127 (m); 1073 (w); 1027 (w); 1010 (w); 977 (w); 907 (w); 851 (m); 741 (m) [δ CH Aromat]; 700 (s) [δ CH Aromat]; 654 (m); 466 (w). **GC/MS** (C₆H₆/CH₂Cl₂; 60 – 250 °C; 12.4 min) (EI) m/z (%): 161 (13); 160 (100) [M+H]⁺; 159 (34); 158 (20); 91 (14) [Benzyl]⁺; 68 (14). **CHN:** C₁₁H₁₃N (M = 159.23g/mol) ber. C 82.98; H 8.22; N 8.80 gef. 81.78; H 7.89; N 7.51.

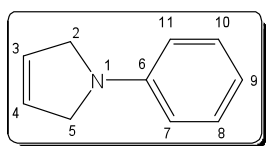
4.12.19. (+)-(6*R*)-*N*-(6-Methylbenzyl)-3-pyrroline (101) ((+)-*MeBzPy*)

Hydrogensulfatsalz: **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, D₂O): δ (ppm) = 1.61 (d; 3H; 7; ³J_{6,7} = 6.8 Hz); 3.59 (d; 1H; 2; ²J_{2,2'} = 15.0 Hz); 3.77 (d; 1H; 5; ²J_{5,5'} = 14.9 Hz); 4.05 (d; 1H; 2'; ²J_{2,2'} = 14.9 Hz); 4.26 (d; 1H; 5'; ²J_{5,5'} = 14.9 Hz); 4.46 (q; 1H; 6; ³J_{6,7} = 6.8 Hz); 5.71 (m; 1H; 3); 5.84 (m; 1H; 4); 7.40 (s; 5; 9, 10, 11, 12, 13). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, D₂O) δ (ppm) = 17.9 (s; 7); 58.2 (s; 2); 58.8 (s; 5); 65.3 (s; 6); 124.9 (s; 11); 125.1 (s; 3); 127.8 (s; 9, 13); 129.7 (s; 10, 12); 130.1 (s; 4); 135.5 (s; 8). **Freies Amin:** Aus **87** und (+)-α-Methylbenzylamin nach Methode 2. **Ausbeute:** 29 %. **Form:** farblose Flüssigkeit; vermutlich hygroskopisch. **L_{sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT). **T_{sd}** = 75 °C/ca. 0.05 mbar. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 1.40 (d; 3H; 7; ³J_{6,7} = 6.5 Hz); 3.42 (s; 4H; 2, 5); 3.47 (q; 1H; 6; ³J_{6,7} = 6.5 Hz); 5.64 (s; 2H; 3, 4); 7.18 – 7.33 (m; 3H; 10, 11, 12); 7.45 (d; 2H; 9, 13; ³J_{9, 10; 12, 13} = 6.7 Hz). In CDCl₃ spaltet H-2 und H-5 im ¹H-NMR-Spektrum in ein zentriertes Multiplett auf. **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 23.4 (s; 7); 58.1 (s; 2, 5); 64.3 (s; 6); 126.4 (s; 11); 126.8 (s; 3, 4); 127.2 (s; 9, 13); 128.0 (s; 10, 12); 146.0 (s; 8). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3069 (m) [ν CH Aromat]; 3026 (w) [ν CH Alken]; 2971 (s) [ν CH Alkan]; 2935 (m) [ν CH Alkan]; 2880 (m) [ν CH Alkan]; 2768 (s) [ν NCH]; 2711 (w); 2539 (w);

1947 – 1674 (w) [OK Aromat]; 1604 (w) [ν C=C Alken]; 1491 (m); 1469 (w); 1452 (s); 1369 (m); 1339 (w); 1311 (m); 1282 (w); 1211 (m); 1184 (w); 1159 (s); 1088 (m); 1061 (m); 1004 (m); 938 (w); 912 (w); 837 (m); 763 (s) [δ CH Aromat]; 701 [δ CH Aromat]; 654 (s); 598 (w); 542 (m). **GC/MS** ($C_6H_6/CH_2Cl_2/60-250$ °C/12.4 min) (EI) m/z (%): 175 (12); 175 (100) $[M+H]^+$; 158 (75); 105 (13); 68 (14). **CHN**: $C_{12}H_{15}N$ (M = 173.25 g/mol) ber. C 83.19; H 8.73; 8.08 gef. C 81.90; H 8.84; N 8.17.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +37.6.0$ ($c = 1.0/CH_2Cl_2$).

4.12.20. *N*-Phenyl-3-pyrrolin (102) (*PhPy*)

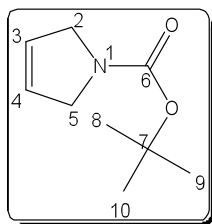


Aus **88** und Anilin; nach Entfernen des Lösungsmittel wird das Produkt mit Hilfe von MeOH zur Kristallisation gebracht; rekristallisiert werden kann aus heißem MeOH. **Ausbeute**: 39 %.

Form: gelber Feststoff; vermutlich hygroskopisch. **L_{sol}**: $CHCl_3$, sehr gut (RT). **T_{sm}** = 99 °C (MeOH/62 °C). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): δ (ppm) = 4.14 (s; 4H; 2, 5); 5.98 (s; 2H; 3, 4); 6.56 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 7.9$ Hz); 6.72 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} = 7.3$ Hz); 7.28 (t; 2H; 8, 10; $^3J_{7,8;9,10,11} = 7.0$ Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): δ (ppm) = 54.4 (s; 2, 5); 111.2 (s; 7, 11); 115.7 (s; 9); 125.5 (s; 3, 4); 129.5 (s; 8, 10); 147.2 (s; 6). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3060 (w) [ν CH Aromat]; 3043 (w); 3024 (w); 2923 (m) [ν CH Alkan]; 2854 (w) [ν CH Alkan]; 2822 (w) [ν CH Alkan]; 2624 (m); 1601 (m); 1599 (m); 1498 (w); 1218 (m); 1189 (m); 1153 (m); 1110 (w); 998 (w); 780 (w); 746 (m); 684 (w); 667 (m); 560 (w); 527 (w); 480 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 146 (41); 145 (100) $[M]^+$; 144 (88); 143 (19); 117 (14); 115 (16); 104 (36); 77 (23); 51 (17); 50 (10). **CHN**: $C_{10}H_{12}N$ (M = 145.20 g/mol) starke Abweichung bei der Elementaranalyse; vermutlich stark hygroskopisch.

4.12.21. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung CPy durch RCM

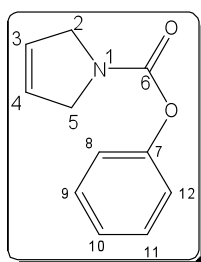
In einem 500 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 150 mg (0.1 mol %) Grubbs-Katalysator Generation 2 in 20 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und bei Raumtemperatur 154.8 mmol substituiertes-*N,N*-Diallylcarbammat gelöst in 250 ml trockenem Methylenchlorid langsam zugetropft. Die tiefrote Lösung wird bei Raumtemperatur 16 h gerührt. Während der Reaktion kommt es zur leichten Gasentwicklung. Das Lösungsmittel wird unter reduzierten Druck entfernt. Aufreinigung wie unten beschrieben.

4.12.22. *tert*-Butyl-*N*-3-pyrrolincarbat (103) (*BocPy*)

Aus **89**; durch Destillation im Hochvakuum erhält man das Produkt als farbloses Öl, welches bei -20 °C innerhalb weniger Stunden kristallisiert.

Ausbeute: 96 %. **Form:** farbloser Feststoff; unter Schutzgas und kühl lagern. **L_{Sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT); Pentan, sehr gut (RT). **T_{Sm}** = 42–44 °C.

T_{Sd} = 55 °C/ca. 0.05 mbar. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.44 (s; 9H; 8, 9, 10); 4.07 (m; 4H; 2, 5); 5.73 (m; 2H; 3, 4). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 28.6 (s; 8, 9, 10); 52.9 (s; 2); 53.1 (s; 5); 79.3 (s; 7); 125.8 (s; 3); 128.9 (s; 4); 154.3 (s; 6). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3089 (w) [v CH Alken]; 2989 (m) [v CH Alkan]; 2965 (m) [v CH Alkan]; 2929 (w) [v CH Alkan]; 2885 (m) [v CH Alkan]; 2857 (m) [v CH Alkan]; 1700 (s br) [v Carbamat]; 1622 (w); 1479 (m); 1454 (m); 1406 (s br); 1364 (m); 1334 (m); 1255 (w); 1211 (w); 1172 (m) [v Carbamat]; 1119 (m) [v Carbamat]; 1003 (m); 950 (m); 870 (m); 846 (w); 801 (w); 781 (m); 766 (m); 744 (w); 689 (s); 544 (m); 460 (w). **GC/MS** (CH₂Cl₂/60–280 °C/8.4 min) (EI) m/z (%): 114 (61); 113 (36); 112 (46); 111 (11); 96 (26); 70 (13); 69 (27); 68 (100); 57 (59); 56 (15); 44 (12); 43 (15); 41 (88); 40 (10). **CHN:** C₉H₁₅NO₂ (M = 169.22 g/mol)

4.12.23. Phenyl-*N*-3-pyrrolincarbat (104) (*POCPy*)

Aus **90**, der erhaltene Feststoff wird aus heißem DPE umkristallisiert.

Ausbeute: 85 %. **Form:** farbloser Feststoff; unter Schutzgas und kühl lagern. **L_{Sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT). **T_{Sm}** = **T_{Sub}** = 92–94 °C.

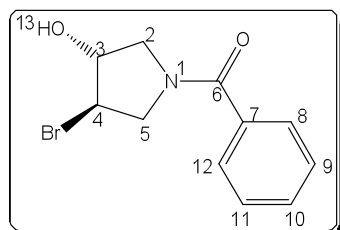
¹H-NMR (600 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 3.94 (m; 2H; 2); 4.04 (m; 2H; 5); 5.15 (m; 2H; 3, 4); 6.94 (t; 1H; 10; ³J_{9,10;10,11} = 7.3 Hz); 7.11 (t; 2H; 9, 11; ³J_{8,9;10;10,11;11,12} = 8.3 Hz); 7.24 (d; 2H; 8, 12; ³J_{8,9;11,12} = 8.6 Hz). Bei 75 °C koaleszieren H-2 mit H-5 und H-3 mit H-4. **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 53.8 (s; 2); 54.0 (s; 5); 122.1 (s; 8, 12); 125.6 (s; 10); 126.0 (s; 3); 126.2 (s; 4); 129.6 (s; 9, 11); 151.8 (s; 7); 153.2 (s; 6). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3097 (w) [v CH Alken]; 3073 (w) [v CH Aromat]; 3045 (w) [v CH Aromat]; 2969 (w) [v CH Alkan]; 2925 (m) [v CH Alkan]; 2895 (w) [v CH Alkan]; 2960 (w) [v CH Alkan]; 1988–1881 (w) [OK Aromat]; 1716 (s) [v Carbamat]; 1621 (m); 1591 (m); 1492 (m); 1454 (w); 1394 (s); 1357 (w); 1330 (m); 1215 (s); 1199 (s); 1157 (m); 1068 (m); 1019 (w); 1000 (w); 948 (w); 916 (w); 845 (w); 798 (w); 778 (w); 752 (w); 732 (m); 691 (w); 671 (m); 485 (w). **GC/MS** (EtAcO/80–280 °C/15.0 min) (EI) m/z (%): 190

(69) $[M+H]^+$; 189 (13); 96 (100) $[M-PhO]^+$; 69 (12); 41 (29). **CHN**: $C_{11}H_{11}NO_2$ ($M = 189.21$ g/mol) ber. C 69.93; H 5.86; N 7.40 gef. C 69.75; H 6.01; N 7.35.

4.12.24. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von *BHPs*

In einem 250 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 42.8 mmol *APy* oder *SPy* in 70 ml Dimethylsulfoxid und 3 ml Wasser gelöst und auf 0 °C abgekühlt. In kleinen Portionen werden 12.0 g (62.1 mmol) NBS zugegeben. Man lässt die tiefrote Lösung zwei Stunden bei Raumtemperatur rühren und gibt anschließend in kleinen Mengen insgesamt 100 ml Wasser zu. In einer exothermen Reaktion schlägt die Farbe von rot nach gelb um und es scheidet sich ein farbloses Öl ab. Unter kräftigem Rühren kristallisiert das Produkt innerhalb von 24 Stunden. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Ölpumpe bei maximal 40 °C getrocknet.

4.12.25. *trans*-(3*RS*,4*RS*)-*N*-Benzoyl-3-brom-4-hydroxypyrrolidin (105) (*rac*-*BBHP*)

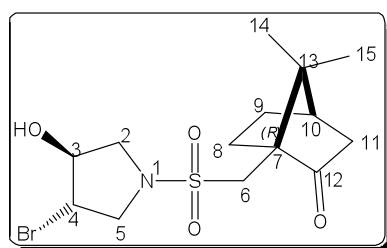


Aus **96**; der erhaltene Feststoff wird mehrere Mal mit Et_2O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **Ausbeute**: 52 %. **Form**: farbloser Feststoff; nicht stabil; kühl lagern. **L_{Sol}**: DMSO, sehr gut (RT); MeOH, sehr gut (RT); EtOH, sehr gut (RT); Wasser, unlöslich (RT); $CHCl_3$, unlöslich (RT); Et_2O , unlöslich (RT); MeCN, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 152–155 °C. **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, (D_6) DMSO): δ (ppm) = 3.28 (d; 0.5H; 2 od 5; D1; $^2J_{2,2';5,5'} = 11.4$ Hz); 3.36 (d; 0.5H; 2 od. 5; D2; $^2J_{2,2';5,5'} = 12.9$ Hz); 3.54 (d; 1H; 2 od. 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 12.9$ Hz); 3.88 (dd; 0.5H; 2 od. 5; D1; $^2J_{2,2';5,5'} = 15.6$ Hz, $^3J_{2,3;4,5;cis} = 5.5$ Hz); 3.91 (s br; 1H; 13; D1, D2); 3.96 (dd; 0.5H; 2 od. 5; D2; $^2J_{2,2';5,5'} = 12.9$ Hz, $^3J_{2,3;4,5;cis} = 4.7$ Hz); 4.16 (dd; 0.5H; 2 od. 5; D1; $^2J_{2,2';5,5'} = 14.1$ Hz, $^3J_{2,3;4,5;cis} = 5.1$ Hz); 4.24 (dd; 0.5H; 2, 5; D2; $^2J_{2,2';5,5'} = 12.9$ Hz, $^3J_{2,3;4,5;cis} = 3.9$ Hz); 4.30 (s br; 1H; 3 od. 4; D1, D2); 4.39 (s br; 1H; 3 od. 4; D1, D2); 7.49 (s br; 5H; 7, 8, 9, 10, 11; D1, D2). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, (D_6) DMSO) (HMQC / DEPT-135): δ (ppm) = 52.0 (s; 4; D1); 52.4 (s; 2; D1); 53.7 (s; 4; D2); 53.9 (s; 2; D1); 55.1 (s; 5; D1); 56.3 (s; 5; D2); 75.2 (s; 3; D1); 76.6 (s; 3; D2); 126.2 (s; 9, 11; D1, D2); 129.3 (s; 8, 12; D1, D2); 131.0 (s; 10; D1, D2); 137.0 (s; 7; D1, D2); 169.8 (s; 6; D1); 170.0 (s; 6; D2). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3219 (s br) [v OH]; 3056 (w) [v CH Aromat]; 3019 (w) [v CH Aromat]; 2952 (w) [v CH Alkan]; 2933 (w) [v CH Alkan]; 2911 (w) [v CH Alkan]; 2859 (w) [v CH Alkan]; 1785 (m); 1718

(m); 1607 (s) [v Amid]; 1594 (s) [v Amid]; 1498 (w); 1459 (s); 1437 (s); 1345 (w); 1310 (w); 1216 (m); 1167 (w); 1087 (m); 1045 (w); 1017 (w); 995 (w); 958 (m); 944 (w); 862 (w); 786 (w); 771 (w); 728 (m); 703 (s) [δ CH Aromat]; 630 (m); 596 (w); 503 (m). **GC/MS** (EI) m/z (%): 254 (14) [M-H₂O]⁺; 252 (15); 172 (11) [M-H₂O-Br]⁺; 105 (100) [PhCO]⁺; 104 (13); 77 (38) [Ph]⁺; 51 (20); 50 (16); 44 (27). **CHN**: C₁₁H₁₂BrNO₂ (M = 270.12 g/mol) ber. C 48.91; H 4.48; N 5.19 gef. C 48.55; H 4.21; N 5.02.

4.12.26. (3*RS*,4*RS*,7*S*)-*N*-Camphersulfonyl-3-brom-4-hydroxypyrrolidin (106)

((*RS,RS,S*)-CamBHP)



Aus **97**. **Ausbeute**: 94 %. **Form**: farbloser Feststoff; in EtOH /Aceton-Gemisch bei 40 °C rasche Zerrsetzung des Produktes. **L_{sol}**: CHCl₃, sehr gut (RT); Et₂O, gut (RT). **T_{sm}** = kein definierter Schmelzpunkt. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃) δ (ppm) = 0.90 (s; 3H; 14 od. 15; D1, D2); 1.12 (s;

3H; 14 od. 15; D1, D2); 1.41–1.52 (m; 1H; 8; D1, D2); 1.63–1.80 (m; 1H; 9; D1, D2); 1.97 (d; 1H; 11; ²J_{11,11'} = 18.7 Hz; D1, D2); 2.07–2.17 (m; 2H; 8', 10; D1, D2); 2.34–2.56 (m; 2H; 9', 11'; D1, D2); 2.66 (s; 1H; 16; D1, D2); 2.94 (d; 1H; 6; ²J_{6,6'} = 14.9 Hz; D1, D2); 3.53 (d; 1H; 6'; ²J_{6,6'} = 14.3 Hz; D1, D2); 3.73–4.18 (m; 4H; 2, 5; D1, D2); 4.27 (m; 1H; 3 od. 4; D1, D2); 4.52 (s; 1H; 3 od. 4; D1, D2). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃) (DEPT-135): δ (ppm) = 20.2 (s; 14, 15; D1, D2); 25.7 (s; 8; D1, D2); 27.4 (s; 9; D1, D2); 41.2 (s; 4; D1, D2); 43.2 (s; 11; D1, D2); 46.5 (s; 6 D1); 46.6 (s; 6 D2); 48.7 (s; 7 D1); 48.8 (s; 7 D2); 50.7 (s; 10; D1, D2); 53.3 (s; 2; D1); 53.4 (s; 5; D1); 54.5 (s; 2; D2); 54.8 (s; 5; D2); 58.7 (s; 13; D1, D2); 77.4 (s; 3; D1); 77.6 (s; 3; D2); 216.5 (s; 12 D1); 216.8 (s; 12; D2). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3474 (s br) [v OH]; 2953 (m) [v CH Alkan]; 2888 (w) [v CH Alkan]; 1743 (s) [v Keton]; 1710 (w); 1652 (w); 1457 (w); 1436 (w); 1375 (w); 1340 (s); 1321 (s); 1287 (w); 1215 (w); 1179 (w); 1148 (s); 1108 (w); 1072 (w); 1025 (s) [v COH]; 990 (w); 954 (m); 879 (w); 853 (w); 802 (w); 780 (w); 754 (w); 707 (w); 637 (m); 619 (m); 579 (w); 533 (w). **GC/MS** (Aceton/120 – 250 °C/t₁ = 17.9 min; t₂ = 18.1 min) (EI) m/z (%): 382 (12) [M+H]⁺; 380 (14); 282 (17); 218 (21); 215 (59); 166 (22); 164 (16); 151 (43); 133 (15); 123 (37); 110 (10); 109 (100); 108 (13); 106 (32); 95 (14); 93 (19); 86 (16); 85 (11); 81 (59); 79(14); 68 (51); 67 (31); 53 (17); 41 (28). **CHN**: C₁₄H₂₂BrNO₄S (M = 380.30 g/mol)

4.12.27. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von *AEP*, *CEP* und *SEP*

4.12.27.1. Aus *BHPs*

In einem 250 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden 3.2 g (81.1 mmol) Natriumhydroxid in 20 ml Wasser und 70 ml Ethanol gelöst und 41.3 mmol *BHP* zugegeben. Die entstandene Suspension wird 1 h bei 40 °C und anschließend weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das teilweise auskristallisierte Produkt wird abgetrennt und die Lösung am Rotationsverdampfer stark eingeeengt. Der Rückstand wird in 400 ml Diethylethersuspendiert und mit 50 ml Wasser extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml einer gesättigten Solelösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Aufreinigung wie unten beschrieben.

4.12.27.2. Aus *CPys*

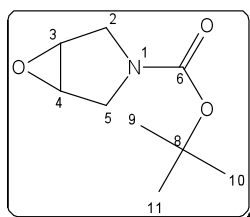
In einem 250 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 35.5 mmol *CPy* in 80 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Man gibt portionsweise 13.6 g MCPBA (70–75 %) zur Lösung. Nach zwei Stunden gibt man zur klaren Lösung weitere 4.0 g MCPBA zu und lässt die entstehende Suspension 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Der Feststoff wird über eine P4-Fritte abfiltriert mit ein wenig kaltem Methylenchlorid gewaschen. Die organische Phase wird dreimal mit je 30 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 15 ml Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 30 ml einer 5 prozentigen Natronlauge und anschließend mit 50 ml einer gesättigten Solelösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt.

4.12.27.3. Aus *RPy*

In einem 100 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden 11.9 mmol *RPy* in 20 ml Diethylether gelöst und bei 0 °C langsam 1.4 g (12.0 mmol) konzentrierte H₂SO₄ zugetropft und 10 min gerührt. Das abgeschiedene Öl wird abgetrennt und zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Das Öl wird in 40 ml Aceton (tech.)

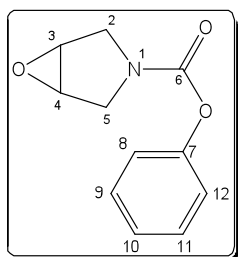
gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Man gibt portionsweise 4.2 g MCPBA (70–75 %) zur Lösung und rührt 24 Stunden bei Raumtemperatur. Nach 20 Stunden gibt man weitere 500 mg MCPBA zur Lösung. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand in 20 ml Wasser suspendiert und zweimal mit je 15 ml Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wird bei 0 °C mit einer 1M-Natronlauge alkalisch gemacht und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das abgeschiedene Öl wird dreimal mit je 15 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 ml einer gesättigten Solelösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Reaktion ist äußerst kritisch wegen des Ansäuerns mit Schwefelsäure und dem Deprotonieren mit Natronlauge. Insbesondere bei größeren Ansätzen kommt es zu drastischen Ausbeuteverlusten.

4.12.28. *tert*-Butyl-3,4-epoxyppyrolidincarbat (107) (*BocEP*)



Aus **103**. **Ausbeute:** 74–84 %. **Form:** farbloses stark viskoses Öl; enthält Lösungsmittelreste. **L_{Sol}:** CH₂Cl₂, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): (H,H-COSY) δ (ppm) = 1.41 (s; 9H; 9, 10, 11); 3.28 (d br; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 13.0 Hz); 3.63 (s br; 2H; 3, 4); 3.71 (m; 2H; 2', 5'). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃) (DEPT-135 / HMQC): δ (ppm) = 28.8 (s; 9, 10, 11); 47.2 (s; 2); 47.7 (s; 5); 55.4 (s; 3); 56.0 (s; 4); 80.3 (s; 8); 155.3 (s; 6). **IR** (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3057 (w) [ν CH Epoxid]; 2981 (m) [ν CH Alkan]; 2935 (w) [ν CH Alkan]; 2876 (w) [ν CH Alkan]; 1780 (w); 1692 (s br) [ν Carbamat]; 1567 (w); 1479 (m); 1456 (m); 1420 (s) [δ ^tButyl]; 1390 (s); 1345 (m); 1334 (m); 1232 (m); 1220 (m); 1172 (s); 1121 (s); 964 (m). **GC/MS** (EtAcO/80–280 °C/8.7 min) (EI) m/z (%): 130 (40); 112 (20); 86 (100) [M-^tBuCOO+2H]⁺; 85 (17); 68 (27); 57 (28); 56 (12); 41 (26). **CHN:** C₁₀H₁₅NO₃ (M = 185.22 g/mol).

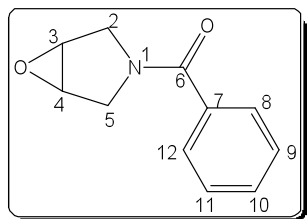
4.12.29. Phenyl-3,4-epoxyppyrolidincarbat (108) (*POCEP*)



Aus **104**. **Ausbeute:** 36 %. **Form:** farbloses stark viskoses Öl. **L_{Sol}:** CH₂Cl₂, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 3.49 (d; 1H; 2; ²J_{2,2'} = 13.1 Hz); 3.58 (d; 1H; 5; ²J_{5,5'} = 13.1 Hz); 3.77 (s; 2H; 3, 4); 3.95 (d; 1H; 2'; ²J_{2,2'} = 10.8 Hz); 4.05 (d; 1H; 5'; ²J_{2,2'} = 10.8 Hz); 7.09 – 7.40 (m; 5H; 8, 9, 10, 11, 12). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25

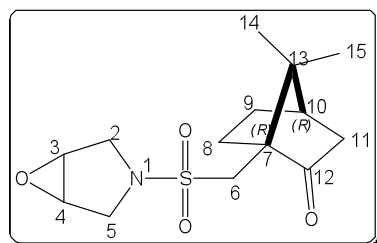
$^{\circ}\text{C}$, CDCl_3) δ (ppm) = 48.1 (s; 2, 5); 55.4 (s; 3); 55.9 (s; 4); 122.0 (s; 8, 12); 125.8 (s; 10); 129.7 (s; 9, 10); 151.5 (s; 7); 154.1 (s; 6). **GC/MS** (EtAcO/80–280 $^{\circ}\text{C}$ /18.2 min) (EI) m/z (%): 206 (26) $[\text{M}+\text{H}]^+$; 205 (18); 112 (100) $[\text{M}-\text{PhO}]^+$; 56 (16); 41 (21). **CHN**: $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ($M = 205.21$ g/mol).

4.12.30. *N*-Benzoyl-3,4-epoxyppyrolidin (109) (*BEP*)



Aus **105**; keine Aufreinigung notwendig. **Ausbeute**: 78 %. **Form**: gelbes Öl. **L_{Sol}**: DMSO, sehr gut (RT); MeOH, sehr gut (RT); EtOH, sehr gut (RT); Aceton, gut (RT); THF, schlecht (RT); CHCl_3 , schlecht (RT); Et_2O , unlöslich (RT); Wasser, unlöslich (RT). **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, 25 $^{\circ}\text{C}$, CD_3OD): δ (ppm) = 3.44 (d; 1H; 2; $^2J_{2,2';5,5'} = 13.6$ Hz); 3.56 (d; 1H; 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 12.0$ Hz); 3.64 (d; 1H; 2'; $^2J_{2,2';5,5'} = 12.7$ Hz); 3.72 (m; 1H; 3); 3.81 (m; 1H; 4); 4.21 (d; 1H; 5'; $^2J_{2,2';5,5'} = 14.0$ Hz); 7.47 (m; 5H; 8, 9, 10, 11, 12). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (50 MHz, 25 $^{\circ}\text{C}$, CD_3OD) (DEPT-135): δ (ppm) = 47.2 (s; 2); 50.6 (s; 5); 54.4 (s; 3); 55.4 (s; 4); 127.1 (s; 9, 11); 128.7 (s; 8, 12); 130.5 (s; 10); 136.5 (s; 7); 172.3 (s; 6). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3059 (w) [ν CH Aromat]; 2974 (w) [ν CH Alkan]; 2933 (w) [ν CH Alkan]; 2874 (w) [ν CH Alkan]; 1712 (w); 1621 (s br) [ν Amid]; 1575 (m); 1496 (w); 1449 (s); 1433 (s); 1397 (s); 1336 (w); 1294 (w); 1239 (w); 1221 (w); 1205 (w); 1178 (w); 1158 (w); 1104 (w); 1056 (w); 1027 (w); 848 (m) [ν Epoxid]; 821 (w); 790 (w); 726 (m); 702 (m); 670 (w); 506 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 190 (19) $[\text{M}+\text{H}]^+$; 105 (100) $[\text{PhCO}]^+$; 104 (35); 103 (14). **CHN**: $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ ($M = 189.21$ g/mol).

4.12.31. (+)-(3*RS*,4*RS*,7*S*)-*N*-Camphersulfonyl-3,4-epoxyppyrolidin (110) ((+)-*CamEP*)

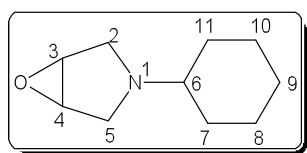


Aus **106**; kristallisiert aus Et_2O mit geringen Mengen an Hexan bei -20 $^{\circ}\text{C}$. **Ausbeute**: 53 %. **L_{Sol}**: allgemein in allen Lösungsmittel schlecht löslich. **Form**: farbloser Feststoff; hygroskopisch. **T_{Sm}** = 108–110 $^{\circ}\text{C}$ (Et_2O /Hexan/25 $^{\circ}\text{C}$). **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, 25 $^{\circ}\text{C}$, CDCl_3): (H,H-COSY) δ (ppm) = 0.81 (s; 3H; 14); 1.02 (s; 3H; 15); 1.35 (dddd; 1H; 9; $J = 12.2$ Hz, $J = 10.3$ Hz, $J = 3.0$ Hz); 1.65 (dt; 1H; 8; $J = 9.5$ Hz, $J = 4.1$ Hz); 1.86 (d; 1H; 11; $^2J_{11,11'} = 18.4$ Hz); 2.03 (m; 2H; 9', 10); 2.24–2.42 (m; 2H; 8', 11'); 2.73 (d; 1H; 6; $^2J_{6,6'} = 14.8$ Hz); 3.33 (d; 1H; 6'; $^2J_{6,6'} = 14.5$ Hz); 3.35 (d; 1H; 2; $^2J_{2,2';5,5'} = 12.6$ Hz); 3.38 (d; 1H; 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 12.0$ Hz); 3.64 (s br; 2H; 3,

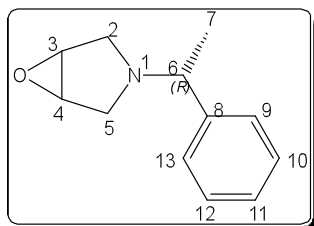
4); 3,72 (d; 1H; 2; ${}^2J_{2,2';5,5'} = 13.1$ Hz); 3.80 (d; 1H; 5; ${}^2J_{2,2';5,5'} = 13.1$ Hz). ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 20.2 (s; 14, 15); 25.7 (s; 8); 27.2 (s; 9); 42.9 (s; 11); 43.2 (s; 10); 45.9 (s; 6); 47.9 (s; 13); 48.3 (s; 2); 49.1 (s; 5); 55.5 (s; 3); 55.6 (s; 4); 58.1 (s; 7); 214.2 (s; 12). In $(\text{D}_6)\text{Aceton}$ sind leichte Unterschiede im ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu erkennen. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3052 (w) [ν CH Epoxid]; 2962 (m) [ν CH Alkan]; 2884 (w) [ν CH Alkan]; 1748 (s) [ν Keton]; 1461 (w); 1421 (w); 1390 (w); 1474 (w); 1339 (s) [ν Sulfonamid]; 1322 (w); 1289 (w); 1263 (w); 1219 (m); 1198 (w); 1155 (s) [ν Sulfonamid]; 1090 (w); 1067 (w); 1002 (ν Epoxid); 958 (w); 893 (w); 843 (ν Epoxid); 815 (m); 764 (m); 704 (w); 678 (w); 622 (s); 577 (m); 536 (m); 443 (m). **GC/MS** (EI) m/z (%): 300 (27) [$\text{M}+\text{H}^+$]; 218 (15); 215 (66); 151 (38); 133 (14); 123 (38); 109 (100); 108 (13); 107 (359); 95 (14); 93 (18); 91 (12); 86 (40); 85 (25); 84 (25); 68 (34); 67 (33); 55 (11); 41 (31). **CHN**: $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$ ($M = 299.39$ g/mol) ber. C 56.16; H 7.07; N 4.68 gef. C 55.90; H 7.14; N 4.70.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +29.9$ ($c = 0.7 / \text{DMF}$).

4.12.32. *N*-Cyclohexyl-3,4-epoxypyrrolidin (111) (CyEP)



Aus **99**. **Ausbeute**: 50 %. **Form**: gelbes Öl. **L_{sol}**: Aceton, sehr gut (RT); Et_2O , gut (RT); CHCl_3 , gut (RT). ${}^1\text{H}$ -NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): (H,H-COSY) δ (ppm) = 1.18 (m; 5H; 7, 8, 9, 10, 11 ax); 1.59 (m; 1H; 9 äq); 1.71 (m; 2H; 7, 11 äq); 1.81 (m; 2H; 8, 10 äq); 2.21 (m; 1H; 6); 2.36 (d; 2H; 2, 5; ${}^2J_{2,2';5,5'} = 11.2$ Hz); 3.33 (d; 2H; 2', 5'; ${}^2J_{2,2';5,5'} = 11.2$ Hz); 3.61 (s; 2H; 3, 4). ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3) (HMQC): δ (ppm) = 25.3 (s; 7, 11); 26.4 (s; 9); 31.7 (s; 8, 10); 51.7 (s; 2, 5); 55.7 (s; 3, 4); 62.3 (s; 6). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3036 (w) [ν CH Epoxid]; 2927 (s) [ν CH Alkan]; 2853 (s) [ν CH Alkan]; 2791 (m) [ν CH Alkan]; 1595 (w); 1449 (m) [δ CH_2]; 1406 (w); 1375 (w); 1348 (w); 1321 (w); 1305 (w); 1260 (w); 1223 (w); 1204 (w); 1159 (m); 1132 (w); 1019 (w); 959 (w); 892 (w); 848 (m) [ν Epoxid]; 808 (w); 714 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): 168 (10); 167 (48) [M^+]; 166 (10); 150 (14); 149 (76) [CyPyrrol]; 148 (18); 124 (100); 68 (39); 67 (27); 55 (11); 41 (22). **CHN**: $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$ ($M = 167.25$ g/mol).

4.12.33. (+)-(6*R*)-*N*-(6-Methylbenzyl)-3,4-epoxyppyrolidin (112) ((+)-*MeBzEP*)

Aus **101**. **Ausbeute:** 10–75 %. **Form:** gelbes Öl; enthält Lösungsmittelreste. **L_{sol}:** Aceton, sehr gut (RT); Et₂O, gut (RT); CHCl₃, gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): (H,H-COSY) δ (ppm) = 1.36 (d; 3H; 7; ³J_{6,7} = 6.6 Hz); 2.27 (dd; 1H; 2; ²J_{2,2'} = 11.6 Hz, ³J_{2,3} = 1.2 Hz); 2.46 (dd; 1H; 5'; ²J_{5,5'} = 11.6 Hz, ³J_{4,5} = 1.0 Hz); 3.03 (d; 1H; 2'; ²J_{2,2'} = 11.6 Hz); 3.40 (m; 2H; 5', 6); 3.54 (d; 1H; 3; ³J_{2,3} = 3.2 Hz); 3.63 (d; 1H; 4; ³J_{3,4} = 3.2 Hz); 7.26 (m; 5H; 9, 10, 11, 12, 13). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃) (HMQC): δ (ppm) = 23.0 (s; 7); 52.9 (s; 2, 5); 56.0 (s; 3, 4); 65.0 (s; 6); 127.3 (s; 11); 127.7 (s; 9, 13); 128.8 (s; 10, 12); 144.9 (s; 8). **IR** (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3081 (w) [ν CH Aromat]; 3059 (w) [ν CH Aromat]; 3029 (m) [ν CH Aromat]; 2973 (s) [ν CH Alkan]; 2937 (m) [ν CH Alkan]; 2897 (w) [ν CH Alkan]; 2873 (w) [ν CH Alkan]; 2792 (s) [ν CH Alkan]; 1954 – 1812 (w) [ν OK Aromat]; 1599 (w) [ν C=C Aromat]; 1557 (w) [ν C=C Aromat]; 1491 (m) [ν C=C Aromat]; 1452 (s); 1404 (w); 1373 (s); 1330 (w); 1312 (w); 1280 (w); 1208 (w); 1157 (s); 1092 (m); 965 (w); 952 (w); 912 (w); 848 (s) [ν Epoxid]; 808 (w); 766 (s) [δ CH Aromat]; 731 (m); 703 (s) [δ CH Aromat]; 600 (w); 542 (m); 471 (w). **GC/MS** (Toluol; 80 – 280 °C; 12.80 min) (EI) m/z (%): 190 (28) [M+H]⁺; 175 (12); 175 (100) [M-CH₃]⁺; 105 (18); 103 (59). **CHN:** C₁₂H₁₅NO (M = 189.25 g/mol).

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +48.4 (c = 1.2 / Et_2O)$.

4.13.1. Allgemeine Vorschrift zur Öffnung der Epoxide *REP*, *AEP* und *SEP***4.13.1.1. *SHP* und *NHP*****4.13.1.1.1. Methode 1**

In einem Druckschlenkrohr werden unter Schutzgas 2.7 mmol *SEP*, *AEP* oder *REP* und 5.4 mmol eines Nucleophiles, 2.6 g (1.5 mmol) Cs₂CO₃ und eine Spatelspitze 18C6 in 30 ml Ethanol bei 75 °C für 24 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in einem Gemisch aus 30 ml Ethylacetat und 10 ml Diethylether aufgenommen und die Lösung dreimal mit je 10 ml einer gesättigten Solelösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Aufreinigung erfolgt wie unten beschrieben.

4.13.1.1.2. Methode 2

In einem Druckschlenkrohr werden unter Schutzgas 4.1 mmol *SEP*, *AEP* oder *REP* und 8.2 mmol eines Nucleophiles bei 160 °C 16 Stunden erhitzt und gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Öl in einem Gemisch aus 10 ml Diethylether und 30 ml Ethylacetat gelöst und dreimal mit je 10 ml einer gesättigten Solelösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgt wie unten beschrieben.

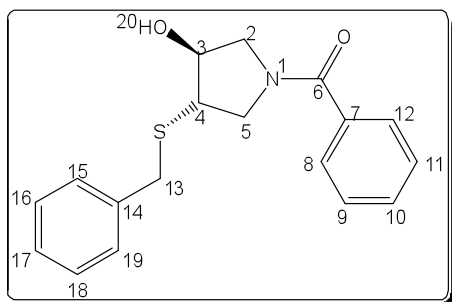
4.13.1.2. *AHP*

In einem Druckschlenkrohr werden unter Schutzgas 8.8 mmol *SEP*, *AEP* oder *REP* und 3.0 ml Salmiakgeist gelöst in 10 ml Methanol 18 Stunden bei 55 °C erhitzt und gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt. Die Aufreinigung erfolgt wie unten beschrieben.

4.13.1.3. *PNP*

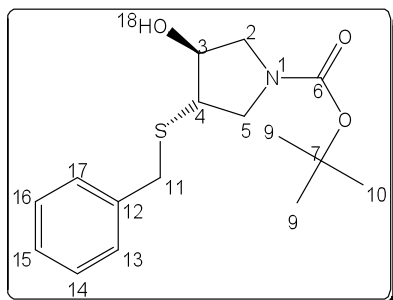
In einem 500 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen und Rückflusskühler werden unter Schutzgas 1.2 g (50.0 mmol) Natrium und 5.0 g (22.7 mmol) Chlordiphenylphosphin in 100 ml trockenem Dioxan unter Rückfluss erhitzt und gerührt. Am Ende der Reaktion kristallisiert Natriumdiphenylphosphid unter heftigem Aufsieden als gelber Feststoff aus. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 30 ml trockenem THF gelöst und die tiefrote Lösung über eine Schutzgasfritte mit Kieselgur klarfiltriert. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und mit Hilfe einer Spritze 12.4 mmol *AEP*, *SEP*, *REP* oder *CEP* gelöst in 10 ml trockenem THF zugetropft und anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit 20 ml einer gesättigten und entgasten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Anschließend wird dreimal mit 20 ml entgastem Methylenchlorid die wässrige Phase unter Schutzgas extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 30 ml einer gesättigten und entgasten Solelösung gewaschen und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgt wie unten beschrieben.

4.13.2. *trans*-(3*RS*,4*RS*)-*N*-Benzoyl-3-benzylsulfanyl-4-hydroxypyrrolidin (113)
(*rac*-B^{Bz}SHP)



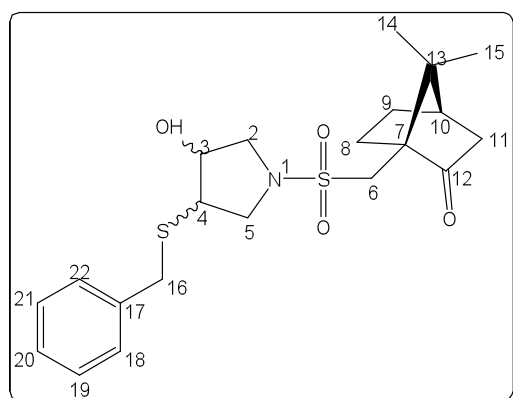
Aus **109** und Benzylmercaptan nach Methode 1. **Ausbeute:** 39 %. **Form:** gelbes Öl. **L_{Sol}:** Et₂O, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT); Toluol, unlöslich (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 3.05 – 4.39 (m; 8H; 2, 3, 4, 5, 13; D1, D2); 4.91 (s br; 1H; 20; D1, D2); 7.21 – 7.38 (m; 10H; 8, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 17, 18, 19; D1, D2). **GC/MS** (EI) m/z (%): 314 (23) [M+H]⁺; 313 (17); 226 (16); 225 (100); 223 (29); 193 (19); 106 (12); 105 (63) [PhCO]⁺; 103 (32); 100 (14); 79 (16); 78 (26); 77 (82); 76 (43); 74 (16); 51 (14); 50 (16); 45 (14). **CHN:** C₁₈H₁₉NO₂S (M = 313.41 g/mol).

4.13.3. *trans*-(3*RS*,4*RS*)-*N*-tert-butylloxycarboxylat-3-benzylsulfanyl-4-hydroxypyrrolidin (114) (*rac*-Boc^{Bz}SHP)



Aus **107** und Benzylmercaptan nach Methode 1; kristallisierendes Öl, welches mit Hexan und anschließend mit DPE gewaschen wird. **Ausbeute:** 43 %. **Form:** farbloser Feststoff. **L_{Sol}:** Et₂O, sehr gut (RT); CHCl₃, sehr gut (RT); DPE, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 92–94 °C. **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.45 (s; 4.5H; 8, 9, 10); 1.47 (s; 4.5H; 8, 9, 10); 2.39 (s br; 0.5H; 18); 2.47 (s br; 0.5H; 18); 3.04 (m; 1H; 2); 3.21 – 3.39 (m; 2H; 4, 5); 3.68–3.85 (m; 4H; 2', 5', 11); 4.16 (s; 1H; 3); 7.28 (s; 1H); 7.34 (s; 4H) (13, 14, 15, 16, 17). Bei 55 °C teilweise Signalverbreiterung wegen Koleszenz. **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): 28.9 (9, 10, 11); 36.5 (11); 49.0 (2); 49.5 (2); 50.1 (5); 50.6 (5); 75.2 (39); 75.6 (3); 80.1 (7); 127.8 (15); 129.1 (13, 17); 129.2 (14, 16); 138.3 (12); 154. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3323 (s br) [ν Alkohol]; 3084 (w) [ν CH Aromat]; 3024 (w) [ν CH Aromat]; 3002 (w) [ν CH Aromat]; 2977 (m) [ν CH Alkan]; 2938 (m) [ν CH Alkan]; 2910 (m) [ν CH Alkan]; 1651 (s) [ν Carbamat]; 1476 (w); 1455 (w); 1432 (m) [δ 'Butyl]; 1369 (w); 1338 (w); 1164 (m); 1124 (w); 1078 (w); 972 (w); 863 (w); 785 (w); 766 (w); 725 (w); 696 (w); 681 (w); 556 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): nicht nachweisbar. **CHN:** C₁₆H₂₃NO₃S (M = 309.42 g/mol) ber. C 62.11; H 7.49; N 4.53 gef. C 61.94; H 7.49; N 4.36.

**4.13.4a. *trans*-(3*RS*,4*RS*,7*S*)-N-Camphersulfonyl-3-benzylsulfanyl-4-hydroxypyrrolidin
(11*5RS*) ((*RS*)-Cam^{Bz}SHP)**



Aus **110** und Benzylmercaptan nach Methode 2; kristallisiert aus CH₂Cl₂/Hexan bei 25 °C. **Ausbeute:** 58 %. **L_{sol}:** CH₂Cl₂, gut (RT); Hexan, unlöslich (RT). **Form:** farbloser Feststoff. **T_{sm}** = 87 °C (CH₂Cl₂/Hexan/25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.87 (s; 3H; 14 od. 15; D1, D2); 1.09 (s; 3H; 14 od. 15; D1, D2); 1.29–1.47 (m; 1H; 8; D1, D2); 1.63–1.76 (m; 1H; 9; D1,

D2); 1.94 (d; 1H; 11; D1, D2; ²J_{11,11'} = 18.4 Hz); 2.11 (m; 2H; 8', 10; D1, D2); 2.33–2.53 (m; 2H; 9', 11'; D1, D2); 2.87 (d; 1H; 6; D1, D2; ²J_{6,6'} = 14.4 Hz); 3.16 (d br; 1H; 4; D1, D2; ³J_{3,4} = 2.8 Hz); 3.33 – 3.51 (m; 3H; 2, 6', 23; D1, D2); 3.74 (m; 2H; 5; D1, D2); 3.82 (s; 2H; 16; D1, D2); 4.24 (s br; 3; D1, D2); 7.33 (s br; 5H; 18, 19, 20, 21, 22; D1, D2). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): (HMQC; DEPT-135) δ (ppm) = 20.21 (14, 15; D1, D2); 25.6 (8; D1, D2); 27.4 (9; D1, D2); 36.4 (16; D1); 36.5 (16; D2); 43.1 (10, 11; D1, D2); 45.8 (6; D1); 45.9 (6; D2); 48.6 (13; D1); 48.7 (13; D2); 49.7 (4; D1, D2); 51.9 (2 od. 5; D1); 52.0 (2 od. 5; D2); 54.2 (2 od. 5; D1); 54.3 (2 od. 5; D2); 58.6 (7; D1); 58.7 (7; D2); 75.7 (3; D1); 75.8 (3; D2); 127.8 (20; D1, D2); 129.1 (18, 22; D1, D2); 129.3 (19, 21; D1, D2); 138.0 (17; D1, D2); 216.2 (12; D1); 216.4 (12; D2). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3477 (m br) [ν Alkohol]; 3062 (w) [ν CH Aromat]; 3025 (w) [ν CH Aromat]; 2951 (m) [ν CH Alkan]; 2889 (w) [ν CH Alkan]; 1747 (s) [ν Keton]; 1494 (w); 1454 (w); 1415 (w); 1393 (w); 1375 (w); 1338 (s) [ν Sulfonamid]; 1240 (w); 1133 (s) [ν Sulfonamid]; 1065 (w); 1033 (w); 987 (w); 965 (w); 783 (w); 704 (w); 613 (w); 581 (w); 534 (w); 449 (w). **MALDI** m/z: 446 [M+Na]⁺; 462 [M+K]⁺. **CHN:** C₂₁H₂₉NO₄S₂ (M = 423.59 g/mol) ber. C 59.54; H 6.90; N 3.31 gef. C 59.55; H 7.02; N 3.16.

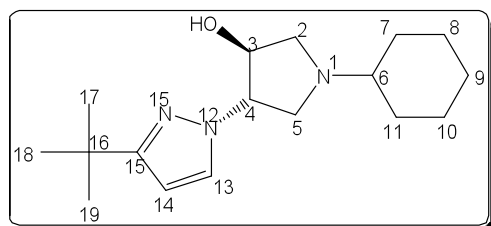
4.13.4b. (3*S*,4*S*,7*S*)-*N*-Camphersulfonyl-3-benzylsulfanyl-4-hydroxypyrrolidin
(115*S*) ((*S*)-Cam^{Bz}*SHP*)

Aus (**113*RS***) durch Rekristallisieren aus heißem EtAcO; kristallisiert als farblose nadelförmige Kristalle innerhalb 24 h bei Raumtemperatur; *de* = 95 %. **Form:** farbloser Feststoff. ¹H-NMR (600 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.83 (s; 3H; 14 od. 15); 1.10 (s; 3H; 14 od. 15); 1.43 – 1.47 (m; 1H; 8); 1.62 – 1.67 (m; 1H; 9); 1.94 (d; 1H; 11; ²*J*_{11,11'} = 18.4 Hz); 2.04 – 2.08 (m; 1H; 8'); 2.12 (t; 1H; 10; ³*J* = 4.4 Hz); 2.36 – 2.41 (m; 1H; 9'); 2.47 – 2.51 (m; 1H; 11'); 2.86 (d; 1H; 6; ²*J*_{6,6'} = 14.4 Hz); 2.93 (vari.) (d; 1H; 23; ³*J*_{3,23} = 5.5 Hz); 3.12 (quin; 1H; 4; ³*J*_{3,4,4,5} = 3.5 Hz); 3.33 (dd; 1H; 2; ²*J*_{2,2'} = 10.7 Hz, *J*_{2,3} = 3.7 Hz); 3.40 (dd; 1H; 2; ²*J*_{2,2'} = 10.7 Hz, *J*_{2,3} = 3.7 Hz); 3.47 (d; 1H; 6'; ²*J*_{6,6'} = 14.4 Hz); 3.74 (dd; 1H; 5; ²*J*_{5,5'} = 10.7 Hz, ³*J*_{4,5} = 2.6 Hz); 3.75 (d; 1H; 5; ²*J*_{5,5} = 10.9 Hz); 3.81 (d; 1H; 16; ²*J*_{16,16'} = 13.1 Hz); 3.84 (d; 1H; 16'; ²*J*_{16,16'} = 13.1 Hz); 4.23 (sep; 1H; 3; ³*J*_{2,3,3,4,4,23} = 2.4 Hz); 7.29 – 7.31 (m; 1H; 20); 7.33 – 7.35 (m; 4H; 18, 19, 21, 22). ¹³C{¹H}-NMR (240 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 19.8 (14, 15); 25.4 (8); 26.9 (9); 36.1 (16); 42.6 (10); 42.8 (11); 45.9 (6); 48.4 (13); 49.2 (4); 51.5 (2); 53.7 (5); 58.4 (7); 58.7 (7; D2); 75.5 (3); 127.4 (20); 128.8 (18); 128.9 (19); 137.6 (17); 216.4 (12).

4.13.4c. (3*R*,4*R*,7*S*)-*N*-Camphersulfonyl-3-benzylsulfanyl-4-hydroxypyrrolidin
(115*R*) ((*R*)-Cam^{Bz}*SHP*)

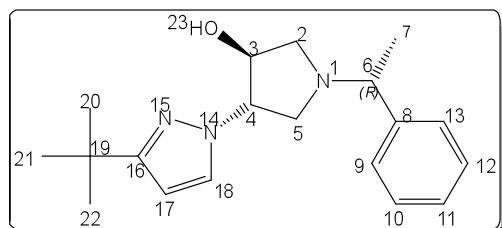
Aus (**113*RS***) durch Rekristallisieren aus heißem EtAcO; durch Abdampfen der Mutterlauge *de* = 40 %. **Form:** farbloser Feststoff. ¹H-NMR (600 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.83 (s; 3H; 14 od. 15); 1.10 (s; 3H; 14 od. 15); 1.43 – 1.47 (m; 1H; 8); 1.66 – 1.70 (m; 1H; 9); 1.96 (d; 1H; 11; ²*J*_{11,11'} = 18.4 Hz); 2.04 – 2.08 (m; 1H; 8'); 2.12 (t; 1H; 10; ³*J* = 4.4 Hz); 2.36 – 2.41 (m; 1H; 9'); 2.47 – 2.51 (m; 1H; 11'); 2.76 (d; 1H; 23; ³*J*_{3,23} = 5.5 Hz); 2.87 (d; 1H; 6; ²*J*_{6,6'} = 14.4 Hz); 3.16 (quin; 1H; 4; ³*J*_{3,4,4,5} = 3.5 Hz); 3.36 (dd; 1H; 2; ²*J*_{2,2'} = 10.7 Hz, *J*_{2,3} = 3.7 Hz); 3.43 (dd; 1H; 2; ²*J*_{2,2'} = 10.7 Hz, *J*_{2,3} = 3.7 Hz); 3.45 (d; 1H; 6'; ²*J*_{6,6'} = 14.4 Hz); 3.74 (dd; 1H; 5; ²*J*_{5,5'} = 10.7 Hz, ³*J*_{4,5} = 2.6 Hz); 3.75 (d; 1H; 5; ²*J*_{5,5} = 10.9 Hz); 3.80 (d; 1H; 16; ²*J*_{16,16'} = 13.1 Hz); 3.85 (d; 1H; 16'; ²*J*_{16,16'} = 13.1 Hz); 4.23 (sep; 1H; 3; ³*J*_{2,3,3,4,4,23} = 2.4 Hz); 7.29 – 7.31 (m; 1H; 20); 7.33 – 7.35 (m; 4H; 18, 19, 21, 22).

4.13.5. *trans*-(3*RS*,4*RS*)-*N*-Cyclohexyl-3-hydroxy-4-*N*-(3'-*tert*-butyl)pyrazolylpyrrolidin (116) (*rac*-Cy^tPzHP)



Aus **111**. **Ausbeute:** **Form:** gelbes Öl. **L_{Sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT); Hexan, sehr gut (RT); Wasser, unlöslich (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.27 (m; 14H; 7, 8, 9, 10, 11 ax, 16, 17, 18, 19); 1.58 – 1.86 (m; 5H; 8, 9, 10 äq); 2.17 (s br; 1H; 6); 2.64 (dd; 1H; 2; ²J_{2,2'} = 9.8 Hz, ³J_{2,3} = 4.2 Hz); 3.03 (dd; 1H; 5; ²J_{5,5'} = 10.7 Hz, ³J_{4,5} = 4.8 Hz); 3.19 (m; 2H; 2', 5'); 4.42 (m; 1H; 4); 4.62 (m; 1H; 3); 6.05 (m; 1H; 14); 7.50 (m; 1H; 13). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 25.7; 26.5; 31.1; 31.7; 32.0; 32.4 (16); 55.6 (2); 58.7 (5); 63.0 (6); 69.0 (4); 76.7 (3); 102.2 (14); 128.6 (13); 162.0 (15). **GC/MS** (EtAcO/120–280 °C/14.2 min) (EI) m/z (%): 272 (10); 271 (42); 256 (63); 174 (50); 167 (34); 151 (11); 150 (100); 149 (12); 124 (19); 109 (33); 81 (15); 69 (13); 68 (28); 67 (18); 55 (18); 44 (12); 41 (21); 40 (19). **CHN:** C₁₇H₂₉N₃O (M = 291.43 g/mol).

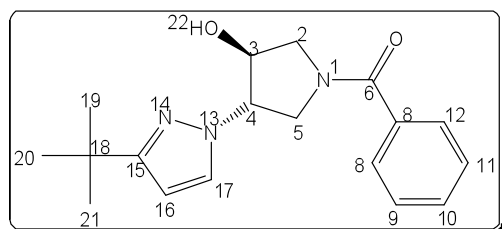
4.13.6. *trans*-(3*RS*,4*RS*,6*R*)-*N*-(6-Methylbenzyl)-3-hydroxy-4-*N*-(3'-*tert*-butyl)pyrazolylpyrrolidin (117) (*RS*-MeBz^tPzHP)



Aus **112**. **Ausbeute:** **Form:** rotes Öl. **L_{Sol}:** CHCl₃, sehr gut (RT); Hexan, sehr gut (RT); Wasser, unlöslich (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.31 (s; 4.5H; 20, 21, 22, D1); 1.32 (s; 4.5H; 20, 21, 22, D2); 1.44 (d br; 3H; 7, D1, D2; ³J_{6,7} = 6.0 Hz); 2.46 (dd; 0.5 Hz; 2, 5; D1, D2 ²J_{2,2';5,5'} = 9.7 Hz, ³J = 4.8 Hz); 2.58 (dd; 0.5 Hz; 2, 5; D1, D2; ²J_{2,2';5,5'} = 10.3 Hz, ³J = 4.2 Hz); 2.89 – 3.12 (m; 2.5H; 2, 5; D1, D2); 3.37 – 3.49 (m; 1.5H; 2, 5, 6; D1, D2); 4.44 (m; 1H; 3, 4, D1); 4.65 (m; 1H; 3, 4, D2); 6.10 (pst; 1H; 18; D1, D2; ^{ps}J = 2.8 Hz); 7.33 (m; 5H; 9, 10, 11, 12, 13; D1, D2); 7.52 (d; 0.5H; 18, D1; ³J = 2.2); 7.61 (d; 0.5H; 18, D2; ³J = 2.2 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 22.9 (7; D1, D2); 31.1 (20, 21, 22; D1, D2); 32.4 (19; D1, D2); 56.3 (2, D1); 56.7 (2, D2); 59.7 (5, D1); 60.1 (5, D2); 65.3 (6, D1); 65.7 (6, D2); 69.3 (3, D1); 69.4 (3, D2); 77.1; 102.2 (17; D1, D2); 127.5 (9; D1); 127.6 (9, 18, D2); 128.3 (11, D1); 128.5 (11, D2); 128.8 (10; D1); 128.9 (10, D2); 145.1 (8, D1); 145.2 (8, D2); 162.2 (16). **GC/MS** (Aceton/120–280 °C/D1: 13.48 min; D2: 13.86 min) (EI) m/z (%): D1: 190 (12); 189 (84); 188 (12); 175 (54); 173

(14); 172 (100); 105 (94); 103 (14); 85 (11); 84 (14); 79 (21); 77 (21); 68 (44); 51 (10); 44 (10); 41 (11); D2: 294 (14); 293 (84); 178 (15); 189 (30); 175 (12); 174 (100); 105 (57); 103 (10); 79 (16); 77 (17). **CHN**: C₁₉H₂₇N₃O (M = 313.44 g/mol).

4.13.7. *trans*-(3*RS*,4*RS*)-*N*-Benzoyl-3-hydroxy-4-*N*-(3'-*tert*-butyl)pyrazolylpyrrolidin (118) (*rac*-*B'*PzHP)

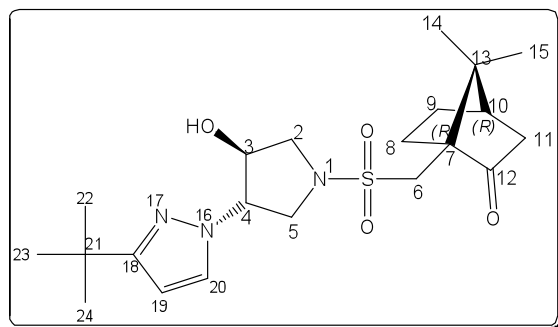


Aus **109**; der Rückstand wird in einem Et₂O/ Pentan-Gemisch bei – 40 °C zur Kristallisation gebracht und eiskalt über eine P3-Fritte abfiltriert. **Ausbeute**: 49 %. **Form**: stark viskoses rotes Öl, farblose Kristalle, enthält 1.5 äq. H₂O; für die erhaltene

Festkörperstruktur wurde eine geringe Menge des öligen Rückstands in Ethanol gelöst und mit einer größeren Menge an Wasser versetzt. Aus dem abdampfenden Gemisch bildeten sich innerhalb einer Woche farblose Kristalle, welche beim Trocknen an der Ölpumpe sich wieder verflüssigt. **L_{Sol}**: CHCl₃, gut (RT); Hexan, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = ca. 25 °C. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.26 (s; 4.5H; 19, 20, 21; D1); 1.29 (s; 4.5H; 19, 20, 21; D2); 3.66 (d; 1H; ³J = 7.4 Hz); 3.83 (dd; 0.5H; ²J = 13.0 Hz, J = 5.4 Hz); 3.96 (dd; 0.5H; J = 11.3 Hz, J = 4.7 Hz); 4.10 (dd; 1H; ²J = 12.3 Hz, ³J = 5.4 Hz); 4.26 (dd; 1H; ²J = 13.0 Hz, ³J = 7.5 Hz) (2, 5; D1, D2); 4.48 – 4.75 (m; 2H; 3, 4; D1, D2); 6.07, 6.13 (s; 1H; 17; D1, D2); 7.16 – 7.54 (m; 6H; 8, 9, 10, 11, 12, 16; D1, D2). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 1.23 (s; 4.5H; 19, 20, 21; D1); 1.29 (s; 4.5H; 19, 20, 21; D2); 1H im Bereich von H₂O; 3.70 – 4.00 (m; 3H; 2, 5; D1, D2); 4.29 (s br; 0.5H; 3; D1); 4.45 (s br; 0.5H; 3; D2); 4.58 s br; 0.5H; 4; D1); 4.67 (s br; 0.5H; 4; D2); 5.63 (d; 0.5H; 22; D1; ³J_{3,22} = 4.4 Hz); 5.70 (d; 0.5H; 22; D2; ³J_{3,22} = 3.9 Hz); 6.09 (s; 0.5H; 16; D1); 6.15 (s; 0.5H; 16; D2); 7.47 – 7.62 (m; 6H; 8, 9, 10, 11, 12, 17; D1, D2). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 30.6 (19, 20, 21; D1, D2); 32.2 (18; D1, D2); 48.6 (5; D1); 51.9 (5; D2); 52.2 (2; D1); 54.7 (2, D2); 64.8 (4; D1); 65.9 (4; D2); 73.6 (3; D1); 74.8 (3; D2); 102.3 (16; D1, D2); 127.3 (9, 11; D1, D2); 128.2 (8, 12; D1, D2); 128.5 (17; D1, D2); 130.4 (10; D1, D2); 136.0 (7; D1, D2); 162.7 (15; D1); 162.8 (15; D2); 170.5 (6). **IR** (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3681 (w); 3597 (w); 3545 (w br; konzentrationsabhängig) [ν Alkohol]; 3052 (w) [ν CH Aromat]; 2964 (s) [ν CH Alkan]; 2904 (w) [ν CH Alkan]; 2869 (w) [ν CH Alkan]; 1724 (w); 1629 (s) [ν Amid]; 1577 (w); 1519 (w); 1448 (w); 1421 (s); 1363 (w); 1207 (w); 1097 (w). **GC/MS** (C₆H₆/Aceton/120 –280 °C/17.16–21.29 min) (EI) m/z (%): 281 (M-H₂O-Me)⁺; 207 (47); 189 (22); 125 (12); 106

(10); 105 (100) [PhCO]⁺; 77 (43) [Benzol]⁺; 51 (14); 44 (115); 41 (11); 40 (14). **CHN:** C₁₈H₂₃N₃O₂ (M = 313.39 g/mol) (Molekül x 1.5 äq. H₂O) ber. C 63.51; H 7.70; N 12.23 gef. C 63.86; H 7.40; N 12.49.

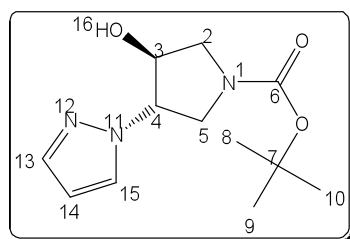
4.13.8. *trans*-(3*RS*,4*RS*,7*S*)-*N*-Camphersulfonyl-3-hydroxy-4-*N*-(3'-*tert*-butyl)pyrazolyl)-pyrrolidin (119) ((*RS*)-*Cam*^t*PzHP*)



Aus **110** und *tert*-Butylpyrazol; der erhaltene Schaum wird in warmen Hexan zur Kristallisation gebracht. **Ausbeute:** 60 %. **Form:** farbloser Feststoff. **L_{sol}:** ¹H-NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): (H,H-COSY) δ (ppm) = 0.88 (s; 3H; 14 od. 15; D1, D2); 1.11 (s; 3H; 14 od. 15; D1, D2); 1.25 (s; 9H; 22, 23, 24; D1,

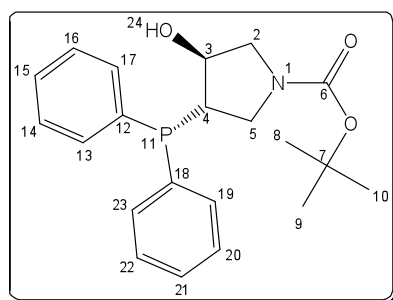
D2); 1.40 – 1.48 (m; 1H; 8; D1, D2); 1.65 – 1.77 (m; 1H; 9; D1, D2); 1.94 (d; 1H; 11; D1; ³J_{11,11'} = 19.7 Hz); 1.94 (d; 1H; 11; D2; ³J_{11,11'} = 19.7 Hz); 2.11 (m; 1H; 8'; 10; D1, D2); 2.34 – 2.53 (m; 2H; 9', 11'; D1, D2); 2.94 (d; 1H; 6; D1; ²J_{6,6'} = 14.7 Hz); 2.94 (d; 1H; 6; D2; ²J_{6,6'} = 14.7 Hz); 3.48 – 3.58 (m; 2H; 2, 6'; D1, D2); 3.67 – 3.74 (m; 1H; 2'; D1, D2); 3.83 – 3.90 (m; 1H; 5; D1, D2); 4.03 – 4.12 (m; 1H; 5'; D1, D2); 4.55 (m; 1H; 3; D1, D2); 4.79 (m; 1H; 4; D1, D2); 6.09 (d; 1H; 19; D1, D2; ³J_{19,20} = 2.4 Hz); 7.42 (s br; 1H; 20; D1, D2). ¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): (HMQC / DEPT-135) δ (ppm) = 20.3 (14, 15; D1, D2); 25.7 (8, D1); 25.8 (8; D2); 27.3 (9; D1, D2); 31.0 (22, 23, 24; D1, D2); 32.5 (21; D1, D2); 43.1 (10; D1, D2); 43.2 (11; D1, D2); 45.6 (6, D1); 45.7 (6, D2); 48.5 (13; D1, D2); 50.6 (5; D1, D2); 53.9 (2; D1, D2); 58.6 (7; D1, D2); 67.0 (3); 75.2 x 2 (3, D1, D2); 102.8 (19; D1, D2); 128.7 (20; D1, D2); 163.1 (18; D1, D2); 215.7 (12, D1); 215.8 (12, D2). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3511 (s) [ν Alkohol]; 2960 (s) [ν CH Alkan]; 2898 (m) [ν CH Alkan]; 1745 (s) [ν Keton]; 1520 (w); 1475 (w); 1458 (w); 1398 (w); 1340 (s) [ν Sulfon]; 1318 (w); 1286 (w); 1257 (m); 1218 (w); 1193 (w); 1141 (s) [ν Sulfon]; 1103 (m); 1065 (w); 1051 (w); 1035 (w); 1012 (w); 982 (w); 953 (w); 804 (w); 758 (m); 719 (w); 627 (m); 583 (w); 540 (w); 506 (w). **GC/MS** (Aceton/120–280 °C/t_{D1} D₂ = 21.53 min) (EI) m/z(%): 209 (15); 208 (100); 207 (12); 151 (11); 125 (43); 109 (16); 84 (33); 81 (17); 67 (12); 41 (13). **CHN:** C₂₁H₃₃N₃O₄S (M = 423.57 g/mol) ber. 59.55; H 7.85; N 9.92 gef. C 59.44; H 7.76; N 9.67.

4.13.9. *trans*-(3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-Butyloxycarboxylat-3-hydroxy-4-*N*-pyrazolyl-pyrrolidin (120) (*rac*-BocPzHP)



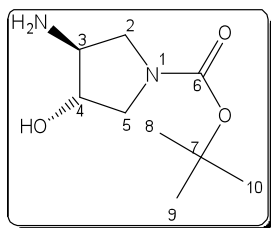
Aus **107** und Pyrazol; der erhaltene Schaum wird in warmen DPE mit geringen Mengen an Hexan gelöst und das beim Abkühlen abgeschiedene Öl abgetrennt. **Ausbeute:** 64 %. **Form:** rotes Öl. **L_{sol}:** EtAcO, sehr gut (RT); DPE, schlecht (RT); Hexan, unlöslich (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): (H,H-COSY) δ (ppm) = 1.39 (s; 9H; 8, 9, 10; D1, D2); 3.18 (m; 1H; 2; D1, D2); 3.56 (m; 2H; 2', 5; D1, D2); 3.76 (m; 1H; 5'; D1, D2); 4.35 (s; 1H; 3; D1, D2); 4.67 (s; 1H; 4; D1, D2); 5.58 (s; 1H; 16; D1, D2); 6.25 (s; 1H; 14; D1, D2); 7.48 (s; 1H; 13; D1, D2); 7.75 (s; 1H; 15; D1, D2). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): (HMQC) δ (ppm) = 28.1 (s; 8, 9, 10; D1, D2); 48.7 (s; 2; D1); 49.1 (s; 2; D2); 51.6 (s; 5; D1); 52.1 (s; 5; D2); 65.2 (s; 4; D1); 65.9 (s; 4; D2); 72.6 (s; 3; D1); 73.4 (s; 3; D2); 78.4 (s; 7; D1, D2); 105.3 (s; 14; D1, D2); 129.3 (15; D1, D2); 139.1 (s; 13; D1, D2); 153.5 (s; 6; D1, D2). **IR** (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3597 (w) [ν Alkhol]; 3458 (w; konzentrationsunabhängig) [ν Alkohol]; 3054 (w) [ν Pyrrazol]; 2980 (w) [ν CH Alkan]; 2927 (w) [ν CH Alkan]; 2981 (w) [ν CH Alkan]; 1692 (s) [ν Carbamat]; 1514 (w); 1477 (w); 1455 (w); 1408 (s) [ν Carbamat]; 1367 (w); 1167 (m); 1118 (w); 1045 (w). **GC/MS:** nicht nachweisbar **CHN:** C₁₂H₁₉N₃O₃ (M = 253.30 g/mol).

4.13.10. *trans*-(3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-Butylcarboxylat-3-hydroxy-4-bis(diphenylphospanyl)-pyrrolidin (121) (*rac*-Boc^{Ph}PHP)



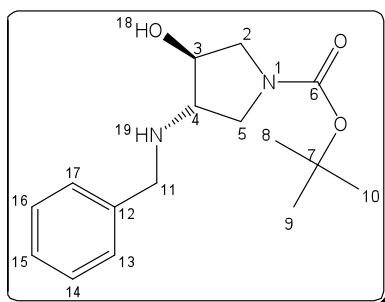
Aus **110**. Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch unter Schutzgas. $R_f = 0.5$ (Et₂O:Hexan/4:1); bei der Hauptmenge kam es zur raschen Oxidation des Produktes; Das Oxid kristallisiert als farbloser Feststoff aus DPE. **Ausbeute:** nicht bestimmt. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.45 (s; 9H; 8, 9, 10); 2.13 (s br; 1H; 24); 2.93 (s br; 1H; 4); 3.32 (s br; 2H; 2); 3.71 (s br; 2H; 5); 4.25 (s br; 1H; 3); 7.36 – 7.84 (m; 10H; 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23). **³¹P-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = -11.3 (s; 11); -11.2 (s; 11'). **GC/MS:** nicht nachweisbar. **CHN:** C₂₁H₂₆NO₃P (M = 371.41 g/mol).

4.13.11. *trans*-(3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-Butyloxycarboxylat-3-amino-4-hydroxypyrrolidin (122)
(*rac*-BocNHP)



Aus **110** nach Methode 1; der ölige Rückstand wird in heißem DPE zur Kristallisation gebracht und mit ein wenig eiskaltem Et₂O gewaschen. **Ausbeute:** 18 %. **Form:** farbloser Feststoff. **L_{sol}:** Et₂O, sehr schlecht (RT); DPE, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 137–140 °C (Toluol/105 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 1.38 (s; 9H; 8, 9, 10); 3.05–3.37 (m; 2H); 3.48–3.72 (m; 3H) (2, 3, 5); 4.10 (s; 1H; 4). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 28.1 (8, 9, 10; D1, D2); 48.8 (5; D1); 49.2 (5; D2); 51.2 (2; D1); 51.5 (2; D2); 55.3 (3; D1); 56.2 (3; D2); 72.2 (4; D1); 72.9 (4; D2); 78.4 (7; D1, D2); 155.6 (6; D1, D2). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3354 (s) [ν Alkohol]; 3084 (s br) [ν Amin]; 2979 (s) [ν CH Alkan]; 2582 (m) [ν Amin]; 2103 (w) [ν Amin]; 1672 (s) [ν Carbamat]; 1556 (s) [ν Amin]; 1480 (w); 1428 (s); 1366 (s); 1332 (w); 1301 (w); 1252 (w); 1158 (s) [ν Alkohol]; 1113 (m); 1073 (m); 994 (w); 959 (w); 861 (m); 766 (s); 718 (m); 685 (w); 656 (w); 560 (w); 468 (w); 436 (w); 405 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): nicht nachweisbar. **CHN:** C₁₆H₂₃NO₃S (M = 309.42 g/mol)

4.13.12. *trans*-(3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-Butyloxycarboxylat-3-brnzylamino-4-hydroxypyrrolidin (123) (*rac*-Boc^{Bz}NHP)



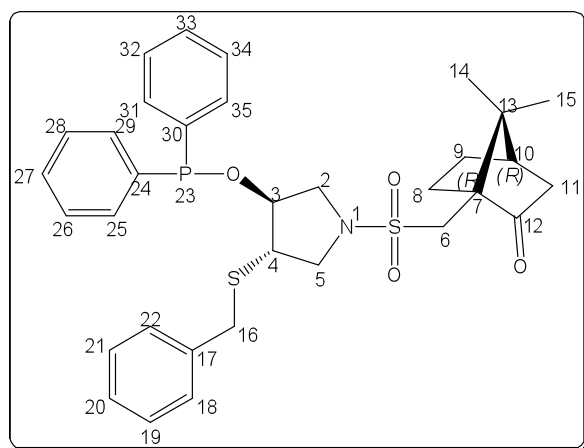
Aus **110** nach Methode 1; nach Abkühlen der Schmelze wird der kristallisierte Feststoff mit Hexan gewaschen und anschließend aus heißem Ethylacetat umkristallisiert. **Ausbeute:** 52 %. **Form:** farbloser Feststoff. **L_{sol}:** DMSO, gut (RT), EtAcO, unlöslich (RT); DPE, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 135–139 °C (EtAcO/78 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): (H,H.COSY) δ (ppm) = 1.39 (s; 9H; 8, 9, 10, D1, D2); 2.49 (s br; 1H; 4; D1, D2); 3.03 (m; 2H; 2, 5; D1, D2); 3.34 (m; 2H; 2'; 5'; D1, D2); 3.69 (s; 2H; 11; D1, D2); 3.96 (s br; 1H; 3; D1, D2); 4.99 (s br; 1H; 18; D1, D2); 7.29 (m; 6H; 13, 14, 15, 16, 17, 19; D1, D2). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): (HMQC) δ (ppm) = 28.2 (s; 8, 9, 10; D1, D2); 49.5 (s; 2; D1); 49.9 (s; 2; D2); 59.9 (s; 11; D1, D2); 52.0 (s; 5; D1); 52.2 (s; 5; D2); 62.3 (s; 4; D1); 63.1 (s; 4; D2); 72.3 (s; 3; D1); 73.1 (s; 3; D3); 78.0 (s; 7; D1, D2); 126.5 (s; 15; D1, D2); 127.9 (s; 13, 17; D1, D2); 128.0 (s; 14, 16; D1, D2); 140.8 (s; 12; D1, D2);

153.9 (s, 6; D1, D2). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3252 (m) [v Amin]; 3180 (m br) [v Alkohol]; 3065 (w) [v CH Aromat]; 3028 (w) [v CH Aromat]; 3004 (w) [v CH Aromat]; 2978 (m) [v CH Alkan]; 2930 (w) [v CH Alkan]; 2881 (w) [v CH Alkan]; 1671 (s) [v Carbamat]; 1479 (m); 1452 (m); 1423 (s); 1362 (m); 1342 (w); 1321 (w); 1255 (w); 1207 (w); 1176 (m); 1118 (m); 1078 (w); 1042 (w); 1024 (w); 986 (w); 954 (w); 920 (w); 867 (w); 734 (m) [δ CJH Aromat]; 698 (w) [δ CJH Aromat]; 563 (w); 471 (w); 459 (w). **GC/MS** (EI) m/z (%): nicht nachweisbar. **CHN**: C₁₆H₂₄N₂O₃ (M = 292.37 g/mol).

4.13.13. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $R^{R'}S^{R''}$ POP und $R^R Pz^{R'}$ POP-Liganden

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 17 mmol *SHP* oder *NHP* katalytische Mengen an DMAP und 17 mmol NEt₃ in 30 ml trockenem THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zur Lösung gibt man tropfenweise 17 mmol Chlordiphenylphosphan zu, und lässt die milchige Lösung bei Raumtemperatur 16 Stunden rühren. Der Feststoff wird über eine Schutzgasfritte mit Celite abfiltriert und das Lösungsmittel an der Ölpumpe entfernt. Der Rückstand wird in geringen Mengen trockenem Diethylether aufgenommen, klarfiltriert und stark eingengt.

4.13.14. *trans*-(3*RS*,4*RS*,7*R*)-*N*-Camphersulfonyl-3-benzylsulfanyl-4-diphenylphosphinitpyrrolidin (124) ((*RS,RS,S*)-*Cam*^{BzS^{Ph}POP)}

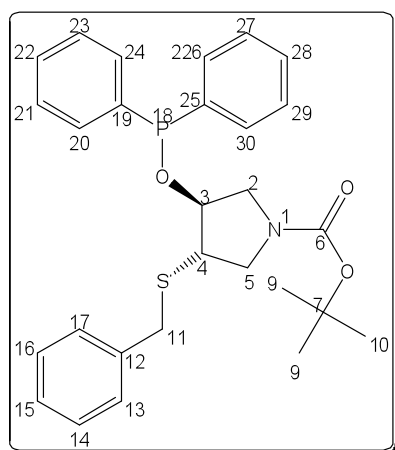


Aus **115** und Ph₂PCl. **Ausbeute:** **Form:** rotes Öl. **Lsol:** THF, sehr gut (RT); Et₂O, sehr gut (RT); Toluol, sehr gut (RT). ¹H-NMR (200 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 0.54 (s; 1.5H; 14; D1); 0.55 (s; 1.5H; 14; D2); 0.88 (m; 2H; 8, 9; D1, D2); 0.95(s; 1.5H; 15; D1); 0.98 (s; 1.5H; 15; D2); 1.44–1.69 (m; 3H; 8', 9'; 10, 11; D1, D2); 1.94–2.03 (m; 1H; 11'; D1, D2); 2.61 (m; 1H); 2.88 (d; 1H; 6; ²J = 14.8 Hz;

D1); 2.89 (d; 1H; 6; ²J = 14.8 Hz; D2); 3.11 (m; 1H; 6'; D1, D2); 3.22–3.36 (m; 3H; 2, 4, 5; D1, D2); 3.63–3.79 (m; 4H; 2, 5, 16; D1, D2); 4.20 (s; 0.5H; 3; D1); 4.88 (s; 0.5H; 3; D2); 6.94 – 7.91 (m; 15H; 18, 19, 20, 21, 22, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35; D1, D2). ³¹P-

NMR (81 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 114.6 (s br; 23; D1, D2). **CHN**: C₃₃H₃₈NO₄PS₂ (M = 607.76 g/mol).

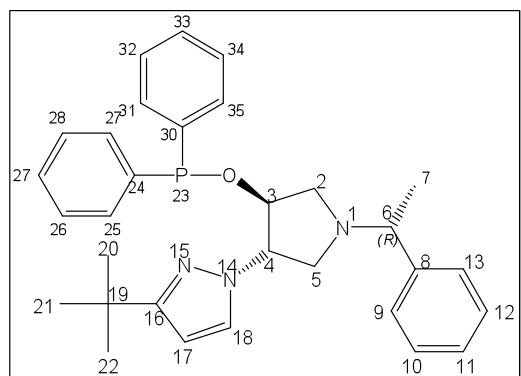
4.13.15. *trans*-(3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-Butyloxycarboxylat-3-benzylsulfanyl-4-diphenyl-phosphinitpyrrolidin (125) (*rac*-*Boc*^{Bz}*S*^{Ph}*POP*)



Aus **114** und Ph₂PCl. **Ausbeute**: 91 %. **Form**: rotes Öl. **L_{Sol}**: THF, sehr gut (RT); Et₂O, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.46 (s; 9H; 9, 10, 11; D1, D2); 3.21–3.74 (m; 7H; 2, 4, 5, 11; D1, D2); 4.42 (s br; 1H; 3; D1, D2); 7.26–7.95 (m; 15H; 13, 14, 15, 16, 17, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30) **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 28.9 (s; 9, 10, 11; D1, D2); 36.5 (s; 11; D1, D2); 47.9 (s; 4; D1); 48.5 (s; 4; D2); 50.3 (s; 2; D1); 50.7 (s; 2; D2); 51.8 (s; 5; D1); 52.2 (s; 5; D2); 80.0 (7; D1,

D2); 82.9 (m; 3; D1, D2); Aufzählung allererkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 127.6 (s); 128.7 (s); 128.9 (s); 129.0 (s); 129.3 (s); 129.4 (s); 129.9 (s); 130.1 (s); 130.3 (s); 130.7 (s); 131.2 (s); 131.4 (s); 131.6 (s); 131.9 (s); 132.0 (s); 132.2 (s); 132.4 (s); 133.0 (s); 133.5 (s); 138.0 (s); 138.2 (s); 141.8 (s); 142.2 (s) (12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30; D1, D2); 154.7 (s; 6). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 113.0 (s; 18; D1); 113.7 (s; 18; D2). **IR** (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3044 (w) [ν CH Aromat]; 3004 (w) [ν CH Aromat]; 2980 (m) [ν CH Alkan]; 2934 (w) [ν CH Alkan]; 2880 (w) [ν CH Alkan]; 1960–1817 (w) [OK Aromat]; 1689 (s) [ν Carbamat]; 1647 (w); 1494 (w); 1479 (m); 1455 (m); 1435 (m); 1406 (s) [δ ^tButyl]; 1367 (m); 1231 (m); 1163 (s); 1163 (m); 1070 (w); 1051 (m) [ν Phosphinit]; 977 (m) [ν Phosphinit]. **CHN**: C₂₈H₃₂NO₃PS (M = 493.60 g/mol)

4.13.16. *trans*-(3*RS*,4*RS*,6*R*)-*N*-(1-Methylbenzyl)-3-*N*-(3'-*tert*-butylpyrrazoly)-4-diphenylphosphinitpyrrolidin (126) ((*RS*,*RSR*)-*MeBz*^t*Pz*^{Ph}*POP*)

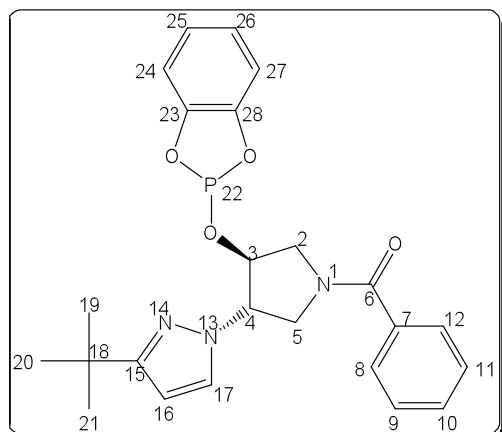


Aus **126** und Ph₂PCl. **Ausbeute:** nicht bestimmt.

Form: rotes Öl. **L_{sol}:** THF, sehr gut (RT); Et₂O, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.33 (s; 9H; 20, 21, 22; D1, D2); 1.37 (d; 3H; 7; D1, D2; ³J_{6,7} = 8.4 Hz; D1, D2); 2.62 – 2.72 (m; 1H; 2, 5; D1, D2); 2.84 – 3.18 (m; 3H; 2, 5; D1, D2); 3.34 (q; 1H; 6; D1, D2; ³J_{6,7} = 6.9 Hz);

4.65 – 4.87 (m; 2H; 3, 4; D1, D2); 6.05 (m; 1H; 18; D1, D2); 7.22–7.49 (m; 16H; 9, 10, 11, 12, 13, 17, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 20.6 (s; 7; D1); 20.8 (s; 7; D2); 30.5 (s; 20, 21, 22; D1); 30.7 (s; 20, 21, 22; D2); 32.3 (s; 19; D1); 32.6 (s; 19; D2); 56.9 (s; 2; D1); 56.9 (s; 2; D2); 58.7 (s; 5; D1); 58.8 (s; 5; D2); 64.9 (s; 6; D1); 65.1 (s; 6; D2); 84.0 (d; 3; D1; ³J_{P,C} = 12.9 Hz); 84.4 (d; 3; D2; ³J_{P,C} = 14.0 Hz); 107.7 (s; 18; D1); 107.8 (s; 18; D2); 128.3, 128.4, 128.4, 128.5, 128.6, 129.3, 129.4, 130.3, 130.3, 130.4, 130.7, 130.7, 130.8, 132.3, 132.8, 144.9, 145.0 (8, 9, 10, 11, 12, 13, 17, 24, 25, 26, 27, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35; D1, D2); 161.7 (s; 16; D1); 161.8 (s; 16; D2). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 113.7 (s; 23; D1); 114.2 (s; 23; D2). **CHN:** C₃₁H₃₆N₃OP (M = 497.61 g/mol).

4.13.17. *trans*-(3*RS*,4*RS*)-*N*-Benzoyl-3-*N*-(3'-*tert*-butylpyrrazoly)-4-*o*-phenylenphosphit (127) (*rac*-*B*^t*PzPhenphos*)

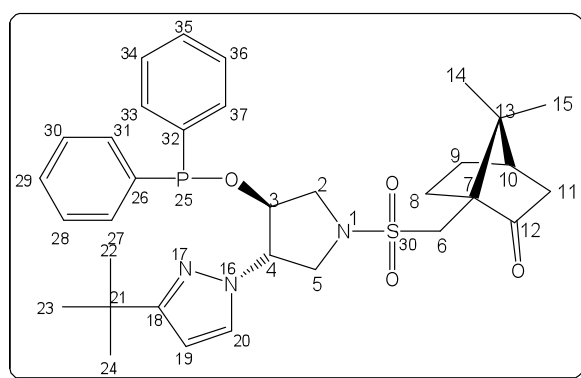


Aus **118** und PhenPCl. **Ausbeute:** 70 %. **Form:** rotes Öl. **L_{sol}:** THF, sehr gut (RT); Et₂O, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.23 (s br; 9H; 20, 21, 22; D1, D2); 3.74 (m; 2H; 2, 5; D1, D2); 3.94 (m; 1H; 2, 5; D1); 4.13 (m; 1H; 2, 5; D2); 4.54–4.67 (m; 2H; 3, 4; D1, D2); 6.00 (s; 0.5H; 17; D1); 6.06 (s; 0.5H; 17; D2); 6.84 (s; 0.5H; 18; D1); 6.98–7.07 (m; 4.5H); 7.43 (m; 5H) (9, 10,

11, 12, 13, 24, 25, 26, 27; D1, D2). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 30.6 (s; 20, 21, 22; D1, D2); 32.2 (s; 19; D1, D2); 48.7 (s; 2; D1); 51.5 (s; 2, 5; D2); 54.4 (s; 5;

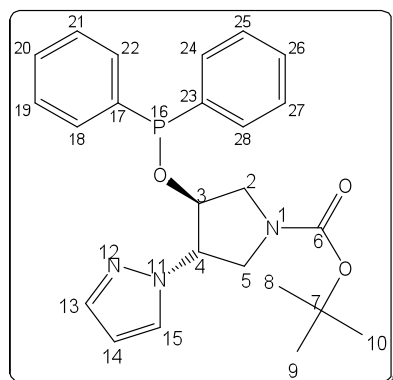
D2); 64.2 (s; 4; D1); 65.3 (s; 4; D2); 68.0 (s; 3; D1); 75.9 (s; 3; D2); 102.4 (s; 17; D1, D2); 112.4 (s; 23, 28; D1, D2); 123.3 (s; 24, 27; D1, D2); 127.3 (s; 9, 11; D1, D2); 128.5 (s; 10, 12; D1, D2); 128.7 (s; 17; D1, D2); 130.3 (s; 10; D1, D2); 136.2 (s; 7; D1, D2); 145.1 (s; 25, 26; D1, D2); 162.9 (s; 16; D1, D2); 170.2 (s; 6; D1, D2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 128.5 (s; 29; D1); 129.2 (s; 29; D2). **CHN**: $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_4\text{P}$ (M = 451.45 g/mol)

4.13.18. *trans*-(3*RS*,4*RS*,7*R*)-*N*-Camphersulfonyl-3-*N*-(3'-*tert*-butylpyrrazolyl-4-diphenylphosphinitpyrrolidin (128) ((*RS,RS,S*)-*Cam*¹*Pz*^{Ph}*POP*)



Aus **119** und Ph_2PCl . **Ausbeute**: **Form**: farbloser Schaum. **L_{Sol}**: THF, sehr gut (RT); Et_2O , sehr gut (RT). ^1H -NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 0.83 (s; 1.5H; 14, D1); 0.86 (s; 1.5H; 14; D2); 1.10 (s; 3H; 15, D1, D2); 1.26 (s; 9H; 22, 23, 24, D1, D2); 1.41–1.49 (m; 1H; 8, D1, D2); 1.76 (m; 1H; 9, D1, D2); 1.93, 1.94 (d x 2; 1H; 11, D1, D2; $^2J_{11,11'} = 18.2$ Hz); 2.02–2.11 (m; 2H; 9'; 10, D1, D2); 2.37 – 2.54 (m; 2H; 8'; 11', D1, D2); 2.88 (d; 1H; 6, D1, D2; $^2J_{6,6'} = 14.9$ Hz); 3.60, 3.51 (d x 2; 1H; 6', D1, D2; $^2J_{6,6'} = 14.9$ Hz); 3.60-3.70 (m; 2H; 2, D1, D2); 3.84–4.05 (m; 2H; 5; D1, D2); 4.81 (m; 2H; 3, 4, D1, D2); 6.06 (d; 1H; 19, D1, D2; $^3J_{19,20} = 1.0$ Hz); 7.36–7.49 (m; 11H; 20; 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37, D1, D2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 20.0 (s; 14, 15, D1); 20.1 (s; 14, 15; D2); 25.3 (s; 8, D1); 25.4 (s; 8; D2); 27.0 (s; 9, D1, D2); 30.7 (s; 22, 23, 24, D1, D2); 32.3 (s; 21, D1, D2); 42.7 (s; 10, D1, D2); 42.9 (s; 11, D1, D2); 46.6 (s; 6, D1); 46.7 (s; 6; D2); 48.1 (s; 13, D1, D2); 50.6 (s; 2; D1, D2); 52.7 (s; 5; D1); 52.8 (s; 5; D2); 58.2 (s; 7, D1); 58.3 (s; 7; D2); 65.7 (s; 4, D1); 65.8 (s; 4; D2); 82.0 (d; 3; $^3J_{\text{P,C}} = 20.0$ Hz; D1); 82.1 (d; 3; $^3J_{\text{P,C}} = 20.0$ Hz; D2); 102.2 (s; 19, D1); 102.3 (s; 19; D2); 128.5 (d; ; $J = 6.8$ Hz); 128.9 (s; 20; D1); 129.0 (s; 20; D2); 129.8 (); 130.5 (d; $J = 21.5$ Hz); 130.6 (d; $J = 20.0$ Hz); 162.9 (s; 18, D1, D2); 214.9 (s; 12, D1, D2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 117.3 (s br; 23). **CHN**: $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{O}_4\text{PS}$ (M = 607.74 g/mol)

4.13.19. *trans*-(3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-Butyloxycarboxylat-3-diphenylphosphinit-4-pyrrazolpyrrolidin (129) (*rac*-*BocPz*^{Ph}*POP*)

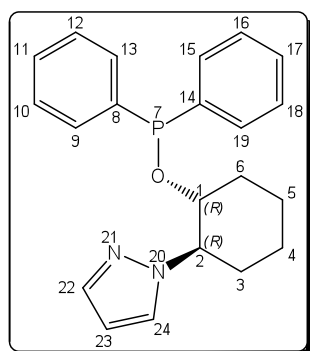


Aus **120** und Ph₂PCl; keine Aufreinigung möglich.

Ausbeute: 94 % (Verunreinigt). **Form:** rotes Öl. **L_{Sol}:** THF, sehr gut (RT); Et₂O, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.45 (s; 9H; 8, 9, 10; D1, D2); 3.51–4.11 (m; 4H; 2, 5); 4.80 (m; 2H; 3, 4); 6.21 (s; 1H; 14; D1, D2); 7.53 – 7.85 (m; 12H; 13, 15, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 28; D1, D2). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): (HMQC) δ (ppm) = 27.3 (s; 8, 9, 10; D1, D2); 48.2

(m; 2; D1, D2); 49.9 (s; 5; D1); 50.8 (s; 5; D2); 64.7 (s, 4; D1); 65.5 (s; 4; D2); 79.5 (s; 7; D1, D2); 80.3 (s; 3; D1); 81.2 (s; 3; D2); 105.3 (s, 14; D1, D2); Aufzählung aller erkennbare Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 127.9 (s); 128.0 (s); 128.2 (s); 128.3 (s); 129.2 (s); 130.1 (s); 130.2 (s); 130.5 (s); 130.7 (s); 131.0 (s); 131.2 (s); 131.8 (s); 132.1 (s); 132.7 (s); 139.6 (s; 13; D1, D2); 140.3 (s); 140.8 (s) (15, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28); 153.8 (s; 6; D1, D2). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 115.7 (s; 16; D1); 117.3 (s; 16; D2).. **CHN:** C₂₄H₁₈N₃O₃P (M = 437.47 g/mol)

4.13.20. (*1R,2R*)-1-Diphenylphosphinit-2-pyrazoylcyclohexan (130) (*(S,S)*-*Pz*^{Ph}*POC*)

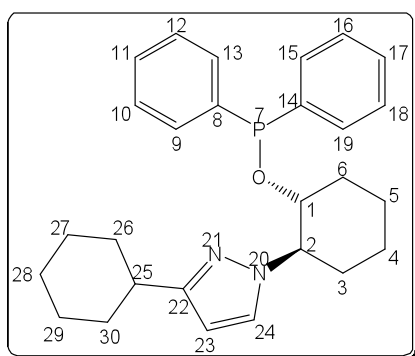


Aus (+)-*PzHC* (99 % *ee*) und Ph₂PCl; keine Aufreinigung möglich. **Ausbeute:** 71 %. **Form:** schwach gelbes Öl, enthält noch Lösungsmittel. **L_{Sol}:** THF, sehr gut (RT); CH₂Cl₂, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 1.07 (m; 2H, 4); 1.23–1.47 (m; 3H, 5, 6); 1.84 (m; 1H; 3); 1.98 (m; 1H; 3'); 2.24 (m; 1H; 6'); 3.93 (m; 1H; 2); 4.51 (m; 1H; 1); 6.13 (s; 1H; 23); 7.13–7.25 (m; 9H; 9, 10, 12, 13, 15, 16, 18, 23); 7.66 (m; 3H; 11, 17;

22). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, C₆D₆): (HMQC) δ (ppm) = 23.2 (s; 4); 24.2 (s; 5); 31.9 (s; 3); 33.6 (d; 6; ³J_{6,7} = 5.1 Hz); 65.9 (d; 2; ³J_{2,7} = 5.5 Hz); 80.8 (d; 1; ²J_{1,7} = 20.4 Hz); 104.0 (s; 23); 127.4 (?; 6, 13); 127.6 (d; 15, 19; ²J_{7,15;7,19} = 6.5 Hz); 128.1 (s; 24); 128.3 (s; 11); 128.6 (s; 17); 129.8 (d; 10, 12; ³J_{7,10;7,12} = 21.1 Hz); 130.2 (d; 16, 18; ³J_{7,16;7,18} = 24,8 Hz); 138.6 (s; 22); 142.3 (d; 8; ¹J_{7,8} = 16.0 Hz); 143.5 (d; 14; ¹J_{7,14} = 18.5 Hz). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 111.3 (s; 7). **IR** (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3073 (w) [ν CH

Aromat]; 3047 (m) [ν CH Aromat]; 2944 (s) [ν CH Alkan]; 2886 (m) [ν CH Alkan]; 1959 – 1734 (w) [OK Aromat]; 1512 (w); 1480 (w); 1451 (w); 1435 (w); 1399 (w); 1288 (w); 1225 (w); 1130 (w); 1092 (m); 1045 (s) [ν Phosphinit]; 983 (m); 952 (m). **GC/MS** (Aceton/120–280 °C/t = 16.7 min) (EI) m/z (%): 352 (18); 351 (78) [$M+H$]⁺; 350 (28); 269 (12); 150 (11); 149 (100) [$M-Ph_2POH$]⁺; 148 (10); 69 (21). **CHN**: C₂₁H₂₃N₂OP (M = 350.39 g/mol)

4.13.21. *trans*-(1*RS*,2*RS*)-1-Diphenylphosphinit-2-(3'-cyclohexylpyrazol)cyclohexan
(131) (*rac*-^{Cy}Pz^{Ph}POC)



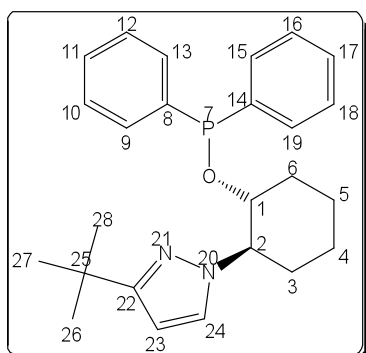
Aus *rac*-^{Cy}PzHC und Ph₂PCl; keine Aufreinigung möglich.

Ausbeute: 71 %. **Form:** schwach gelbes Öl; enthält noch Lösungsmittel. **L_{sol}:** THF, sehr gut (RT); CH₂Cl₂, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, C₆D₆): (H,H-COSY) δ (ppm) = 0.89–1.12 (m; 2H); 1.41 (m; 5H); 1.67–1.90 (m; 7H); 2.05 (m; 1H); 2.27 (s br; 2H) (3, 4, 5, 6, 26, 27, 28, 29, 30); 2.91 (m; 1H; 25); 3.87 (m; 1H; 2); 4.58 (m; 1H; 1);

6.10 (t?; 1H; 23); 7.06–7.26 (m; 9H); 7.68 (m; 2H) 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 24). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, C₆D₆): (HMQC) δ (ppm) = 23.6 (s; 4); 24.2 (s; 5); 26.0 (s; 28); 26.1 (s; 27, 29); 32.0 (3); 33.0 (s; 26); 33.2 (s; 30); 33.7 (d; 6; ³J_{6,7} = 4.7 Hz); 37.6 (s; 25); 65.7 (d; 2; J_{2,7} = 6.2 Hz); 81.0 (d; 1; ²J_{1,7} = 20.7 Hz); 100.8 (s; 23); 127.5 (?; 9, 13); 127.8 (?; 15, 19); 128.0 (s; 24); 128.6 (s; 11); 128.6 (s; 17); 129.6 (d; 10, 12; ³J_{7,10;7,12} = 20.7 Hz); 130.3 (d; 16, 18; J_{7,17;7,18} = 22.9 Hz); 142.6 (d; 8; ¹J_{7,8} = 15.3 Hz); 143.7 (d; 14; ¹J_{7,14} = 19.3 Hz); 157.3 (s; 22). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 111.5 (s; 7). **IR** (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3073 (w) [ν CH Aromat]; 3046 (m) [ν CH Aromat]; 2930 (s) [ν CH Alkan]; 2855 (s) [ν CH Alkan]; 1959 – 1819 (w) [OK Aromat]; 1518 (m); 1480 (w); 1449 (m); 1434 (m) [ν Phosphinit]; 1359 (w); 1218 (w); 1131 (w); 1095 (w); 1048 (s) [ν Phosphinit]; 1006 (m); 959 (m). **GC/MS** (Aceton/120–280 °C/t = 21.9 min) (EI) m/z (%): 433 (11) [M]⁺; 355 (19); 351 (27); 350 (28); 439 (43); 336 (17); 335 (22); 293 (11); 232 (16); 231 (100); 230 (22); 203 (16); 202 (37); 201 (54); 183 (10); 175 (11); 162 (17); 151 (35); 149 (11); 107 (10); 95 (11); 81 (30); 79 (19); 77 (17); 69 (23); 55 (15). **CHN**: C₂₇H₃₃N₂OP (M = 432.54 g/mol).

Pol. $[\alpha]_D^{20} = \pm 0.0 (c = 0.5 / CH_2Cl_2)$.

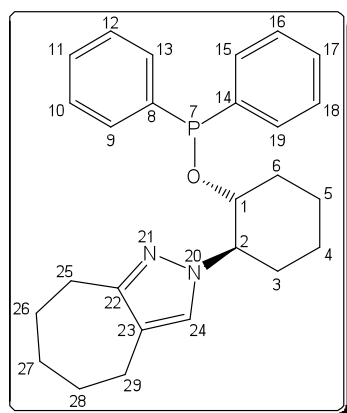
4.13.22. *trans*-(1*RS*,2*RS*)-1-Diphenylphosphinit-2-(3'-*tert*-butylpyrazoyl)cyclohexan (132)
(*rac*-^tPz^{Ph}POC)



Aus *rac*-^tPzHC und Ph₂PCl; keine Aufreinigung möglich.

Ausbeute: 63 %. **Form:** farbloses Öl; enthält noch Lösungsmittel. **L_{sol}:** THF, sehr gut (RT); CH₂Cl₂, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, C₆D₆): (H,H-COSY) δ (ppm) = 0.99–1.16 (m; 2H; 4); 1.34–1.55 (m; 3H; 5, 6); 1.61 (s; 9H; 26, 27, 28); 1.89–2.08 (m; 2H; 3); 2.22–2.31 (m; 1H; 6'); 3.93 (m; 1H; 2); 4.64 (m; 1H; 1); 6.19 (d; 1H; 23; ³J_{23,24} = 2.3 Hz); 7.15 (d; 1H; 24; ³J_{23,24} = 2.3 Hz); 7.21–7.31 (m; 8H); 7.77 (m; 2H) (9, 10, 11, 12, 13; 15, 16, 17, 18, 19). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, C₆D₆): (HMQC) δ (ppm) = 23.5 (s; 4); 24.2 (s; 5); 30.4 (s; 26, 27, 28); 31.8 (s; 25); 32.9 (s; 3); 33.7(d; 6; ³J_{6,7} = 4.7 Hz); 65.7 (d; 2; ³J_{2,7} = 6.2 Hz); 80.8 (d; 1; ²J_{1,7} = 21.1 Hz); 100.1 (s; 23); 127.5 (?; 6, 13); 127.7 (d; 15, 19; ²J_{7,15;7,19} = 6.5 Hz); 128.0 (s; 24); 128.4 (s; 11); 128.6 (s; 17); 129.4 (d; 10, 12; ³J_{7,10;7,12} = 21.1 Hz); 130.4 (d; 16, 18; ³J_{7,16;7,18} = 24,8 Hz); 142.3 (d; 8; ¹J_{7,8} = 16.0 Hz); 143.5 (d; 14; ¹J_{7,14} = 18.5 Hz); 160.9 (s; 22). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 111.6 (s; 7). **IR** (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3072 (w) [ν CH Aromat]; 3046 (w) [ν CH Aromat]; 2944 (s) [ν CH Alkan]; 2862 (m) [ν CH Alkan]; 1959 – 1819 (w) [OK Aromat]; 1600 (w); 1516 (m); 1481 (w); 1451 (w); 1434 (m); 1208 (w); 1131 (w); 1095 (w); 1048 (s) [ν Phosphinit]; 1026 (w); 1006 (m); 959 (m). **GC/MS** (Aceton/120–280 °C/t = 17.8 min) (EI) m/z (%): 407 (10) [M+H]⁺; 350 (14); 349 (62); 206 (16); 205 (56); 204 (19); 202 (21); 190 (22); 177 (28); 125 (44); 109 (18); 81 (20); 79 (14); 77 (139; 69 (17); 57 (14); 41 (13). **CHN:** C₂₅H₃₁N₂OP (M = 406.50 g/mol).

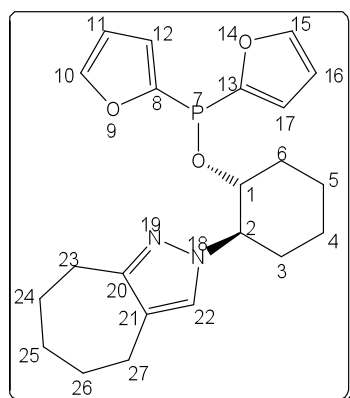
4.13.23. *trans*-(1*RS*,2*RS*)-1-Diphenylphosphinit-2-(4',5',6',7',8'-tetrahydro-4H-cycloheptapyrrazol-1-yl)cyclohexan (133) (*rac*-^{CH}Pz^{Ph}POC)



Aus *rac*-^{CH}PzHC (116) und Ph₂PCl; keine Aufreinigung möglich. **Ausbeute:** 71 %. **Form:** schwach gelbes Öl. **LSol:** THF, sehr gut (RT); CH₂Cl₂, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, C₆D₆): (H,H-COSY) δ (ppm) = 0.83–1.03 (m; 2H; 4); 1.18–1.40 (m; 3H; 5; 6); 1.58–1.69 (m; 6H; 26, 27, 28); 1.86–1.89 (m; 2H; 3); 2.11 (m; 1H; 6'); 2.43 (m; 2H; 25); 2.98 (m; 2H; 29); 3.77 (m; 1H; 2); 4.44 (m; 1H; 1); 6.80 (s; 1H; 24); 6.94–7.28 (m; 8H); 7.58 (m; 2H) (9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, C₆D₆): (HMQC) δ (ppm) = 23.6 (s; 4); 24.3 (s; 5); 25.2 (s; 25); 27.8 (s; 26); 29.4 (s; 27); 29.8 (s; 29); 32.2 (s; 28); 32.2 (s; 3); 33.6 (d; 6; ³J_{2,7} = 5.1 Hz); 65.3 (d; 2; ³J_{2,7} = 6.2 Hz); 81.0 (d; 1; ²J_{1,7} = 20.8 Hz); 119.1 (s; 23); 127.0 (s; 24); 127.5 (?; 9, 13); 128.0 (?; 15, 19); 128.2 (s; 11); 128.6 (s; 17); 129.7 (d; 10, 12; ³J_{7,10;7,12} = 20.7 Hz); 130.2 (d; 16, 18; J_{7,17;7,18} = 22.9 Hz); 142.7 (d; 8; ¹J_{7,8} = 15.3 Hz); 143.8 (d; 14; ¹J_{7,14} = 19.3 Hz); 152.5 (s; 22). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 111.0 (s; 7). **IR** (Toluol): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3050 (w) [ν CH Aromat]; 3043 (m) [ν CH Aromat]; 3025 (w) [ν CH Aromat]; 2948 (s) [ν CH Alkan], 2939 (s) [ν CH Alkan]; 2917 (s) [ν CH Alkan]; 2852 (m) [ν CH Alkan]; 1565 (w); 1498 (m); 1495 (w); 1482 (w); 1434 (m); 1363 (w); 1321 (w); 1271 (w); 1236 (w); 1158 (w); 1126 (w); 1095 (w); 1048 (s) [ν Phosphinit]. **GC/MS** (Aceton/120–280 °C/t = 21.6 min) (EI) m/z (%): 341 (14); 337 (21); 336 (37); 218 (10); 217 (68); 216 (86); 215 (35); 201 (52); 200 (10); 188 (30); 187 (28); 175 (21); 149 (21); 138 (18); 137 (100); 135 (24); 107 (12); 95 (14); 94 (11); 81 (35); 80 (21); 70 (30); 77 (24); 53 (12); 51 (17); 50 (10); 44 (15); 40 (16). **CHN:** C₂₆H₃₁N₂OP (M = 418.51 g/mol)

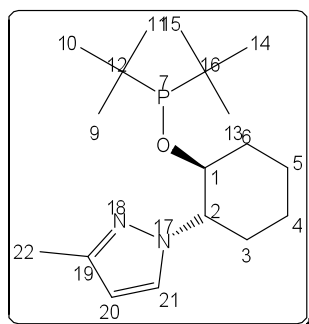
Pol. $[\alpha]_D^{20} = \pm 0.0 (c = 0.5 / \text{Toluol})$.

4.13.24. *trans*-(1*RS*,2*RS*)-1-Difuranylphosphinit-2-(4',5',6',7',8'-tetrahydro-4H-cycloheptapyrazol-1-yl)cyclohexan (134) (*rac*-^{CH}Pz^{Fu}POC)



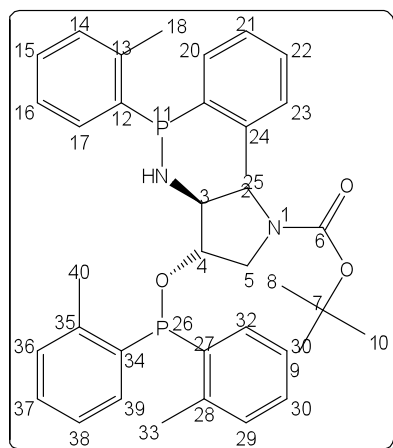
Aus *rac*-^{CH}PzHC (116) und FH₂PCl; keine Aufreinigung möglich. **Ausbeute:** 71 %. **Form:** schwach rotes Öl. **L_{Sol}:** THF, sehr gut (RT); CH₂Cl₂, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, C₆D₆): (H,H-COSY) δ (ppm) = 0.82–1.52 (5H; 4, 5, 6); 1.83 (s br; 8H; 3, 24, 25, 26); 2.23 (m; 1H; 6'); 2.54 (m; 2H; 27); 2.97 (m; 2H; 23); 3.70 (m; 1H; 2); 4.45 (m; 1H; 1); 6.14 (m; 1H; 11); 6.18 (m; 1H; 16); 6.69 (d; 1H; 12; ³J_{10,11} = 3.2 Hz); 6.76 (d; 1H; 17; ³J_{15,16} = 3.2 Hz); 7.27 (s; 22); 7.36 (d; 2H; 10, 15; ³J_{11,12;16,17} = 0.8 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, C₆D₆): (HMQC; HMBC, 400 MHz) δ (ppm) = ¹J_{C,H} kann teilweise zugeordnet werden. 24.3 (s; 4); 24.9 (s; 5); 26.0 (s; 27; ¹J_{27,H-27} = 120.5); 28.5 (s; 24); 30.1 (s; 23; ¹J_{23,H-23} = 143.3); 30.6 (s; 25); 32.1 (s; 26); 33.0 (s; 3); 33.9 (d; 6; ³J_{2,7} = 5.1 Hz); 65.6 (d; 2; ³J_{2,7} = 6.2 Hz; ¹J_{2,H-2} = 133.4); 81.8 (d; 1; ²J_{1,7} = 20.8 Hz; ¹J_{1,H-1} = 132.6); 110.6 (d; 11; ³J_{7,11} = 1.1 Hz; ¹J_{11,H-11;16,H-16} = 179.9); 110.7 (s br; 16; ¹J_{11,H-11;16,H-16} = 179.9); 119.5 (s; 21); 120.0 (d; 12; ³J_{7,12} = 5.4 Hz; ¹J_{12,H-12;17,H-17} = 171.8); 120.5 (d; 17; ³J_{7,17} = 4.7 Hz); 128.4 (s; 22; ¹J_{22,H-22} = 179.3); 146.8 (d; 10; ²J_{7,10} = 3.6 Hz; ¹J_{7,H-7} = 202.7); 147.2 (d; 15; ²J_{7,15} = 3.9 Hz; ¹J_{15,H-15} = 202.7); 154.0 (s; 20); 155.1 (d; 8; ¹J_{7,8} = 14.5 Hz); 156.4 (d; 13; ¹J_{7,13} = 19.6 Hz). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 65.7 (s; 7). **IR** (DCM): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3127 (w) [ν CH Pyrrazol]; 3041 (w) [ν CH Aromat]; 2927 (s) [ν CH Alkan]; 2859 (m) [ν CH Alkan]; 1565 (w); 1550 (w); 1483 (w); 1451 (m) [ν Phosphinit]; 1431 (w); 1368 (w); 1321 (w); 1212 (w); 1157 (w); 1126 (m); 1063 (w); 1037 (m) 1007 (s) [ν Phosphinit]; 966 (m); 953 (w). **GC/MS** (Toluol/120–280 °C / t = 18.4 min) (EI) m/z (%): 317 (51); 316 (100); 233 (91); 217 (43); 216 (19); 188 (11); 187 (12); 181 (23); 165 (10); 149 (15); 137 (876); 135 (16); 134 (11); 109 (15); 107 (12); 95 (11); 81 (40); 80 (10); 79 (22); 77 (10). **CHN:** C₂₆H₃₁N₂OP (M = 418.51 g/mol)

4.13.25. *trans*-(1*RS*,2*RS*)-*tert*-Butylphosphinit-2-(3'-methylpyrazoyl)cyclohexan (135)
(*rac*-^{Me}Pz^tPOC)



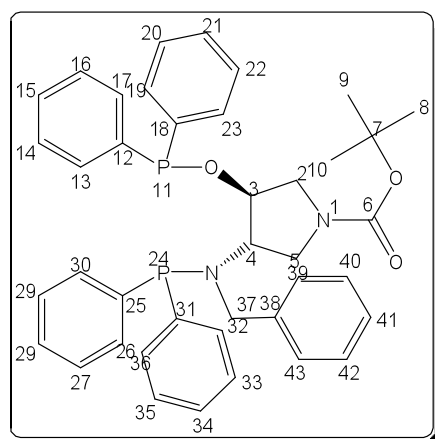
Aus *rac*-^{Me}PzHC und ^tBu₂PCl nach Methode C; keine Aufreinigung möglich; enthält Verunreinigungen; Aufreinigung durch Schützen. **Ausbeute:** ca. 77 %. **Form:** schwach gelbes Öl; oxidationsempfindlich. **L_{sol}:** THF, sehr gut (RT); CH₂Cl₂, sehr gut (RT). **Freier ligand:** ¹H-NMR (200 MHz, 25 °C, C₆D₆; N₂): δ (ppm) = 0.89 (d; 9H; 9, 10, 11; ³J_{7,9;7,10;7,11} = 11.2 Hz); 0.93 (s; 2H; 4); 1.01 (s; 2H; 5); 1.06 (d; 9H; 13, 14, 15; ³J_{7,3;7,14;7,15} = 5.7 Hz); 1.79 (m; 1H; 3); 2.22 (s; 1H; 3'); 2.31 (s; 3H; 22); 2.53 (s br; 2H; 6); 3.48 (m; 1H; 2); 3.79 (m; 1H; 1); 5.92 (s; 1H; 20); 7.06 (s; 1H; 21). ¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, 25 °C, C₆D₆; N₂): (HMQC) δ (ppm) = 23.5 (s; 4); 24.5 (s; 5); 26.6 (d; 9, 10, 11; ²J_{7,9;7,10;7,11} = 31.3 Hz); 27.2 (d; 13, 14, 15; ²J_{7,13;7,14;7,15} = 31.3 Hz); 31.3 (s; 3); 32.9 (d; 6; ⁴J_{6,7} = 8.3 Hz); 33.5 (d; 12; ¹J_{7,12} = 29.4 Hz); 34.4 (d; 16; ¹J_{7,16} = 29.4 Hz); 65.9 (d; 2; ³J_{2,7} = 4.5 Hz); 79.8 (d; 1; ²J_{1,7} = 4.5 Hz); 103.0 (s; 20); 130.0 (s; 21); 147.2 (s; 19). ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, 25 °C, C₆D₆; N₂): δ (ppm) = 145.2 (s; 7). **GC/MS** (Aceton / 120 – 280 °C / t = 16.7 min) (EI) m/z (%): 269 (15); 267 (100); 211 (14). **CHN:** C₁₈H₃₃N₂OP (M = 324.44 g/mol). **Boranaddukt:** krsitallisiert aus Et₂O (– 20 °C). **Form:** farbloser Feststoff; oxidations- und hydrolysestabil. **T_{sm}** = 156 - 160 °C (Et₂O/– 20 °C). ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 0.81 (d; 9H; 9, 10, 11; ³J_{7,9;7,10;7,11} = 13.2 Hz); 0.93 (m; 4H; 4, 5); 1.19 (d; 9H; 13, 14, 15; ²J_{7,13;7,14;7,15} = 13.2 Hz); 1.30 (m; 1H; 3); 1.74 (s br; 1H; 3); 2.24 (s; 3H; 22); 2.59 – 3.33 (s br; 6H; BH₃); 2.66 (d; 1H; 6; ²J_{6,6'} = 10.8 Hz); 4.08 (m; 1H; 2); 5.55 (s br; 1H; 1); 5.59 (d; 1H; 21; ³J_{20,21} = 3.0 Hz); 6.61 (d; 1H; 20; ³J_{20,21} = 2.9 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 23.7 (s; 4); 24.4 (s; 5); 26.5 (s br; 9, 10, 11); 267.1 (d; 13, 14, 15; ²J_{7,13;7,14;7,15} = 2.1 Hz); 33.6 (s; 3); 34.6 (s; 6); 35.0 (d; 12; ¹J_{7,12} = 32.3 Hz); 35.4 (d; 16; ¹J_{7,16} = 31.6 Hz); 62.1 (d; 2; ³J_{2,7} = 5.5 Hz); 80.6 (d; 1; ²J_{1,7} = 5.6 Hz); 106.3 (s; 20); 128.3 (s; 21); 146.9 (s; 19). ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 143.2 (s br; 7). ¹¹B-NMR (128 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = – 18.3 (s; N-BH₃); – 39.5 (m; P-BH₃). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3136 (m) [ν CH Pyrrazol]; 3117 (w) [ν CH Pyrrazol]; 2937 (s) [ν CH Alkan]; 2866 (m); 2389 (s) [ν BH₃]; 2341 (s) [ν BH₃]; 2281 (m) [ν BH₃]; 1528 (m); 1474 (m); 1447 (m); 1393 (m); 1367 (m); 1327 (w); 1262 (w); 1228 (m); 1190 (m); 1161 (s); 1078 (m); 1035 (s); 1013 (m); 973 (m); 939 (w); 910 (w); 882 (w); 813 (m); 794 (m); 760 (w br); 649 (m); 627 (w); 432 (w).

4.13.26. *trans*-(3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-Butyloxycarboxylat-3-di(*ortho*-toloyl)phosphinitamid-4-di(*ortho*-toloyl)phosphinitpyrrolidin (136) (*rac*-*BocA*^T*POP*)



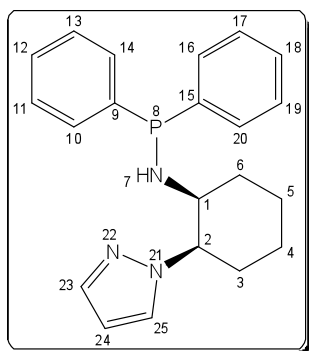
Aus **122** und (*o*-Tolyl)₂PCl; Verbindung beinhaltet Verunreinigungen; keine Aufreinigung möglich. **Form:** gelbes Öl. **L_{sol}:** THF, sehr gut (RT); Et₂O, sehr gut (RT); Toluol, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.37 (s; 9H; 9, 10, 11; D1, D2); 2.42 (s; 3H; 18; D1); 2.43 (s; 3H; 25; D2); 2.49 (s; 3H; 33; D1); 2.48 (s; 3H; 40; D2); 3.16 – 3.26 (m; 6H; 2, 3, 5; D1, D2); 4.24 (s; 1H; 4; D1, D2); 7.04 – 7.39 (m; 16H; 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 24, 29, 30, 31, 32, 36, 37, 38, 39; D1, D2). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 21.8 (s; 26; D1); 21.9 (s; 26; D2); 101.1 (s; 11; D1); 101.5 (s; 11; D2). **CHN:** C₃₇H₄₄N₂O₃P₂ (M = 626.70 g/mol).

4.13.27. *trans*-(3*RS*,4*RS*)-*N*-*tert*-Butyloxycarboxylat-3-*N*-benzyl-di(phenyl)-phosphinitamid-4-di(phenyl)phosphinitpyrrolidin (137) (*rac*-*Boc*^{Bz}*A*^{Ph}*POP*)



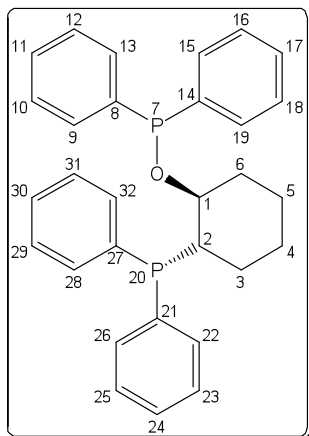
Aus **122** und Ph₂PCl; Verbindung beinhaltet Verunreinigungen; keine Aufreinigung möglich. **Form:** gelbes Öl. **L_{sol}:** THF, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.45 (s; 9H; 8, 9, 10; D1, D2); 3.04 – 4.86 (m br; 8H; 2, 3, 4, 5, 37; D1, D2); 7.22 – 7.94 (m; 25H; 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 26, 27, 28, 29, 30, 32, 33, 34, 35, 36, 39, 40, 41, 42, 43; D1; D2). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 45.7 (s; 24; D1); 48.3 (s; 24; D2); 112.4 (s; 11; D1); 113.6 (s, 11; D2). **CHN:** C₄₀H₄₂N₂O₃P₂ (M = 660.72 g/mol)

4.13.28. *cis*-(1*RS*,2*RS*)-1-Diphenylaminophosphanyl-2-(pyrrazol-1-yl)cyclohexan (138)
(*cis*-PzA^{Ph}PC)



Aus *cis*-PzAC und Ph₂PCl; keine Aufreinigung möglich; beinhaltet Verunreinigungen. **Ausbeute:** ca. 68 %. **Form:** gelbes Öl. **L_{Sol}:** THF, sehr gut (RT); CH₂Cl₂, sehr gut (RT); C₆H₆, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, C₆D₆): (H,H-COSY) δ (ppm) = 1.06–1.84 (m; 6H; 3, 4, 5, 6); 2.05–2.26 (m; 1H; 3'); 2.30 – 2.52 (m; 1H; 6'); 3.05 (t; 1H; 7; *J* = 6.7 Hz); 3.54 (?; 1H; 1); 4.02 (m; 1H; 2); 6.16 (t; 1H; 24; ³*J*_{23,24;23,25} = 2.1 Hz); 6.99 – 7.63 (m; 12H; 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 23, 25). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, C₆D₆): (HMQC) δ (ppm) = 20.3 (s; 4); 23.3 (s; 5); 26.9 (s; 3); 30.6 (d; 6; ³*J*_{2,8} = 6.1 Hz); 56.4 (d; 1; ²*J*_{1,8} = 23.6 Hz); 62.6 (d; 2; ³*J*_{2,8} = 6.5 Hz); 104.2 (s; 23); 127.7 (s; 24); C-9, 11, 13, 15, 17, 19 im Lösungsmittelbereich; 130.5 (d; 10, 12; ³*J*_{7,10;7,12} = 20.3 Hz); 130.6 (d; 16, 18; *J*_{7,17;7,18} = 20.3 Hz); 139.4 (s; 23); 142.7 (d; 8; ¹*J*_{7,8} = 22.5 Hz); 143.0 (d; 14; ¹*J*_{7,14} = 17.5 Hz). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 36.5 (s; 8). **GC/MS** (Toluol/80–280 °C/t = 32.8 min) (EI) *m/z* (%): 350 (16); 349 (52) [M]⁺; 348 (45); 281 (13); 280 (13); 279 (13); 272 (100) [M-Ph]⁺; 268 (10); 267 (19); 266 (31); 253 (26); 240 (16); 204 (16); 202 (39); 201 (59); 200 (41); 186 (18); 185 (28); 184 (20); 183 (97); 165 (21); 164 (100); 152 (23); 148 (24); 147 (50); 122 (18); 109 (21); 108 (25); 107 (25); 96 (25); 95 (10); 81 (27); 79 (18); 77 (22); 69 (28); 68 (17); 51 (23); 50 (23); 46 (10); 44 (13); 42 (14); 41 (18). **CHN:** C₂₁H₂₄N₃P (M = 349.41 g/mol).

4.13.29. *trans*-(1*RS*,2*RS*)-1-Diphenylphosphinit-2-diphosphanylcyclohexan (139) (*rac*-Ph^{Ph}POC)



Aus *rac*-Ph^{Ph}PHP und Ph₂PCl; keine Aufreinigung möglich. **Ausbeute:** 64 %. **Form:** schwach gelbes Öl / farbloser Schaum. **L_{Sol}:** THF, sehr gut (RT); CH₂Cl₂, sehr gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): (H,H-COSY) δ (ppm) = 1.19–1.46 (m; 3H; 3, 4, 5); 1.91 (m; 4H; 3', 4', 5', 6); 2.18 (m; 1H; 6'); 2.79 (m; 1H; 2); 3.90 (m; 1H; 1); 7.32–7.50 (m; 20H; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32). In C₆D₆ ist der Aromatenbereich besser separiert. **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C,

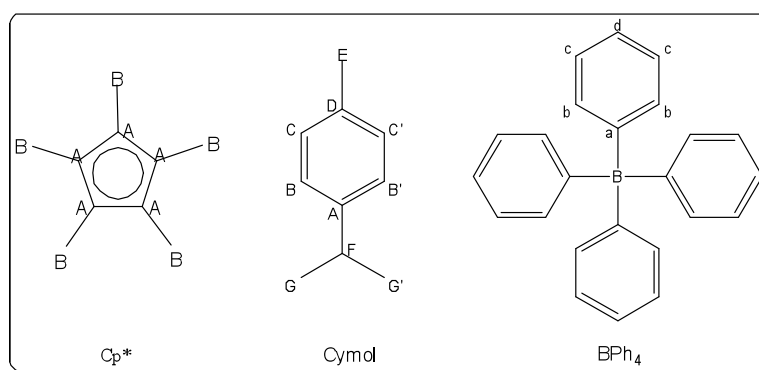
CDCl₃): (HMQC) δ (ppm) = 22.4 (s; 5); 23.6 (d; 4; $^3J_{4,7} = 5.9$ Hz); 24.9 (d; 3; $^2J_{3,20} = 2.2$ Hz); 31.7 (pst; 6; $^{ps}J = 6.5$ Hz); 40.1 (dd; 2; $^1J_{1,20} = 16$ Hz; $^3J_{2,7} = 5.8$ Hz); 79.1 (pst; 1; $^{ps}J = 18.9$ Hz); 127.5 – 128.2 (m; 9, 13, 15, 19, 22, 26, 27, 31); 128.5 (s; 23, 25, 28, 30); 129.6 (s; 11); 130.1 (s; 17); 130.2 (d; 23, 25; $^3J_{20,23;20,25} = 22.2$ Hz); 130.2 (d; 26, 30; $^3J_{20,26;20,30} = 22.2$ Hz); 132.4 (d; 10, 12; $^3J_{7,10;7,12} = 18.5$ Hz); 134.0 (d; 16, 18; $J_{7,17;7,18} = 20.5$ Hz); 136.7 (pst; 21; $^{ps}J = 17.1$ Hz); 142.0 (d; 8; $^1J_{7,8} = 18.6$ Hz); 142.7 (d; 14; $^1J_{7,14} = 17.0$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = - 10.3 (s br; 20); 106.7 (s; 7). **IR** (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3072 (m) [ν CH Aromat]; 3047 (m) [ν CH Aromat]; 2936 (s) [ν CH Alkan]; 2858 (m) [ν CH Alkan]; 1958–1817 (w) [OK Aromat]; 1480 (m); 1434 (s); 1095 (m); 1027 (m); 936 (s). **GC/MS**: nicht nachweisbar. **CHN**: C₃₀H₃₀OP₂ (M = 468.51 g/mol)

4.14. Synthese von Komplexen

Alle Komplexe kristallisieren beim Fällen mit Lösungsmittel (meist Diethylether). Die Menge an Lösungsmittel variiert mit den gewählten Bedingungen und mit dem Lösungsmittel. Während des Trocknens bzw. der Lagerung verlieren die Komplexe in geringen Maßen Lösungsmittel.

4.14.1. Rutheniumkomplexe

4.14.1.1. Abkürzungen



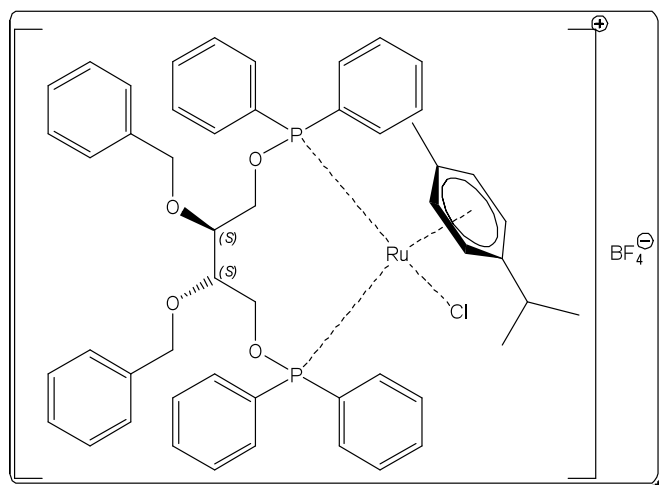
4.14.1.2. Allgemeine Vorschrift

4.14.1.2.1. $[\text{Ru(II)}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{X}^-$ X = BPh₄, BF₄, SbF₆

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 367.6 mg (0.6 mmol) $[\text{Ru(II)}(\text{Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$ in 5 ml trockenem Acetonitril gelöst. Unter Lichtausschluss gibt man zur roten Lösung 234 mg (1.20 mmol) AgBF₄, 325 mg (1.20 mmol) AgSbF₆ bzw. 388 mg (1.20 mmol) NaBPh₄ und rührt die entstehende gelbe Suspension zwei Stunden bei Raumtemperatur. In einem zweiten Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 1.4 mmol Ligand in 5 ml trockenem Methylenchlorid gelöst. Mit Hilfe einer Stahlkanüle und einem Whatmanfilter transferiert man die Acetonitrillösung zur Methylenchloridlösung und rührt die entstehende tiefrote Lösung 16 h bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird an der Ölpumpe komplett entfernt und der Rückstand in einer minimalen Menge an trockenem Methylenchlorid aufgenommen und der meist braune bis gelbe Komplex durch Zugabe von trockenem Diethylether oder trockenem Pentan gefällt. Zur Vervollständigung der Fällung wird die Suspension für eine Stunde auf T = - 20 °C abgekühlt. Der Feststoff wird über eine P4-Schutzgasfritte abfiltriert mit ein wenig trockenem Diethylether oder Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

4.14.1.2.2. $[(\text{Ru(II)})_x((\mu_1\text{-Cl})_2)_{x+2}(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_x(\kappa^1\text{-Ligand})_z]$

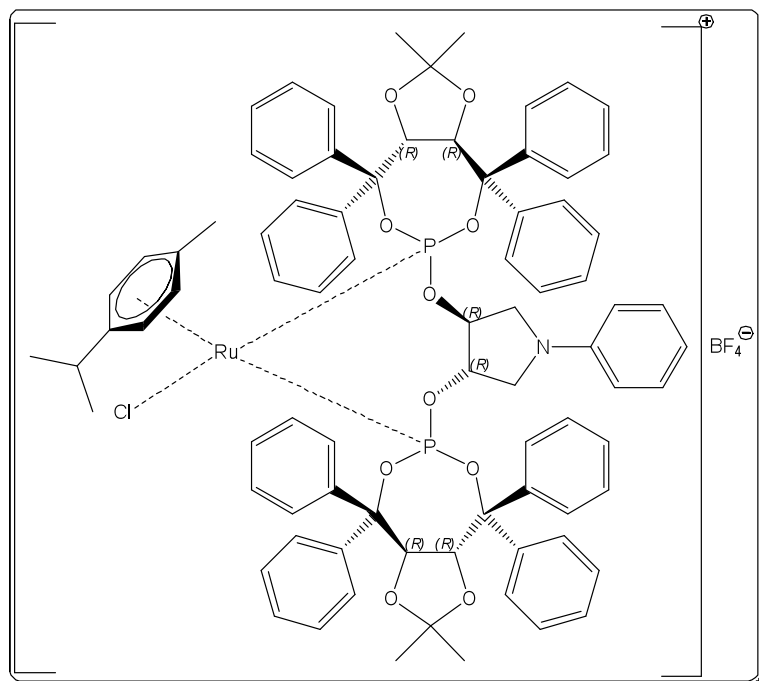
In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 0.1 mmol Ligand in 20 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und anschließend bei Raumtemperatur 310 mg (0.05 mmol) $[\text{Ru(II)}\text{Cl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$ zugegeben. Die Farbe der Lösung verändert sich augenblicklich von hellrot zu tiefrot. Die Reaktionsmischung lässt man bei Raumtemperatur 24 h rühren. Die Lösung wird stark eingengt und der Komplex mit trockenem Diethylether oder trockenem Pentan gefällt. Zur Vervollständigung der Fällung wird die Suspension für eine eine Stunde auf T = - 20 °C abgekühlt. Der Feststoff wird über eine P4-Schutzgasfritte abfiltriert mit ein wenig trockenem Diethylether oder Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

4.14.1.3. (+)-[Ru^{II}(μ₁-Cl)(η⁶-*p*-Cymol)(κ²-(*S,S*)-BzO^{Ph}POB)]⁺BF₄⁻ (140)

Aus **69**, [Ru^{II}(μ₁-Cl)(μ₂-Cl)(η⁶-*p*-Cymol)]₂ und AgBF₄. **Ausbeute:** nicht bestimmt. **Form:** gelber Schaum; enthält noch Lösungsmittel. **L_{sol}:** CHCl₃, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = alle Signale linien-verbreitert. 1.09 (m br; 6H; G, G'); 1.82–2.07 (m; 3H; E); 2.59 (m br; 1H; F); 3.34 – 4.15

(m; 6H; 1, 2, 3, 4); 4.40–4.72 (m br; 4H; 5, 12); 5.56–5.85 (m; 4H; A, B); 7.08–7.88 (m; 30H; 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 34, 35, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 44). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): alle Signale linienerbreitert. 17.2 (m; E); 20.8 (m; G); 30.4 (m; F); 67.1 (m br; 2, 3); 72.0 (m br; 5, 12); 77.1 (m br; 1, 4); 90.5 (m br; A, B); 102.9 (m br; D); 113.2 (m br; C); 127.7–137.5 (m br; 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist; zeigt temperaturabhängige und zeitliche Veränderungen. 117.4 (s); 117.7 (s); 123.6–126.8 (m); 129.1 (s); 129.3 (s) (19, 32). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3058 (w) [ν CH Aromat]; 2965 (w) [ν CH Alkan]; 2932 (w) [ν CH Alkan]; 2869 (w) [ν CH Alkan]; 1473 (w); 1435 (m) [ν Phosphinit]; 1387 (w); 1092 (w); 1056 (s) [ν BF₄]; 800 (w); 747 (m) [δ CH Aromat]; 698 (s) [δ CH Aromat]; 532 (m). **MALDI** (m/z): nicht nachweisbar. **CHN:** C₅₂H₅₄BClF₄O₄P₂Ru (M = 1028.26 g/mol) (Komplex x 0.5 äq. CH₂Cl₂) ber. C: 58.89; H: 5.18 gef. C 58.49; H 5.28.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +45.5^\circ (c = 0.13 / CH_2Cl_2)$.

4.14.1.4. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-}(S,R)\text{-PhTadphos})]^+\text{BF}_4^-$ (141)

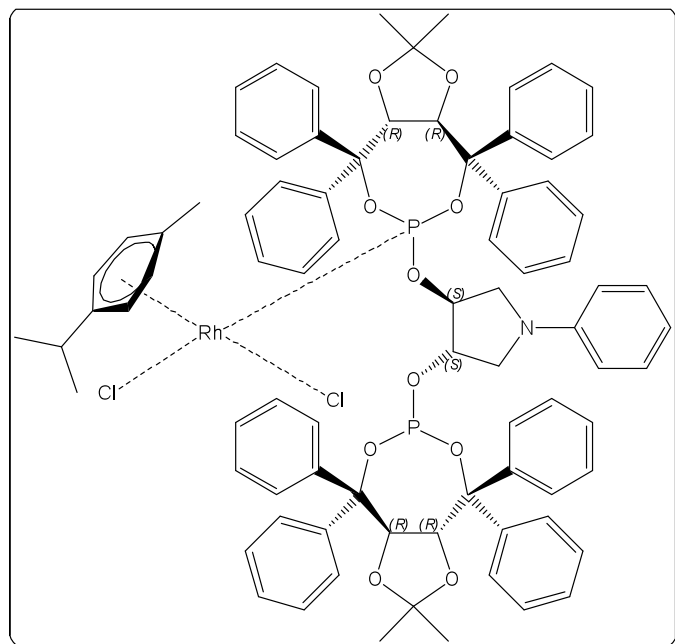
Aus **82** und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$ und AgBF_4 .

Ausbeute: nicht bestimmt.

Form: hellroter Feststoff; enthält noch Lösungsmittel.

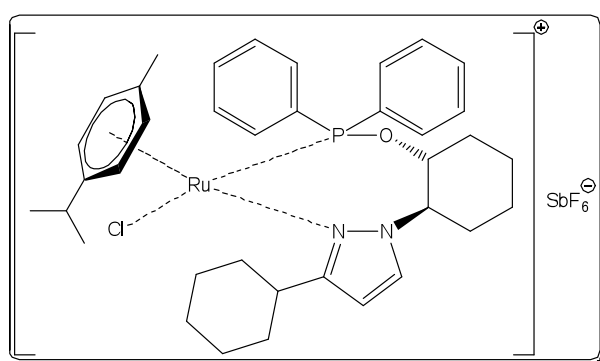
LSol: CHCl_3 , gut (RT). **T_{Sm}** = 214 °C (Zers.) (CH_2Cl_2 /Pentan/25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 0.15 (s; 3H; 18), 0.43 (s; 3H; 50), 0.73 (s; 3H; 19), 0.99 (s; 3H; 51); 1.21 (d; 3H; G; $^3J_{\text{G},\text{F}} = 7.0$ Hz); 1.30 (d; 3H; G' $^3J_{\text{G}',\text{F}} = 7.7$ Hz);

1.55 (s; 3H; E); 1.61 (s br; 2H; 2, 5); 1.80 (m; 2H; 2, 5); 2.73 (m; 1H; F); 3.36 (m; 1H, 3, 4); 4.68 (m; 1H; 3, 4); 5.27 (m; 4H; 14, 46, B); 5.74 (m; 4H; 15, 47, C); 6.10 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 9.5$ Hz); 6.51 (m; 1H; 9); 6.83 – 8.03 (m; 42H; 27, 28, 29, 30, 31, 39, 40, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 116.1 (d; 12; $^2J_{12,44} = 114.3$ Hz); 118.7 (d; 44; $^2J_{12,44} = 114.3$ Hz). **MALDI** (m/z): 1438 $[\text{M}-\text{BF}_4]^\oplus$; 1404 $[\text{M}-\text{BF}_4-\text{Cl}]^\oplus$; 1304 $[\text{M}-\text{Cymol}-\text{BF}_4]^\oplus$; 1292 $[\text{M}-\text{Cl}-\text{Cymol}-\text{BF}_4]^\oplus$ (alle Signale sehr breit; LP-Modus). **CHN:** $\text{C}_{82}\text{H}_{81}\text{BClF}_4\text{NO}_{10}\text{P}_2\text{Ru}$ (M = 1525.80 g/mol).

4.14.1.5. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^1\text{-}(S,R)\text{-PhTadphos})]$ (142)

Aus **82** und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$. **Ausbeute:** nicht bestimmt. **Form:** tiefroter Feststoff. **L_{sol}:** CHCl₃, gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.15 (s; 3H; 18), 0.43 (s; 3H; 50), 0.73 (s; 3H; 19), 0.99 (s; 3H) (s; 51); 1.21 (d; 3H; G; ³J_{G,F} = 7.0 Hz); 1.30 (d; 3H; G' ³J_{G',F} = 7.7 Hz); 1.55 (s; 3H; E); 1.61 (s br; 2H; 2, 5); 1.80 (m; 2H; 2, 5); 2.73 (m; 1H; F); 3.36 (m; 1H, 3, 4); 4.68 (m; 1H; 3, 4); 5.27 (m; 4H; 14, 46, B); 5.74 (m; 4H;

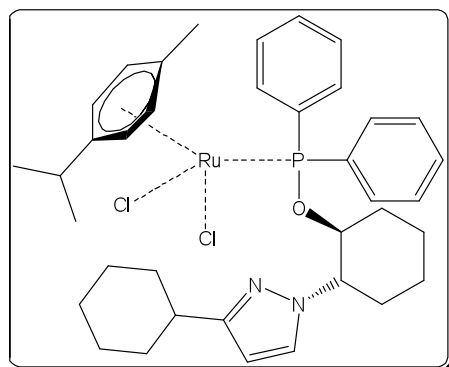
15, 47, C); 6.10 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 9.5 Hz); 6.51 (m; 1H; 9); 6.83 – 8.03 (m; 42H; 27, 28, 29, 30, 31, 39, 40, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 102.8 (s; 12); 138.0 (s; 44). **CHN:** C₈₂H₈₁Cl₂NO₁₀P₂Ru (M = 1476.28 g/mol)

4.14.1.6. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-}(RS,RS)\text{-CyPz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^{+}\text{BF}_4^{-}$ (143)

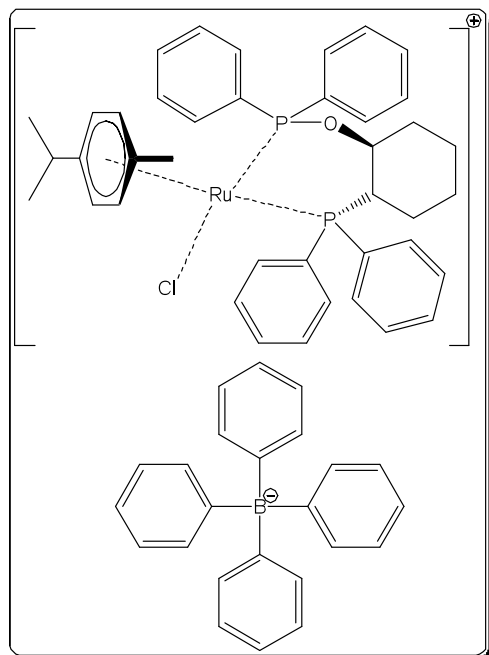
Aus **131**, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$ und AgSbF₆; Rekrystallisiert durch langsame Diffusion von Et₂O in CHCl₃ bei 25 °C. **Ausbeute:** 56 %. **Form:** gelbroter Feststoff; enthält noch Lösungsmittel. **L_{sol}:** CHCl₃, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 130–132 °C. (Et₂O / 25 °C). **¹H-NMR** (600 MHz, 45

°C, (D₆)Aceton): (VT: T = – 80 °C, 25 °C, 45 °C ((D₆)Aceton; T = 80 °C, 100 °C ((D₈)Toluol) H,H-COSY; J-aufgelöstes-¹H-NMR; NOESY: d₈ = 0.3 s, 1.0 s, 2.0 s; HETCOR; 600 MHz) δ (ppm) = im VT-NMR-Spektrum leichte Veränderung im Spektrum erkennbar; bei T > 80 °C doppelter Satz an Signalen erkennbar. 1.03 (d; 3H; G; ³J_{F,G} = 7.0 Hz); 1.12–2.47 (m; 18H; 3, 4, 5, 6, 26, 27, 38, 29, 30); 1.24 (d; 3H; G'; ³J_{F,G'} = 6.8 Hz); 1.99 (s; 3H; E); 2.57 (m; 1H; F); 3.93 (tt; 1H; 25; ³J_{25,26äq;25,30äq} = 11.6, ³J_{25,26ax;25,30ax} = 3.7 Hz); 3.98 (ddd; 1H;

1; ${}^3J_{1,2;1,6} = 3.2$); 4.71 (ddd; 1H; 2; ${}^3J_{1,2;2,3} = 5.0$ Hz); 5.78 (pst; 2H; B, B'; ${}^{\text{ps}}J = 5.6$ Hz); 5.81 (d; 1H; C', ${}^3J_{B',C'} = 6.5$ Hz); 6.20 (d; 1H; C; ${}^3J_{B,C} = 6.3$ Hz); 6.73 (d; 1H; 23; ${}^3J_{23,24} = 3.2$ Hz); 6.76 (dd; 2H; 9, 13; ${}^3J_{9,10;12,13} = 8.2$ Hz, $J = 1.0$ Hz); 7.11 (tt; 2H; 10, 12; ${}^3J_{9,10;10,11;11,12;12,13} = 8.5$ Hz, $J = 2.9$ Hz); 7.34 (tt; 1H; 11; ${}^3J_{10,11;11,12} = 8.2$ Hz, $J = 2.9$ Hz); 7.57 (m; 3H; 16, 17, 18); 7.93 (d; 1H; 24; ${}^3J_{23,24} = 3.3$ Hz); 8.03 (m; 2H; 15, 19). ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}/{}^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, 25 °C, (D₆)Aceton) (HMQC): C-8 und C-14 nicht nachweisbar; 19.3 (s; E); 22.9 (s; G); 23.5 (s; G'); 24.4 (s; 4); 27.3 (s; 5); 28.0 (s; 27); C-29 im Bereich von (D₆)Aceton; 33.3 (s; F); 34.4 (s; 28); 35.0 (s; 26); 35.1 (s; 30); 41.9 (s; 25); 67.2 (d; 2; ${}^3J_{2,7} = 5.4$ Hz, $J = 9.9$ Hz, ${}^1J_{\text{C-10,H-10;C-12,H-12}} = 1$ Hz); 79.7 (d; 1; ${}^2J_{1,7} = 6.9$ Hz, $J = 9.9$ Hz, ${}^1J_{\text{C-1,H-1}} = 148.4$ Hz); 88.6 (d; B; $J_{7,B} = 3.6$ Hz, ${}^1J_{\text{C-B,H-B}} = 173.4$ Hz); 92.0 (d; B'; $J_{7,B'} = 4.0$ Hz, ${}^1J_{\text{C-B',H-B'}} = 174.7$ Hz); 93.1 (d; C; $J_{7,C} = 5.8$ Hz, ${}^1J_{\text{C-C,H-C}} = 173.4$ Hz); 95.2 (d; C'; $J_{7,C'} = 4.0$ Hz, ${}^1J_{\text{C-C',H-C'}} = 177.6$ Hz); 102.8 (s; A); 109.2 (s; 23, ${}^1J_{\text{C-23,H-23}} = 178.9$ Hz); 115.3 (s; D); 129.4 (d; 10, 12; $J = 9.9$ Hz, ${}^1J_{\text{C-10,H-10;C-12,H-12}} = 160.0$ Hz); 130.6 (d; 16, 18; $J = 11.0$ Hz, ${}^1J_{\text{C-16,H-16;C-18,H-18}} = 172.1$ Hz); 131.3 (d; 9, 13; $J = 10.6$ Hz, ${}^1J_{\text{C-9,H-13;C-9,H-13}} = 169.3$ Hz); 133.3 (s br; 11, 17; ${}^1J_{\text{C-11,H-17;C-17,H-17}} = 167.8$ Hz); 134.9 (d; 15, 19; $J = 10.6$ Hz, ${}^1J_{\text{C-15,H-15;C-19,H-19}} = 162.3$ Hz); 140.7 (s; 24; $J = 9.9$ Hz, ${}^1J_{\text{C-24,H-24}} = 190.0$ Hz); 169.3 (s; 22). ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, - 80 °C, 25 °C, 45 °C, (D₆)Aceton / 81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 109.1 (s; 7). ${}^1\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, 80 °C, (D₈)Toluol): δ (ppm) = 108.3 (s; 7; I1); 109.3 (s; 7; I2). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3055 (w) [ν CH Aromat]; 2827 (s) [ν CH Alkan]; 2854 (m) [ν CH Alkan]; 1514 (w); 1469 (w); 1436 (m); 1375 (w); 1215 (w); 1097 (m); 1052 (m); 1029 (m); 996 (m); 961 (m); 908 (w); 877 (m); 820 (m); 751 (m) [δ CH Aromat]; 698 (m) [δ CH Aromat]; 658 (s) [ν SbF₆⁻]; 557 (m); 513 (m); 481 (w); 444 (w). MALDI (m/z): [M-Cl-SbF₆⁻]⁺. UV/Vis: (CHCl₃) λ (nm) (ϵ (M⁻¹cm⁻¹)): 243 (20000); 346 (800); 470 (1700). CHN: C₃₇H₄₇ClF₆N₂OPRuSb (M = 939.03 g/mol) (Molekül x 1 äq. Et₂O x 1 äq. MeCN) ber. C 48.99; H 5.74; N 3.99 gef. C 49.88; H 5.38; N 3.82.

4.14.1.7. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^1\text{-(}RS,RS\text{)-}^{\text{Cy}}\text{PzP}^h\text{POC})]$ (144)

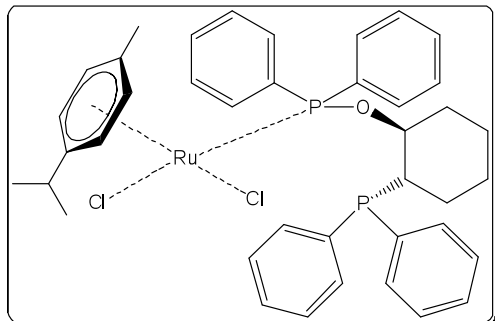
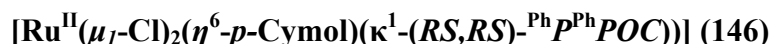
Aus **131** und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$; enthält noch geringe Mengen an freiem Ligand. **Ausbeute:** 67 %. **Form:** hellroter Feststoff. **L_{Sol}:** CHCl_3 , gut (RT). **T_{sm}** = 140 °C (Zers.) (CH_2Cl_2 /Pentan/ 25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 0.93 (d; 3H; G; $^3J_{\text{F,G}} = 6.8$ Hz); 1.15 (d; 3H; G'; $^3J_{\text{F,G}'} = 6.8$ Hz); 1.23–2.20 (m; 18H; 3, 4, 5, 6, 26, 27, 28, 29, 30); 1.48 (s; 3H; E); 2.44 (sep; 1H; F; $^3J_{\text{F,G}} = 7.1$ Hz); 2.70 (m; 1H; 25); 4.19 (m; 1H; 2); 4.58 (m; 1H; 1); 5.04 (d; 1H; B; $^3J_{\text{B,C}} = 5.4$ Hz); 5.16 (d; B'; $^3J_{\text{B',C'}} = 6.0$ Hz); 5.48 (d; 1H; C; $^3J_{\text{B,C}} = 6.0$ Hz); 5.54 (d; 1H; C'; $^3J_{\text{B',C'}} = 5.5$ Hz); 6.25 (d; 1H; 23; $^3J_{23,24} = 2.0$ Hz); 7.28–7.96 (m; 11H; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 24). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): (HMQC) δ (ppm) = 15.9 (s; E); 21.1 (s; G); 21.7 (s; G'); 23.6 (s; 4); 24.3 (s; 5); 25.6 (s; 27); 25.9 (s; 29); 29.8 (s; F); 32.0 (s; 28); 32.8 (s; 26); 33.3 (s; 6, 30); 37.4 (s; 25); 65.9 (d; 2; $^3J_{2,7} = 8.4$ Hz); 79.9 (s; 1); 84.3 (s; C'); 86.6 (d; B'; $^3J_{7,\text{B}'} = 8.4$ Hz); 90.8 (d; B; $^3J_{7,\text{B}} = 5.1$ Hz); 91.4 (s; C); 95.7 (s; D); 101.0 (s; 23); 112.0 (s; A); 126.5 (d; 9, 13; $^3J_{7,9;7,13} = 9.8$ Hz); 127.1 (d; 15, 19; $^3J_{7,15;7,19} = 10.5$ Hz); 129.6 (s; 24); 130.0 (s; 11); 130.2 (s br; 17); 134.5 (s; 10, 12); 134.7 (s; 16, 18); 136.2 (d; 8; $^1J_{7,8} = 41.2$ Hz); 140.1 (d; 14; $^1J_{7,14} = 59.8$ Hz); 157.7 (s; 22). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 110.7 (s br; 7). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3097 (w) [ν CH Aromat]; 3053 (w) [ν CH Aromat]; 2923 (s) [ν CH Alkan]; 2852 (m) [ν CH Alkan]; 153 (w); 1468 (w); 1437 (m) [ν Phosphinit]; 1383 (w); 1193 (w); 1127 (w); 1094 (m); 1042 (s) [ν Phosphinit]; 960 (w); 908 (w); 874 (w); 813 (w); 745 (w) [δ CH Aromat]; 696 (s) [δ CH Aromat]; 558 (m); 525 (w); 508 (m). **MALDI** (m/z): 688 $[\text{M}-2\text{Cl}]^+$. **CHN:** $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{PRu}$ (M = 757.65 g/mol).

4.14.1.8. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^2\text{-}(\text{RS},\text{RS})\text{-PhP}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BPh}_4^-$ (145)

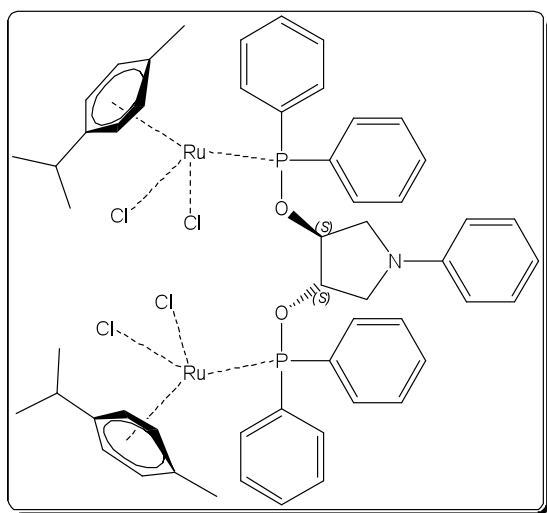
Aus **139**, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$ und NaBPh_4 ; **Ausbeute**: 45 %. **Form**: gelber Feststoff; enthält noch Lösungsmittel. **L_{Sol}**: CHCl_3 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 138 °C ($\text{Et}_2\text{O}/25$ °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, (D_6)Aceton): δ (ppm) = Verhältnis zwischen I1 und I2: 1 : 0.24; im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum kann I2 nicht eindeutig zugeordnet werden. 0.37 (d; 3H; G; ³J_{G,F} = 6.6 Hz; I2); 0.81 (s; 3H; E); 0.88 (d; 3H; G; ³J_{F,G} = 6.8 Hz; I1); 1.03 (d; 3H; G'; ³J_{F,G'} = 6.8 Hz; I1); 1.08 (m; 4H; 3, 4, 5; I1, I2); 1.47 (m; 1H; 4'; I1, I2); 1.72 (m; 1H; 5'; I1, I2); 1.95 (d; 1H; 6; ²J_{6,6'} = 12.2 Hz; I1, I2); H-F im Lösungsmittelbereich 2.19 (d; 1H; 6'; ²J_{6,6'} =

12.2 Hz; I1, I2); 3.13 (m; 1H; 2; I1, I2); 4.57 (m, 1H; 1; I1, I2); 5.92 (m; 1H; B; I1, I2); 6.16 (m; 2H; B', C; I1, I2); 6.28 (m; 1H; C'; I1, I2); 6.77 (t; 4H; d; ³J_{c,d} = 7.1 Hz; I1, I2); 6.91 (t; 8H; c; ³J_{b,c} = 7.0 Hz; I1, I2); 7.23 – 8.15 (m; 28H; a; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32; I1, I2). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, (D_6)Aceton) (HMQC): nur I1 angegeben; 14.0 (s; E); 19.8 (s; G); 21.1 (s; G'); 24.2 (s; 5); 25.9 (d; 4; ³J_{4,29} = 9.1 Hz); C-F im Lösungsmittelbereich; 30.3 (pst; 3; ^{ps}J = 4.4 Hz); 34.4 (pst; 6; ^{ps}J = 6.5 Hz); 44.3 (d; 2; ²J_{2,20} = 30.0 Hz); 78.0 (m; 1); 88.1 (d; B; ²J_{7,B} = 6.2 Hz); 92.9 (d; B'; ²J_{7,B'} = 8.2 Hz); 97.1 (s; C); 101.4 (m; C'); 101.9 (s; A); 114.7 (s; D); 120.9 (s; d); 124.6 (q; c; ³J_{c,Bor} = 2.8 Hz); 127.0 – 138.6 (m; 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32); 135.7 (d; b; ³J_{b,Bor} = 1.4 Hz); 163.6 (q; a; ¹J_{a,Bor} = 49.1 Hz). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, (D_6)Aceton): δ (ppm) = 30.4 (d; 20; ²J_{7,10} = 68.2 Hz; I1); 35.7 (d; 20; ²J_{7,20} = 69.3 Hz; I2) 123.1 (d; 7; ²J_{7,20} = 69.3 Hz; I2); 132.6 (d; 7; ²J_{7,20} = 68.2 Hz; I1). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3053 (m) [ν CH Aromat]; 2981 (m) [ν CH Alkan]; 2934 (m) [ν CH Alkan]; 2859 (w) [ν CH Alkan]; 1942 – 1816 (w) [OK Aromat]; 1578 (w); 1480 (m); 1435 (m) [ν Phosphinit / Phosphanyl]; 1380 (w); 1265 (w); 1181 (w); 1159 (w); 1095 (m) [ν Phosphinit]; 1029 (w); 968 (w); 843 (w); 833 (w); 745 (m) [δ CH Aromat]; 732 (s) [δ CH Aromat]; 701 (s) [δ CH Aromat]; 612 (w); 561 (w); 521 (m); 499 (w); 472 (w); 447 (w). **MALDI** (m/z): 703 [M-BPh₄]⁺. **CHN**: C₆₄H₆₄BClOP₂Ru (M = 1058.47 g/mol) (Komplex x 1 äq. Et₂O) ber. C 72.11; H 6.59 gef. C 71.37; H 6.25.

4.14.1.9. NMR-Experiment:



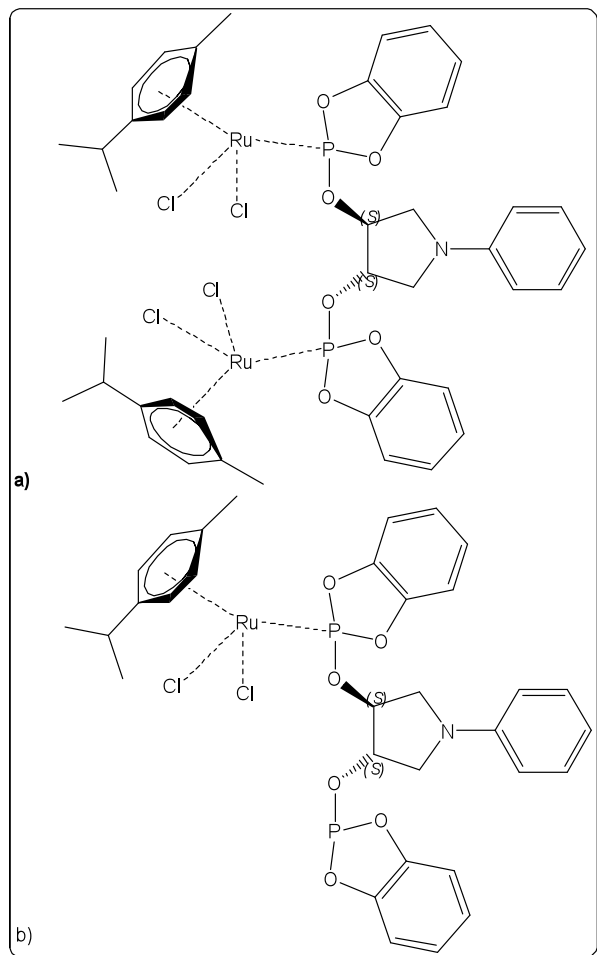
Aus 15 mg (0.03 mmol) **139** und 10 mg (0.015 mmol) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$. **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 0.94 (d; 3H; G; $^3J_{\text{F,G}} = 6.9$ Hz); 0.98 – 1.95 (8H; 3, 4, 5, 6); 1.03 (d; 3H; G'; $^3J_{\text{F,G}'} = 6.9$ Hz); 1.54 (s; 3H; E); 2.51 (sept; 1H; F; $^3J_{\text{F,G}} = 7.1$ Hz); 2.62 (s br; 1H; 2); 4.26 (m; 1H; 1); 5.19 (d; 1H; B; $^3J_{\text{B,C}} = 6.0$ Hz); 5.23 (d; 1H; B'; $^3J_{\text{B',C'}} = 6.0$ Hz); 5.40 (d; 1H; C'; $^3J_{\text{B',C'}} = 6.0$ Hz); 5.49 (d; 1H; C; $^3J_{\text{B,C}} = 6.0$ Hz); 6.96–7.86 (m; 20H; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3) (HMQC): 16.4 (s; E); 21.2 (s; G); 21.6 (s; G'); 22.6 (s; 5); 23.5 (d; 4; $^3J_{4,20} = 10.0$ Hz); 26.4 (d; 3; $^2J_{3,20} = 6.5$ Hz); 29.6 (s; F); 31.9 (d; 6; $^3J_{6,7} = 6.6$ Hz); 39.9 (dd; $^1J_{1,20} = 14.9$ Hz, $^3J_{7,20} = 6.2$ Hz); 80.8 (m; 1); 85.6 (pst; B; $^{\text{ps}}J = 5.0$ Hz); 86.7 (d; B'; $^3J_{7,\text{B}'} = 7.6$ Hz); 90.9 (m; C); 91.2 (m; C'); 95.3 (s; D); 111.7 (s; A); 126.7 – 138.7 (m; 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (81 MHz, 25 °C, CDCl_3 δ (ppm) = – 9.9 (s; 20); 110.7 (s; 7). **MALDI** (m/z): 703 $[\text{M}-2\text{Cl}]^+$; 569 $[\text{M}-2\text{Cl}-\text{Cymol}-\text{H}]^+$. **CHN**: $\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{BClOP}_2\text{Ru}$ (M = 1058.47 g/mol).

4.14.1.10. (+)- $[(\text{Ru}^{\text{II}})_2(\mu_1\text{-Cl})_4(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2((S,S)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ (147)

Aus **71** und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$. **Ausbeute**: 59 %. **Form**: dunkelroter Feststoff. **Lsol**: CHCl_3 , gut (RT); Et_2O , unloslich (RT). **T_{sm}** = 198 °C (Zers.) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25$ °C). **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): (H,H-COSY) δ (ppm) = 1.06 (pst; 12H; G,G'; $^{\text{ps}}J = 7.0$ Hz); 1.78 (s; 6H; E); 2.45 (sep; 2H; F; $^3J_{\text{G,F};\text{G}',\text{F}} = 6.6$ Hz); 2.89 (d; 2H; 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 12.3$ Hz); 3.22 (d; 2H; 2', 5'; $^2J_{2,2';5,5'} = 11.3$ Hz); 5.26 (s br; 4H; 3, 4, B, C); 5.39 (d; 4H; B, C; $^3J_{\text{B,C}} = 5.9$ Hz); 5.49 (d; 2H; B, C; $^3J_{\text{B,C}} = 5.7$ Hz); 5.76 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 7.7$ Hz); 6.48 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} =$

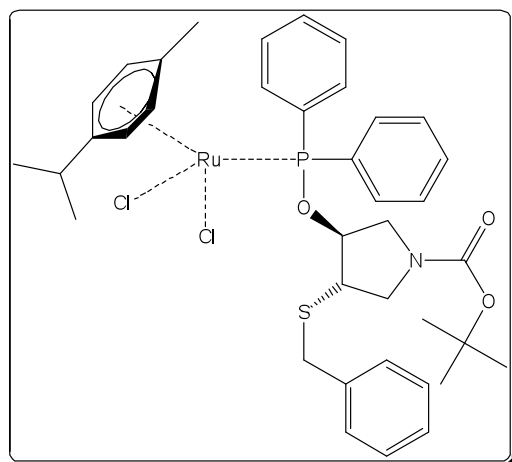
7.7 Hz); 6.89 (t; 2H; 8, 10; $^3J_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 7.2$ Hz); 7.05 (m; 4H); 7.18 (m; 2H); 7.39 (s br; 6H); 7.70 (m; 8H) (20H; 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): (HMQC) δ (ppm) = 17.3 (E); 21.8 (s; G); 22.2 (s; G'); 30.1 (s; F); 51.4 (2, 5); 81.4 (m; 3, 4); 81.3 (d; A; $^2J_{\text{P,C}} = 6.9$ Hz); 88.6 (d; B; $^2J_{\text{P,C}} = 6.9$ Hz); 89.4 (d; A'; $^2J_{\text{P,C}} = 6.9$ Hz); 91.0 (d; B'; $^2J_{\text{P,C}} = 6.9$ Hz); 98.7 (s; D); 111.2 (s; 7, 11, C); 115.1 (s; 9); 127.8 (d; 14, 17, 27, 31; $^2J_{\text{P,C}} = 23.2$ Hz); 128.0 (d; 20, 24, 33, 37; $^2J_{\text{P,C}} = 23.2$ Hz); 128.5 (s; 8, 10); 130.7 (s; 16, 29); 131.1 (d; 15, 17, 28, 30; $^3J_{\text{P,C}} = 11.8$ Hz); 131.2 (s; 22, 35); 133.8 (d; 21, 23, 34, 36; $^3J_{\text{P,C}} = 11.8$ Hz); 135.8 (d; 13, 26; $^1J_{\text{P,C}} = 44.6$ Hz); 139.4 (d; 19, 32; $^1J_{\text{P,C}} = 44.6$ Hz); 146.1 (s; 6). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 117.3 (s br; 12, 25). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3053 (w) [ν CH Aromat]; 2959 (w) [ν CH Alkan]; 2923 (w) [ν CH Alkan]; 2851 (w) [ν CH Alkan]; 1599 (s); 1506 (s); 1481 (w); 1462 (m); 1434 (s); 1375 (m) [δ CH_3]; 1321 (w); 1186 (m); 1159 (w); 1097 (m); 1055 (s); 1032 (w); 996 (s); 905 (m); 840 (m); 746 (m) [δ CH Aromat]; 697 (s) [δ CH Aromat]; 540 (s); 509 (w). ESI (m/z): 1123 [M-Cl] $^+$. CHN: $\text{C}_{54}\text{H}_{59}\text{Cl}_4\text{NO}_2\text{P}_2\text{Ru}_2$ (M = 1159.95 g/mol) ber. C 55.91; H 5.13; N 1.21 gef. C 56.90; H 5.14; N 1.33.

Pol. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +50.9^\circ (c = 0.11 / \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

4.14.1.11. $[(Ru^{II})_2(\mu_1-Cl)_4(\eta^6-p-Cymol)_2(((S,S)-PhPhenphos))]$ (148a) $[Ru^{II}(\mu_1-Cl)_2(\eta^6-p-Cymol)(((S,S)-PhPhenphos))]$ (148b)

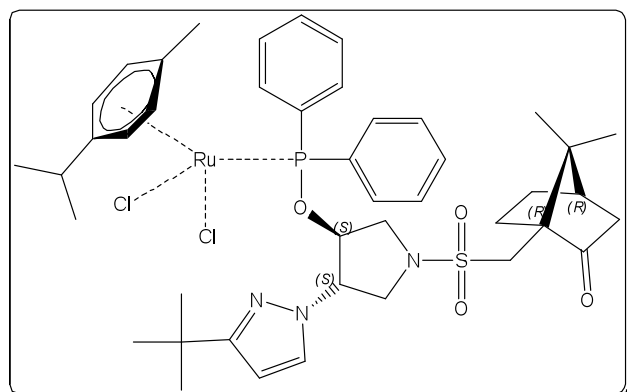
Aus **80** und $[Ru^{II}(\mu_1-Cl)(\mu_2-Cl)(\eta^6-p-Cymol)]_2$; die beiden Komplexe werden mit DPE/Et₂O (1:1) gefällt. **Form:** hellroter Feststoff; enthält DPE und Et₂O Laut Analytik beinhaltet der Feststoff **187a** und **187b** im Verhältnis 1.7 – 2.0 und Spuren von **80**. **L_{sol}:** CHCl₃, gut (RT). **187a:** ¹H-NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): (H,H-COSY) δ (ppm) = 1.14–1.26 (m; 12H; G); 2.27 (s; 6H; E); 2.84 (m; 2H; F); 2.28–3.49 (m; 4H; 2, 5); 5.19 (s br; 2H; 3, 4); 5.53 – 5.89 (m; 8H; A, B); 6.36 (m; 2H; 7, 11); 6.68 (m; 1H; 9); 7.02–7.17 (m; 8H; 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 24). **187b:** ¹H-NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): (H,H-COSY) δ (ppm) = 1.14 – 1.26 (m; 6H; G); 2.27 (s; 3H; E); 2.84 (m; 1H; F); 2.28–3.49 (m; 4H; 2, 5); 4.60 (s br; 1H; 4); 4.96 (s br; 1H; 3); 5.53–5.89 (m; 4H; A, B);

6.36 (m; 2H; 7, 11); 6.68 (m; 1H; 9); 7.02–7.17 (m; 8H; 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 24). **187a:** ¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): (HMOC) δ (ppm) = 18.1 (s; E); 21.7 (s; G); 22.4 (s; G'); 30.4 (s; F); 51.0 (m; 2, 5); 80.1 (3, 4); 88.6 – 91.1 (m; A, B); 104.4 (m; D); 109.9 (m; C); 111.2 (s; 7, 11); 111.8 – 112.2 (m; 14, 17, 21, 24); 116.3 (s; 9); 123.2 (M 15, 16, 22, 23); 128.7 (s; 8, 10); 144.8 - 145.3 (m; 13, 18, 20, 25); 146.1 (s; 6). **187b:** ¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): (HMOC) δ (ppm) = 18.1 (s; E); 21.4 (s; G); 30.4 (s; F); 51.0 (m; 2, 5); 76.3 (s; 4); 80.5 (3, 4); 88.6 – 91.1 (m; A, B); 104.9 (m; D); 109.9 (m; C); 111.4 (s; 7, 11); 111.8 – 112.2 (m; 14, 17, 21, 24); 116.3 (s; 9); 122.6 (m; 15, 16, 22, 23); 128.6 (s; 8, 10); 144.8 - 145.3 (m; 13, 18, 20, 25); 146.1 (s; 6). **187a:** ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 137.5 (s; 12, 19). **187a:** ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 132.7 (s; 19); 135.5 (s; 12). **MALDI (m/z):** nicht nachweisbar. **CHN:** **187a:** C₄₂H₄₇Cl₄NO₆P₂Ru₂ (M = 1067.73 g/mol); **187b:** C₃₁H₃₀Cl₂NO₆P₂Ru (M = 746.50 g/mol)

4.14.1.12. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^1\text{-(RS,RS)-Boc}^{\text{Bz}}\text{S}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ (149)

Aus **125** und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$; das Lösungsmittel wird komplett entfernt; der Rückstand wird in trockenem Diethylether aufgenommen und den Komplex durch Zugabe von trockenem Pentan gefällt. **Ausbeute:** 50 %. **Form:** braunroter Feststoff; enthält Lösungsmittel. **LSol:** CHCl_3 , gut (RT). **T_{Sm}** = 94 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25$ °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 1.03 (d; 3H; G; ³J_{G,F} = 6.9 Hz;

D1, D2); 1.10 (d; 3H; G'; ³J_{G',F} = 6.9 Hz; D1, D2); 1.47 (s; 9H; 8, 9, 10; D1, D2); 1.85 (s; 3H; E; D1, D2); 2.65 (m; 1H; F); 2.65–3.84 (m; 7H; 2, 4, 5, 6, 11; D1, D2); 5.01–5.34 (m br; 5H; 3, B, C; D1, D2); 7.22 (s br; 5H); 7.43 (s br; 6H); 7.81 (s br; 4H) (13, 14, 15, 16, 17, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30; D1, D2). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): (HMQC) δ (ppm) = 17.7 (s; E; D1, D2); 22.2 (s; G; D1, D2); 28.9 (s; 8, 9, 10; D1, D2); 30.5 (s; F; D1, D2); 36.5 (s; 11; D1, D2); 47.9 – 51.6 (m br; 2, 4, 5; D1, D2); 79.9 (s; 3; D1, D2); 88.1 (m; B; D1, D2); 91.2 (m; C; D1, D2); 97.2 (s; D; D1, D2); 112.2 (s; A; D1, D2); Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 127.3 (s); 128.3 (s); 128.4 (s); 128.5 (s); 128.6 (s); 128.7 (s); 128.9 (s); 129.0 (s); 129.3 (s); 131.7 – 132.0 (m br); 133.0 (s); 133.2 (s); 133.4 (s); (12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30; D1, D2); 154.9 (6; D1, D2). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 116.2 (s br; 18; D1); 118.1 (s br; 18; D2). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3059 (w) [ν CH Aromat]; 3038 (w) [ν CH Aromat]; 2962 (m) [ν CH Alkan]; 2925 (w) [ν CH Alkan]; 2873 (w) [ν CH Alkan]; 1976–1833 (w) [OK Aromat]; 1696 (s) [ν Carbamat]; 1540 (w); 1494 (w); 1472 (w); 1454 (w); 1435 (w); 1402 (s); 1363 (w); 1226 (w); 1160 (m); 1109 (m); 1035 (w); 913 (w); 874 (w); 744 (w); 697 (s) [δ CH Aromat]; 538 (m); 509 (w); 473 (w). **MALDI** (m/z): 766 [$\text{M}-\text{Cl}$]⁺. **CHN:** $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{PRuS}$ (M = 799.79 g/mol) (Komplex x 0.5 äq. Et_2O) ber. C 57.41; H 6.14; N 1.67 gef. 57.30; H 5.82; N 1.79.

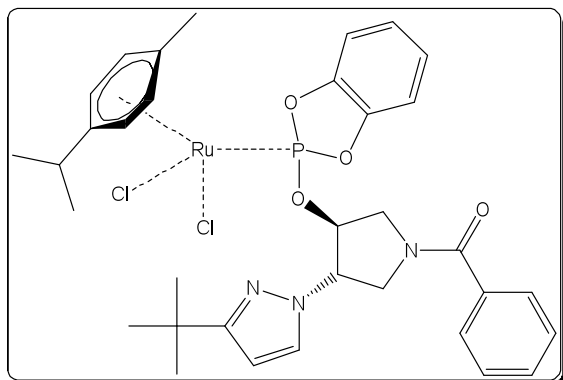
4.14.1.13. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\kappa^1\text{-}(\text{RS},\text{RS},\text{S})\text{-Cam}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ (150)

Aus **128** und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$. **Ausbeute:** 34 %. **Form:** dunkelroter Feststoff. **L_{Sol}:** CHCl_3 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 0.86 (s; 3H; 14; D1, D2); 1.04 (m; 9H; 15, G, G'; D1, D2); 1.10 (s; 9H; 22, 23, 24; D1, D2); 1.39 (m; 1H; 8; D1, D2); 1.69 (m; 1H; 9;

D1, D2); 1.80 – 2.05 (m; 3H; 8', 10, 11; D1, D2); 1.84 (s; 3H; E; D1); 1.86 (s; 3H; E; D2); 2.33 – 2.54 (m; 3H; F, 9', 11'; D1, D2); 2.89 (d; 6; $^2J_{6,6'} = 14.9$ Hz; D1, D2); 3.33 – 3.60 (m; 3H; 2, 6'; D1, D2); 3.95 (m; 2H; 5; D1, D2); 4.78 – 4.98 (m; 2H; 3, 4; D1, D2); 5.14 (m; 2H; B; D1, D2); 5.22 (m; 2H; C; D1, D2); 5.98 (s; 1H; 19; D1, D2); 7.19 (m; 1H; 20; D1, D2); 7.47 (s br; 6H; 27, 29, 31, 33, 35, 37; D1, D2); 7.81 – 7.94 (m; 4H; 28, 30, 34, 36; D1, D2). **¹³C-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 17.4 (s; E; D1, D2); 20.1 (s; 14, 15, D1, D2); 21.8 (s; G; D1, D2); 22.0 (s; G'; D1, D2); 25.5 (s; 8; D1, D2); 27.0 (s; 9; D1, D2); 30.1 (s; F; D1, D2); 30.7 (s; 22, 23, 24; D1, D2); 32.2 (s; 21; D1, D2); 42.8 (s; 10; D1, D2); 43.0 (s; 11; D1, D2); 45.3 (s; 6, D1); 45.5 (s; 6, D2); 48.0 (s; 13; D1, D2); 49.9 (s; 2; D1, D2); 52.4 (s; 5; D1, D2); 58.1 (s; 7, D1); 58.2 (s; 7; D2); 65.2 (s; 4; D1, D2); 81.0 (d; 3; D1; $^2J_{\text{P,C}} = 6.0$ Hz); 81.2 (d; 3; D2; $^2J_{\text{P,C}} = 6.3$ Hz); 87.7 (s; B, C, D1); 87.8 (B, C, D2); 88.4 (d; B, ; $J_{\text{P,C}} = 6.3$ Hz; D1); 88.7 (d; B, C; $J_{\text{P,C}} = 6.3$ Hz; D2); 89.9 (d; B, C; $J_{\text{P,C}} = 4.3$ Hz; D1); 90.2 (d; B, C; $J_{\text{P,C}} = 4.3$ Hz; D1); 90.4 (d; B, C; $J_{\text{P,C}} = 4.3$ Hz; D2); 90.6 (d; B, C; $J_{\text{P,C}} = 4.3$ Hz; D1); 98.3 (A, D1); 98.5 (A, D2); 102.3 (19, D1); 102.4 (19, D2); 111.4 (D, D1); 111.6 (D, D2); 128.2 (d; $J = 3.6$ Hz); 128.4 (d; $J = 3.6$ Hz); 129.8 (20, D1); 130.1 (20, D2); 131.4; 131.8; 1132.0 (d; $J = 11.5$ Hz); 133.8 (d; $J = 11.5$ Hz); 133.6 (d; $J = 9.5$ Hz); 135.5 (d; $J = 9.5$ Hz); 137.2 (s); 138.2 (s) (26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37); 162.2 (18, D1); 162.3 (18, D2); 214.7 (12, D1); 214.8 (12, D2). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 120.1 (s; 25; D1, D2). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3057 (w) [ν CH Aromat]; 2959 (s) [ν CH Alkan]; 2874 (m) [ν CH Alkan]; 1745 (s) [ν Keton]; 1519 (w); 1482 (w); 1460 (w); 1435 (m); 1415 (w); 1391 (w); 1343 (s) [ν Sulfon]; 1241 (w); 1215 (w); 1149 (s) [ν Sulfon], 1095 (m) [ν Phosphinit]; 1053 (s) [ν Phosphinit]; 997 (w); 970 (w); 915 (w); 824 (w); 749 (m) [δ CH Aromat]; 698 (s) [δ CH Aromat]; 623 (w); 574 (w); 535 (m); 512 (w). **MALDI** (m/z): 709 [$[\text{M-Cymol-2Cl}]^+$ **CHN**:

$C_{44}H_{59}Cl_2N_3O_4PRuS$ ($M = 928.97$ g/mol) ber. C 56.51; H 6.18; N 4.60 gef. C 56.45; H 6.18; N 4.36.

4.14.1.14. $[Ru^{II}(\mu_1-Cl)_2(\eta^6-p-Cymol)(\kappa^1-(RS,RS)-B^tPzPhenphos)]$ (151)



Aus **127** und $[Ru^{II}(\mu_1-Cl)(\mu_2-Cl)(\eta^6-p-Cymol)]_2$.

Ausbeute: 37 %. **Form:** dunkelroter Feststoff.

L_{sol}: $CHCl_3$, gut (RT). **T_{sm}** = 135–140 °C

(Zers.) ($CH_2Cl_2/Et_2O/25$ °C). **1H -NMR** (200

MHz, 25 °C, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.23 (s; 9H;

19, 20, 21; D1, D2); 2.16 (s; 1.5H; E; D1); 2.19

(s; 1.5H; E; D2); 3.66–4.22 (m; 4H; 2, 5; D1,

D2); 4.92 (s br; 1H; 4; D1, D2); 5.25 (s br; 1H; 3; D1, D2); 5.70–6.05 (m; 4H; B, C; D1, D2);

5.99 (s; 0.5H; 16; D1); 6.06 (s; 0.5H; 16; D2); 7.04–7.36 (m; 10H; 8, 9, 10, 11, 12, 17, 24, 25,

26, 27; D1, D2). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (50 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): δ (ppm) = 18.6 (s; E; D1, D2); 22.1

(s; G; D1, D2); 30.6 (s; 19, 20, 21; D1, D2); 31.0 (s; F; D1, D2); 32.2 (s; 18; D1, D2); 48.7 (s;

5; D1); 51.6 (s; 2, 5; D1); 54.1 (s; 2; D2); 63.4 (s; 4; D1); 64.5 (s; 4; D2); 81.2 (d; 3; $^2J_{3,22} =$

8.1 Hz; D1); 81.7 (d; 3; $^2J_{3,22} = 5.9$ Hz; D2); 89.5 (m; B; D1, D2); 90.5 (m; C; D1, D2); 102.5

(A; D1, D2); 105.6 (16, D1); 106.1 (s; 16; D2); 110.9 (s; D; D1, D2); 112.5 (s; 23, 28; D1);

112.6 (s; 23, 28; D2); 123.9 (s; 24, 27; D1); 124.0 (s; 24, 27; D1, D2); 127.3 (s; 9, 11; D1,

D2); 128.5 (s; 10, 12; D1, D2); 129.8 (s; 17; D1, D2); 130.2 (s; 10; D1, D2); 136.1 (s; 25, 26,

D1); 136.4 (s; 25, 26; D2); 145.1 (m; 8; D1, D2); 162.3 (s; 15; D1); 162.6 (s; 15; D2); 170.0

(s; 6; D1); 170.4 (s; 6; D2). **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (81 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): δ (ppm) = 135.7 (s; 22;

D1); 137.7 (s; 22; D2). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3063 (w) [ν CH Aromat]; 2962 (m) [ν CH

Alkan]; 2926 (w) [ν CH Alakn]; 2860 (w) [ν CH Alkan]; 1726 (w) [Pyrazol]; 1631 (m) [ν

Amid]; 1576 (w); 1518 (w); 1496 (w); 1476 (s) [ν P-OAryl]; 1448 (w); 1418 (m); 1362 (w);

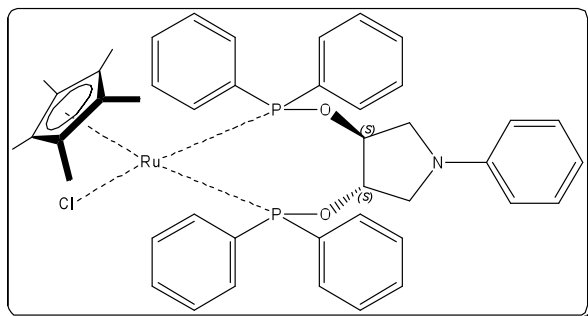
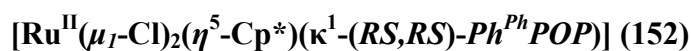
1329 (w); 1229 (s) [ν P-OAlkyl]; 1094 (w); 1041 (w); 1006 (m); 926 (w); 907 (w); 859 (s br)

[δ CH Pyrazol]; 752 (m br); 723 (w); 700 (w); 635 (w); 555 (w); 533 (w). **MALDI** (m/z):

nicht nachweisbar. **CHN:** $C_{34}H_{40}Cl_2N_3O_4PRu$ ($M = 757.65$ g/mol) ber. C 53.90; H 5.32; N

5.55 gef. C 52.19; H 5.73; N 5.56.

4.14.1.14. NMR-Experiment:

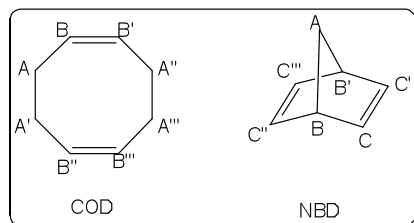


Aus **71** und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})]$ in C_6D_6 bei Raumtemperatur. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ (ppm) = 1.34 (s; 15H; A); 2.84 (pst; 1H; 2; $^{\text{P}}J = 8.6$ Hz); 2.95 (pst; 2H; 5; $^{\text{P}}J = 8.9$ Hz); 3.30 (d; 2H; 2', 5'; $^3J_{2,2';5,5'} = 8.6$ Hz); 4.42 (m; 1H; 3); 5.93 (m; 1H; 6.21 (d;

2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 7.7$ Hz); 6. (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} = 7.7$ Hz); 6.35–8.11 (m; 20H; 8, 10, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz, 25 °C, C_6D_6): (HMQC) δ (ppm) = 9.44 (s; A); 51.4 (s; 2, 5); 75.2 (s; 3); 79.2 (s; 4); 91.7 (s; B); 112.0 (s; 7, 11); 116.5 (s; 9); 127.4–135.4 (m; 8, 10, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37); 147.6 (s; 6). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ (ppm) = 155.7 (d; 12; $^3J_{12,25} = 66.2$ Hz); 156.8 (d; 25; $^3J_{12,25} = 66.2$ Hz); 147.8–149.2 (m; Nebenprodukt). **MALDI** (m/z): 819 $[\text{M}]^+$; 784 $[\text{M-Cl}]^+$. **CHN**: $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{ClNO}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (M = 819.31 g/mol)

4.14.2. Rhodiumkomplexe

4.14.2.1. Abkürzungen



4.14.2.2. Allgemeine Vorschrift

4.14.2.2.1. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{Ligand})]_2$ und $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl Cl})(\text{COD})(\text{Ligand})]$

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 60 mg (0.10 mmol) $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\text{COD})_2]_2$ (**154**) in 1 ml trockenem und entgastem Methylenchlorid gelöst und anschließend bei Raumtemperatur 0.25 mmol Ligand zugegeben. Die Farbe der Lösung verändert sich innerhalb von einer Stunde von gelb nach rot. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum komplett entfernt und den Rückstand mehrere Male mit geringen Mengen eines Gemisches aus eiskaltem trockenem Diethylether und Pentan (1 : 2) gewaschen. Der so erhaltene gelbe bis bräunliche Komplex wird über eine P4-Schutzgasfritte abfiltriert, mit ein wenig trockenem Pentan nachgewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Im Allgemeinen handelt es sich um äußerst empfindliche Verbindungen, welche mit Donoren wie MeOH, THF, MeCN oder Wasser einen Solvenskomplex bilden können. An Luft kommt es innerhalb weniger Minuten unter Zersetzung des Komplexes zu einer Farbänderung von gelb/braun zu grün. In entgastem CDCl_3 sind die Komplexe nur kurze Zeit stabil (ca. 1 – 2 h). Die Lagerung erfolgt unter Schutzgas bei 4 °C.

4.14.2.2.2. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{COD})(\text{Ligand})]^+\text{BF}_4^-$

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 77 mg (0.20 mmol) $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{COD})_2]^+\text{BF}_4^-$ (**155**) in 2 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und anschließend bei Raumtemperatur 0.25 mmol Liganden zugegeben. Die Farbe der Lösung ändert sich innerhalb von einer Stunde von Rot nach Orange bis Gelb. Das Lösungsmittel wird stark eingeeengt und der Komplex mit 10 ml trockenem Diethylether oder trockenem Pentan gefällt. Zur

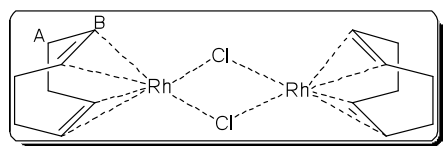
Vervollständigung der Fällung wird die Suspension für eine Stunde auf $T = -20\text{ °C}$ abgekühlt. Der gelbe Feststoff wird über eine P4-Fritte abfiltriert, mit ein wenig trockenem Diethylether oder trockenem Pentan gewaschen und in Hochvakuum getrocknet. Die Verbindungen sind an Luft sowie in gelöster Form relativ hydrolyse- und oxidationsstabil.

$[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\text{CO})(\text{Ligand})]_2$

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 270 mg (1.3 mmol) $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ in 10 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und anschließend 2.6 mmol Ligand bei Raumtemperatur zugegeben. Die Farbe der Lösung verändert sich innerhalb von einer Stunde unter starker Gasentwicklung von Rot nach Gelborange. Das Lösungsmittel wird stark eingengt und der Komplex mit 10 ml trockenem Diethylether oder trockenem Pentan gefällt. Zur Vervollständigung der Fällung wird die Suspension für eine Stunde auf $T = -20\text{ °C}$ abgekühlt. Der gelbe Feststoff wird über eine P4-Fritte abfiltriert, mit ein wenig trockenem Diethylether oder trockenem Pentan gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Da einige Komplexe unter Zugabe von Diethylether sich als Öl abscheiden, ist es günstiger, das Lösungsmittel komplett zu entfernen und den gelben Schaum mehrere Mal mit trockenem Diethylether zu waschen. Die Verbindungen sind an Luft sowie in gelöster Form instabil.

4.14.2.3. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ (154)

In einem Rundkolben mit Magnetrührstäbchen und Rückflusskühler werden unter Schutzgas 500 mg (ca. 1.9 mmol) $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ und 1 ml (7.6 mmol) Cyclooctadien in 10 ml entgasten Ethanol p.a. gelöst und 16 h unter Rückfluss erhitzt und gerührt. Der gebildete gelbe Feststoff wird über eine P4-Fritte abfiltriert, mit ein wenig Ethanol p.a. gewaschen und im Hochvakuum getrocknet



Ausbeute: 400 mg (0.8 mmol). **Form:** gelber Feststoff.

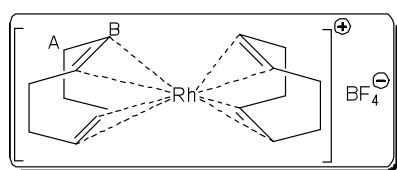
L_{sol}: CHCl_3 , gut (RT); EtOH, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 240–250 °C (Zers.) (EtOH/78 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25

°C, CDCl_3): δ (ppm) = 1.78 (m; 4H; A); 2.52 (m; 4H; A'); 4.25 (s br; 4H; B). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 31.3 (s; A); 79.0 (d; B; $^1J_{\text{Rh,B}} = 15.0\text{ Hz}$). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2989 (w) [ν CH Alkan]; 2937 (s) [ν CH Alkan]; 2869 (s) [ν CH Alkan]; 2828 (s) [ν

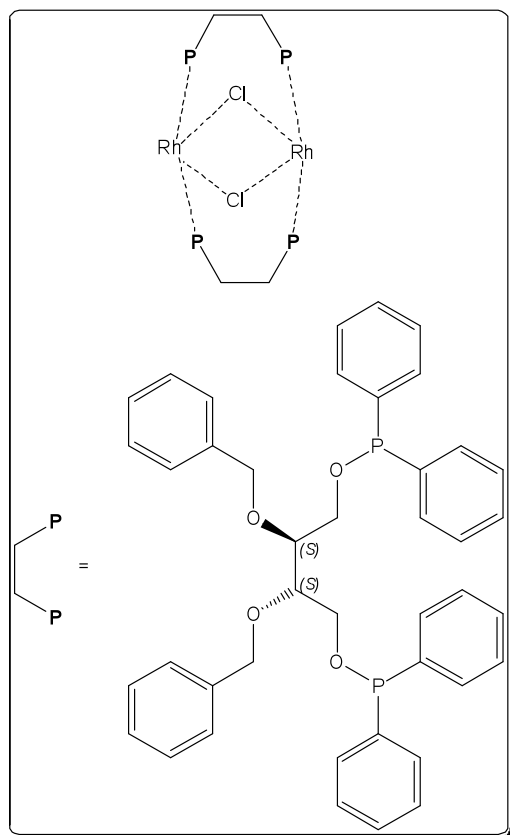
CH Alkan]; 1467 (w) [ν C=C Alken]; 1421 (w); 1327 (w); 1171 (w); 1150 (w); 1077 (w); 994 (w); 957 (s); 863 (w); 816 (w); 775 (w); 483 (w). **CHN:** C₁₆H₂₄Cl₂Rh (M = 493.08 g/mol) ber. C 38.97; H 4.91 gef. C 39.18; H 4.95.

4.14.2.4. [Rh^I(COD)₂]⁺BF₄⁻ (155)

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 500 mg (1.0 mmol) [Rh^I(μ_2 -Cl)(COD)]₂ (**155**) und 0.3 ml (3.0 mmol) Cyclooctadien in 15 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und unter Lichtausschluss portionsweise 400 mg (2.0 mmol) AgBF₄ zugegeben. Die Farbe der Lösung verändert sich augenblicklich von Gelb nach Rot und es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über eine Schutzgasfritte mit Celite klarfiltriert. Die Lösung wird eingeeengt und durch Zugabe von ca. 15 ml trockenem Diethylether kristallisiert das Produkt als braunroter Feststoff. Der Feststoff wird über eine P4-Fritte abfiltriert, mit ein wenig trockenem Diethylether gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet

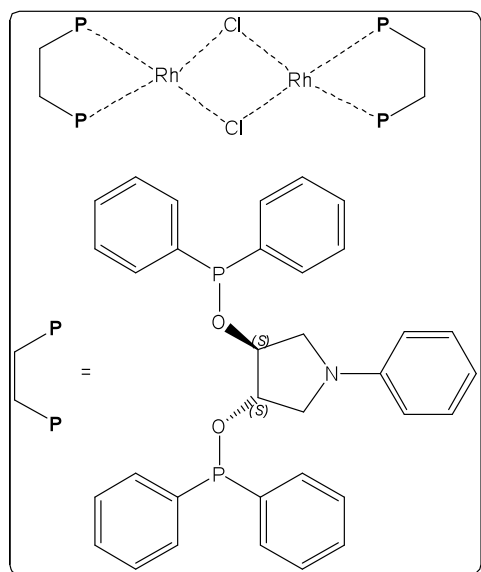


Ausbeute: 487 mg (1.2 mmol; 60 %) **Form:** braunroter Feststoff. **L_{sol}:** CHCl₃, gut (RT); CH₂Cl₂, gut (RT) Et₂O, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 200–205 °C (Zers.) (CH₂Cl₂/Et₂O/25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.41 – 2.65 (m; 8H; A); 5.35 (s br; 4H; B). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 30.1 (s; A); 107.9 (d; B; ¹J_{Rh,B} = 7.2 Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2992 (w) [ν CH Alkan]; 2932 (w) [ν CH Alkan]; 2884 (w) [ν CH Alkan]; 2836 (w) [ν CH Alkan]; 1479 (w); 1429 (w) [δ CH₂]; 1318 (w); 1164 (w); 1097 (m) [ν BF₄⁻]; 1051 (s) [ν BF₄⁻]; 994 (w); 862 (w); 827 (w); 784 (w); 524 (w); 448 (w). **CHN:** C₁₆H₂₄BF₄Rh (M = 406.07 g/mol) ber. C 47.32; H 5.96 gef. C 46.67; H 6.00.

4.14.2.5. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^2\text{-(S,S)-BzO}^{\text{Ph}}\text{POB})]_2$ (156)

Aus **69** und **154**. **Ausbeute:** nicht bestimmt. **Form:** gelber Feststoff; enthält noch Lösungsmittel. **L_{sol}:** CHCl₃, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 3.60–4.73 (m br; 10H; 1, 2, 3, 4, 5, 12); 6.83–7.86 (m; 30H; 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 34, 35, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 44). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 124.7 (s br; 19, 32; τ = 218 Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3053 (m) [ν CH Aromat]; 3003 (w) [ν CH Aromat]; 2926 (m) [ν CH Alkan]; 2870 (m) [ν CH Alkan]; 1958–1812 (w) [OK Aromat]; 1587 (w); 1571 (w); 1495 (w); 1479 (m); 1454 (m); 1434 (s) [ν Phosphinit]; 1380 (w); 1353 (w); 1307 (w); 1228 (m); 1181 (w); 1156 (w); 1098 (s) [ν Phosphinit]; 1069 (s) [ν Phosphinit]; 1025 (s) [ν Phosphinit];

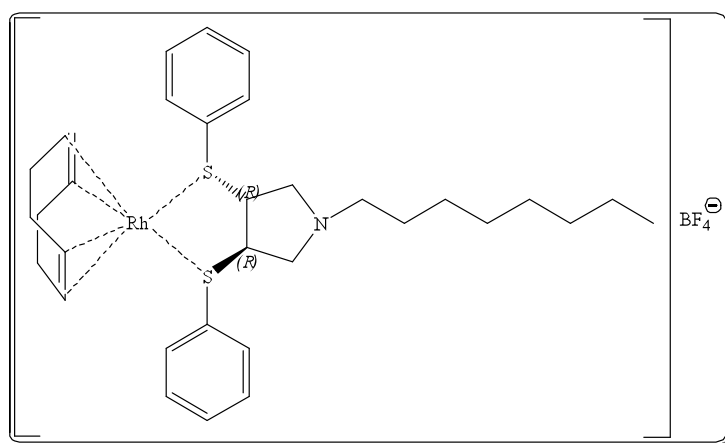
996 (m); 791 (m); 743 (s) [δ CH Aromat]; 694 (s) [δ CH Aromat]; 617 (w); 593 (w); 558 (w); 519 (s); 465 (w). **CHN:** C₄₅H₄₅F₆O₄P₂PdSb (M = 1053.95 g/mol)

4.14.2.6. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\kappa^2\text{-(S,S)-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]_2$ (157)

Aus **71** und **154**. **Ausbeute:** ca. 56 %. **Form:** gelber Feststoff; sehr empfindlich, labil; kühl und unter Schutzgas lagern. **L_{sol}:** CH₂Cl₂, gut (RT); Et₂O, schlecht (RT); Pentan, unlöslich. **T_{Sm}** = 133–137 °C (Zers.) (Et₂O/Pentan/25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 3.08 (m; 2H; 2, 5); 3.43 (m; 2H; 2', 5'); 5.13 (s br; 2H; 3, 4); 6.35 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 8.2 Hz); 6.69 (t; 1H; 9; ³J_{8,9;8,10} = 7.5 Hz); 7.15 – 7.83 (m; 22H; 8, 10, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = während

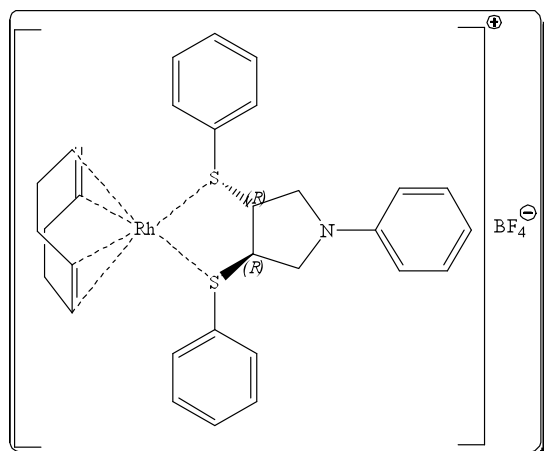
der Messung zersetzt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 140.6 (d; 12, 25; $^1J_{\text{Rh},12;\text{Rh},25} = 217.9$ Hz). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3050 (w) [ν CH Aromat]; 2923 (m) [ν CH Alkan]; 2857 (w) [ν CH Alkan]; 1600 (m) [ν C=C Aromat]; 1505 (m) [ν C=C Aromat]; 1477 (w) [ν C=C Aromat]; 1436 (m) [ν Phosphinit]; 1368 (m); 1261 (w); 1221 (w); 1186 (w); 1101 (s) [ν Phosphinit]; 1054 (m); 1020 (m); 910 (w); 888 (w); 803 (w); 745 (m) [δ CH Aromat]; 695 (s) [δ CH Aromat]; 521 (m); 443 (w). MALDI (m/z): nicht nachweisbar. CHN: $\text{C}_{70}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Rh}$ (M = 1401.91 g/mol) ber. 59.97; H 4.89; N 2.00; gef. C 59.93; N 5.17; N 1.84.

4.14.2.7. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-(R,R)-Oc}^{\text{Ph}}\text{SP})]^+\text{BF}_4^-$ (158)



Aus **67** und **155**; der Komplex wird mit trockenem Et_2O gefällt. **Ausbeute**: nicht bestimmt. **Form**: gelber Feststoff; enthält noch Lösungsmittel. **L_{sol}**: CH_2Cl_2 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 100–103 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25$ °C). ^1H -NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 0.91 (s br; 3H;

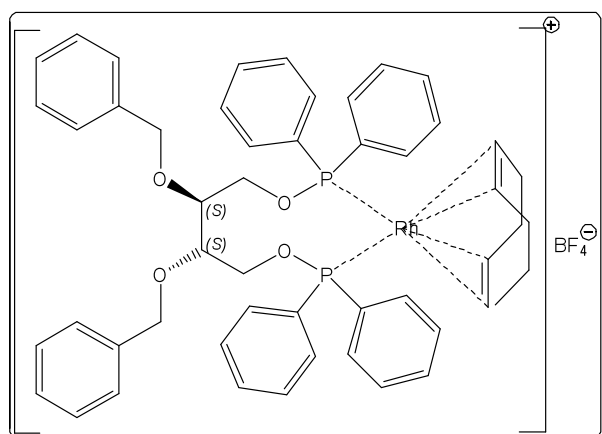
13); 1.35 (m br; 12H; 7, 8, 9, 10, 11, 12); 1.81 (m br; 4H; A); 2.28–3.05 (m; 9H; 2, 5, A'); 3.40 (s; 1H; 2, 5); 4.05–4.97 (m br; 6H; 3, 4; B); 7.35 (s br; 5H); 7.57 (s br; 3H); 7.88 (s br; 2H). (15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 25). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 14.5 (s; 13); 23.0 (s; 12); 27.5 (s; 11); 28.1 (s; 10); 28.5 (s; 9); 29.5 (s; 8); 29.7 (s; 7); 32.1 (s; A); 32.7 (s; A'); 47.0 (s; 2); 54.3 (s; 5); 58.3 (s; 6); 60.8 (s; 3); 61.3 (s; 4); 92.0 (m; B); 128.4 (s; 17, 23); 129.9 (s; 15, 19, 21, 25); 131.2 (s; 16, 18, 22); 131.9 (s; 24); 132.3 (s; 14); 135.8 (s; 20). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3054 (w) [ν CH Aromat]; 2925 (s) [ν CH Alkan]; 2854 (m) [ν CH Alkan]; 2791 (w) [ν CH Alkan]; 1582 (w) [ν C=C Aromat]; 1475 (m) [δ CH_2]; 1438 (w); 1058 (s br) [ν BF_4^-]; 959 (w); 866 (w); 816 (w); 741 (m) [δ CH Aromat]; 691 (m) [δ CH Aromat]; 521 (w); 488 (w). MALDI (m/z): 610 (M-BF_4^+). CHN: $\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{BF}_4\text{NRhS}_2$ (M = 697.55 g/mol) (Komplex x 0.5 äq. CH_2Cl_2) ber. C 53.67; H 7.05; N 1.81; gef. C 53.16; H 6.53; N 1.83.

4.14.2.8. (+)-[Rh^I(η⁴-COD)(κ²-(R,R)-Ph^{Ph}SP)]⁺BF₄⁻ (159)

Aus **68** und **155**; der Komplex wird mit trockenem Et₂O gefällt. **Ausbeute:** 53 %. **Form:** gelber Feststoff **L_{sol}:** CH₂Cl₂, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 116–120 °C (Zers.) (CH₂Cl₂/Et₂O/25 °C). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): (H,H-COSY) δ (ppm) = 1.65–1.94 (m; 2H; A); 2.00–2.37 (m; 2H; A'); 2.50 (m; 2H; A'); 2.60–2.71 (m; 2H; A); 3.22 (s br; 2H; 2, 5); 3.43 (s br; 2H; 2', 5');

4.02 (s br; 2H; 3, 4); 4.29 (s br; 2H; B); 4.57 (s br; 2H; B'); 6.23 (m; 2H; 7, 11); 6.59 (m; 1H; 9); 7.51 (s br; 6H); 7.90 (s br; 4H) (13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25). **¹H-Spektrum** bei –60 °C in CD₂Cl₂ sind sehr komplex. Nicht auswertbar **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 29.4 (s; A); 31.9 (s; A'); 49.7 (s br; 2, 5); 56.3 (s br; 3, 4); 89.2 (d; B; ²J_{Rh,B} = 11.6 Hz); 92.5 (d; B'; ²J_{Rh,B} = 11.6 Hz); 111.9 (s br; 7, 11); 118.0 (s br; 9); 126.7 (s br; 15, 21); 129.6 (s; 8, 10); 131.3 (s; 13, 17, 19, 23); 132.4 (s; 12, 18); 134.2 (s; 14, 16, 20, 22); 147.0 (6). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3056 (w) [ν CH Aromat]; 2920 (w) [ν CH Alkan]; 2876 (w) [ν CH Alkan]; 2834 (w) [ν CH Alkan]; 1599 (m) [ν C=C Aromat]; 1555 (w); 1505 (m) [ν C=C ASromat]; 1473 (m) [ν C=C Aromat]; 1439 (w); 1366 (m); 1341 (w); 1306 (w); 1278 (w); 1160 (w); 1053 (s br) [ν BF₄⁻]; 997 (w); 867 (w); 817 (w); 750 (m) [δ CH Aromat]; 692 (m) [δ CH Aromat]; 520 (w); 483 (w). **MALDI** (m/z): 574 [M-BF₄⁻]⁺. **CHN:** C₃₁H₃₇BF₄NRhS₂ (M = 677.15 g/mol) ber. C 54.96; H 5.50; N 2.07 gef. C 55.57; H 5.42; N 2.09.

Pol. [α]_D²⁰ = +113.6° (c = 0.22 / CH₂Cl₂).

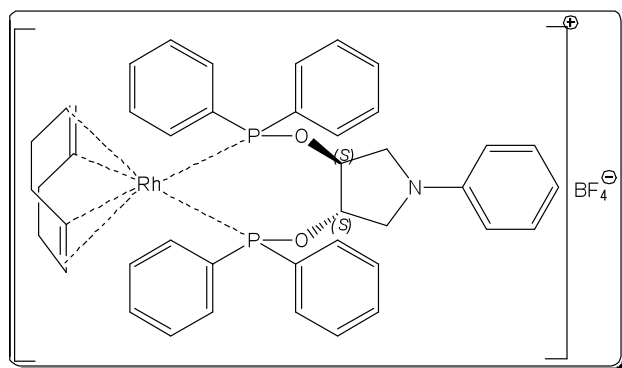
4.14.2.9. (+)-[Rh^I(η⁴-COD)(κ²-(S,S)-BzO^{Ph}POB)]⁺BF₄⁻ (160)

Aus **69** und **155**; das Lösungsmittel wird komplett entfernt und den Rückstand mehrere mal mit kaltem Et₂O gewaschen. **Ausbeute:** 76 %. **Form:** orangener Schaum; enthält noch Lösungsmittel. **L_{sol}:** CHCl₃, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **T_{sm}** = kein definierter Schmelzpunkt. **¹H-NMR** (200

MHz, 25 °C, CDCl₃): (H,H-COSY) δ (ppm) = 2.16 – 2.40 (m; 8H; A); 3.33 (m br; 4H; 1, 4); 3.88 (m; 2H; 2, 3); 4.20–4.33 (m; 5H; 5, 12, B); 4.59 (m; 1H; B'); 7.04–7.75 (m; 30H; 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 34, 35, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 44). ¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): (HMQC) δ (ppm) = 28.7 (s; A); 31.6 (s; A'); 72.3 (s; 5, 12), 72.8 (s; 2, 3); 78.4 (s; 1, 5); 101.5 (m; B); 103.8 (m; B'); 127.7 – 129.4 (m); 131.7 – 134.4 (m); 137.9 (s) (6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44). ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 124.3 (d; 19, 32; ¹J_{Rh,19;Rh,32} = 180.3). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3055 (w) [ν CH Aromat]; 3028 (w) [ν CH Aromat]; 2962 (w) [ν CH Alkan]; 2923 (w) [ν CH Alkan]; 2877 (w) [ν CH Alkan]; 2834 (w) [ν CH Alkan]; 1480 (w); 1453 (w); 1435 (m) [ν Phosphinit]; 1342 (w); 1311 (w); 1261 (w); 1227 (w); 1100 (s) [ν Phosphinit]; 1053 (s) [ν BF₄⁻]; 801 (m); 746 (m) [δ CH Aromat]; 697 (s) [δ CH Aromat]; 534 (m); 466 (m). CHN: C₅₀H₅₂BF₄O₄P₂Rh (M = 968.60 g/mol) ber. C 62.21; H 5.73 gef. C 61.30; H 5.25.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +27.5^\circ (c = 0.12 / \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

4.14.2.10. (+)-[Rh^I(η^4 -COD)(κ^2 -(*S,S*)-Ph^{Ph}POP)]⁺BF₄⁻ (161)



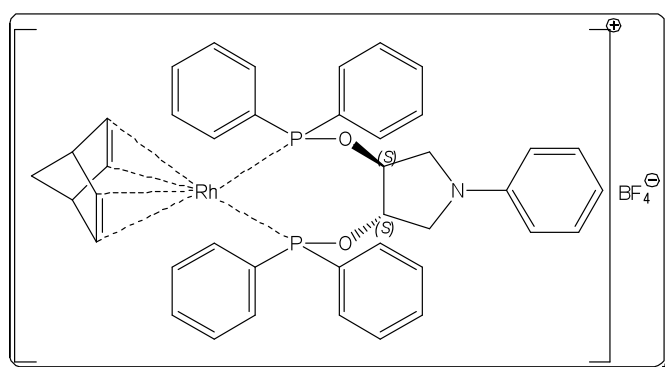
Aus **71** und **155**; der Komplex wird mit trockenem Et₂O gefällt; Rekrystallisiert durch langsame Diffusion von Et₂O in CH₂Cl₂ bei 25 °C. **Ausbeute:** 40 %. **Form:** gelb bis orangener Feststoff; enthält Lösungsmittel; stabil. **L_{sol}:** CHCl₃, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 154 °C

(CH₂Cl₂/Et₂O/25 °C). ¹H-NMR (600 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = alle Signale linienverbreitert. 2.29–2.51 (m; 8H; A); 3.28 (s; 2H; 2, 5); 3.72 (s; 2H; 2', 5'); 4.46 (s; 2H; 3, 4); 4.82 (s; 2H; B); 5.06 (s; 2H; B'); 6.49 (s; 2H; 7, 11); 6.74 (s; 1H; 9, 7.53–7.71 (m; 22H; 8, 10, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36). ¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 29.7 (s; A); 30.8 (s; A); 52.1 (s; 2, 5); 79.7 (s; 3, 4); 104.3 (s; B); 111.6 (s, 7, 11); 117.8 (s, 9); Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 128.7 (s); 129.2 (s); 131.3 (s); 131.6 (s); 132.2 (s); 132.6 (s) (8, 10, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37); 146.5 (s; 6). ³¹P{¹H}-NMR (242 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 128.3 (d; 12, 25; ¹J_{Rh,12;Rh,25} = 178.9 Hz). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3054 (w) [ν CH Aromat]; 2924 (m) [ν CH

Allkan]; 2853 (w) [ν CH Alkan]; 1599 (w) [ν C=C Aromat]; 1506 (w); 1436 (w); 1364 (w); 1055 (s br) [BF_4^-]; 748 (w) [δ CH Aromat]; 695 (m) [δ CH Aromat]; 521 (w). **MALDI** (m/z): 650 (M-COD-BF_4^+). **CHN**: $\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{BF}_4\text{NO}_2\text{P}_2\text{Rh}$ (M = 845.45 g/mol) (Komplex x 1 äq. CH_2Cl_2) ber. C 55.84; H 5.22; N 1.48 gef. C 56.47; H 4.99; N 1.65.

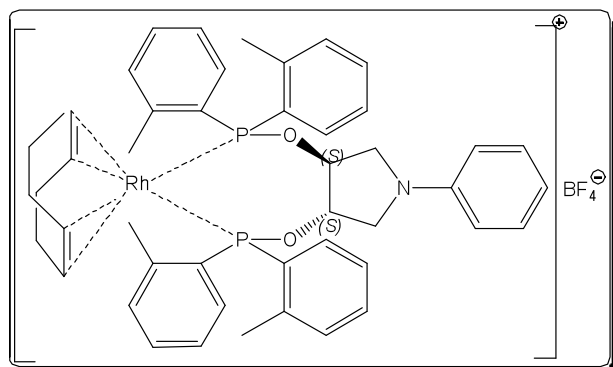
Pol. $[\alpha]_D^{20} = +51.1^\circ (c = 0.09 / \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

4.14.2.11. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-NBD})(\kappa^2\text{-(S,S)-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{BF}_4^-$ (**162**)



Aus **71** und $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-NBD})_2]^+\text{BF}_4^-$ (**164**); der Komplex wird mit trockenem Et_2O gefällt. **Ausbeute**: 40 %. **Form**: orangefarbener Feststoff; stabil; enthält Lösungsmittel. **L_{sol}**: CHCl_3 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **T_{sm}** = 155–160 °C (Zers.) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25$ °C). **$^1\text{H-NMR}$**

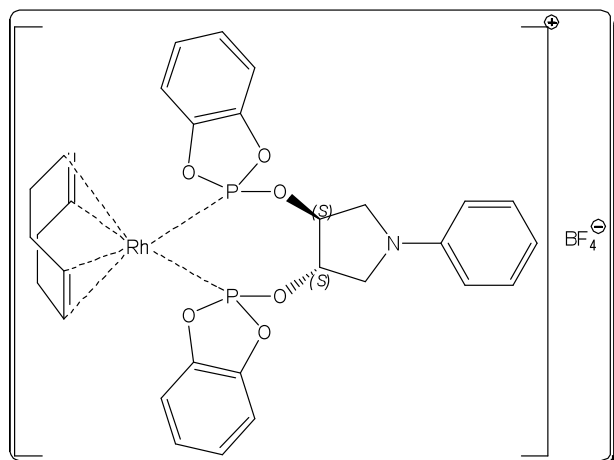
(200 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): (H,H-COSY) δ (ppm) = alle Signale linienverbreitert 1.58 (s; 2H; A); 3.35 (m; 2H; 2, 5); 3.63 (m; 2H; 2', 5'); 3.97 (s; 2H; B); 4.61 (s; 2H; C); 4.78 (s; 2H; C'); 4.89 (s br; 2H; 3, 4); 6.44 (s; 2H; 7, 11); 6.67 (s; 1H; 9); 7.44–7.69 (m; 22H; 8, 10, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (50 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): (HMQC) δ (ppm) = 52.4 (s; 2, 5); 53.6 (s; B); 70.7 (s br; A); 79.8 (s; 3, 4); 89.6 (s br; C); 93.5 (s br; C'); 111.7 (s; 7, 11); 117.4 (s; 9); Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 128.5 (s); 129.7 (s); 128.9 (s); 129.1 (s); 120.2 (s); 129.9 (s); 130.1 (s); 130.1 (s); 131.4 (s); 131.9 (s); 132.1 (s); 132.2 (s); 132.5 (s); (10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37); 146.4 (s; 6). **$^{31}\text{P-NMR}$** (81 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 134.4 (d; 12, 25; $^1J_{\text{Rh},12;\text{Rh},25} = 178.4$ Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3053 (w) [ν CH Aromat]; 2963 (w) [ν CH Aromat]; 2922 (w) [ν CH Alkan]; 2850 (w) [ν CH Alkan]; 1968 – 1819 (w) [OK Aromat]; 1599 (m) [ν C=C Aromat]; 1572 (w); 1506 (m) [ν C=C Aromat]; 1480 (w) [ν C=C Aromat]; 1435 (m) [ν Phosphinit]; 1362 (w); 1308 (w); 1186 (w); 1100 (s) [ν Phosphinit]; 1075 (s) [ν BF_4^-]; 1056 (s) [ν BF_4^-]; 996 (m); 898 (w); 746 (m) [δ CH Aromat]; 695 (s) [δ CH Aromat]; 563 (w); 523 (m). **MALDI** (m/z): 742 [M-BF_4^+]; 650 (M-COD-BF_4^+). **CHN**: $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{BF}_4\text{NO}_2\text{P}_2\text{Rh}$ (M = 829.41 g/mol)

4.14.2.12. (+)-[Rh^I(η⁴-COD)(κ²-(*S,S*)-Ph^TPOP)]⁺BF₄⁻ (163)

Aus **76** und **155**; der Komplex wird mit trockenem Et₂O gefällt. **Ausbeute:** **Form:** gelb bis orangener Feststoff; stabil; enthält noch sehr geringe Mengen an freien COD und Lösungsmittel. **L_{sol}:** CHCl₃, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 181–183 °C (CH₂Cl₂/Et₂O/25 °C). **¹H-NMR** (600 MHz,

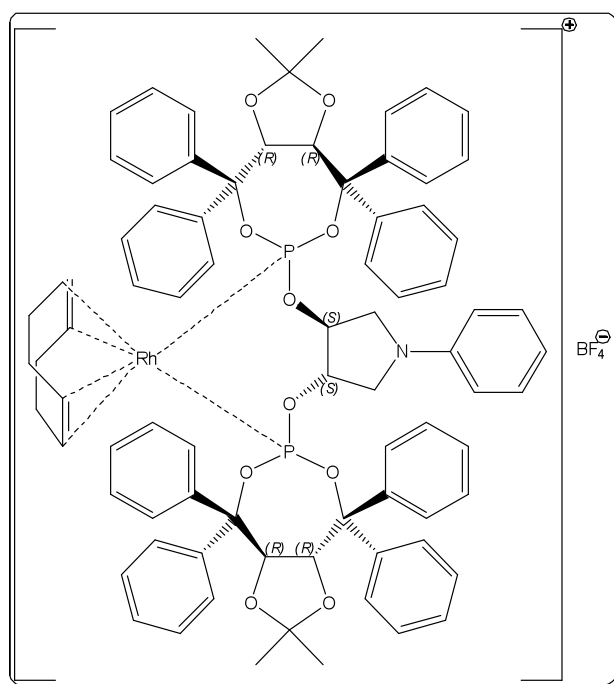
- 50 °C, CDCl₃): (H,H-COSY) δ (ppm) = 2.16 (s; 6H; 38, 40); 2.38 (m; 8H; B); 2.80 (s; 6H; 39, 41); 3.19 (pst; 2H; 2, 5; ^{ps}J = 8.5 Hz); 3.52 (pst; 2H; 2', 5'; ^{ps}J = 9.2 Hz); 4.19 (s br; 2H; A); 4.34 (s br; 2H; A'); 4.56 (s br; 2H; 3, 4); 6.33 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 8.4 Hz); 6.74 (t 1H; 9; ³J_{8,9;9,10} = 7.3 Hz); 6.86 (m; 2H); 7.12 (m; 4H); 7.48 (m; 6H); 7.70 (t; 2H; J = 7.1 Hz); 7.75 (t; 2H; J = 7.1 Hz); 9.49 (m; 2H) (8, 10; 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 27, 28, 29, 30, 33, 34, 35, 36). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): (HMQC) δ (ppm) = 21.5 (s; 38, 40); 23.0 (s; 39, 41); 30.1 (s; A); 30.3 (s; A'); 51.1 (s; 2, 5); 79.1 (s; 3, 4); 99.0 (s, B); 108.9 (s; B'); 11.4 (s; 7, 11); 117.9 (s; 9); Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiblizitätszuordnung möglich ist: 125.6 (s); 126.6 (t; J = 7.3 Hz); 128.6 (s); 129.0 (s); 129.2 (s); 132.4 (s); 132.9 (s); 133.6 (s); 134.5 (s); 140.8 (s); 142.2 (s); 142.6 (t; J = 17.7 Hz); 146.2 (s) (6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 144.3 (d; 12, 25; ¹J_{Rh, P} = 175.2 Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3050 (w) [ν CH Aromat]; 3006 (w) [ν CH Aromat]; 2923 (w) [ν CH Alkan]; 2878 (w); [ν CH Alkan]; 2839 (w) [ν CH Alkan]; 1598 (m) [ν C=C Aromat]; 1563 (w) [ν C=C Aromat]; 1505 (m) [ν C=C Aromat]; 1474 (m); 1450 (m) [ν Phosphinit]; 1280 (w); 1197 (w); 1132 (w); 1085 (s) [ν BF₄⁻]; 1053 (s) [ν BF₄⁻]; 892 (m); 805 (w); 754 (m) [δ CH Aromat]; 717 (w); 87 (w); 555 (w); 523 (w); 485 (w); 467 (w). **MALDI** (m/z): 706 [M-COD-BF₄]⁺. **CHN:** C₄₆H₅₁BF₄NO₂P₂Rh (M = 901.56 g/mol) (Komplex x 0.5 äq. CH₂Cl₂) ber. C 59.42; H 5.88; N 1.46 gef. C 60.04; H 5.56; N 1.35.

Pol. [α]_D²⁰ = +147.7° (c = 0.09 / CH₂Cl₂).

4.14.2.13. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-(S,S)-PhPhenphos})]^+\text{BF}_4^-$ (164)

Aus **80** und **155**; der Komplex wird mit trockenem Et_2O gefällt. **Ausbeute:** 88 %. **Form:** gelber Feststoff, enthält noch Lösungsmittel, instabil. **L_{sol} :** CHCl_3 , unlöslich (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 192–196 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25$ °C). **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, 25 °C, CD_3CN): δ (ppm) = 2.26–2.40 (m; 8H; A); 3.20–3.59 (m br; 4H; 2, 5); 4.38 (s; 2H; B); 5.29 (s br; 2H; 3,

4); 5.44 (s; 2H; B'); 6.08–7.40 (m; 13H; (7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 24). **$^{31}\text{P-NMR}$** (81MHz, 25 °C, CD_3CN): δ (ppm) = 148.5 (d; 12, 19; $^1J_{\text{Rh},12;\text{Rh},19}$ = 269.9 Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3104 (w) [ν CH Aromat]; 3037 (w) [ν CH Aromat]; 2943 (w) [ν CH Alkan]; 2875 (w) [ν CH Alkan]; 1599 (m) [ν C=C Aromat]; 1560 (w); 1505 (m) [ν C=C Aromat]; 1474 (s) [ν C=C Aromat]; 1362 (w); 1328 (w); 1226 (s) [ν Phosphit]; 1056 (s br) [ν BF_4^-]; 1005 (m) [Aromat]; 916 (w); 836 (s) [ν Phosphit]; 747 (m) [δ CH Aromat]; 693 (w); 625 (m); 542 (w); 519 (w). **MALDI** (m/z): 666 [$[\text{M}-\text{BF}_4]^+$]; 1013 [$[\text{Rh}(\text{PhPhenphos})_2]^+$]. **CHN:** $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{BF}_4\text{NO}_6\text{P}_2\text{Rh}$ (M = 785.31 g/mol)

4.14.2.14a. $(-)-[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-(S,R)-PhTadphos})]^+\text{BF}_4^-$ (165)

Aus **82** und **155**; der Komplex wird aus trockenem Et_2O /Pentan (RT) gefällt. **Ausbeute:** 31 %. **Form:** gelber Feststoff. **L_{sol} :** CHCl_3 , sehr gut (RT); Et_2O , sehr gut (RT); Pentan, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 188 °C (Zers.) ($\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}/25$ °C). **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, 25 °C, CDCl_3): (H,H-COSY) δ (ppm) = 0.16 (s; 6H; 18, 50); 0.80 (s; 6H; 19, 51); 1.78 (m; 4H; A, 2, 5); 2.16 (sext; 2H; A'); 3J = 6.8 Hz); 2.39 (sext; 2H; A''); 3J = 7.2 Hz); 2.44 (m; 4H; A''', 2, 5); 3.99 (s br; 2H; 3, 4); 5.08 (d; 2H; 14, 46;

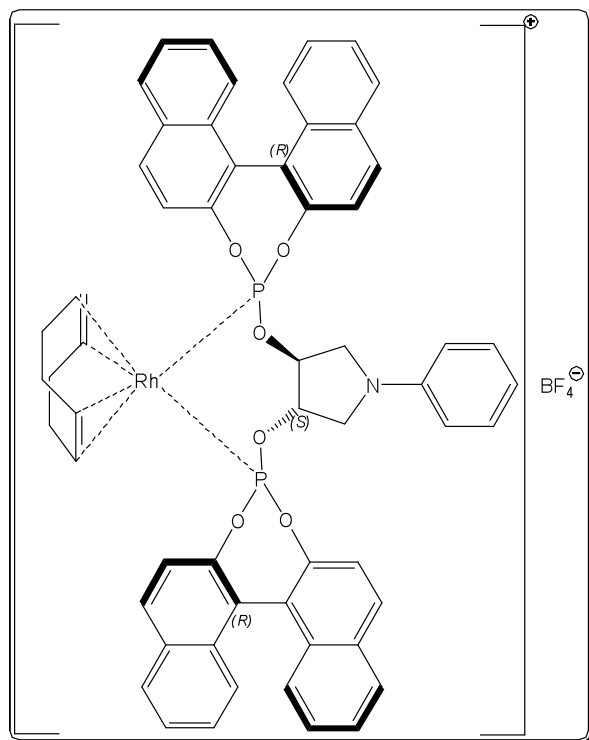
$^3J_{14,15;46,47} = 8.2$ Hz); 5.19 (s br; 2H; B); 5.58 (d; 2H; 15, 47; $^3J_{14,15;46,47} = 8.0$ Hz); 6.02 (s br; 2H; B'); 6.11 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 7.8$ Hz); 6.74 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} = 7.4$ Hz); 6.94–7.39 (m; 42H; 27, 28, 29, 30, 31, 39, 40, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): (HMQC) δ (ppm) = 26.2 (s; 18, 50); 27.5 (s; 19, 51); 29.1 (s; A); 32.0 (s; A'); 50.4 (s; 2, 5); 78.4 (s; 3, 4); 78.8 (s; 13, 47); 81.2 (s; 14, 46); 91.7 (m; 13, 16, 45, 46); 107.1 (d; B; $^1J_{\text{Rh,C}} = 8.0$ Hz); 107.3 (d; B'; $^1J_{\text{Rh,C}} = 8.0$ Hz); 112.2 (s; 7, 11); 114.9 (s; 17, 49); 118.1 (s; 9); Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 127.7 (s); 127.8 (s); 128.0 (s); 128.4 (s); 128.7 (s); 128.9 (s); 129.1 (s); 129.2 (s); 129.7 (s) (8, 10, 20, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 39, 40, 41, 42, 43, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73); 140.3 (s; 13, 48); 143.5 (s; 16); 144.1 (s; 45); 146.8 (s; 6). ^{31}P -NMR (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 112.7 (d; 12, 44; $^1J_{\text{Rh},12;\text{Rh},44} = 245.6$ Hz). IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3059 (w) [v CH Aromat]; 3011 (w) [v CH Aromat]; 2989 (w) [v CH Alkan]; 2932 (w) [v CH Alkan]; 2863 (w) [v CH Alkan]; 1599 (m) [v C=C Aromat]; 1558 (w); 1540 (w); 1507 (w); 1495 (m) [v C=C Aromat]; 1474 (w); 1448 (m) [v CH Aromat]; 1374 (m) [δ CH_3]; 1258 (m); 1215 (m); 1164 (m); 1086 (s) [v BF_4]; 1052 (s) [v BF_4]; 1031 (s); 996 (s) [v Phosphit]; 864 (w); 800 (w); 744 (w) [δ CH Aromat]; 698 (m) [δ CH Aromat]; 641 (w); 596 (w); 539 (w); 444 (w). MALDI (m/z): 1270 (M-COD-BF_4) $^+$. CHN: $\text{C}_{80}\text{H}_{79}\text{BF}_4\text{NO}_{10}\text{P}_2\text{Rh}$ (M = 1466.14 g/mol) ber. C 65.54; H 5.43; N 0.96 gef. C 65.00; H 5.64; N 0.94.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = -156.0 (c = 0.125 / \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

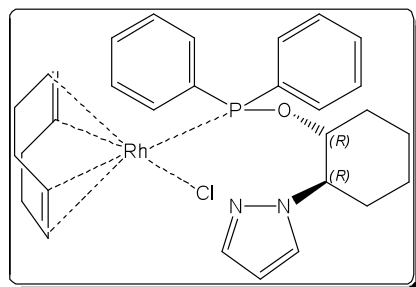
4.14.2.14b. (+)- $[\text{Rh}^1(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-PhTadpho)s}]^+\text{BF}_4^-$ (*dias-165*)

Aus *dias-82* und **155**. der Komplex wird aus trockenem Diethylether/Pentan (RT) gefällt. **Ausbeute:** 31 %. $T_{\text{Sm}} = 199\text{--}200$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}/25$ °C). **Form:** gelber Feststoff; enthält noch Lösungsmittel. L_{Sol} : CHCl_3 , sehr gut (RT); Et_2O , sehr gut (RT); Pentan, unlöslich (RT). ^1H -NMR (600 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 0.32 (s; 6H; 18, 50); 0.84 (s; 6H; 19, 51); 1.68–1.85 (m; 4H; B, 2, 5); 2.10 (m; 4H; B'); 2.46 (m; 4H; B'', 2, 5); 3.99 (s br; 2H; 3, 4); 5.21 (s br; 2H; A); 5.26 (d; 2H; 14, 46; $^3J_{14,15;46,47} = 8.2$ Hz); 5.58 (d; 2H; 15, 47; $^3J_{14,15;46,47} = 8.0$ Hz); 5.88 (s br; 2H; A'); 6.19 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 7.8$ Hz); 6.83 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} = 7.4$ Hz); 7.11–7.52 (m; 42H; 27, 28, 29, 30, 31, 39, 40, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). ^{31}P -NMR (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 112.5 (d; 12, 44; $^1J_{\text{Rh},12;\text{Rh},44} = 249.5$ Hz). IR-Spektrum identisch mit **165**.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +128.5 (c = 0.09 / \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

4.14.2.15. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})((S,R_a)\text{-PhBinphos})]^+\text{BF}_4^-$ (166)

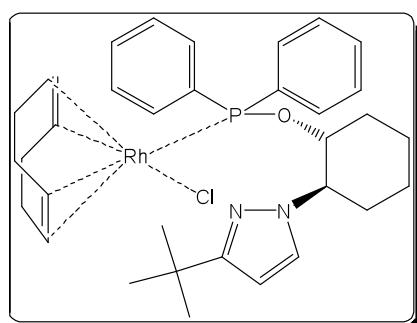
Aus **84** und **155**; der Komplex wird mit trockenem Diethylether gefällt. Bildung zweier Komplexe welche durch Waschen mit Toluol und Methanol nicht getrennt werden können. $^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = (Nebenprodukt) 119.0 (d; 50, 51; $^1J_{\text{Rh,P}} = 262.9$ Hz); 138.2 (d; 50, 51; $^1J_{\text{Rh,P}} = 247.7$ Hz).

4.14.2.16. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})(\kappa^1\text{-}(R,R)\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]$ (167)

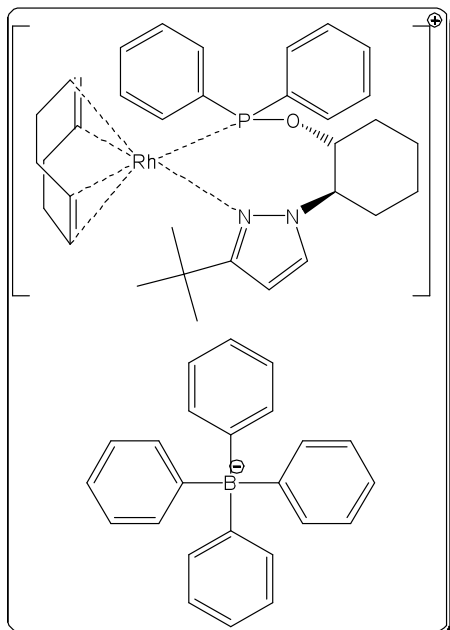
Aus **130** und **155**; der Komplex wird mit trockenem Pentan mehrere Male gewaschen. **Ausbeute:** nicht bestimmt. **Form:** gelber Feststoff, stabil. **L_{sol}:** CH_2Cl_2 , löslich (RT); Pentan, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 175–178 °C. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 1.48–2.75 (m; 16H; 3, 4, 5, 6, A); 2.75–2.97 (m; 2H; B); 4.44 (m; 1H; 2); 5.42 (m; 1H; 1); 5.68 (s br; 2H; B'); 6.37 (t; 23; $^3J_{22,23;23,24} = 2.0$ Hz); 7.70 (m; 2H); 7.15–7.82 (m; 10H) (9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 22, 24). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): (HMQC) δ (ppm) = 23.3 (s; 3); 24.4 (s; 4); 27.9 (s; A); 28.0 (s; A'); 32.5 (d; A''); $^3J_{\text{Rh,A}} = 2.5$ Hz); 32.7 (d; A'''); $^3J_{\text{Rh,A}} = 2.5$ Hz); 33.1 (s; 5); 33.9 (s; 6); 66.1 (d; 2; $^3J_{2,7} = 6.9$ Hz); 69.6 (d; B; $J_{\text{Rh,B}} = 13.5$ Hz); 70.2 (d; B'; $J_{\text{Rh,P}} = 13.5$ Hz); 80.4 (s; 1); 104.8 (s; 23); 108 (dd; B'''); $^1J_{\text{Rh,B''''}} = 9.2$ Hz, $^2J_{\text{B''''},7} = 5.0$ Hz); 110.0 (dd; B'''''); $^1J_{\text{Rh,B''''}} = 9.2$ Hz, $^2J_{\text{B''''},7} = 5.0$ Hz); 126.9 (pst; 9, 13, 15, 19; $^{\text{ps}}J = 9.9$ Hz); 127.3 (s; 24); 129.4 (s; 11); 130.1 (s; 17); 130.6 (d; 10, 12; $^3J_{7,10;7,12} = 12.3$ Hz); 131.1 (d; 16, 18; $^3J_{7,16;7,18} = 13.8$ Hz); 134.9 (d; 8; $^1J_{7,8} = 51.6$ Hz); 137.1 (d; 14; $^1J_{7,14} = 51.6$ Hz); 137.8 (s; 22). $^{31}\text{P-NMR}$ (81MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 116.9

(d; 7; $^1J_{\text{Rh},7} = 175.3$ Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3048 (w) [ν CH Aromat]; 3003 (w) [ν CH Aromat]; 2929 (s) [ν CH Alkan]; 2860 (m) [ν CH Alkan]; 2821 (w) [ν CH Alkan]; 1572 (w); 1509 (w); 1478 (w); 1433 (s) [ν Phosphinit]; 1395 (m); 1364 (w); 1335 (w); 1288 (w); 1222 (w); 1209 (w); 1179 (w); 1128 (w); 1101 (m); 1038 (s) [ν Phosphinit]; 985 (m); 953 (m); 877 (m); 824 (m); 793 (m); 752 (s) [δ CH Aromat]; 698 (s) [δ CH Aromat]; 622 (w); 560 (s); 528 (m); 501 (s). **MALDI** (m/z): 561 [$[\text{M}-\text{Cl}]^+$]. **CHN**: $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{OPRh}$ ($M = 596.93$ g/mol) ber. C 58.35; H 5.91; N 4.69 gef. C 58.87; H 6.08; N 4.83.

4.14.2.17. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})(\kappa^1\text{-}(\text{RS},\text{RS})\text{-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]$ (168)

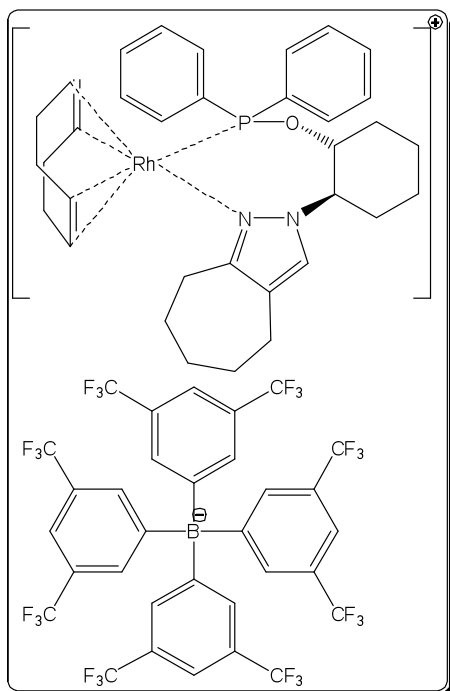


Aus **132** und **154**; der Komplex wird mit trockenem Diethylether gefällt. **Ausbeute**: 50 %. **Form**: gelber Feststoff, stabil. **L_{sol}**: CH_2Cl_2 , löslich (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, 25 °C, CDCl_3): (NOESY 25 °C, -40 °C) δ (ppm) = 1.42 (s; 11H; 4, 5; 26, 27, 28); 1.74 (m; 3H; 3; 4', 5'); 1.98 (2H; A); 2.20 (m; 2H; A'); 2.37 (m; 1H; 6); 2.41 (m; 4H; A'', A'''); 3); 2.59 (m; 1H; 6'); 2.87 (s br; 2H; B, B'); 4.47 (dt; 1H; 2; $^3J_{2,3} = 15.0$ Hz, $^3J_{1,2} = 2.72$ Hz); 5.48 (s br; 1H; 1); 5.76 (s br; 2H; B'', B'''); 6.22 (d; 1H; 23; $^3J_{23,24} = 2.0$ Hz); 6.75 (t; 2H; $^3J = 9.1$ Hz); 7.15 (t; 2H; $J = 5.9$ Hz); 7.41 (m; 4H); 7.83 (t; 2H; $J = 8.2$ Hz) (9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19); 7.93 (d; 1H; 24; $^3J_{22,23} = 2.0$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): (HMQC) δ (ppm) = 24.3 (s; 4); 25.2 (s; 5); 28.7 (s; A); 29.2 (s; A'); 31.3 (s; 26, 27, 28); 32.4 (s; 29); 33.5 (s; A'', A'''); 33.9 (s; 3); 34.7 (d; 6; $^3J_{6,7} = 7.6$ Hz); 66.8 (d; 2; $^3J_{2,7} = 6.9$ Hz); 70.1 (d; B; $^1J_{\text{Rh},\text{B}} = 13.4$ Hz); 71.4 (d; B'; $^1J_{\text{Rh},\text{B}'} = 13.5$ Hz); 80.8 (s; 1); 102.4 (s; 23); 110.8 (m; B'', B'''); 127.9 (pst; 6, 13, 16, 19; $^{\text{Ps}}J = 10.6$ Hz); 128.7 (s; 24); 130.2 (s; 11); 131.2 (d; 17; $^4J_{7,17} = 2.5$ Hz); 131.6 (d; 10, 12; $^3J_{7,10;7,12} = 12.0$ Hz); 133.4 (d; 16, 18; $^3J_{7,16;7,18} = 14.6$ Hz); 136.0 (d; 8; $^1J_{7,8} = 57.1$ Hz); 138.0 (d; 14; $^1J_{7,14} = 42.9$ Hz); 161.1 (s; 22). **$^{31}\text{P-NMR}$** (81MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 118.1 (d; 7; $^1J_{\text{Rh},7} = 173.9$ Hz). **MALDI** (m/z): 617 [$[\text{M}-\text{Cl}]^+$]. **CHN**: $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{ClN}_2\text{OPRh}$ ($M = 669.08$ g/mol).

4.14.2.18. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BPh}_4^-$ (**169**)

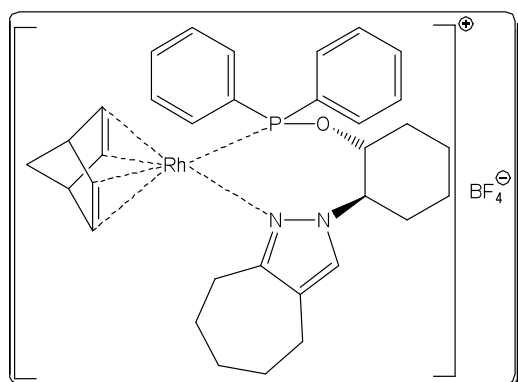
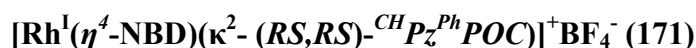
In Mutterlauge von **168** nachweisbar. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): (HMQC) δ (ppm) = 1.10 (s; 9H; 26, 27, 28); 1.27–2.44 (m; 16H; 3, 4, 5, 6, A); 3.59 (m; 1H; 2); 4.01–4.35 (m; 2H; B, 1); 4.75 (s; 1H; B'); 5.04 (s; 1H; B''); 5.24 (s; B'''); 6.16 (s; 23); 7.00–7.90 (m; 31H; (9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 24; b, c, d). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 97.7 (d; 7; $^1J_{\text{Rh},7} = 161.1$ Hz). **CHN**: $\text{C}_{58}\text{H}_{66}\text{BN}_2\text{OPRh}$ (M = 951.85 g/mol).

4.14.2.19. NMR-Experiment

 $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{CH}}\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{BARF}^-$ (**170**)

Aus 9 mg **133**, 21 mg NaBARF und 6 mg **155** in 0.4 ml (D_8)THF 15 min bei Raumtemperatur; neben **170a** ist auch der Komplex $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})(\kappa^1\text{-(RS,RS)-}^{\text{CH}}\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]$ **170b** sowie ein unbekannter Rhodiumkomplex **170c** nachweisbar. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81MHz, 25 °C, (D_8)THF): δ (ppm) = **170a** 105.4 (d; 7; $^1J_{\text{Rh},7} = 162.5$ Hz); **170c** 114.6 (d; 7; $^1J_{\text{Rh},7} = 173.4$ Hz); **1720** 119.4 (d; 7; $^1J_{\text{Rh},7} = 166.0$ Hz). **CHN**: $\text{C}_{67}\text{H}_{58}\text{BF}_{24}\text{N}_2\text{OPRh}$ (M = 1507.87 g/mol).

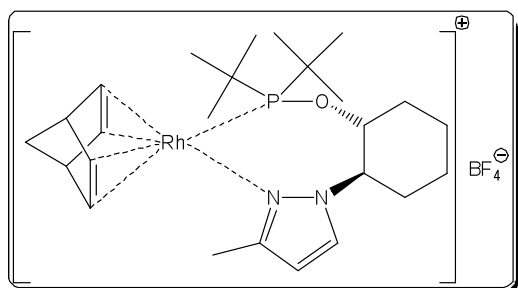
4.14.2.20. NMR-Experiment



Aus 11 mg **133** und 10 mg $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-NBD})_2]^+\text{BF}_4^-$ in 0.4 ml C_6D_6 für 15 min bei Raumtemperatur. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, C_6D_6): (HMQC; H,H-COSY) δ (ppm) = 1.05 (s; 2H; A); 1.06–1.93 (m; 14H 3, 4, 5, 6, 26, 27, 28); 2.63 (s br; 3H; 25, 29); 3.02 – 3.21 (m; 4H; B, C, 29); 3.58 (s br; 1H; C'); 4.17 (s br; 1H; 2); 5.51 (s br; 1H; C''); 5.69 (s br; 1H; C'''); 5.91 (s br; 1H; 1); 6.66–8.21 (m; 11H; 9,

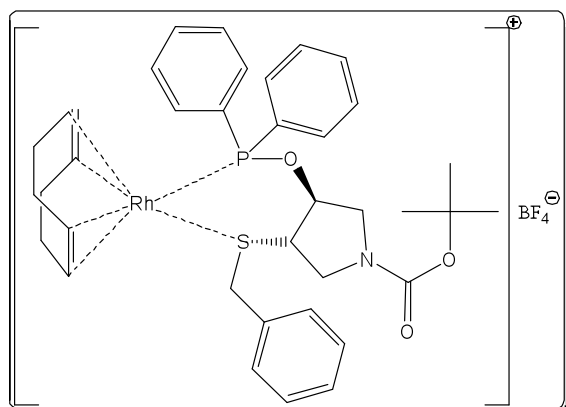
10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81MHz, 25 °C, C_6D_6): δ (ppm) 122.7 (d; 7; $^1J_{\text{Rh},7} = 200.0$ Hz). **MALDI** (m/z): 939 $[\text{Rh}+2\text{Ligand-BF}_4]^+$; 613 $[\text{M-BF}_4]^+$. **CHN**: $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{BF}_4\text{N}_2\text{OPRh}$ (M = 700.39 g/mol).

4.14.2.21. NMR-Experiment



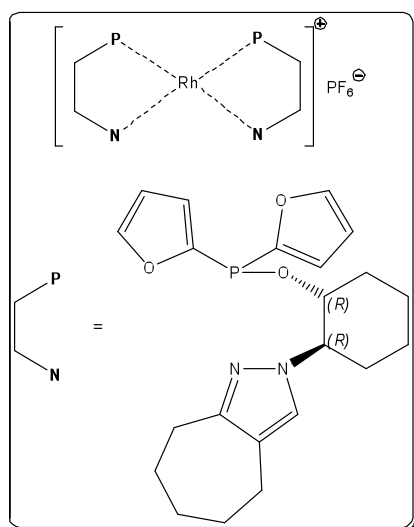
Aus 11 mg **135** und 10 mg $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-NBD})_2]^+\text{BF}_4^-$ in 0.4 ml CD_2Cl_2 für 15 Minuten bei Raumtemperatur; enthält Lösungsmittel. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): (HMQC) δ (ppm) = 0.88–1.97 (m; 28H; 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11, 13, 14, 15; A); 2.78 (s; 3H; 22); 4.13 (s br; 2H; B); 4.73 (s br; 1H; C); 4.87 (s br;

1H; C'); 5.05 (s br; 1H; 1); 5.29 (s br; 1H; C''); 5.35 (s br; 1H; C'''); 5.53 (s br; 1H; 2); 6.38 (s br; 1H; 21); 7.66 (s br; 1H; 20). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): (HMQC) δ (ppm) 17.0 (s; 22); 24.5 (m; 4, 5); 28.7 (m; 9, 10, 11, 13, 14, 15); 35.0 (s; 6); 40.3 (m; 8, 12); 50.6 (s; A); 62.1 (s; C); 65.5 (m; B, C', 2); 81.9 (s; 1); 82.8 (s; C''); 86.0 (s; C'''); 110.3 (s; 23); 130.2 (s; 24); 149.2 (s; 21). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) 155.8 (d br; 7; $^1J_{\text{Rh},7} = 172.5$ Hz). **MALDI** (m/z): 519 $[\text{M-BF}_4]^+$. **CHN**: $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{BF}_4\text{N}_2\text{OPRh}$ (M = 700.39 g/mol).

4.14.2.22. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^1\text{-(RS,RS)-Boc}^{\text{Bz}}\text{S}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{BF}_4^-$ (173)

Aus **1225** und **155**; die langsame Zugabe des Liganden erfolgt bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$; der Komplex wird mit trockenem Et_2O gefällt. **Ausbeute:** 43 %. **Form:** gelber Feststoff; enthält Lösungsmittel. **L_{Sol}:** CHCl_3 , sehr gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **T_{Sm}** = $133\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25\text{ }^\circ\text{C}$). **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 1.33 (s; 4.5H; 8, 9, 10;

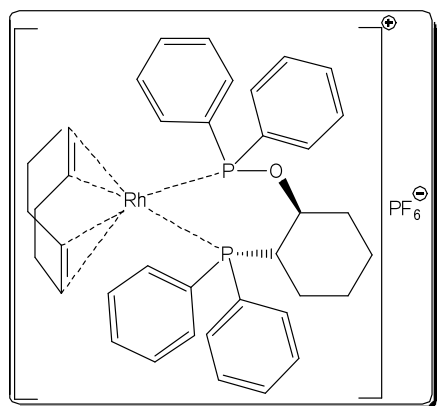
11); 1.41 (s; 4.5H; 8, 9, 10; I2); 2.21–2.63 (m; 8H; A; I1m I2); 2.74–4.10 (m; 7H; 2, 4, 5; 11, I2); 3.61 (0.5H); 3.93–4.10 (m; 2H; B; I1, I2); 4.25 (s; 0.5H; 3; I1); 4.51 (s; 0.5H; 5.33 (s; 2H; B'; I1, I2); 7.08–7.98 (m; 15H). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (81 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 130.6 (d; 18; $^1J_{\text{Rh},18} = 165.0\text{ Hz}$); 129.9 (d; 18'; $^1J_{\text{Rh},18'} = 163.9\text{ Hz}$). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3057 (w) [ν CH Aromat]; 2963 (w) [ν CH Alkan]; 2925 (w) [ν CH Alkan]; 2882 (w) [ν CH Alkan]; 2835 (w) [ν CH Alkan]; 1695 (m) [ν Carbamat]; 1478 (w); 1455 (w); 1434 (w); 1402 (m); 1367 (w); 1256 (w); 1164 (w); 1135 (w); 1101 (m); 1054 (s) [ν BF_4^-]; 997 (w); 915 (w); 865 (w); 828 (w); 754 (w) [δ CH Aromat]; 700 (m) [δ CH Aromat]; 580 (w); 520 (w); 492 (w). **MALDI** (m/z): 704 [M-BF_4^-]⁺. **CHN:** $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{BF}_4\text{NO}_3\text{PRhS}$ ($M = 791.49\text{ g/mol}$)

4.14.2.23. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{CH}}\text{Pz}^{\text{Fu}}\text{POC})_2]^+\text{PF}_6^-$ (174)

Aus **134**, **154** und AgPF_6 ; **Form:** gelber Feststoff. **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2): (HMQC) δ (ppm) = 1.24–2.92 (m; 16H; 3, 4, 5, 6, 23, 24, 25, 26, 27); 3.74 – 4.28 (m; 1H; 1); 6.0 (s; 0.5H); 6.37 (s; 1H); 6.77 (s br; 1.5H); 7.03 (s; 1H); 7.34 (s; 1H); 7.74 (s; 1H); 7.88 (s; 1H) (10, 11, 12, 15, 16, 17, 22). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (50 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3): (HMQC) δ (ppm) = 25.1 (s;); 25.7 (s;); 25.9 (s;); 27.1 (s;); 29.3 (s;); 30.4 (s;); 32.2 (s;); 32.8 (s;); 64.8 (m; 2); 83.0 (s; 1); 111.4 (m; 11, 16); 118.6 (m; 12); 123.9 (m; 17); 124.2 (s; 21); 126.7 (s; 22); 145.8 (m; 8,

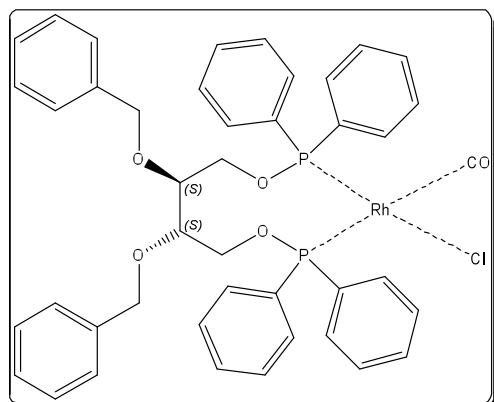
MALDI (m/z): 1318 [M-2Liganden-BF₄⁻]⁺; 710 [M-BF₄⁻3Liganden]⁺ **CHN**: C₁₃₂H₁₆₈BF₄N₁₂O₁₆P₄RhS₄ (M = 2620.68 g/mol) ber. C 60.50; H 6.46; N 6.41 gef. C 60.31 H 6.58; N 6.64.

4.14.2.25. NMR-Experiment



Aus 23 mg **139**, 2 Tropfen COD 15 mg AgPF₆ und 12 mg **155** in 0.4 ml CD₂Cl₂ für 15 min bei Raumtemperatur; in Lösung befinden sich noch Lösungsmittelreste und ein Überschuss an freiem COD. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): (HMQC) δ (ppm) = 1.07–2.09 (16H; 3, 4, 5, 6, A); 2.69 (?; 1H; 2); 3.90 (s br; 1H; 1); 4.23 (s br; 1H; B); 4.39 (s br; 1H; B'); 4.59 (s br; 1H; B''); 5.03 (s br; 1H; B'''); 7.41–8.08 (m; 20H; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 25.3 (m; 5); 25.9 (m; 4); 28.1 (s; A); 30.4 (s; A'); 31.6 (s; A''); C-A''' im Lösungsmittelbereich; 35.6 (m; 6); 37.8 (m; 2); 78.6 (s; 1); 99.4 (m; B); 100.5 (m; B'); 105.1 (m; B''); 109.4 (m; B'''); 128.4 – 135.8 (m; 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32). **³¹P{¹H}-NMR** (81MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = - 143.1 (sep; PF₆⁻; ¹J_{P,F} = 710.3 Hz); 18.6 (dd; 20; ¹J_{Rh,20} = 140.9 Hz, ²J_{7,20} = 50.6 Hz); 119.2 (dd; 7; ¹J_{Rh,7} = 140.9 Hz, ²J_{7,20} = 50.6 Hz). **MALDI** (m/z): 571 [M-COD-PF₆]⁺ **CHN**: C₃₉H₄₆F₆OP₂Rh (M = 840.60 g/mol).

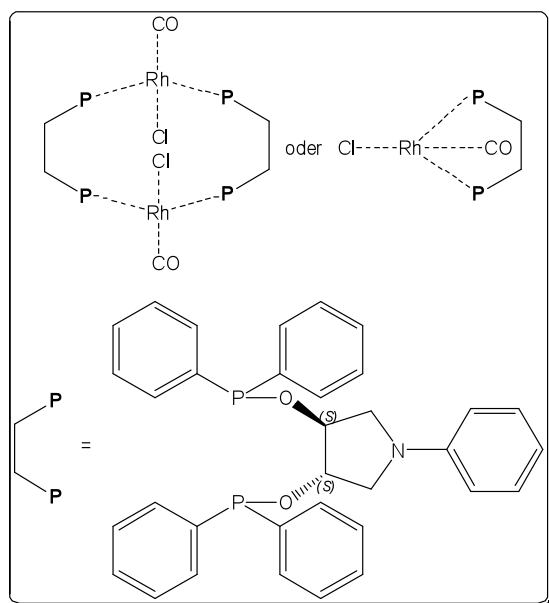
4.14.2.26. [Rh(I)(Cl)(CO)(κ²-(S,S)-BzO^{Ph}POB)] (177)



Aus **169** und [Rh(I)(Cl)(CO)₂]₂; im ³¹P-NMR-Spektrum ist noch eine weitere unbekannte nachzuweisen. **Ausbeute**: nicht bestimmt. **Form**: gelber Feststoff; enthält noch Lösungsmittel. **L_{sol}**: CHCl₃, gut (RT); CH₂Cl₂, gut (RT); (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 140 °C (Zerr.) (CH₂Cl₂/Et₂O/ 25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 3.89–4.80 (m; 10H; 1, 2, 3, 4, 5, 12); 7.23–

7.89 (m; 30H; 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 34, 35, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 44). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 67.2 (s; 2); 67.5 (s; 3); 73.2 (s; 11); 73.3 (s; 11); 77.4 (s; 1); 78.4 (s; 5); 128.2 (m); 131.6 (m); 138.3 (m) (6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44); 186.1 (d; CO; $^1J_{\text{Rh},19} = 65.1$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 123.3 (dd; 19, 32; $^1J_{\text{Rh},19;\text{Rh},32} = 129.0$ Hz, $^2J_{19,32} = 59.0$ Hz). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = CO-Bereich: 1985 (s). CHN: $\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{ClO}_5\text{P}_2\text{Rh}$ (M = 837.08 g/mol)

4.14.2.27. (-)-*trans*- $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\text{CO})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]_2$ (178)



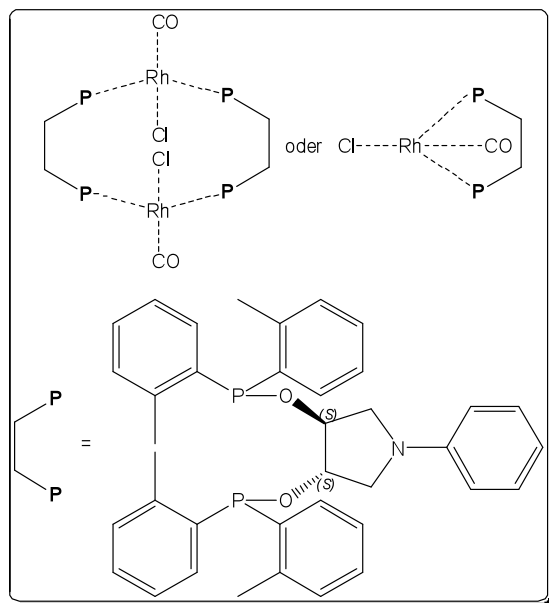
Aus **71** und $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$. **Ausbeute:** 73 %. **Form:** gelber Feststoff; enthält 0.5 äq. Et_2O . **LSol:** CHCl_3 , gut (RT); CH_2Cl_2 , gut (RT); MeCN, unlöslich (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 140 °C (Zers.) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25$ °C). ^1H -NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 3.35 (d; 2H; 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 11.3$ Hz); 3.67 (dd; 2H; 2', 5'; $^2J_{2,2';5,5'} = 9.3$ Hz, $^3J_{2,3;4,5} = 2.8$ Hz); 5.84 (d br; 2H; 3, 4, $^3J_{2,3;4,5} = 3.1$ Hz); 6.37 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 8.0$ Hz); 6.69 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} = 7.3$ Hz); 7.19 (t; 2H; 8, 10; $^3J_{7,8;8,9;9,10} = 7.7$ Hz);

7.30 (t; $J = 7.6$ Hz), 7.35 (t; $J = 7.6$ Hz), 7.42 (t; $J = 7.3$ Hz), 7.70 (dd; $J = 12.1$ Hz, $J = 6.6$ Hz), 7.75 (dd; $J = 12.1$ Hz, $J = 6.6$ Hz); (20H; 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 53.2 (s; 2, 5); 80.6 (s; 3, 4); 111.8 (s; s; 7, 11); 116.0 (s; 9); 128.6 (pt; 15, 17, 21, 23, 28, 30, 34, 36; $^{\text{ps}}J = 8.3$ Hz); 129.4 (s; 8, 10); 129.4, 129.6 (s; 16, 22, 29, 35); 130.2, 130.5 (d; 14, 18, 20, 24, 27, 31, 33, 37; $^3J_{\text{P},\text{C}} = 22.1$ Hz); 137.1 (m; 13, 19, 26, 32); 147.5 (s; 6); 186 (td; A; $^1J_{\text{Rh},\text{C}} = 74.5$ Hz, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 16.6$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 120.4 (d; 12, 25; $^1J_{\text{Rh},\text{P}} = 134.6$ Hz). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3052 (w) [ν CH Aromat]; 2847 (w) [ν CH Alkan]; 1981 (s) [ν CO]; 1597 (w); 1504 (m); 1460 (w); 1433 (m); 1357 (m); 1185 (w); 1101 (m) [ν Phosphinit]; 1056 (m) [ν Phosphinit]; 997 (s) [ν Phosphinit]; 916 (w); 743 (m) [δ CH Aromat]; 693 (s) [δ CH Aromat]; 531 (s). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = CO-Bereich: 2038 (m);

1988 (s). **ESI** (m/z): 681 [M-Cl]⁺; 650 [M-Cl-CO]⁺. **CHN**: C₃₅H₃₃ClNO₃P₂Rh (M = 715.95 g/mol) ber: C 58.72; H 4.65; N 1.96 gef. C 58.69; H 4.61; N 1.65.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = -49.7^\circ (c = 0.003 / CHCl_3)$.

4.14.2.28. *trans*-[Rh^I(μ₁-Cl)(CO)(κ²-*(S,S)*-Ph^TPOP)] (179)

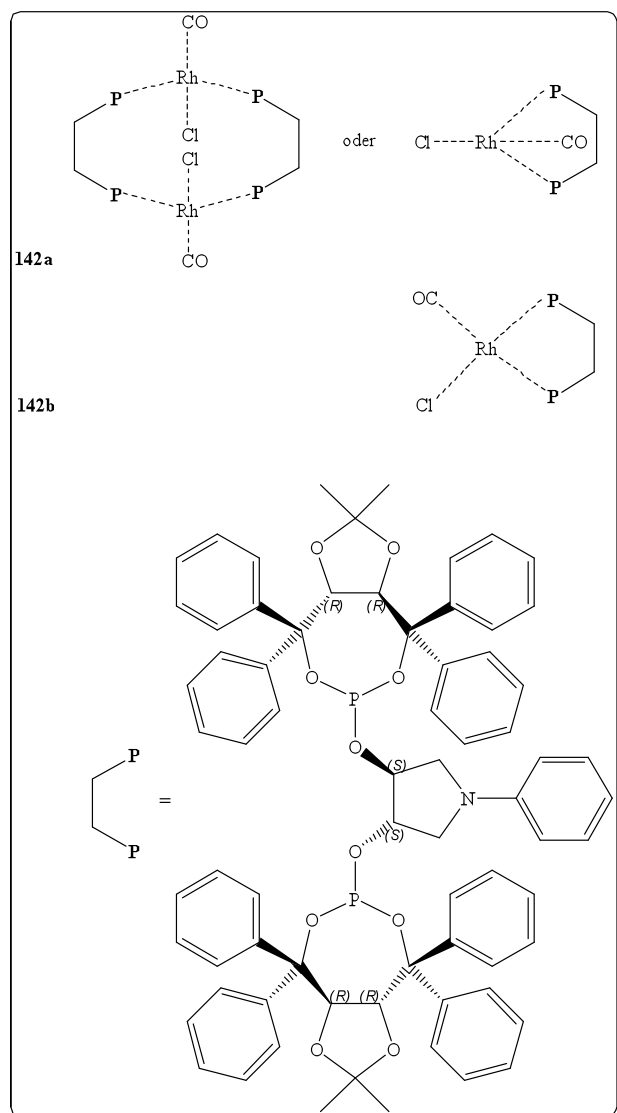


Aus **76** und [Rh^I(μ₂-Cl)(CO)₂]₂. **Ausbeute**: 73 %.

Form: gelber Feststoff; sehr instabil. **Lsol**: CHCl₃, gut (RT); CH₂Cl₂, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT).

¹H-NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.23 (s br; 6H; 38, 40); 2.39 (s br; 6H; 39, 41); 3.95 (s br; 2H; 2, 5); 4.26 (s br; 2H; 2', 5'); 5.89 (s br; 2H; 3, 4); 6.50 (s br; 2H; 7, 11); 6.73 (s br; 1H; 9); 7.00–8.02 (m br; 18H; 8, 10; 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 33, 34, 35, 36). **³¹P{¹H}-NMR** (242 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 11.9 (d; 12, 25;

¹J_{Rh,12;Rh,25} = 134.5 Hz). **CHN**: C₃₅H₃₃ClNO₃P₂Rh (M = 715.95 g/mol)

4.14.2.29a. *trans*- [Rh^I(μ₁-Cl)(CO)(κ²-(*S,R*)-PhTadphos)] (**180a**)*cis*- [Rh^I(μ₁-Cl)(CO)(κ²-(*S,R*)-PhTadphos)] (**180b**)

Aus **82** und [Rh^I(μ₂-Cl)(CO)₂]₂. Die Komplexe werden mit Pentan gefällt; laut ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum enthält der Feststoff ca. 70 % **180a** und ca. 30 % **180b**; NMR-Daten ohne *cis*-Isomer. **Ausbeute:** 68 %. **Form:** gelber Feststoff; enthält noch Lösungsmittel; **L_{Sol}:** CHCl₃, gut (RT); CH₂Cl₂, gut (RT). **T_{Sm}** = 177 °C (Zers.) (CH₂Cl₂ / Pentan / 25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.14 (s; 6H; 18, 50); 0.84 (s; 6H; 19, 51); 1.35 – 1.81 (m; 4H; 2, 5); 4.46 (s; 2H; 3, 4); 4.92 (d; 2H; 14, 46; ³J = 8.5 Hz); 5.33 (d; 2H; 15, 47; ³J = 8.5 Hz); 5.89 (d; 2H; 7, 11; ³J = 7.8 Hz); 6.71–7.46 (m; 43H; 9, 27, 28, 29, 30, 31, 39, 40, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 26.2 (s; 18, 50); 27.6 (a; 19, 51); 51.3 (s; 2, 5); 79.9 (s; 3, 4); 80.2 (s; 14, 45); 82.0 (s; 15, 47); 87.5 (t;

13, 45; *J* = 4.5 Hz); 90.1 (t; 16, 48; *J* = 4.5 Hz); 113.5 (s; 7, 11); 114.1 (s; 17, 49); 115.7 (s; 9); Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 126.8 (s), 127.4 (s), 127.5 (s), 128.0 (s), 128.3 (s), 128.7 (s), 128.9 (s), 129.0 (s), 129.5 (s) (8, 10, 20, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 39, 40, 41, 42, 43, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73); 141.1 (s; 13, 48); 141.5 (s; 16); 144.9 (s; 45); 147.5 (s; 6). 183.3 (dt; CO; ¹J_{Rh,C} = 71.7 Hz, ²J_{P,C} = 16.5 Hz). **³¹P{¹H}-NMR** (242 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1117.3 (d; 12, 25; ¹J_{Rh,P} = 209.5 Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3060 (w) [ν CH Aromat]; 2990 (w) [ν CH Alkan]; 2935 (w) [ν CH Alkan]; 1994 (s) [ν CO]; 1599 (m); 1503 (m); 1449 (m); 1376 (m); 1214 (m); 1165 (w); 1082 (w); 1052 (w); 984 (s br) [ν Phosphit]; 925 (m); 868 (w); 788 (w); 744 (m) [δ CH Aromat]; 698 (s) [δ CH Aromat]; 657 (w); 589

(w); 508 (w). **IR** (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = CO-Bereich: 2025 (m); 2011 (m); 1994 (s). **CHN**: $\text{C}_{73}\text{H}_{67}\text{ClNO}_{11}\text{P}_2\text{Rh}$ ($M = 1334.63$ g/mol) ber. 65.70; H 5.06; 1.05 gef. C 64.80; H 5.00; N 0.97.

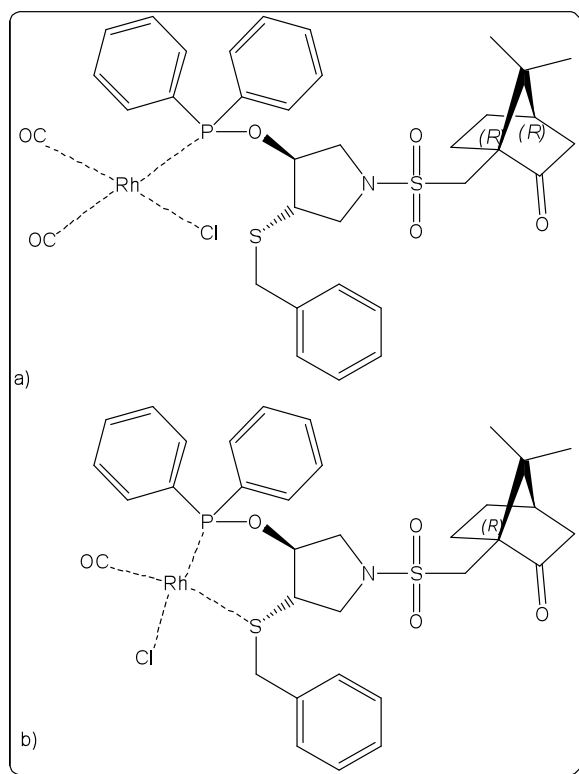
4.14.2.29b. *trans*- $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\text{CO})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-PhTadphos})]$ (dias-180a)

***cis*- $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\text{CO})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-PhTadphos})]$ (dias-180b)**

Aus *dias*-82 und $[\text{Rh}(\text{I})(\text{Cl})(\text{CO})_2]_2$. Rasche Hydrolyse der gebildeten Komplexe.

4.14.2.30. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\text{CO})(\kappa^2\text{-trans-}(RS,RS,S)\text{-Cam}^{\text{Bz}}\text{S}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ (181a)

$[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\text{CO})_2(\kappa^1\text{-trans-}(RS,RS,S)\text{-Cam}^{\text{Bz}}\text{S}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ (181a)



Aus **124** und $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$. **Ausbeute:**

nicht bestimmt. **Form:** gelber Schaum; gefällt

mit Et_2O ; enthält noch Lösungsmittel. **L_{Sol} :**

CH_2Cl_2 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **^1H -**

NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) =

0.77 (s; 1.5H; 14); 0.81 (s; 1.5H; 15); 1.07 (s;

3H; 15)); 1.41 (m; 1H; 8); 1.67 (m; 1H; 9);

1.87–2.07 (m; 3H; 11; 8', 9'); 2.42 (m; 2H;

10; 11'); 2.85 (m; 1H; 6); 3.15–3.54 (m; 3H;

2, 5, 6'); 3.70–3.97 (m; 5H; 2, 4, 5, 16); 4.94,

5.57 (s x 2; 1H; 3); 7.29–7.76 (m; 15H; 18, 19,

20, 21, 22, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 34,

35). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (150 MHz, 25 °C,

CD_2Cl_2): δ (ppm) = 19.5 (s; 14; D1); 19.6 (s;

14; D2); 19.6 (s; 15; D1); 19.6 (s; 15; D2);

15.1 (s; 8; D1, D2); 26.9 (s; 9; D1, D2); 35.9 (s; 16; D1); 36.1 (s; 16; D2); 42.5 (s; 10; D1,

D2); 42.7 (s; 11; D1, D2); 45.1 (s); 45.2 (s); 45.2 (s); 45.3 (s) 45.8 (s) (6; D1, D2); 47.9 (s; 13;

D1); 47.9 (s; 13; D2); 48.5 (s); 48.6 (s); 48.6 (s); 48.7 (s); 48.7 (s) (4; D1, D2); 51.3 (s) (s; 2;

D1); 51.6 (s; 2; D2); 52.1 (s); 52.2 (s); 52.2 (s) (5; D1, D2); 57.9 (s); 57.9 (s); 58.0 (s) (7; D1,

D2); 82.7 (s); 82.8 (s); 82.9 (s) (3; D1, D2); 127.2 – 137.6 (m; 17, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25,

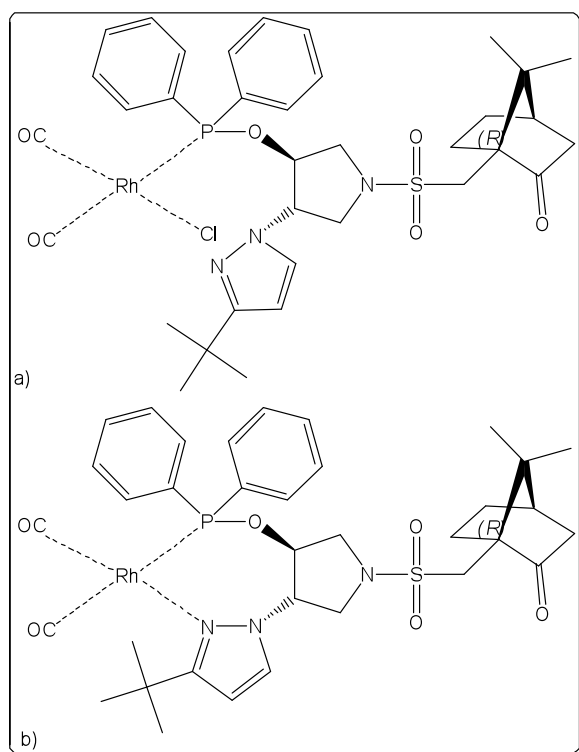
26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35; D1, D2); 185. (s br; 36; D1, D2); 214.5 (s); 214.5 (s);

214.6 (s); 214.6 (s); 214.6 (s) [12; D1, D2] **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm)

= 118.7 (d br, 23; D1, D2; $^1J_{\text{Ph,P}} = 134.2$ Hz); 118.8 (d; 23; D1, D2; $^1J_{\text{Ph,P}} = 134.2$ Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3056 (w) [ν CH Aromat]; 2957 (s) [ν CH Alkan]; 2924 (s) [ν CH Alkan]; 2855 (m) [ν CH Alkan]; 1989 (s) [ν CO]; 1743 (s) [ν Keton]; 1541 (m); 1455 (m); 1436 (m); 1416 (w); 1375 (w); 1343 (m) [ν Sulfon]; 1260 (w); 1185 (w); 1148 (m) [ν Sulfon]; 1101 (m) [ν Phosphinit]; 1028 (m) [ν Phosphinit]; 976 (w); 912 (w); 801 (w); 695 (s) [δ CH Aromat]; 618 (w); 566 (w); 524 (w). **IR** (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = CO-Bereich: 2018 (m); 1991 (s). **MALDI** (m/z): nicht nachweisbar. **CHN**: $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{ClNO}_5\text{PRhS}_2$ ($M = 774.13$ g/mol)

4.14.2.31. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\text{CO})_2(\kappa^1\text{-(RS,RS,S)-Cam}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ (182a)

$[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\text{CO})(\kappa^2\text{-(RS,RS,S)-Cam}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ (182a)

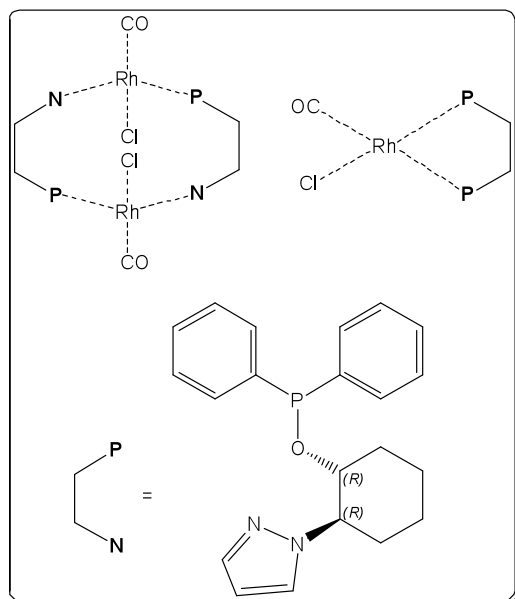


Aus **128** und $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$. **Ausbeute**: nicht bestimmt. **Form**: gelber Schaum; gefällt mit Et_2O ; enthält noch Lösungsmittel. **L_{sol}**: CH_2Cl_2 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 0.84 (s; 3H; 14; D1, D2); 1.11 (s; 3H; 15; D1, D2); 1.25 (s; 9H; 22, 23, 24; D1, D2); 1.60 (m; 2H; 8, 9; D1, D2); 2.07 (m; 3H; 8', 10, 11; D1, D2); 2.34–2.56 (m; 2H; 9', 11'; D1, D2); 2.97 (m; 1H; 6; D1, D2); 3.43–4.08 (m; 2, 5, 6; D1, D2); 5.07 (s br; 1H; 3; D1, D2); 5.40 (s br; 1H; 4; D1, D2); 6.04 (m; 1H; 19; D1, D2); 7.44–7.74 (m; 11H; 20; 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38; D1, D2). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR**

(50 / 151 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 20.0 (s; 14, 15; D1, D2); 25.4 (s; 8; D1); 25.7 (s; 8; D2); 27.0 (s; 9; D1, D2); 30.7 (s; 22, 23, 24; D1, D2); 32.3 (s; 21; D1, D2); 42.8 (s; 10; D1, D2); 42.9 (s; 11; D1, D2); 45.8 (s; 6; D1, D2); 48.1 (s; 13; D1, D2); 50.6 (s; 5; D1, D2); 52.9 (s; 2; D1, D2); 58.2 (s; 7; D1); 58.3 (s; 7; D2); 65.5 (s; 4; D1, D2); 81.8 (s; 3; D1, D2); 102.6 (s; 19; D1); 102.7 (s; 19; D2); 128.5 (s br); 128.6 (20; D1, D2); 131.6 (s br); 135.9 (s br); 136.6 (s br) (26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37; D1, D2); 162.9, 170.0 (18; D1, D2); 183.3 (dd; CO; $^1J_{\text{Rh,C}} = 75.6$ Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 13.9$ Hz); 214.7 (12; D1, I1); 214.8 (12; D1, I2); 214.9 (12; D2, I2); 214.9 (12; D2; I1). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 121.8 (d; 25; I1; $^2J_{\text{Rh,25}} = 135.7$ Hz); 131.1 (d; 25; I2; $^2J_{\text{Rh,25}} = 140.7$ Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})

= 3056 (w) [ν CH Aromat]; 2960 (s) [ν CH Alkan]; 2084 (m) [ν CO]; 1995 (s) [ν CO]; 1744 (m) [ν Keton]; 1519 (w); 1458 (w); 1436 (w); 1393 (w); 1343 (m) [ν Sulfon]; 1260 (w); 1240 (w); 1207 (w); 1149 (m) [ν Sulfon]; 1101 (m) [ν Phosphinit]; 1051 (m) [ν Phosphinit]; 997 (w); 905 (w); 819 (w); 749 (w) [δ CH Aromat]; 696 (m) [δ CH Aromat]; 611 (w); 574 (w); 506 (w). **IR** (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = CO-Bereich: 2090 (w); 2001 (s). **CHN**: $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{ClNO}_5\text{PRhS}_2$ ($M = 774.13$ g/mol).

4.14.2.32. *trans/cis*- $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\text{CO})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]_2$ (**183**)



Aus **130** und $[\text{Rh}^{\text{I}}(\mu_2\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$. **Ausbeute**: nicht bestimmt. **Form**: gelber Feststoff; enthält noch Lösungsmittel, instabil. **L_{Sol}**: DCM, gut (RT); Pentan, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = nicht bestimmt. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 1.39 – 2.16 (m; 8H; 3, 4, 5, 6); 4.98 (s br; 1H; 2); 5.51 (s br; 1H; 1); 6.20 (s; 1H; 23); 7.36 (m; 9H); 7.75 (m; 2H); 7.78 (s; 1H) (9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 22, 24). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 23.8 (s; 3); 24.1 (s; 4); 32.8 (s; 5); 32.9 (s; 6); 65.9 (s; 2); 81.7 (s; 1); 107.3 (s; 23);

127.5 (d; 6, 13; $J = 11.3$ Hz); 127.8 (d; 15, 19; $J = 11.3$ Hz); 24; 129.2 (s; 11); 129.7 (17); 131.3 (d; 10, 12; $J = 35.3$ Hz); 131.8 (d; 16, 18; $J = 14.9$ Hz); 136.4 (d; 8; $J = 35.3$ Hz); 137.6 (d; 14; $J = 45.8$ Hz); 143.6 (s; 22); 187.9 (dd; CO; $^1J_{\text{Rh,C}} = 72.3$ Hz, $^2J_{7,\text{CO}} = 19.6$ Hz). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 130.0 (d br; 7; $^1J_{\text{Rh,7}} = 138.7$ Hz). **IR** (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3143 (w) [ν Pyrazol]; 3067 (w) [ν CH Aromat]; 3046 (w) [ν CH Aromat]; 2946 (m) [ν CH Alkan]; 2865 (w) [ν CH Alkan]; 2002 (s) [ν CO]; 1437 (w) [ν Phosphinit]; 1403 (w); 1104 (m) [ν Phosphinit]; 1040 (m) [ν Phosphinit]. **MALDI** (m/z): 803 $[\text{M-Rh-2CO-2Cl}]^+$. **CHN**: $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$ ($M = 1033.52$ g/mol).

4.14.3. Iridiumkomplexe

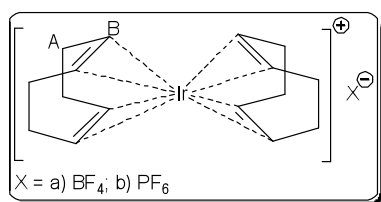
4.14.3.1. Allgemeine Vorschrift

4.14.3.1.1. $[\text{Ir}(\text{I})(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-Ligand})]^+\text{BF}_4^-$

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 0.20 mmol Liganden in 2 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und anschließend bei Raumtemperatur 94 mg (0.19 mmol) $[\text{Ir}(\text{I})(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]^+\text{X}^-$ (**184a,b**) zugegeben. Die Farbe der Lösung ändert sich innerhalb von einer Stunde von Dunkelrot hin zu Karminrot. Das Lösungsmittel wird auf 0.5 ml Methylenchlorid eingengt und der Komplex mit 10 ml trockenem Diethylether oder trockenem Pentan gefällt. Der rote Feststoff wird über eine P4-Fritte abfiltriert, mit ein wenig trockenem Diethylether oder trockenem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet

4.14.3.2. $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]^+\text{X}^-$ (**184a/b**) X = BF_4^- ; PF_6^-

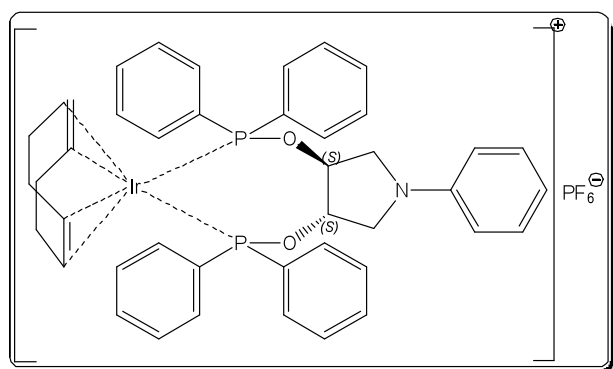
In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 160 mg (0.2 mmol) $[\text{Ir}(\text{I})(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]$ und ca. 0.06 ml (0.6 mmol) Cyclooctadien in 5 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und unter Lichtausschluss portionsweise 94 mg (0.5 mmol) AgBF_4 oder 119 mg (0.5 mmol) AgPF_6 zugegeben. Die Farbe der Lösung ändert sich augenblicklich von Karminrot hin zu Weintrot und es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über eine Schutzgasfritte mit Celite klarfiltriert. Die Lösung wird eingengt und durch Zugabe von ca. 10 ml trockenem Diethylether das Produkt als weinroter Feststoff gefällt. Der Feststoff wird über eine P4-Fritte abfiltriert, mit ein wenig Diethylether gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet



a) Ausbeute: 160 mg (0.3 mmol; 68 %) **Form:** weinroter Feststoff. **L_{sol}:** CHCl_3 , gut (RT); CH_2Cl_2 , gut (RT) Et_2O , unlöslich (RT). **T_{sm}** = 180 – 183 °C. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 2.44 (m; 8H; A); 5.19 (s br; 4H; B). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 30.7 (s; A); 100.3 (s; B). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3019 (w) [ν CH Alken]; 2925 (w) [ν CH Alkan]; 2883 (w) [ν CH Alkan]; 2837 (w) [ν CH Alkan]; 1479 (w); 1430 (w) [δ CH_2]; 1335 (w); 1309 (w); 1159 (w); 1092 (s) [ν BF_4^-];

1051 (s) [ν BF_4^-]; 900 (w); 846 (w); 516 (w); 459 (w). **CHN:** $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{Ir}$ ($M = 496.15$ g/mol). **b) Ausbeute:** 131 mg (0.2 mmol; 60 %) **Form:** weinroter Feststoff. **L_{sol}:** CHCl_3 , schlecht (RT); CH_2Cl_2 , schlecht (RT) Et_2O , unlöslich (RT). **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, 25 °C, (D_6) Aceton): δ (ppm) = 2.50 (m; 8H; A); 5.39 (s br; 4H; B). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (81 MHz, 25 °C, (D_6) Aceton): δ (ppm) = - 142.9 (sep; PF_6^- ; $^1J_{\text{P,F}} = 708.3$ Hz). **CHN:** $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{PF}_6\text{Ir}$ ($M = 553.54$ g/mol) ber. C 35.84; H 4.95 gef. C 35.44; H 4.58.

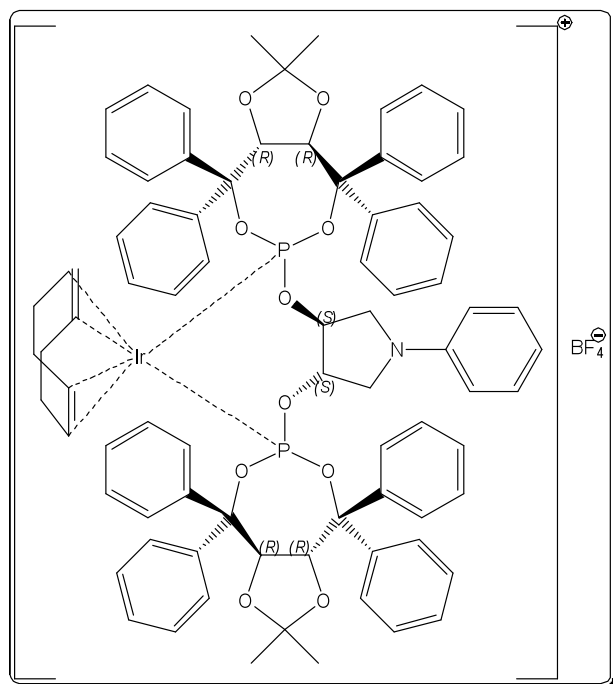
4.14.3.3. (-)- $[\text{Ir}^{\text{I}}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{PF}_6^-$ (185)



Aus **71** und **184b**. **Ausbeute:** 37 %. **Form:** farbloser bis weinroter Feststoff; enthält noch Lösungsmittel und freies COD. **L_{sol}:** CH_2Cl_2 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **T_{sm}** = 150–155 °C (Zers.) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25$ °C). **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): (H,H-COSY) δ (ppm) = 2.03 (m;

2H; A); 2.33 (m; 6H; A); 3.31 (pst; 2H; 2, 5; $^{\text{ps}}J = 7.8$ Hz); 3.69 (pst; 2H; 2', 5'; $^{\text{ps}}J = 9.3$ Hz); 4.31 (s br; 2H; B); 4.40 (s br; 2H; 3, 4); 5.00 (s br; 2H; B); 6.45 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8,10,11} = 7.6$ Hz); 6.74 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9,9,10} = 7.0$ Hz); 7.19 (t; 2H; 8, 10; $^3J_{7,8,8,9,9,10} = 7.8$ Hz); 7.54–7.73 (m; 20H; 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): (HMQC) δ (ppm) = 30.8 (s; A); 31.6 (s; A'); 52.0 (s; 2, 5); 80.2 (s; 3, 4); 93.1 (s; B); 95.6 (s; B'); 112.5 (s; 7, 11); 118.3 (s; 9); Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 129.3 (s); 129.4 (s); 129.5 (s); 129.7 (s); 129.8 (s); 131.8 (s); 131.9 (s); 132.0 (s); 132.7 (s); 133.3 (s); 133.4 (s); 133.5 (s) (13; 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26; 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37); 146.9 (11) **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = - 142.9 (sep; PF_6^- ; $^1J_{\text{P,F}} = 713.3$ Hz; 111.7 (s; 12, 25). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3056 (w) [ν CH Aromat]; 2924 (w) [ν CH Alkan]; 2852 (w) [ν CH Alkan]; 1599 (m) [ν C=C Aromat]; 106 (m) [ν C=C Aromat]; 1482 (m) [ν C=C Aromat]; 1436 (m) [ν Phosphinit]; 1366 (w br); 1186 (w); 1132 (w); 1100 (m) [ν Phosphinit]; 1035 (w); 997 (w); 899 (w); 839 (s) [ν PF_6^-]; 747 (m) [δ CH Aromat]; 695 (m) [δ CH Aromat]; 558 (m); 523 (w). **MALDI** (m/z): 848 ($[\text{M-PF}_6]^+$); 740 ($[\text{M-COD-PF}_6]^+$). **CHN:** $\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{IrNO}_2\text{P}_3$ ($M = 992.92$ g/mol) (Komplex x 0.5 äq. COD x 0.5 äq. Et_2O) ber. C 53.18; H 5.02; N 1.29 gef. C 53.10; H 4.69; N 1.27.

Pol. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -291.3(c = 0.28/\text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

4.14.4.4a. (-)-[Ir^I(η⁴-1,5-COD)(κ²-(*S,R*)-Ph*Tadphos*)]⁺BF₄⁻ (186)

Aus **82** und **184a**. **Ausbeute:** 63 %. **Form:** karminroter Feststoff. **L_{sol}:** CH₂Cl₂, gut (RT); CHCl₃, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 206 – 208 °C (Zers.) (Et₂O/25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.04 (s; 6H; 18, 50); 0.67 (s; 6H; 19, 51); 1.64–1.82 (m; 8H; A, 2, 5); 2.47 (m; 4H; A', 2, 5); 3.82 (s br; 2H; 3, 4); 4.72 (s br; 2H; B); 4.99 (d; 2H; 14, 46; ³J = 8.2 Hz); 5.48 (d; 2H; 15, 47; ³J = 8.0 Hz); 5.59 (s br; 2H; B'); 5.99 (d; 2H; 7, 11; ³J = 7.8 Hz); 6.61 (t; 1H; 9; ³J = 7.4 Hz); 6.85–7.26 (m; 42H; (27, 28, 29, 30, 31,

39, 40, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 25.8 (s; 18, 50); 27.2 (s; 19, 51); 29.1 (s; A); 32.65 (s; A'); 50.2 (s; 2, 5); 78.4 (s; 13, 47); 80.9 (s; 14, 46); 91.3 (m; 13, 16, 45, 46); 91.6 (m; 13, 16, 45, 46); 96.8 (s; B); 97.2 (s; B'); 112.0 (s; 7, 11); 114.7 (s; 17, 49); 118.0 (s; 9); Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 127.2; 127.6; 127.7; 128.0; 128.4; 128.6; 128.9; 129.4 (8, 10, 20, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 39, 40, 41, 42, 43, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73); 139.7 (13, 48); 143.1 (16); 143.7 (45); 146.4 (6). **³¹P{¹H}-NMR** (162 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 102.2 (12, 25). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3091 (w) [ν CH Aromat]; 3058 (w) [ν CH Aromat]; 3027 (w) [ν CH Alken]; 2987 (w) [ν CH Alkan]; 2934 (w) [ν CH Alkan]; 1957–1811 (w) [OK Aromat]; 1599 (m) [ν C=C Aromat]; 1506 (w) [ν C=C Aromat]; 1495 (m) [ν C=C Aromat]; 1478 (w); 1447 (m); 1382 (m); 1373 (m) [δ CH₃]; 1322 (m); 1215 (m); 1165 (m); 1107 (w); 1083 (s) [ν BF₄⁻]; 1052 (s) [ν BF₄⁻]; 1031 (s) [ν Phosphit]; 977 (s) [ν Phosphit]; 960 (s) [ν Phosphit]; 921 (w); 870 (w); 845 (w); 800 (w); 789 (w); 740 (m) [δ CH Aromat]; 725 (m); 697 (s) [δ CH Aromat]; 656 (w); 641 (w); 594 (w); 537 (w); 519 (w); 444 (w). **MALDI** (m/z): 1468 [M-BF₄]⁺; 1360 [M-COD-BF₄]⁺. **CHN:** C₈₀H₇₉BF₄NO₁₀P₂Ir (M = 1555.45 g/mol).

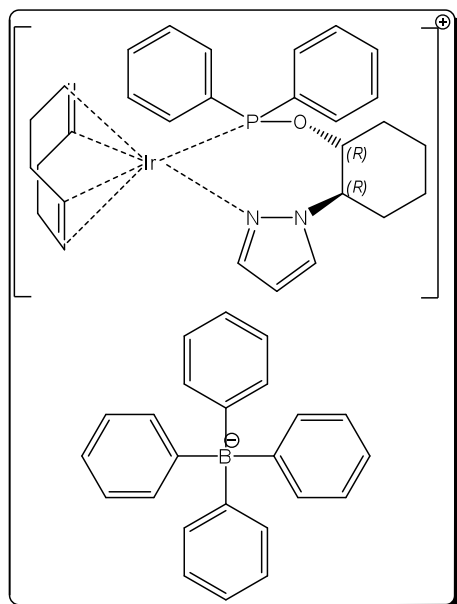
Pol. $[\alpha]_D^{20} = -130.0 (c = 0.10 / \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

4.14.4.4b. (+)-[Ir^I(η^4 -1,5-COD)(κ^2 -(*S,S*)-PhTadphos)]⁺BF₄⁻ (*dias*-186)

Aus *dias*-82 und 184a). **Ausbeute:** 51 %. **Form:** hellroter Feststoff; enthält noch Lösungsmittel. **L_{sol}:** CH₂Cl₂, gut (RT); CHCl₃, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 188–189 °C (Zers.). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.08 (s; 6H; 18, 50); 0.62 (s; 6H; 19, 51); 1.57 (m; 4H; B, 2, 5); 1.81 (m; 4H; B, 2, 5); 2.18 (m; 4H; B', 2, 5); 3.70 (s br; 2H; 3, 4); 4.67 (s br; 2H; A); 5.04 (d; 2H; 14, 46; ³J_{14,15;46,47} = 8.2 Hz); 5.35 (s br; 2H; A'); 5.38 (d; 2H; 15, 47; ³J_{14,15;46,47} = 8.0 Hz); 5.95 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 7.8 Hz); 6.58 (t; 1H; 9; ³J_{8,9;9,10} = 7.4 Hz); 6.87–7.28 (m; 42H; (27, 28, 29, 30, 31, 39, 40, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73)). **³¹P{¹H}-NMR** (162 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 102.0 (12, 25). **IR-Spektrum** identisch mit 186. **CHN:** C₈₀H₇₉BF₄NO₁₀P₂Ir (M = 1555.45 g/mol) (*dias*-113 x 1.0 äq. CH₂Cl₂ und 0.5 äq. Et₂O) ber. C 59.43; H 5.17; N 0.84 gef. C 59.69; H 5.19; N 0.97.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +135.4$ ($c = 0.10$ / CH₂Cl₂).

4.14.4.5. [Ir^I(η^4 -1,5-COD)(κ^2 -(*S,S*)-Pz^{Ph}POC)]⁺BPh₄⁻ (187)



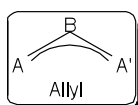
Aus 130, [Ir(I)(μ -Cl)(η^4 -1,5-COD)]₂ und NaBPh₄. **Ausbeute:** 68 %. **Form:** roter Feststoff, stabil. **L_{sol}:** CH₂Cl₂, löslich (RT); Et₂O, schlecht (RT); Pentan, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 113–116 °C (Zers.) (CH₂Cl₂/Et₂O/25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): (HMQC) δ (ppm) = Verhältnis zwischen I1 und I2; 1:0.9. 1.03–2.73 (m; 18H; 3, 4, 5, 6, A); 3.10 (s br; 1H; B); 3.57 (s br; 1H; B); 3.99 (m; 2H; 1, 2); 4.57 (s br; 0.5H; B); 4.93 (s br; 0.5H; B); 5.06 (s br; 0.5H; B); 5.23 (s br; 0.5H; B); 6.09 (s; 0.5H; 23; I1); 6.20 (s; 0.5H; 23; I2); 6.91 (m; 5H); 7.03 (t; d; 8H; BPh₄⁻); 7.37 (m; 20H); (9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 22, 24; c, e).

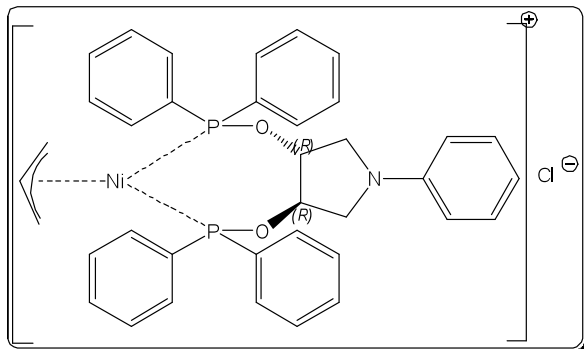
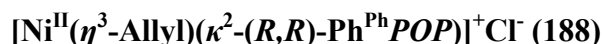
Verhältnis zwischen I1 und I2: 1:0.6. **Isomer 1:** **¹H-NMR** (600 MHz, –60 °C, CD₂Cl₂): (H,H-COSY) δ (ppm) = 1.45–1.56 (m; 4H; 3, 4, 5; A_{trans-21-anti}); 1.77 (s; 1H; 3'); 1.85 (s; 1H; 4'; A_{trans-7}); 1.98 (m; 1H; 6); 2.09 (m; 2H; 5'; A' _{trans-21}); 2.25 (s; 1H; A_{trans-7}); 2.33 (s; 1H; A); 2.52 (m; 2H; A' _{trans-7}; A' _{Atrans-21}); 2.66 (m; 1H; A _{trans-7}); 2.79 (m; 1H; 6'); 2.84 (s; 1H; B);

3.48 (s; 1H; B'); 4.16 (s; 1H; 2); 4.77 (s; 1H; B''); 5.47 (s; 1H; B'''); 6.05 (s; 1H; 23); 6.42 (s; 1H; 1); 6.94 (t; 4H; d; $^3J_{c,d} = 7.1$ Hz); 7.01–7.46 (m; 10H; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 14); 7.64 (s; 1H; 22); 7.09 (t; 8H; c; $^3J_{c,d} = 7.0$ Hz); 7.35 (s br; 8H; a). **Isomer 2** kann nur teilweise zugeordnet werden. **Isomer 2: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (150 MHz, -60 °C, CD_2Cl_2): (HMQC) δ (ppm) = 23.4 (s; 3); 24.6 (s; 4); 26.5 (s; A *trans*-7); 29.4 (s; A' *trans*-21); 33.5 (d; 6; $^3J_{3,7} = 7.6$ Hz); 33.9 (s; 5); 35.2 (s; A'' *trans*-7); 36.4 (s; A''' *trans*-21); 61.1 (s; B); 62.6 (s; B'); 68.0 (s; 2); 82.6 (s; 1); 99.2 (d; B''; $^3J_{7,B''} = 11.9$ Hz); 100.0 (d; B''''; $^3J_{7,B''''} = 11.9$ Hz); 108.7 (s; 23); 122.1 (s; d); 126.1 (s; c); 128.4–133.2 (m; 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 24); 135.8 (s; b); 138.8 (s; 22); 143.8 (s; ?); 163.9 (q; a; $^1J_{a,\text{Bor}} = 49.1$ Hz). **Isomer 2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (81MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 102.2 (s; 7). **Isomer 1: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (81MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 105.9 (s br; 7). **Isomer 2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (242 MHz, -60 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 101.6 (s br; 7; 12). **Isomer 2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (242 MHz, -60 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 104.1 (s; 7). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3106 (w) [ν CH Aromat]; 3052 (m) [ν CH Aromat]; 2938 (m) [ν CH Alkan]; 2860 (m) [ν CH Alkan]; 1949–1748 (w) [OK Aromat]; 1579 (w); 1479 (w); 1435 (m) [ν Phosphinit]; 1105 (m); 1032 (m); 951 (w); 732 (m) [δ CH Aromat]; 701 (s) [δ CH Aromat]; 612 (m); 568 (m); 547 (w); 530 (w). **MALDI** (m/z): 651 [M-BPh_4] $^+$. **CHN**: $\text{C}_{53}\text{H}_{55}\text{BIrN}_2\text{OP}$ (M = 970.02 g/mol) (Komplex x 1äq. Et_2O) ber. C 65.71; H 6.56; N 2.64 gef. C 66.02; H 6.23; N 3.53.

4.14.6. Nickelkomplexe

4.14.6.1. Abkürzungen



4.14.6.2. NMR-Experiment:

Aus 25 mg **71** und 8 mg $[\text{Ni}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ in 0.4 ml CD_2Cl_2 für 15 Minuten bei Raumtemperatur. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 3.47–3.80 (m br; 8H; 2, 5, A); 6.56 (s br; 2H; 7, 11); 6.75 (s br; 1H; 9); 7.23–7.77 (m; 22H; 8, 10, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (80 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 132.6 (s; 12, 25). MA 646 $[\text{M-Cl}]^+$. CHN: $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{ClNiNO}_2\text{P}_2$ ($M = 680.77$ g/mol).

4.14.7. Palladiumkomplexe**4.14.7.1. Allgemeine Vorschrift****4.14.7.1.1. $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{Ligand})]$** **4.14.7.1.1.1. Methode 1**

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 0.4 mmol Ligand in 5 ml trockenem Toluol gelöst und bei Raumtemperatur 153 mg (0.4 mmol) $[\text{Pd}(\text{II})(\text{Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ auf einmal zugegeben. Nach wenigen Minuten bildet sich ein farbloser Niederschlag, welcher nach einer Stunde Rührzeit über einer P4-Fritte abfiltriert wird. Nach Waschen mit ein wenig trockenem Diethylether bzw. Pentan wird der erhaltene Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Um Reste von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ zu entfernen, kann versucht werden, den Feststoff mit warmem Methanol zu waschen.

4.14.7.1.1.2. Methode 2

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 153 mg (0.4 mmol) $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ in 5 ml trockenem Methylenechlorid gelöst und bei Raumtemperatur 0.4

mmol Ligand auf einmal zugegeben. Bei der Zugabe des Liganden muss sich sofort die Farbe der Lösung von Rot nach Gelb ändern. Die Lösung wird bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt, stark eingeeengt und mit ca. 10 ml trockenem Diethylether bzw. Pentan den Komplex gefällt, welcher über einer P4-Fritte abfiltriert wird. Nach waschen mit ein wenig trockenem Diethylether bzw. Pentan wird der erhaltene Feststoff an der Ölpumpe getrocknet. Um Reste von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ zu entfernen, kann versucht werden, den Feststoff mit warmem Methanol zu waschen.

Bei den Komplexen handelt es sich in gelöster Form oder als Feststoff im Allgemeinen um relativ stabile Verbindungen.

4.14.7.2. $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\text{Ligand})]^+\text{X}^- \text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{SbF}_6^-, \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-$

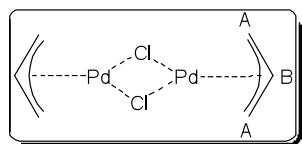
In einem Schlenkrohr mit Magnetührstäbchen werden unter Schutzgas 73 mg (0.2 mmol) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**115**) in 5 ml trockenem Acetonitril gelöst und unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur 77 mg (0.4 mmol) AgBF_4 , 137 mg (0.4 mmol) AgSbF_6 , 83 mg (0.4 mmol) AgClO_4 oder 101 mg (0.4 mmol) AgPF_6 auf einmal zugegeben. Die farblose Suspension wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird über eine Schutzgasfritte abfiltriert, mit ein wenig trockenem Acetonitril gewaschen und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 3 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und bei Raumtemperatur werden 0.4 mmol Ligand zugegeben. Die Lösung wird eine Stunde gerührt, stark eingeeengt und den Komplex mit 10 ml trockenem Diethylether oder Pentan gefällt. Der Niederschlag wird über eine P4-Schutzgasfritte abfiltriert mit etwas trockenem Diethylether oder Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Lagerung erfolgt unter Schutzgas bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Bei den Allylkomplexen handelt es sich im Allgemeinen um labile Verbindungen, welche sich innerhalb 1-2 Tagen in gelöster Form oder als Feststoff zersetzen.

4.14.7.3. $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**189**)

In einem 100 ml Rundkolben mit Magnetührstäbchen werden 80 ml Wasser entgast und 500 mg (2.8 mmol) PdCl_2 und 330 mg (5.6 mmol) Natriumchlorid zugegeben. Nach einer Stunde tropft man zur tiefroten Lösung 0.7 ml (8.4 mmol) Allylchlorid zu und lässt die entstehende Suspension 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Lösung wird dreimal mit je 15 ml

Chloroform extrahiert und trocknet die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und den erhaltenen gelben Feststoff aus Methylenchlorid / Hexan bei Raumtemperatur umkristallisiert, Lagerung erfolgt unter Schutzgas bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

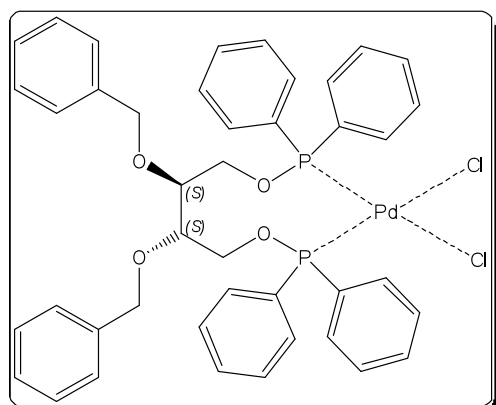


Ausbeute: 260 mg (0.7 mmol; 50 %). **Form:** gelber Feststoff. **L_{sol}:** CHCl₃, gut (RT); H₂O, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 130 °C (Zers.). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.93 (d; 2H; B-*anti*; $^3J_{A,Btrans}$ = 12.1 Hz); 3.98 (d; 2H; B-*syn*; $^3J_{A,Bcis}$ = 5.5 Hz); 5.35 (s br; 1H; A). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 63.5 (s; A); 111.6 (s; B). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3067 (w) [v CH Alken]; 2962 (m) [v CH Alkan]; 2926 (w) [v CH Alkan]; 2864 (w) [v CH Alkan]; 1456 (m) [v C=C]; 1380 (m); 1261 (s); 1095 (s); 1022 (s); 942 (m); 863 (w); 802 (s); 764 (w); 681 (w); 509 (m). **CHN:** C₆H₁₀Cl₂Pd₂ (M = 365.89 g/mol).

4.14.7.4. Syntheseversuch [Pd^{II}(μ_1 -Cl)₂((*R,R*)-Ph^{Ph}SP)]

Aus **68** und **189**. Nach einer Stunde kristallisiert ein brauner Feststoff, welcher sich in keinem Lösungsmittel mehr löst.

4.14.7.5. (+)-[Pd^{II}(μ_1 -Cl)₂(κ^2 -(*S,S*)-BzO^{Ph}POB)] (190)

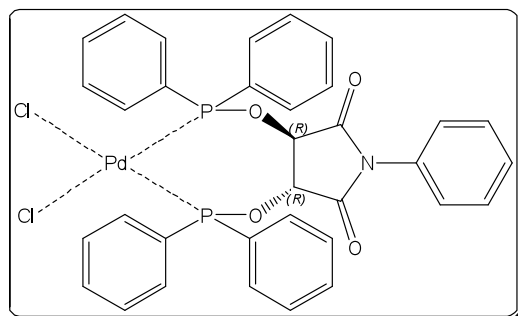


Aus **69** und [Pd^{II}(μ_2 -Cl)₂(BzCN)₂]; das Lösungsmittel wird komplett entfernt und der Rückstand mehrmals mit geringen Mengen kaltem, trockenem Diethylether gewaschen. **Ausbeute:** 94 %. **Form:** gelber Feststoff; enthält Lösungsmittel. **L_{sol}:** CHCl₃, gut (RT). **T_{sm}** = 87–90 °C (Et₂O / 25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 3.49–3.65 (m; 6H; 1, 2, 3, 4); 4.39 – 4.60 (m; 4H; 5, 12); 7.16–7.93 (m; 30H; 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 34, 35, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 44). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): (HMQC) δ (ppm) = 65.7 (m; 2, 3); 72.7 (s; 5, 12); 78.7 (m; 1, 4); 127.8 (s); 127.9 (s); 128.4 (m); 129.2 (s); 132.2 (s); 132.3 (s br); 132.8 (s); 133.6 (m); 137.8 (s) (6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 114.6 (s; 19, 32). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3054 (w) [ν CH Aromat]; 3026 (w) [ν CH Aromat]; 2931 (w) [ν CH Aromat]; 2872 (w) [ν CH Aromat]; 1967 – 1814 (w) [OK Aromat]; 1586 (w); 1480 (w); 1453 (w); 1435 (s) [ν Phosphinit]; 1397 (w); 1310 (w); 1212 (w); 1183 (w); 1159 (w); 1104 (s) [ν P-OAlykl]; 1026 (s) [ν Phosphinit]; 819 (m); 746 (s) [δ CH Aromat]; 693 (s) [δ CH Aromat]; 617 (w); 594 (w); 525 (s); 507 (m); 445 (w). **MALDI** (m/z): 713 [$\text{M}-\text{Cl}$] $^+$. **CHN**: $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}$ (M = 848.08 g/mol) (Komplex x 1.0 äq. Et_2O x 1.0 BzCN) ber. C 62.09; H 5.41; N 1.37 gef. C 61.42; H 4.92; N 0.81.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +26.9^\circ (c = 0.16 / \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

4.13.7.6. *cis*- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POPD})]$ (191)

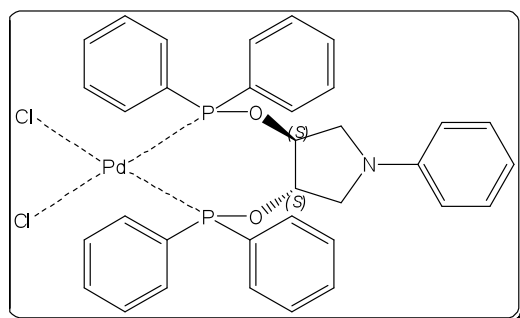


Aus **70** und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ in trockenem THF, aus welchem der Komplex kristallisiert.

Ausbeute: 99 %. **Form:** farbloser Feststoff; enthält Lösungsmittel. **L_{sol}:** CHCl_3 , gut (RT). **T_{sm}** = 175–180 °C (Zers.) (THF/25 °C). ^1H -NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 5.23 (dd; 2H; 3,

4; $^2J_{3,13;4,31} = 6.4$ Hz, $^3J_{3,31;4,13} = 5.4$ Hz); 7.19 (t; 1H; $J = 1.2$ Hz); 7.20 (t; 1H; $J = 1.4$ Hz); 7.43 (m; 5H); 7.47 (t; 2H; $J = 7.4$); 7.54 (t; 2H; $J = 6.9$ Hz); 7.70 (m; 8H); 7.75 (t; 2H; $J = 7.6$); 8.49 (dd; 4H; $J = 7.4$ Hz) (7, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 35, 36, 37, 38). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 75.9 (s; 3, 4); Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 125.6 (s); 128.2 (m); 129.4 (m); 132.0 (m); 134.0 (s); 135.7 (m) (6, 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38); 166.3 (m; 2, 5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 129.9 (s; 13, 31). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3056 (w) [ν CH Aromat]; 2971 (w) [ν CH Alkan]; 2857 (w) [ν CH Alkan]; 1740 (s) [ν Imid]; 1497 (w); 1436 (s) [ν Phosphinit]; 1368 (m); 1183 (m); 1132 (m); 1098 (s) [Aromat]; 1061 (s) [Aromat]; 1011 (w) [Aromat]; 997 (w); 878 (s); 746 (s) [δ CH Aromat]; 720 (w); 689 (s) [δ CH Aromat]; 637 (w); 560 (m); 515 (s); 500 (m). **MALDI** (m/z): 792 (M+K); 775 (M+Na); 717 (M-Cl); 681 (M-2Cl). **CHN**: $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ (M = 752.85 g/mol) (Komplex x 2 THF) ber. C 56,23; H 4,83; N 1,56 gef. C 56,17; H 4,67; N 1,57.

4.14.7.7a. (+)-*cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*S,S*)-Ph^{Ph}POP)] (**192**)

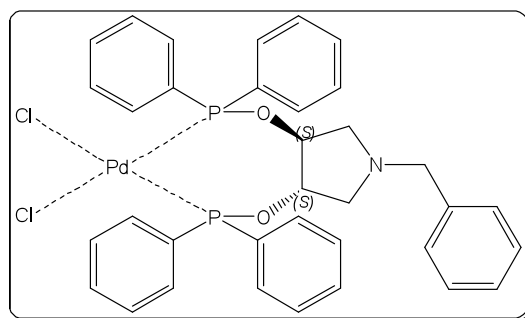
Aus **71** und [Pd^{II}(μ₂-Cl)₂(BzCN)₂] nach Methode 1; rekristallisiert durch langsame Diffusion von Et₂O in CDCl₃ bei 25 °C. **Ausbeute:** 75 %. **Form:** farbloser Feststoff; enthält Lösungsmittel. **L_{sol}:** CHCl₃, gut (RT); Toluol, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 135 °C (Zers.) (Toluol/25 °C). **¹H-NMR** (400

MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 3.21 (pst; 2H; 2, 5; ^{pst}J = 7.8 Hz); 3.51 (pst; 2H; 2', 5'; ^{pst}J = 9.2 Hz); 4.96 (t; 2H; 3, 4); 6.37 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 7.8 Hz); 6.75 (t; 1H; 9; ³J_{8,9;9,10} = 7.2 Hz); 7.17 – 8.20 (m; 20H; 8, 10, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 50.8 (s; 2, 5); 78.8 (s; 3, 4); 111.5 (s; 7, 11); 117.8 (s; 9); Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 125.3 (s), 127.9 (pst; ^{ps}J = 6.4 Hz); 128.2 (s); 129.0 (pst; ^{ps}J = 7.0 Hz); 129.3 (s); 131.7 (s); 132.1 (pst; ^{ps}J = 5.5 Hz); 133.4 (s); 134.8 (pst; ^{ps}J = 6.4 Hz); 137.8 (s); 146.2 (s) (6, 8, 10, 13; 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26; 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37). **³¹P{¹H}-NMR** (242 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 123.1 (s; 12, 25). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3052 (w) [ν CH Aromat]; 2926 (w) [ν CH Alkan]; 2851 (w) [ν CH Alkan]; 1598 (m) [ν C=C Aromat]; 1506 (m) [ν C=C Aromat]; 1480 (m) [ν Phosphinit]; 1436 (m) [ν Phosphinit]; 1369 (m); 1309 (w); 1185 (w); 1100 (s) [ν Phosphinit]; 1036 (w); 997 (w); 901 (m); 830 (w); 746 (m) [δ CH Aromat]; 718 (w); 698 (s) [δ CH Aromat]; 594 (w); 565 (s); 518 (m); 504 (m); 463 (w); 444 (w). **MALDI** (m/z): 690 (M-Cl). **CHN:** C₃₄H₃₁Cl₂NO₂P₂Pd (M = 724.89 g/mol) (Komplex x 0.5 Toluol) ber. C 60.27; H 4.81; N 1.71 gef. C 58.99; H 4.44; N 2.04.

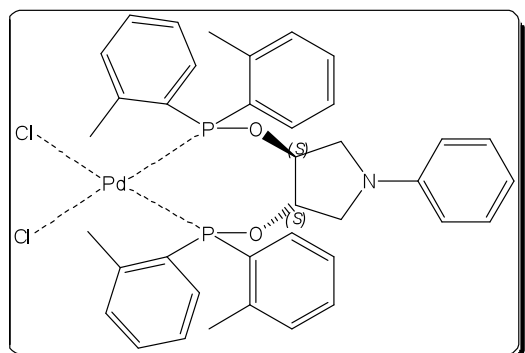
Pol. $[\alpha]_D^{20} = +63.19^\circ (c = 0.36 / CHCl_3)$.

4.14.7.7b. *cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*R,R*)-Ph^{Ph}POP)] (*ent*-**192**)

Aus *ent*-**71** und [Pd^{II}(μ₂-Cl)₂(BzCN)₂] nach Methode 2; **Ausbeute:** 50 %. **Form:** farbloser Feststoff. **³¹P-** und **¹H-NMR**-Spektrum identisch mit **192**. **CHN:** C₃₄H₃₁Cl₂NO₂P₂Pd (M = 724.89 g/mol).

4.14.7.8 *cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*S,S*)-Bz^{Ph}POP)] (193)

Aus **72** und [Pd^{II}(μ₂-Cl)₂(BzCN)₂] nach Methode 1. **Ausbeute:** 68 %. **Form:** farbloser Feststoff; enthält Lösungsmittel. **L_{sol}:** CHCl₃, gut (RT); Toluol, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 120–125 °C (Zers.) (Toluol/25 °C). **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.58 (m; 2H; 2, 5); 2.80 (m; 2H; 2', 5'); 3.36 (d; 1H; 6; ²J_{6,6'} = 12.7 Hz); 3.59 (d; 1H; 6'; ²J_{6,6'} = 12.7 Hz); 4.78 (s br; 2H; 3, 4); 7.17–7.67 (m; 21); 8.16 (s br; 4H) (8, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 35, 36, 37, 38).. **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 57.2 (s; 2, 5); 69.8 (s; 6); 80.6 (s; 3, 4); Aufzählung aller erkennbaren Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 127.5 (s); 127.9 (s); 128.3 (s); 128.5 (s); 128.7 (s); 129.1 (s); 129.2 (s); 131.6 (s); 132.1 (s); 133.2 (s); 135.0 (s) (7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38). **³¹P{¹H}-NMR** (242 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 122.7 (s; 13, 26). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3053 (w) [ν CH Aromat]; 2921 (w) [ν CH Aromat]; 2809 (w) [ν CH Aromat]; 1593 (w) [ν C=C Aromat]; 1435 (m) [ν Phosphinit]; 1104 (s) [ν Phosphinit]; 1073 (s) [ν Phosphinit]; 1027 (w); 991 (w); 905 (m); 840 (m); 743 (s) [δ CH Aromat]; 694 (s) [δ CH Aromat]; 597 (w); 566 (w); 512 (s). **MALDI** (m/z): 704 [M-Cl]⁺. **CHN** : C₃₅H₃₃Cl₂NO₂P₂Pd (M = 738.92 g/mol) (Komplex x Toluol) ber. C 56.89; H 4.50; N 1.90 gef. C 57.20; H 4.65; N 2.22.

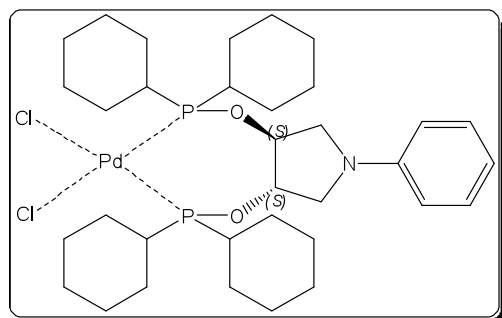
4.14.7.9. (+)-*cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*S,S*)-Ph^TPOP)] (194)

Aus **76** und [Pd^{II}(μ₂-Cl)₂(BzCN)₂] nach Methode 2; rekristallisiert durch langsame Diffusion von Et₂O in CDCl₃ bei 25 °C. **Ausbeute:** 67 %. **Form:** farbloser Feststoff; enthält Lösungsmittel. **L_{sol}:** CHCl₃, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = kein definierter Schmelzpunkt; langsame Zersetzung bis ca. 290 °C (CH₂Cl₂/Et₂O/25 °C). **¹H-NMR** (600 MHz, -50 °C, CDCl₃): (H,H-COSY; 400 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂) δ (ppm) = 2.22 (s; 6H; 38, 40); 2.92 (s; 6H; 39, 41); 3.21 (pst; 2H; 2, 5; ^{pst}J = 7.8 Hz); 3.58 (pst; 2H; 2', 5'; ^{pst}J = 9.2

Hz); 4.83 (pst; 2H; 3, 4; $^{\text{ps}}J = 5.9$ Hz); 6.37 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 7.8$ Hz); 6.75 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} = 7.2$ Hz); 7.12 (m; 4); 7.19 (t; 2H; 8, 10; $^3J_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 7.7$ Hz); 7.33 (m; 2H); 7.38 (d; 2H; $^3J = 6.9$ Hz); 7.42 (t; 2H; $^3J = 7.1$ Hz); 7.59 (t; 2H; $^3J = 7.1$ Hz); 7.65 (t; 2H; $^3J = 7.1$ Hz); 9.35 (m; 2H) (8, 10, 15, 16, 17, 18, 20, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 33, 34, 35, 36). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): (HMQC; 400 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2) δ (ppm) = 21.7 (s; 38, 40); 23.6 (s; 39, 41); 50.5 (s; 2, 5); 78.8 (s; 3, 4); 111.6 (s; 7, 11); 118.0 (s; 9); Aufzählung aller erkennbaren Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 124.5 (s); 126.5 (s); 129.4 (s); 131.8 (s); 132.4 (s); 133.,1 (s); 133.8 (s); 139.5; 142.0 (s); 146.2 (s) (6, 8, 10, 13; 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26; 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 132.9 (s; 12, 25). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3054 (w) [ν CH Aromat]; 3009 (w) [ν CH Aromat]; 2966 (w) [ν_{a} CH_3 Alkan]; 2924 (w) [ν_{a} CH_2 Alkan]; 2853 (w) [ν_{a} CH_3 Alkan]; 1599 (m) [ν C=C Aromat]; 1563 (w) [ν C=C Aromat]; 1505 (m) [ν CH Aromat]; 1475 (m); 1449 (m) [ν Phosphinit]; 1360 (m); 1321 (w); 1280 (m); 1199 (m); 1163 (w); 1133 (m); 1078 (s) [ν Phosphinit]; 1033 (m); 997 (w); 975 (w); 898 (m); 832 (w); 807 (m); 751 (s) [δ CH Aromat]; 712 (m); 688 (m); 670 (w); 596 (w); 577 (w); 556 (m); 520 (m); 503 (m) ; 466 (m); 466 (m). MALDI (m/z): 709 $[\text{M}-2\text{Cl}]^+$. CHN: $\text{C}_{38}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (M = 781.00 g/mol) ber. C 58.44; H 5.03; N 1.64 gef. C 57.64; H 5.48; N 1.85.

Pol. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +250.0 (c = 0.13 / \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

4.14.7.10 (+)-*cis*- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^c\text{POP})]$ (195)



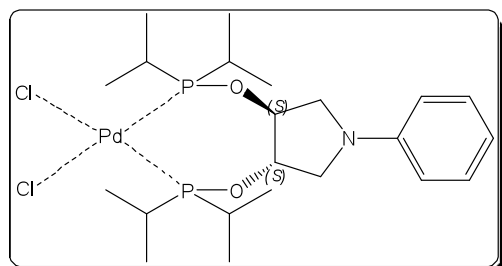
Aus **42** und Cy_2PCl . Das erhaltene farblose Öl wird wegen der sehr hohen Empfindlichkeit direkt mit $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ nach Methode 2 synthetisiert; der Komplex wird mit trockenem Et_2O und mit warmem Methanol gewaschen, rekristallisiert durch langsame Diffusion von Et_2O

in CDCl_3 bei 25 °C. **Form:** farbloser Feststoff; enthält noch Lösungsmittel. **L_{sol}:** CHCl_3 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT); MeOH, unlöslich (RF). **T_{Sm}** = kein definierter Schmelzpunkt; langsame Zersetzung bis ca. 270 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25$ °C). ^1H -NMR (600 MHz, -40 °C, CD_2Cl_2): (H,H-COSY) δ (ppm) = 1.14–1.21 (m; 2H); 1.26–1.32 (m; 2H); 1.32–1.40 (m; 8H); 1.49 (m; 4H); 1.64–1.74 (m; 10H); 1.81 (m; 2H); 1.91 (m; 6H); 2.13 (d; 2H; $J = 12.2$ Hz); 2.38 (t; 2H; $J = 13.7$ Hz); 2.72 (s; 2H); 2.80 (s; 2H); 2.91 (t; 2H; $J = 11.9$ Hz) (12, 13, 14, 15,

16, 17, 18; 19, 20, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36); 3.33 (pst; 2H, 2, 5; $^{\text{ps}}J = 10.9$ Hz); 3.82 (pst; 2H; 2', 5'; $^{\text{ps}}J = 5.4$ Hz); 4.82 (s br; 2H; 3, 4); 6.58 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 8.3$ Hz); 6.81 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} = 6.9$ Hz); 7.27 (t; 2H; 8, 10; $^3J_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 8.4$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): (HMQC) δ (ppm) = 26.2 (s); 26.5 (s); 27.2 (m); 27.9 (m); 30.3 (s); 30.4 (s); 43.3–44.2 (m) (12, 13, 14, 15, 16, 17, 18; 19, 20, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36); 53.0 (m; 2, 5); 80.8 (s; 3, 4); 112.8 (s; 7, 11); 118.7 (9); 129.8 (s; 8, 10); 147.0 (s; 9). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 159.1 (s; 11, 24). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3042 (w) [ν CH Aromat]; 2926 (s) [ν_{a} CH_2 Alkan]; 2850 (s) [ν_{s} CH_2 Alkan]; 1599 (m) [ν C=C Aromat]; 1507 (m) [ν C=C Aromat]; 1477 (w) [ν C=C Aromat]; 1446 (m) [ν Phosphinit]; 1369 (m br); 1324 (w); 1294 (w); 1268 (w); 1199 (w); 1178 (w); 1104 (s) [ν Phosphinit]; 1055 (w); 998 (w); 906 (m); 851 (w); 820 (w); 781 (w); 748 (m); [δ CH Aromat]; 689 (m) [δ CH Aromat]; 593 (w); 557 (w); 517 (m); 480 (w); 431 (w). MALDI (m/z): 714 [$[\text{M}-\text{Cl}]^+$]. CHN: $\text{C}_{34}\text{H}_{55}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (M = 749.08 g/mol) ber. C 54.52; H 7.40; N 1.87 gef. C 54.50; H 7.19; N 2.38.

Pol. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +81.7^\circ (c = 0.12 / \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

4.14.7.11. (+)-*cis*-[Pd^{II}(μ_1 -Cl)₂(κ^2 -(*S,S*)-Ph^{*i*}POP)] (196)

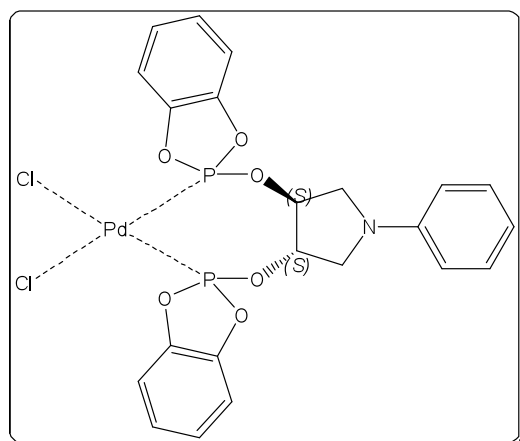


Aus **78** und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ nach Methode 2; der Komplex wird mit trockenm Pentan gefällt; rekristallisiert durch langsame Diffusion von Et_2O in CDCl_3 bei 25 °C. **Form**: farbloser Feststoff. **L_{sol}**: CH_2Cl_2 , sehr gut (RT); CHCl_3 , gut (RT); Et_2O , schlecht (RT); Pentan, unlöslich (RT); MeOH, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 215–225 °C (Zers.) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}/25$ °C). ^1H -NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): (H,H-COSY) δ (ppm) = 1.30 (dd; 6H; 14, 21; $^3J_{12,14;19,21} = 14.5$ Hz, $^3J_{13,14;13,15;20,21;20,22} = 6.9$ Hz); 1.39 (dd; 6H; 15, 22; $^3J_{12,15;19,22} = 14.7$ Hz, $^3J_{13,14;13,15;20,21;20,22} = 6.9$ Hz); 1.64 (dd; 6H; 17, 24; $^3J_{12,17;19,24} = 20.0$ Hz, $^3J_{16,17;16,18;23,24;23,25} = 7.3$ Hz); 1.74 (dd; 6H; 18, 25; $^3J_{12,17;19,25} = 20.0$ Hz, $^3J_{16,17;16,18;23,24;23,25} = 7.3$ Hz); 2.79 (dsept; 2H; 13, 20; $^2J_{12,13;19,20} = 2.1$ Hz, $^3J_{13,14;13,15;20,21;20,22} = 7.0$ Hz); 3.08 (sept; 2H; 16, 23; $^3J_{13,14;13,15;20,21;20,22} = 7.0$ Hz); 3.30 (dd; 2H; 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 16.7$ Hz, $^3J_{2,3;4,5} = 6.7$ Hz); 3.81 (pst; 2H; 2', 5'; $^{\text{ps}}J = 9.5$ Hz); 4.82 (s br; 2H; 3, 4); 6.54 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 7.9$ Hz); 6.80 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} = 7.3$ Hz); 7.26 (t; 2H; 8, 10; $^3J_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 7.5$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): (HMQC) δ (ppm) = 17.5 (pst; $J = 2.6$ Hz); 19.0 (s); 20.9 (s); 23.2 (s) (14, 15, 17, 21, 22, 23, 24, 25); 33.8 (m; 13, 16, 20, 23); 52.7 (pst; 2, 5; $^{\text{ps}}J =$

3.3 Hz); 80.7 (pst; 3, 4; $^{\text{PS}}J = 2.9$ Hz); 112.6 (s; 7, 11); 118.7 (s; 9); 129.8 (s; 8, 10); 146.9 (s; 6). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 163.1 (s; 12, 19). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3061 (w) [ν CH Aromat]; 2963 (s) [ν_{a} CH_3 Alkan]; 2930 (s) [ν_{a} CH Alkan]; 2869 (m) [ν_{s} CH_3 Alkan]; 1598 (s) [ν C=C Aromat]; 1507 (s) [ν C=C Aromat]; 1480 (w); 1463 (m); 1370 (s) [δ CH_3]; 1286 (w); 1253 (w); 1190 (w); 1159 (w); 1102 (s) [ν Phosphinit]; 1062 (m); 997 (w); 905 (s); 827 (w); 786 (w); 751 (m) [δ CH Aromat]; 692 (w) [δ CH Aromat]; 674 (w); 633 (m); 561 (w); 515 (w); 488 (w); 432 (w). MALDI (m/z): 552 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. CHN: $\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (M = 588.82 g/mol) ber. C 44.88; H 6.68; N 2.38 gef. C 45.05; H 6.75; N 2.69.

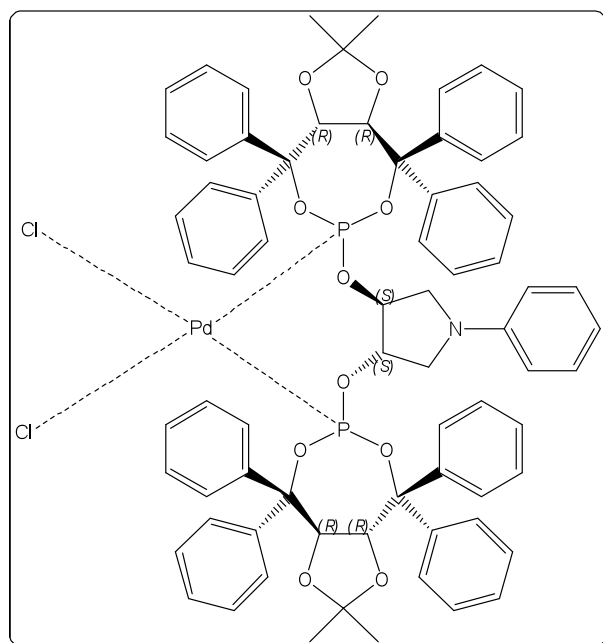
Pol. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +57.9^\circ (c = 0.16 / \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

4.14.7.12. *cis*- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-PhPhenphos})]$ (197)



Aus **80** und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ nach Methode 1; das Produkt krsitallisiert aus der Reaktionsmischung. **Form**: farbloser Feststoff, enthält noch Lösungsmittel, instabil. **L_{sol}**: CH_2Cl_2 , unlöslich (RT) CHCl_3 , unlöslich (RT); Et_2O , unlöslich (RT); Toluol, unlöslich (RT); Aceton, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 176 °C (Zers.) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25$ °C). ^1H -NMR (200 MHz, 25 °C, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): δ (ppm) = 3.21–3.81 (m br; 4H; 2, 5);

5.29 (s br; 2H; 3, 4); 6.55 (m; 4H); 6.92 (m; 4H); 7.19 (m; 5H) (7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 24). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81MHz, 25 °C, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): δ (ppm) = 78.6 (s br; 12, 19). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3064 (w) [ν CH Aromat]; 2971 (w) [ν CH Alkan]; 2860 (w) [ν CH Alkan]; 1598 (m) [ν C=C Aromat]; 1494 (s) [ν C=C Aromat]; 1474 (s) [ν C=C Aromat]; 1364 (w); 1326 (w); 1293 (w); 1262 (m); 1228 (m); 1173 (w); 1094 (s) [Aromat]; 1066 (s) [Aromat]; 1030 (s) [Aromat]; 1006 (s) [Aromat]; 897 (s) [ν Phosphit]; 873 (s) [ν Phosphit]; 819 (m); 749 (s) [δ CH Aromat]; 692 (w); 637 (w); 539 (w). MALDI (m/z): nicht nachweisbar. CHN: $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_6\text{P}_2\text{Pd}$ (M = 632.66 g/mol)

4.14.7.13a (-)-*cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*S,R*)-Ph*Tadphos*)] (198)

Aus **82** und [Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(BzCN)₂] nach Methode 2; der Komplex wird mit trockenem Pentan gefällt. **Ausbeute:** nicht bestimmt. **Form:** farbloser Feststoff. **L_{sol}:** CHCl₃, gut (RT); Toluol, gut (RT); Et₂O, schlecht (RT). **T_{sm}** = 197–199 °C (Zers.) (CH₂Cl₂ / Pentan / 25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.01 (s; 6H; 18, 50); 1.17 (m; 4H; 2, 5); 1.47 (s; 6H; 19, 51); 3.22 (s br; 2H; 3, 4); 4.88 (d; 2H; 14, 46; ³J_{14,15;46,47} = 8.1 Hz); 5.55 (d; 2H; 15, 47; ³J_{14,15;46,47} = 8.6 Hz); 5.74 (d; 2H; 7, 11;

³J_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 7.9 Hz); 6.65 (t; 1H; 9; ³J_{8,9;9,10} = 7.1 Hz); 7.10 – 7.30 (m; 24H), 7.52 – 7.62 (m; 18H) (10, 27, 28, 29, 30, 31, 39, 40, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): (HMQC) δ (ppm) = 24.4 (s; 18, 50); 28.2 (s; 19, 51); 48.5 (s; 2, 5); 78.9 (s; 3, 4); 81.1 (s; 15, 47); 82.9 (s; 14, 46); 90.7 (pst; 13, 45; ^{ps}J = 9.1 Hz); 91.6 (pst; 16, 48; ^{ps}J = 8.4 Hz); 111.7 (7, 11); 113.2 (17, 49); 117.7 (9); Aufzählung aller erkennbaren Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 126.8 (s), 128.1 (s), 128.2 (s), 128.4 (s), 128.5 (s), 128.7 (s), 129.2 (s), 129.5 (s), 129.8 (s), 132.6 (s), 133.2 (s), 139.4 (s), 141.6 (s), 133.9 (s), 143.6 (s), 146.4 (s) (6, 8, 10, 13, 16, 20, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 39, 40, 41, 42, 43, 45, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 80.9 (s; 12, 44). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3059 (w) [ν CH Aromat]; 2992 (w) [ν CH Alkan]; 2935 (w) [ν CH Alkan]; 1599 (m); 1496 (m); 1449 (m); 1373 (m); 1256 (w); 1213 (m); 1162 (w); 1085 (m); 1051 (w); 986 (s br) [ν Phosphit]; 920 (m); 851 (w); 795 (w); 743 (w) [δ CH Aromat]; 699 (s) [δ CH Aromat]; 539 (w). **MALDI** (m/z): nicht nachweisbar **CHN:** C₇₂H₆₇Cl₂NO₁₀P₂Pd (M = 1345.48 g/mol) ber. C 64.27; H 5.02; 1.04 gef. C 64.15; H 5.14; N 1.38.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = -117.3 (c = 0.13 / CH_2Cl_2)$.

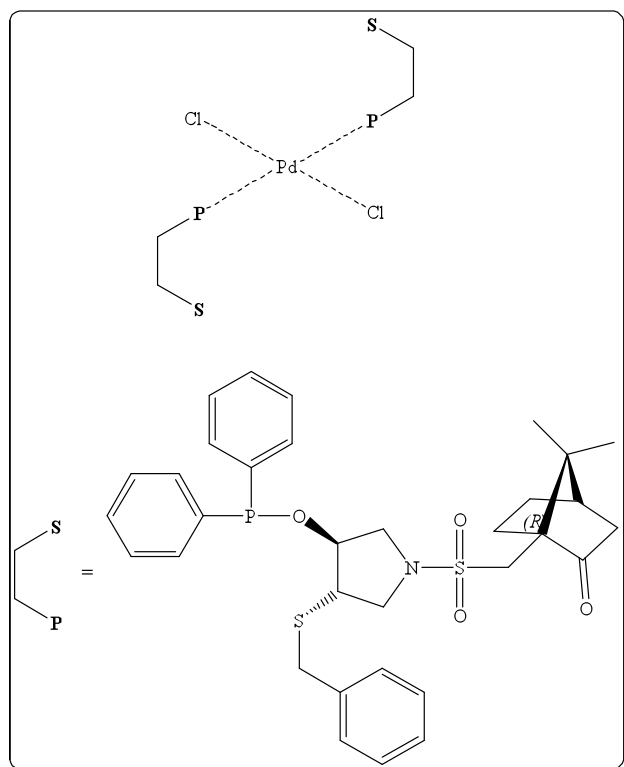
4.14.7.13b. (+)-cis-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-)S,S)-PhTadphos] (dias-198)

Aus *dias-82* und [Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(BzCN)₂] nach Methode 2; der Komplex wird mit trockenem Pentan gefällt. **Ausbeute:** nicht bestimmt. **Form:** farbloser Feststoff. **L_{sol}:** CHCl₃, gut (RT); Toluol, gut (RT); Et₂O, schlecht (RT). **T_{Sm}** = 192–194 °C (CH₂Cl₂/Pentan/25 °C). **¹H-NMR** (600 MHz, –40 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.12 (s; 6H; 18, 50); 0.94 (m; 2H; 2, 5); 1.54 (s; 6H; 19, 51); 1.84 (m; 2H; 2, 5); 3.14 (s br; 2H; 3, 4); 4.92 (d; 2H; 14, 46; ³J = 8.1 Hz); 5.48 (d; 2H; 15, 47; ³J_{14,15;46,47} = 8.6 Hz); 5.88 (d; 2H; 7, 11; ³J_{14,15;46,47} = 7.9 Hz); 6.75 (t; 1H; 9; ³J_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 7.1 Hz); 7.10 – 7.30 (m; 24H), 7.52–7.62 (m; 18H) (10, 27, 28, 29, 30, 31, 39, 40, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). **³¹P{¹H}-NMR** (242 MHz, –40 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 81.1 (s; 12, 44).

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +155.2 (c = 0.13 / CH_2Cl_2)$.

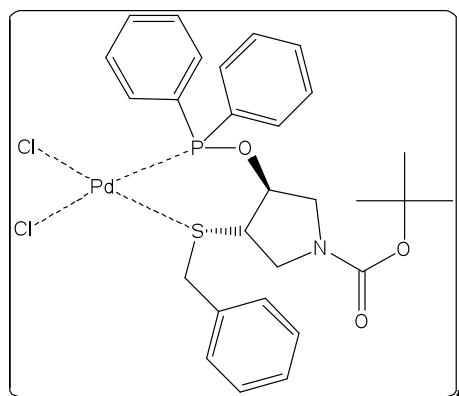
4.14.7.14. Syntheseversuch von [Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(S,R_a)-PhBinphos]

Aus **84** und [Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(BzCN)₂]; Bildung einer unbekanntenen Spezies. **Form:** farbloser Feststoff; enthält noch Lösungsmittel. **L_{sol}:** CH₂Cl₂, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 3.08 (s br; 4H; 2, 5); 4.68 (v br s; 2H; 3, 4); 6.33–7.65 (m; 29H; 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 33, 34, 36, 37, 38, 39, 41, 42, 44, 45, 46, 49). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, –40 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 146.3 (s); 109.4 (s); 103.5 (v br s) (50, 51). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 146.3 (v br s); 109.4 (v br s); 103.5 (v br s) (50, 51). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 50 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 110.0–100.0 (m br; 50, 51).

4.14.7.15. *trans*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ¹-(*RS,RS,S*)-Cam^{BzS^{Ph}}POP)₂] (199)

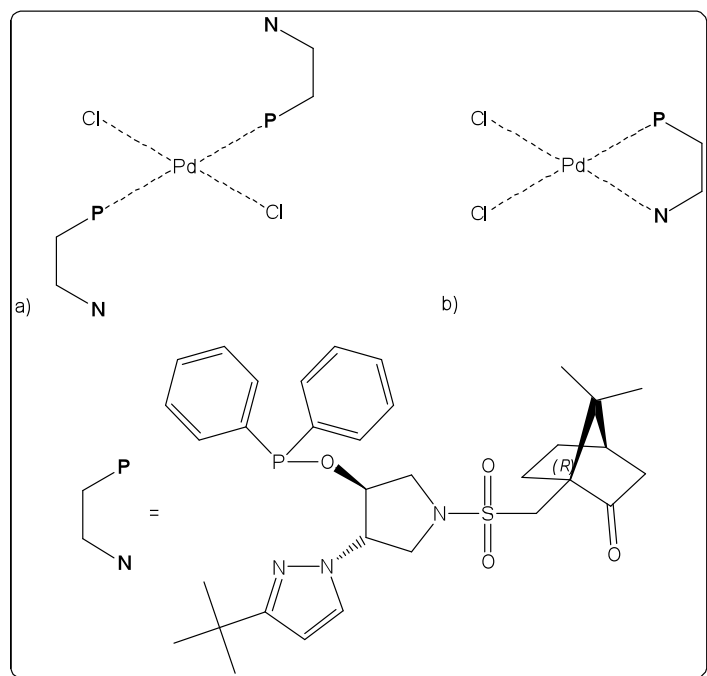
Aus **124** und [Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(BzCN)₂] Methode 2; der Komplex wird mit trockenem Et₂O gefällt. **Ausbeute:** nicht bestimmt. **Form:** gelber Feststoff. **L_{sol}:** CH₂Cl₂, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **T_{sm}** = kein definierter Schmelzpunkt. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.04, 1.09 (s; 6H; 14, 15; D1, D2); 1.42 (m; 2H; 8, 9; D1, D2); 1.86 – 2.14 (m; 3H; 8', 10, 11; D1, D2); 2.32–2.57 (m; 2H; 9', 11'; D1, D2); 2.84 (m; 1H; 6; D1, D2); 3.14–4.02 (m; 7H; 2, 4, 5 6', 16, D1, D2); 4.32 - 4.98 (m; 1H; 3, D1, D2); 7.20–8.08 (m; 15H; 18, 19, 20, 21, 22, 25, 26, 27, 28,

29, 31, 32, 33, 34, 35; D1, D2). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 120.7 (s, 20; D1, D2). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3056 (w) [ν CH Aromat]; 3030 (w) [ν CH Aromat]; 2956 (m) [ν CH Alkan]; 2925 (m) [ν CH Alkan]; 1741 (s) [ν Keton]; 1476 (w); 1452 (w); 1436 (m); 1416 (w); 1393 (w); 1376 (w); 1343 (s) [ν Sulfon]; 1282 (w); 1214 (w); 1148 (s) [ν Sulfon]; 1104 (s) [ν Phaophinit]; 1047 (s) [ν Phosphinit]; 971 (m); 915 (m); 846 (w); 816 (m); 748 (m) [δ CH Aromat]; 697 (s) [δ CH Aromat]; 615 (m); 573 (m); 522 (m). **MALDI** (m/z): 750 [M-Cl]⁺. **CHN:** C₃₃H₃₈Cl₂NO₄PPdS₂ (M = 785.09 g/mol) ber. C 56.91; H 5.50; N 2.01 gef. C 55.55; H 5.05; N 2.18.

4.14.7.16. *cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*RS,RS*)-Boc^{Bz}S^{Ph}POP)] (200)

Aus **125** und [Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(BzCN)₂] Methode 2; gefällt wird mit Et₂O. Die Reaktion wird bei – 10 °C durchgeführt. Der Ligand wird langsam zur Metallvorstufe zugetropft. **Ausbeute:** 48 %. **Form:** gelber Feststoff; enthält noch Lösungsmittel. **L_{Sol}:** CH₂Cl₂, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **¹H-NMR** (600 MHz, 25 °C, CDCl₃): (H,H-COSY) δ (ppm) = 1.41 (s; 9H; 8, 9, 10); 2.93 (m; 1H); 3.13–3.33 (m; 2.5H); 3.68

(m; 0.5H); 3.75–3.81 (m; 1.5H); 3.90 (m; 0.5H); 4.24 (s; 0.25H); 4.26 (s; 0.25H); 4.40 (s; 0.25H); 4.43 (s; 0.25); 4.98 (s; 0.25H); 5.00 (s; 0.25H); 5.05 (s; 0.25H); 5.07 (s; 0.25H) (2, 4, 5, 11); 7.36 – 7.43 (m; 4H); 7.48 – 7.68 (m; 5H); 7.62 (m; 2H); 7.68 (d; 1H; *J* = 7.4 Hz); 7.77 (m; 3H); 8.08 (d; 1H; *J* = 7.6 Hz); 8.09 (d; 1H; *J* = 7.6 Hz) (13, 14, 16, 16, 17, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, 25 °C, CDCl₃): (HMQC) δ (ppm) = 28.4 (s; 8, 9, 10; D1, D2); 40.7 (s; 11; D1); 41.4 (s; 11; D2); 43.3 (s; 3; D1); 43.7 (s; 3; D2); 48.6 (s; 4; D1); 48.8 (d; 2; D1; ³*J*_{2,18} = 8.1 Hz); 49.0 (s; 4; D1, D2); 49.5 (d; 2; D2; ³*J*_{2,18} = 8.1 Hz); 77.8 (s; 3; D1, D2); 80.9 (s; 7; D1, D2); 128.3 (d; *J* = 12.3 Hz); 128.9 (d; 26.2 Hz); 129.4 (d; 37.5 Hz); 129.5 (s); 132.2 (s); 132.5 (s); 133.5 (s); 134.6 (d; *J* = 8.3 Hz); 153.0 (s; 6; D1); 153.1 (s; 6; D2). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 119.6 (s; 18; D1, D2). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3057 (w) [ν CH Aromat]; 2974 (w) [ν CH Alkan]; 2929 (w) [ν CH Alkan]; 1696 (s) [ν Carbamat]; 1586 (w); 1479 (w); 1455 (w); 1437 (m); 1399 (s) [δ ⁴Butyl]; 1366 (w); 1257 (w); 1160 (m); 1132 (m); 1104 (m); 1071 (w); 1049 (m); 997 (w); 954 (w); 922 (w); 878 (w); 839 (w); 751 (w); 721 (w); 700 (m) [δ CH Aromat]; 689 (m) [δ CH Aromat]; 578 (w); 548 (w); 515 (w); 490 (w). **MALDI** (m/z): 748 [M-Cl]⁺; 713 [M-2Cl]⁺. **CHN:** C₂₈H₃₂Cl₂NO₃PPdS₂ (M = 670.92 g/mol) ber. C 50.12; H 5.50; N 2.09 gef. C 50.04; H 4.62; N 2.65.

4.14.7.17. *cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*RS,RS,S*)-Cam^tPz^{Ph}POP)] (201a)*trans*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ¹-(*RS,RS,S*)-Cam^tPz^{Ph}POP)₂] (201b)

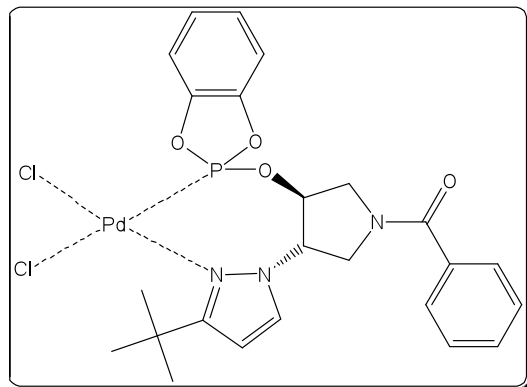
Aus **128** und [Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(BzCN)₂] Methode 2; gefällt wird mit Et₂O.

Ausbeute: 48 %. **Form:** gelber Feststoff. **L_{Sol}:** CH₂Cl₂, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CD₃CN): δ (ppm) = 0.81 (m; 3H; 14; D1, D2); 1.04 (m; 3H; 15; D1, D2); 1.20 (s; 9H; 22, 23, 24; D1); 1.24 (s; 9H; 22, 23, 24; D2); 1.45 (m; 1H; 8; D1, D2); 1.69 (m; 1H; 9; D1, D2); 1.84–2.08 (m; 3H; 8'; 10, 11; D1, D2); 2.35 – 2.45 (m; 2H; 9'; 11'; D1, D2); 2.95 (m;

1H; 6; D1, D2); 3.16–4.07 (m; 5H; 2, 5, 6'; D1, D2); 4.52–5.16 (m; 2H; 3, 4; D1, D2); 6.00 (s br; 1H; 19; D1, D2); 7.16–8.06 (m br; 11H; 20, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37; D1, D2). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CD₃CN): δ (ppm) = 19.9 (s; 14; D1, D2); 20.2 (s; 15; D1, D2); 26.1 (s; 8, D1, D2); 26.4 (s; 9; D1, D2); 30.9 (s; 22, 23, 24; D1, D2); 32.9 (s; 21; D1, D2); 43.2 (s; 10; D1, D2); 43.6 (s; 11; D1, D2); 45.9 (s; 6; D1, D2); 48.2 (s; 13; D1, D2); 51.6 (s; 2; D1, D2); 53.2 (s; 5; D1, D2); 58.7 (s; 7; D1, D2); 66.2 (s; 4; D1); 66.3 (s; 4; D2); 83 (m; 3; D1, D2); 103 (s; 19; D1, D2); Aufzählung aller erkennbaren Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 129.3 (s), 129.4 (s), 129.6 (s), 129.9 (s), 130.3 (s), 131.4(s), 133 (m br) (20, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37); 163.7 (s; 18; D1, D2); 215.4 (s; 12; D1, D2). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CD₃CN): δ (ppm) = 110.2 (s br; 25; D1, D2; K1 I1); 111.2 (s; 25; D1, D2; K1 I2); 111.4 (s; 25; D1, D2; K2). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3057 (w) [ν CH Aromat]; 2960 (s) [ν CH Alkan]; 1743 (s) [ν Keton]; 1519 (w); 1458 (w); 1437 (m) [ν P-Aryl]; 1394 (w); 1343 (s) [ν Sulfon]; 1240 (w); 1210 (w); 1150 (s) [ν Sulfon]; 1103 (s) [ν Phosphinit]; 1048 (s) [ν Phosphinit]; 998 (w); 906 (w); 823 (w); 751 (m) [δ CH Aromat]; 694 (s) [δ CH Aromat]; 619 (w); 519 (m br). **MALDI** (m/z): 748 [M-Cl]⁺; 713 [M-2Cl]⁺. **CHN:** a) C₆₆H₈₄Cl₂N₆O₈P₂PdS₂ (M = 1392.81 g/mol) b) C₃₃H₄₂Cl₂N₃O₄PPdS (M =

785.07 g/mol) ber. C 54.60; H 5.83; N 5.79 gef. C 53.58; H 5.49; N 4.69 unter der Annahme a) : b) 1 : 1.

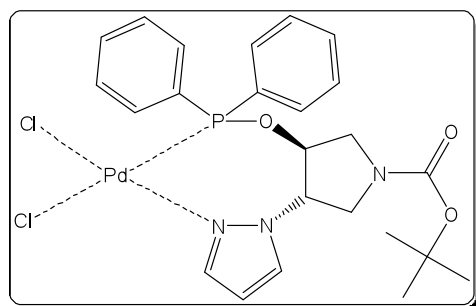
4.14.7.18. *cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*RS,RS*)-B⁴PzPhenphos)] (202)



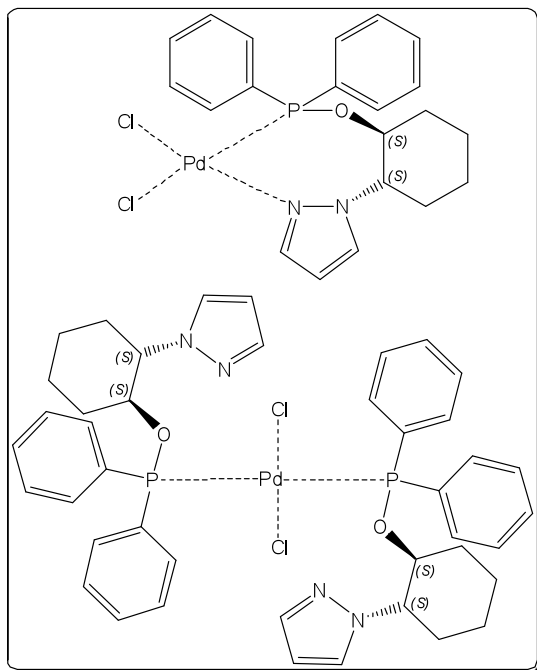
Aus **127** und [Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(BzCN)₂] Methode 2; gefällt wird mit Et₂O. **Ausbeute:** 67 %. **Form:** gelber Feststoff; kristallisiert mit 0.5 äq. Et₂O. **L_{sol}:** CH₂Cl₂, gut (RT); MeCN, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT); CHCl₃, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 133–137 °C (Zers.) (CH₂Cl₂/Et₂O/25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CD₃CN): δ (ppm) δ (ppm) = 1.23 (s br; 20, 21, 22; 9H; D1, D2); 3.34–

4.61 (s v br; 4H, 2, 5; D1, D2); 5.10–5.99 (s v br; 2H; 3, 4; D1, D2); 6.64–8.10 (m v br; 11H; 8, 9, 10, 11, 12, 16, 17, 25, 26, 27, 28; D1, D2). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CD₃CN): δ (ppm) = 80.7 (s br; 29; τ = 252.8 Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3122 (w) [ν CH Aromat]; 3063 (w) [ν CH Aromat]; 2965 (m) [ν C-J Alkan]; 2931 (w) [ν CH Alkan]; 2853 (w) [ν CH Alkan]; 1630 (m) [ν Amid]; 1600 (m); 1575 (w); 1495 (s); 1475 (m); 1449 (m); 1418 (m); 1370 (w); 1293 (w); 1263 (m); 1229 (m); 1174 (m); 1097 (m); 1058 (m); 1008 (w); 904 (m); 818 (m); 755 (m); 720 (w); 701 (w); 608 (w); 548 (w). **MALDI** (m/z): nicht nachweisbar. **CHN:** C₂₄H₂₆Cl₂N₃O₄PPd (M = 628.78 g/mol) ber. C 46.90; H 4.69; N 6.31 gef. C 47.25; H 4.42; N 6.65.

4.14.7.19. *cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-*trans*)-(RS,RS)-BocPz^{Ph}POP)] (203)

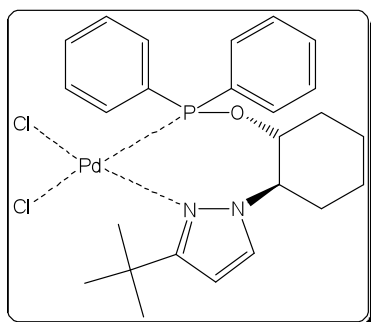


Aus **129** und [Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(BzCN)₂] Methode 2; gefällt wird mit Et₂O. **Ausbeute:** %. **Form:** gelber Feststoff; enthält Lösungsmittel. **L_{sol}:** CH₂Cl₂, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃) δ (ppm) = 1.49 (m; 9H; 7, 8, 9; D1, D2); 3.25 – 4.39 (m br; 5H; 2, 4, 5; D1, D2); 6.29 – 6.49 (m br; 2H; 3, 14; D1, D2); 7.35 – 8.27 (m br; 12H; 13, 15, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 28; D1, D2). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 109.4 (s br; 16; D1, D2). **MALDI** (m/z): nicht nachweisbar. **CHN:** C₂₄H₂₆Cl₂N₃O₃PPd (M = 614.80 g/mol).

4.14.7.20. *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)

Aus **130** und [Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(BzCN)₂]; Nach einer Stunde kristallisiert aus der gelben Lösung ein schwach gelber Feststoff, welcher sich in keinem Lösungsmittel mehr löst. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3140 (w) [ν CH Pyrrazol]; 3109 (w) [ν CH Aromat]; 3057 (w) [ν CH Aromat]; 2942 (m) [ν CH Alkan]; 2861 (w) [ν CH Alkan]; 1586 (w); 1570 (w); 1510 (w); 1482 (w); 1436 (m) [ν Phosphinit]; 1415 (w); 1400 (w); 1304 (w); 1261 (w); 1198 (w); 1101 (m) [ν Phosphinit]; 1078 (w); 1034 (s) [ν Phosphinit]; 997 (m); 967 (m); 917 (w); 905 (w); 874 (w); 809 (w); 749 (s) [δ CH Aromat]; 694 (s) [δ CH Aromat]; 616 (w);

589 (w); 527 (m); 508 (m); 476 (w). **MALDI** (m/z): 491 [M-Cl]⁺. **CHN**: **203a** C₂₁H₂₃Cl₂N₂OPPd (M = 527.72 g/mol;) ber. C 47.80; H 4.39; N 5.31 **203b** C₄₃H₄₇Cl₂N₄O₂P₂Pd (M = 891.13 g/mol;) ber. C 57.96; H 5.32; N 6.29 gef. C 51.42; H 4.75; N 5.75.

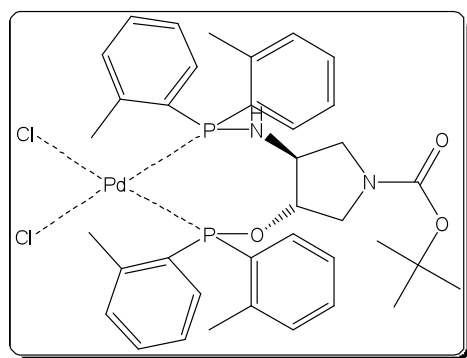
4.14.7.21. *cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*RS,RS*)-^tPz^{Ph}POC)] (205)

Aus **132** und [Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(BzCN)₂] nach Methode 2; Bildung zweier Isomere; Verhältnis nicht bestimmbar. **Ausbeute**: **Form**: gelber Feststoff; enthält Lösungsmittel. **L_{sol}**: CH₂Cl₂ gut (RT); CHCl₃, schlecht (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 170–180 °C (Erweichung) (CH₂Cl₂/Et₂O/25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 1.07 – 1.85 (m; 7H; 3,

4, 5, 6); 1.29 (s; 9H; 26, 27, 28); 2.48 (s; 1H; 6'); 3.93 (s br; 1H; 1); 6.38 (d; 1H; 23; ³J_{23,24} = 3.2 Hz); 6.47 (s br; 1H; 2); 7.09–7.98 (m; 10H; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): (HMQC) δ (ppm) = 23.8 (s; 4); 24.1 (s; 5); 30.3 (s; 26, 27,

28); 31.3 (s; 25); 31.8 (s; 3); 32.6 (s; 6); 64.9 (m; 2); 85.9 (s; 1); 106.7 (s; 23; I2); 107.9 (s; 23; I1); 127.4 – 134.5 (m; 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 24); 163.6 (s; 21). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 92.0 (s; 7; I1); 97.5 (s br; 7; I2). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3114 (w) [ν CH pyrazol]; 3055 (w) [ν CH Aromat]; 2952 (s) [ν CH Alkan]; 2861 (m) [ν CH Alkan]; 1967–1814 (w) [OK Aromat]; 1587 (w); 1572 (w); 1515 (m); 1482 (w); 1436 (s) [ν Phosphinit]; 1360 (m); 1240 (m); 1103 (s) [ν Phosphinit]; 1026 (s) [ν Phosphinit]; 995 (m); 936 (8w); 909 (w); 881 (w); 749 (m) [δ CH Aromat]; 691 (s) [δ CH Aromat]; 628 (w); 589 (w); 561 (m); 522 (m); 504 (m). **MALDI** (m/z): 549 [$\text{M}-\text{Cl}$] $^+$. **CHN**: $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OPPd}$ (M = 583.83 g/mol) ber. C 51.43; H 5.35; N 4.80 gef. C 50.09; H 5.04; N 4.83.

4.14.7.22. *cis*-[Pd^{II}(μ -Cl)₂(κ^2 -(*RS,RS*)-BocA^TPOP)] (206)



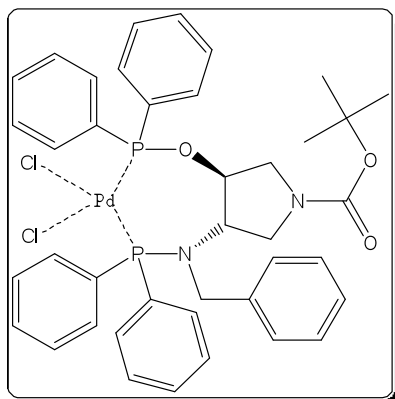
Aus **136** und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ nach Methode 2; rekristallisiert durch CDCl_3 / Et_2O -Diffusion bei 25 °C.

Ausbeute: **Form:** gelber Feststoff; enthält noch Lösungsmittel. **L_{sol}:** CHCl_3 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **T_{sm}** = 170–180 °C (Erweichung) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25$ °C). ^1H -NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): (H,H-COSY) δ (ppm) = 1.24 (s; 9; 8, 9, 10;

D1, D2); 2.07 (s br; 3H; 18; D1, D2); 2.27 (s br; 3H; 33; D1, D2); 2.61 (s br; 3H; 40; D1); 3.06 (s br; 3H; 25; D1, D2); 3.49–3.82 (m br; 2H; 2', 5'; D1, D2); 4.44 (s br; 1H; 4; D1, D2); 7.02–7.92 (m; 14H; D1, D2); 9.07 (s br; 2H) (14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 24, 29, 30, 31, 32, 36, 37, 38, 39; D1, D2). ^1H -NMR (600 MHz, –40 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 1.23 (s; 9; 8, 9, 10; D1, D2); 2.02 (s; 1.5H; 18; D1); 2.07 (s; 1.5H; 18; D2); 2.21 (s; 1.5H; 33; D1); 2.29 (s; 1.5H; 40; D2); 2.32 (s; 1.5H; 33; D2); 2.37 (s; 1.5H; 40; D2); 2.66 (s; 1.5H; 25; D1); 2.83 – 3.06 (s br; 3H; 25; D1, D2); 3.49 – 3.82 (m br; 2H; 2', 5'; D1, D2); 4.44 (s br; 1H; 4; D1, D2); 7.02 – 7.92 (m; 14H; D1, D2); 9.07 (s br; 2H) (14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 24, 29, 30, 31, 32, 36, 37, 38, 39; D1, D2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): (HMQC) δ (ppm) = 21.2 (m; 18, 25, 33, 40; D1, D2); 27.9 (s; 8, 9, 10; D1, D2); 49.0 (s br; 2, 5; D1, D2); 56.9 (s br; 3; D1, D2); 78.9 (s; 7; D1, D2); ca. 80.0 (s v br; 4; D1, D2); 125.3 – 141.4 (m; 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39; D1, D2); 152.9 (s; 6; D1, D2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 76.0 (s br; 26; D1, D2); 130.4 (s br; 11; D1, D2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, –40 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 75.9 (d; 26; $^2J_{11,26} = 41.5$

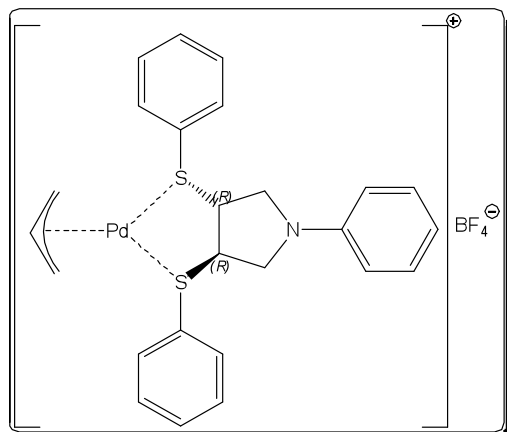
Hz; D1); 77.1 (d; 26; $^2J_{11,26} = 41.5$ Hz; D2); 129.9 (d; 11; $^2J_{11,26} = 41.5$ Hz; D1); 131.1 (d; 11; $^2J_{11,26} = 41.5$ Hz; D2); **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3197 (m) [ν Amin]; 3054 (m) [ν CH Aromat]; 3006 (m) [ν CH Aromat]; 2972 (m) [ν CH Alkan]; 2927 (m) [ν CH Alkan]; 2882 (m) [ν CH Alkan]; 1698 (s) [ν Carbamat]; 1644 (m); 1590 (w); 1563 (w); 1473 (m); 1449 (m); 1473 (s); 1366 (m); 1324 (w); 1280 (w); 1256 (w); 1165 (s); 1126 (s); 1073 (s); 1044 (s); 998 (w); 947 (w); 902 (m); 806 (m); 753 (s); 712 (m); 684 (w); 669 (w); 551 (m); 521 (m); 493 (m); 465 (s). **MALDI** (m/z): 732 [M-2Cl]⁺. **CHN**: C₃₇H₄₄Cl₂N₂O₃P₂Pd (M = 804.03 g/mol) ber. C 55.27; H 5.52; N 3.48 gef. C 55.53; H 5.56; N 3.75.

4.14.1.9. *cis*-[Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*RS,RS*)-*Boc*^{Bz}*A*^{Ph}*POP*)] (207)



Aus **137** und [Pd^{II}(μ₁-Cl)₂(BzCN)₂] nach Methode 2. **Ausbeute**: 78 %. **Form**: gelber Feststoff; enthält Lösungsmittel. **L_{sol}**: CHCl₃, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 123–130 °C (CH₂Cl₂/Et₂O/25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.35 (s; 4.5H; 8, 9, 10; D1); 1.42 (s; 4.5H; 8, 9, 10; D2); 3.06–4.30 (m br; 7H; 2, 4, 5, 37; D1, D2); 5.80 (s br; 1H; 3; D1, D2); 6.83–7.94 (m; 25H; 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 26, 27, 28, 29, 30, 32, 33,

34, 35, 36, 39, 40, 41, 42, 43; D1; D2). **³¹P-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 67.9 (s br; 24; D1); 68.3 (s br; 24; D2); 130.6 (d; 11; D1; $^2J_{11,24} = 35.6$ Hz); 132.0 (d; 11; D2; $^2J_{11,24} = 35.6$ Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3054 (w) [ν CH Aromat]; 2973 (w) [ν CH Alkan]; 2925 (w) [ν CH Alkan]; 2884 (w) [ν CH Alkan]; 1980 – 1820 (w) [OK Aromat]; 1697 (s) [ν Carbamat]; 1586 (w); 1572 (w); 1479 (w); 1455 (w); 1436 (s); 1403 (s); 1366 (m); 1329 (w); 1249 (w); 1163 (m); 1131 (m); 1102 (s); 1074 (m); 1051 (m); 997 (w); 919 (w); 885 (w); 744 (m) [δ CH Aromat]; 692 (s) [δ CH Aromat]; 562 (w); 509 (m). **MALDI** (m/z): 803 [M-Cl]⁺. **CHN**: C₄₀H₄₂Cl₂N₂O₃P₂Pd (M = 838.05 g/mol)

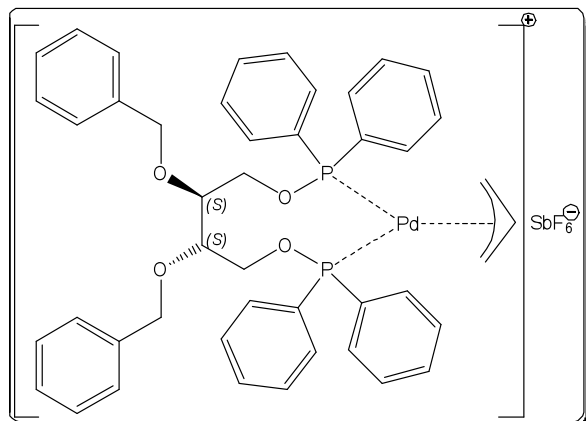
4.14.7.23. $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(R,R)-Ph}^{\text{Ph}}\text{SP})]^+\text{BF}_4^-$ (208)

Aus **68**, **189** und AgBF_4 ; der Komplex wird mit trockenem Et_2O (RT) gefällt. **Ausbeute:** 22 %.

Form: farbloser Feststoff. **L_{sol}:** CHCl_3 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **T_{sm}** = 168 °C (Zers.) (CH_2Cl_2 / Et_2O / 25 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 3.00–3.22 (m; 2H; A); 3.44 (d; 2H; 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 9.6$ Hz); 3.93 (m; 2H; 2', 5'); 4.01–4.17 (m; 4H; 3, 4, A); 5.50 (m; 1H; B); 6.56 (d; 2H; 7,

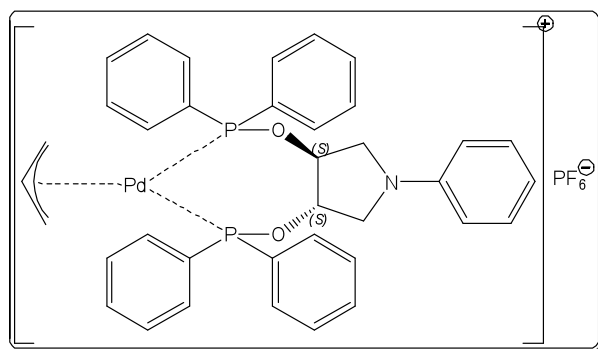
11; $^3J_{7,8;10,11} = 7.9$ Hz); 6.75 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10;10,11} = 7.7$ Hz); 7.31 (m; 12H; 8, 10, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23). **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, –80 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 2.97 (s br; 1H; A, D1, D2, D3); 3.35 (s; 0.6H; A; D1, D2); 3.54 (s br; 2.4H; 2, 5; A, D3); 3.65–3.75 (m; 2H; 2', 5'); 3.89–4.02 (m; 2H; 3, 4); 4.59–4.99 (m; 2H; A'; D1, D2, D3: 0.19 : 0.44 : 0.37); 5.88–6.19 (m; 1H; B; D1, D2, D3); 6.30 (m; 2H; 7, 11); 6.59 (t; 1H; 9); 7.60–8.02 (m; 12H; 8, 10, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 51.6 (s; 2, 5); 52.2 (s; 3, 4); 65.8 (s br; A); 112.3 (s; 7, 11); 114.2 (s br; B); 117.9 (s; 9); 128.4 (s; 8, 10); 129.6 (s; 13, 17, 19, 23); 132.7 (s; 14, 16, 20, 22); 133.5 (s; 15, 21); 147.4 (s; 6). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3090 (w) [ν CH Aromat]; 3054 (w) [ν CH Aromat]; 3023 (w) [ν CH Aromat]; 2915 (w) [ν CH Alkan]; 2846 (w) [ν CH Alkan]; 1601 (m) [ν C=C Aromat]; 1505 (m) [ν C=C Aromat]; 1477 (w) [ν C=C Aromat]; 1441 (w); 1174 (w); 1095 (m sh) [ν BF_4^-]; 1056 (s) [ν BF_4^-]; 997 (w); 756 (m) [δ CH Aromat]; 691 (m) [δ CH Aromat]; 520 (w); 485 (w). **MALDI** (m/z): 510 [M-BF_4^+]. **CHN:** $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{NPdS}_2$ (M = 597.84 g/mol) ber. C 50.23; H 4.38; N 2.34 gef. C 50.13; H 4.31; N 2.26.

4.14.7.24. $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-BzO}^{\text{Ph}}\text{POB})]^+\text{SbF}_6^-$ (209)

Aus **69**, **189** und AgSbF_6 ; das Lösungsmittel wird komplett entfernt und den Rückstand mehrere Mal mit kaltem $\text{Et}_2\text{O}_{\text{abs}}$ gewaschen.

Ausbeute: nicht bestimmt. **Form:** gelber Feststoff; enthält Lösungsmittel, instabil. **L_{sol} :** CHCl_3 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 3.14 (s br; 1H; A); 3.71–4.03 (m br; 6H; 1, 2,

3, 4); 4.26–4.43 (m br; 3H; A); 4.43–4.64 (m; 4H; 5, 12); 5.76 (m br; 1H; B); 7.07–7.95 (m; 30H; 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 34, 35, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 44). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (50 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 65.9 (m; 2, 3); 72.5 (m; 5, 12); 78.6 (m; 1, 4); 123.5 (m; B); 127.3 (s); 127.5 (s); 128.4 (m); 128.8 (s br); 131.0 – 131.9 (m); 137.5 (m) (6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44) C-A wegen Signalverbreiterung nicht sichtbar. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (81 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 127.2 (s; 19, 32). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3057 (w) [ν CH Aromat]; 3037 (w) [ν CH Aromat]; 2926 (w) [ν CH Alkan]; 2870 (w) [ν CH Alkan]; 1988 – 1825 (w) [OK Aromat]; 1480 (w); 1436 (m) [ν Phosphinit]; 1390 (w); 1311 (w); 1260 (w); 1216 (w); 1105 (s) [ν Phosphinit]; 1022 (s) [ν Phosphinit]; 805 (w); 746 (s) [δ CH Aromat]; 697 (s) [δ CH Aromat]; 657 (s) [ν SbF_6^-]; 528 (m); 499 (w). **MALDI** (m/z): 818 [M-SbF_6^-]⁺. **CHN:** $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{PdSb}$ (M = 1053.95 g/mol).

4.14.7.25 (-)- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{PF}_6^-$ (210)

Aus **71**, **189** und AgPF_6 ; der Komplex wird mit trockenem Et_2O (RT) gefällt; rekristallisiert aus CH_2Cl_2 / Et_2O -Diffusion (RT). **Ausbeute:** 62 %. **Form:** farbloser Feststoff; enthält Lösungsmittel. **L_{sol} :** CHCl_3 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 155

°C (Zers.) (CH₂Cl₂/Et₂O/25 °C). ¹H-NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 3.11 (s br; 2H; A); 3.40 (dd; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 10.4 Hz, ³J_{2,3} = 6.8 Hz); 3.74 (pst; 2H; 2', 5'; ^{ps}J = 8.5 Hz); 4.08 (s br; 2H; A); 5.17 (s br; 2H; 3, 4); 5.83 (quin; 1H; B; ³J_{A,B} = 10.9 Hz); 6.51 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 7.9 Hz); 6.75 (t; 1H; 9; ³J_{8,9;9,10} = 7.1 Hz); 7.19 (t; 2H; 8, 10; ³J_{7,8;8,9;9,10} = 7.7 Hz); 7.48 – 7.65 (m; 20H; 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37). ¹H-NMR (600 MHz, –30 °C, CDCl₃): (H,H-COSY) δ (ppm) = 3.09 (t; 1H; A-anti; ³J_{A,B,trans} = 11.7 Hz); 3.33 (dd; 1H; 2; ²J_{2,2'} = 10.0 Hz, ³J_{2,3} = 6.8 Hz); 3.39 (dd; 1H; 5; ²J_{5,5'} = 10.0 Hz, ³J_{4,5} = 6.8 Hz); H-A' im Bereich von Et₂O 3.63 (pst; 1H; 2'; ^{ps}J = 8.8 Hz); 3.72 (pst; 1H; 5'; ^{ps}J = 8.8 Hz); 3.87 (s; 1H; A''''-syn); 4.25 (s; 1H; A''''-syn); 4.87 (m; 1H; 3); 5.17 (m; 1H; 4); 5.84 (sep; 1H; B; ³J_{A,B} = 7.4 Hz); 6.47 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 7.9 Hz); 6.72 (t; 1H; 9; ³J_{8,9;9,10} = 7.1 Hz); 7.20 (t; 2H; 8, 10; ³J_{7,8;8,9;9,10} = 7.7 Hz); 7.48 – 7.65 (m; 20H; 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37). ¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, 25 / –30 °C, CDCl₃): (HMQC) δ (ppm) = 53.2 (m; 2, 5); C-A im Bereich von CDCl₃; 81.6 (m; 3, 4); 112.9 (s; 7, 11); 118.3 (s; 9); 124.7 (t; B; J = 5.6 Hz), Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 129.1 (s), 129.3 (s), 129.4 (s), 129.7 (s), 130.5 (s), 130.7 (s), 130.8 (s), 132.0 (s), 132.5 (s), 133.1 (s), 135.0 (s), 136.2 (s), (s) (8, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37); 147.0 (s; 6). ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = –142.8 (sept; PF₆[–]; ¹J_{P,F} = 714.3 Hz); 127.1 (s br; 12, 25). ³¹P-NMR (242 MHz, –30 °C, CDCl₃): δ (ppm) = –142.6 (sept; PF₆[–]; ¹J_{P,F} = 714.3 Hz); 126.1 (d; 12; ²J_{12,25} = 53.1 Hz); 129.2 (d; 12, 44; ²J_{12,25} = 53.1 Hz). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{–1}) = 3055 (w) [ν CH Aromat]; 2962 (w) [ν CH Alkan]; 2924 (w) [ν CH Alkan]; 2853 (w) [ν CH Alkan]; 1599 (m); 1505 (m); 1480 (w); 1436 (m); 1361 (w br); 1313 (w); 1186 (w); 1105 (m) [ν Phosphinit]; 1076 (m) [ν Phosphinit]; 1025 (m) [ν Phosphinit]; 997 (w); 952 (w); 902 (w); 838 (s) [ν PF₆[–]]; 747 (m) [δ CH Aromat]; 694 (m) [δ CH Aromat]; 557 (m); 520 (m); 437 (w). MALDI (m/z): 694 [M-BF₄]⁺. CHN: C₃₇H₃₆F₆NO₂P₃Pd (M = 840.02 g/mol).

Pol. $[\alpha]_D^{20} = -54.8 (c = 0.16 / CH_2Cl_2)$.

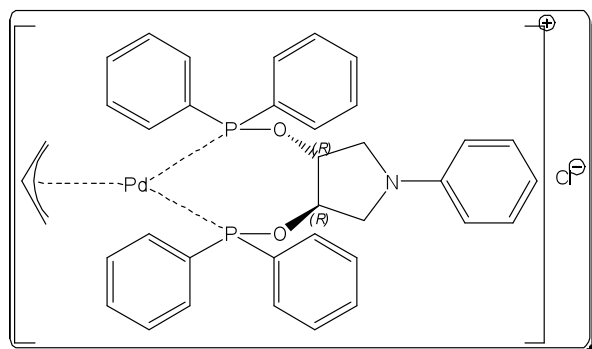
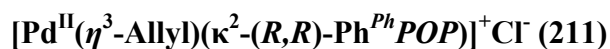
4.14.7.26. (+)-[Pd^{II}(η³-Allyl)(κ²-(R,R)-Ph^{Ph}POP)]⁺PF₆[–] (ent-210)

Aus *nt*-71, **189** und AgPF₆, der Komplex wird mit trockenem Et₂O (RT) gefällt; rekristallisiert aus CDCl₃ / Et₂O-Diffusion (RT). **Ausbeute:** 72 %. **Form:** farbloser Feststoff; enthält Lösungsmittel. **L_{sol}:** CH₂Cl₂, gut (RT); CHCl₃, gut (RT); THF, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 148 °C (Zers.) (CH₂Cl₂/Et₂O/25 °C). ¹H-NMR (200 MHz, 25 °C, (D₈)THF): (NOESY)

δ (ppm) = 3.33 (d; 1H; A-*anti*; $^3J_{A,B,trans} = 11.3$); 3.52 (s; 2H; 2); 3.54 (s; 1H; A-*anti*); 3.92 (s; 2H; 5); 4.15 (s; 1H; A-*syn*); 4.36 (s; 1H; A-*syn*); 5.14 (s; 1H; 3); 5.51 (s; 1H; 4); 6.11 (sep; 1H; B; $^3J_{A,B} = 7.4$ Hz); 6.70 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 7.9$ Hz); 6.78 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} = 7.1$ Hz); 7.20 (t; 2H; 8, 10; $^3J_{7,8;8,9;9,10} = 7.7$ Hz); 7.61–7.68 (m; 20H; 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37). $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, -70 °C, (D_8) THF): (H,H-COSY) δ (ppm) = 3.10 (s; 1H; A); 3.45 (m; 2H; 2); 3.78 (m; 2H; 5); 3.94 (s; 1H; A); 4.10 (s; 1H; A); 4.63 (s; 1H; A); 5.09 (s; 1H; 3); 5.44 (s; 1H; 4); 6.18 (m; 1H; B); 6.72 (m br; 3H; 7, 9, 11); 7.23 (s; 2H; 8, 10); 7.61–7.90 (m; 22H; 8, 10, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, (D_8) THF): (HMQC) δ (ppm) = 50.9 (m; 2, 5); 74.8 (s br; A); 79.2 (s; 3); 80.3 (4); 110.5 (s; 7, 11); 115.5 (s; 9); 122.8 (s; B); 127.3 – 130.4 (m; 8, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37). 145.4 (s; 6). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, -70 °C, (D_8) THF): (HMQC) δ (ppm) = 53.1 (s; 2, 5); 75.7 (d; A; $^3J_{A,12} = 23.4$ Hz); 76.9 (m; A'); 80.9 (s; 3); 82.0 (s; 4); 112.8 (s; 7, 11); 117.4 (s; 9); 125.8 (s; B); 128.9 – 136.5 (m; 8, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37). 147.6 (s; 6). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, (D_8) THF): δ (ppm) = -144.6 (sept; PF_6^- ; $^1J_{\text{P,F}} = 714.3$ Hz); 124.9 (d; 12; $^3J_{12,25} = 49.6$ Hz); 126.3 (d; 25; $^3J_{12,25} = 49.6$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, -70 °C, (D_8) THF): δ (ppm) = -144.6 (sept; PF_6^- ; $^1J_{\text{P,F}} = 714.3$ Hz); 128.2 (d; 12; $^3J_{12,25} = 43.8$ Hz); 132.0 (d; 25; $^3J_{12,25} = 43.8$ Hz). **CHN:** $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{NO}_2\text{P}_3\text{Pd}$ (M = 840.02 g/mol) (Komplex x 0.5 äq. Et_2O) ber. 53.41; H 4.71; N 1.66 gef. C 53.29; H 4.45; N 1.95.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +69.4$ ($c = 0.16 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$).

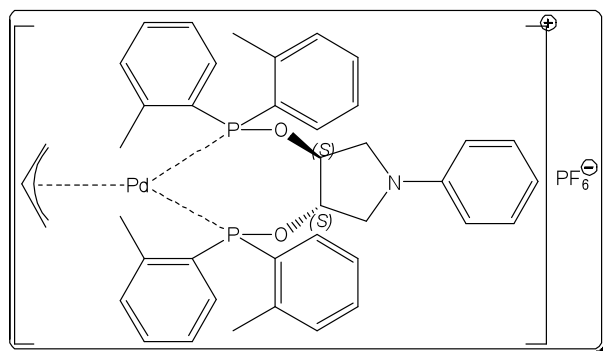
4.14.7.27. NMR-Experiment:



Aus 20 mg **71** und 6 mg **189** in 0.3 ml CD_2Cl_2 . $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 3.42 (dd; 2H; 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 10.1$ Hz, $^3J_{2,3;4,5} = 6.3$ Hz); 3.82 (pst; 2H; 2', 5'; $^{\text{ps}}J = 9.9$ Hz); 3.89 (quin; 4H; A; $^3J_{A,B} = 4.6$ Hz); 5.61 (quin; 1H; B; $^3J_{A,B} = 9.9$ Hz); 5.84 (s br; 2H; 3, 4); 6.58 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 7.9$ Hz); 6.77 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} = 7.1$ Hz); 7.21 (t; 2H; 8, 10; $^3J_{7,8;8,9;9,10} = 7.7$ Hz); 7.37 – 7.65 (m; 20H; 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35,

36, 37). $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2): (HMQC) δ (ppm) = 2.83–3.33 (s br; 2H; A); 3.34 (s br; 2H; 2, 5); 3.68–3.90 (m br; 4H; 2', 5', A'); 4.59 (s br; 1H; 3); 5.61 (m; 1H; B); 6.53 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 7.9$ Hz); 6.74 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} = 7.1$ Hz); 7.10 (s br; 1H; 4); 7.19 (t; 2H; 8, 10; $^3J_{7,8;8,9;9,10} = 7.7$ Hz); 7.34–7.83 (m; 20H; 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 123.3 (s; 12, 25). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 122.2 (d; 12; $^2J_{12,25} = 51.2$ Hz); 124.5 (d; 12, 44; $^2J_{12,25} = 51.3$ Hz). **CHN**: $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{ClINO}_2\text{P}_2\text{Pd}$ ($M = 730.51$ g/mol).

4.14.17.28 (-)-[Pd^{II}(η^3 -Allyl)(κ^2 -(*S,S*)-Ph^TPOP)]⁺PF₆⁻ (212)



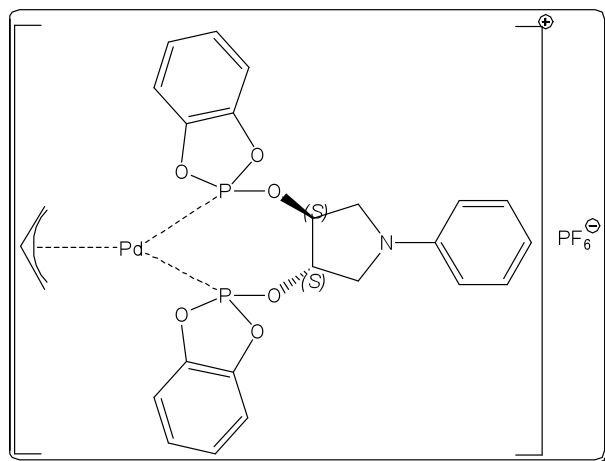
Aus **76**, **189** und AgPF_6 ; der Komplex wird mit trockenem Et_2O (RT) gefällt; rekristallisiert aus $\text{CDCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$ -Diffusion (RT). **Ausbeute**: 62 %. **Form**: farbloser Feststoff; enthält Lösungsmittel. **L_{sol}**: CHCl_3 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **T_{sm}** = $151\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25\text{ }^\circ\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$

(200 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3): δ (ppm) = 2.35 (s br; 6H; 38, 40); 2.56 (s; 6H; 39, 41); 3.38 (dd; 2H; 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 10.4$ Hz, $^3J_{2,3;4,5} = 6.8$ Hz); 3.72 (pst; 2H; 2', 5'; $^{\text{ps}}J = 8.5$ Hz); 4.91 (s br; 2H; 3, 4); 5.81 (quin; 1H; B; $^3J_{A,B} = 10.9$ Hz); 6.54 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 7.9$ Hz); 6.75 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} = 7.1$ Hz); 7.04–7.90 (m; 18H; 8, 10, 15, 16, 17, 18, 20, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 33, 34, 35, 36). H-A wegen Signalverbreiterung nicht sichtbar. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3): δ (ppm) = 2.30 (s br; 6H; 38, 40); 2.40 (s; 1H; A); 2.60 (s; 3H; 39, 41); 2.73 (s; 3H; 39, 41); 3.33 (s br; 4H; 2, 5, A'); 3.71 (s br; 2H; 2', 5'); 4.18 (s br; 1H; A''); 4.91 (s br; 2H; 3, 4); 5.72 (s br; 1H; B); 6.45 (s; 2H; 7, 11); 6.75 (s; 1H; 9); 7.04–7.90 (m; 18H; 8, 10, 15, 16, 17, 18, 20, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 33, 34, 35, 36). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3): δ (ppm) = 21.7 (s; 38, 40); 22.7 (s; 39, 41); 53.4 (d; 2, 5; $^3J_{2,12;5,25} = 9.4$ Hz); 75 – 80 (m; A); 81.1 (s; 3, 4); 111.7 (s; 7, 11); 118.8 (s; 9); 124.8 (m; B), Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 126.4 (s), 126.7 (s), 127.2 (s), 127.5 (s), 129.4 (s), 129.8 (s), 131.8 (s), 132.5 (s), 132.7 (s), 137.9 (s), 133.0 (s), 134.0 (s), 134.3 (s), 137.0 (s), 137.6 (s), 140.4 (s), 140.6 (s), 141.6 (s), 142.1 (s), 146.7 (s) (8, 9, 10, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3): (HMQC) δ (ppm) = 21.7 (s; 38, 40); 22.7 (s; 39,

41); 53.4 (d; 2, 5; ${}^3J_{2,12;5,25} = 9.4$ Hz); 75–80 (m; A); 81.1 (s; 3, 4); 111.7 (s; 7, 11); 118.8 (s; 9); 124.8 (m; B), Aufzählung aller erkennbare Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 126.4 (s), 126.7 (s), 127.2 (s), 127.5 (s), 129.4 (s), 129.8 (s), 131.8 (s), 132.5 (s), 132.7 (s), 137.9 (s), 133.0 (s), 134.0 (s), 134.3 (s), 137.0 (s), 137.6 (s), 140.4 (s), 140.6 (s), 141.6 (s), 142.1 (s), 146.7 (s) (8, 9, 10, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37). ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = – 143.1 (sept; PF_6^- ; ${}^1J_{\text{P,F}} = 714.3$ Hz); 136.6 (s br; 12, 25). ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, – 40 °C, CDCl_3): δ (ppm) = – 143.1 (sept; PF_6^- ; ${}^1J_{\text{P,F}} = 714.3$ Hz); 142.0 (s br; 12); 143.3 (s br; 25). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3057 (w) [ν CH Aromat]; 3006 (w) [ν CH Aromat]; 2963 (w) [ν CH Alkan]; 2925 (w) [ν CH Alkan]; 2854 (w) [ν CH Alkan]; 1599 (m) [ν C=C Aromat]; 1566 (w) [ν C=C Aromat]; 1505 (m) [ν C=C Aromat]; 1471 (w); 1453 (m) [ν PAeyl]; 1356 (w br); 1281 (w); 1200 (w); 1134 (w); 1076 (m) [ν Phosphinit]; 1043 (m br) [ν Phosphinit]; 952 (w); 894 (w); 876 (w); 842 (s) [ν PF]; 807 (w); 753 (m) [δ CH Aromat]; 715 (w); 690 (w); 558 (m); 523 (w); 465 (w). **MALDI** (m/z): $[\text{M-PF}_6]^{+}$. **CHN**: $\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{F}_6\text{NO}_2\text{P}_3\text{Pd}$ (M = 896.31 g/mol) (Komplex x 1.0 äq. Et_2O) ber. C 55.71; H 5.61; N 1.44 gef. C 56.28; H 5.27; N 1.72.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = -83.3$ ($c = 0.06 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$).

4.14.7.29. (+)-[Pd^{II}(η^3 -Allyl)(κ^2 -(*S,S*)-PhPhenphos)]⁺BF₄[–] (213)

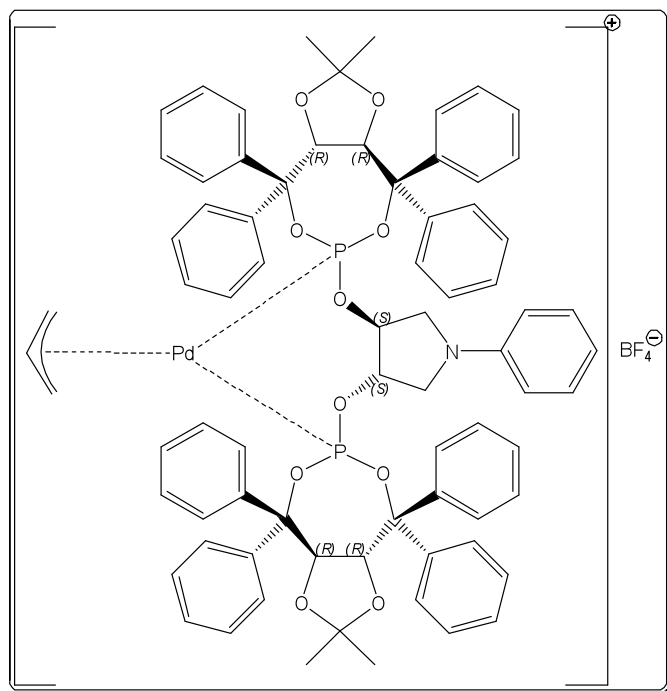


Aus **80**, **189** und AgPF_6 ; der Komplex wird mit trockenem Et_2O (RT) gefällt; **Ausbeute**: 61 %. **Form**: farbloser Feststoff; enthält Lösungsmittel instabil. **L_{sol}**: CHCl_3 , sehr schlecht (RT); Et_2O . unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 148 °C (Zers.) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25$ °C). **${}^1\text{H}$ -NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 3.13–4.12 (m; 6H; 2, 5, A); 4.31–5.51 (m; 5H; 3, 4, A', B); 6.47–7.51 (m; 11H); 8.41 (s br; 2H) (7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 24). **${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = während der Messung zersetzt. **${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = – 142.9 (sept; PF_6^- ; ${}^1J_{\text{P,F}} = 714.3$ Hz); 145.5 (s br; 12, 19). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3105 (w) [ν CH Aromat]; 3069 (w) [ν CH Aromat]; 2926 (w) [ν CH Alkan]; 2855 (w) [ν CH Alkan]; 1599 (m) [ν C=C Aromat]; 1507 (m) [ν C=C Aromat]; 1474 (s) [ν C=C Aromat]; 1363 (w); 1327 (w); 1225 (s) [ν Phosphit]; 1093 (w); 1046 (w); 1008 (m); 838 (s) [ν PF_6^-];

746 (m) [δ CH Aromat]; 692 (w); 624 (w); 557 (m). **MALDI** (m/z): 602 [M-PF₆]⁺. **CHN**: C₂₅H₂₄F₆NO₆P₃Pd (M = 747.79 g/mol). ber. C 40.15; H 3.23; N 1.87 gef. C 39.26; H 3.42; N 2.03.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +18.7 (c = 0.16 / \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

4.14.7.30a. (-)-[Pd^{II}(η^3 -Allyl)(κ^2 -(*S,R*)-PhTadphos)]⁺BF₄⁻ (214)



Aus **82**, **189** und AgBF₄. **Ausbeute**: 63 %. **Form**: blassgelber Feststoff; enthält Lösungsmittel L_{sol}: CHCl₃, gut (RT); Toluol, schlecht (RT). T_{sm} = 177 °C (Zers.) (CH₂Cl₂/Pentan/25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.33 (s; 6H; 18, 50); 0.99 (s; 6H; 19, 51); 1.75 (dd; 2H; 2, 5; ²J_{2,2';5,5'} = 10.5 Hz, ³J_{2,3;3,4;cis} = 6.5 Hz); 1.90 (s br; 1H; A); 2.61 (pst; 2H; 2, 5; ^{ps}J = 9.4 Hz); 4.07 (s br; 3H; A'); 4.28 (s; 2H; 3, 4); 4.83 (t; 1H; B; ³J = 9.4 Hz); 5.16 (d; 2H; 14, 46; ³J_{14,15;46,47} =

8.2 Hz); 5.74 (d; 2H; 15, 47; ³J_{14,15;46,47} = 8.1 Hz); 6.18 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 8.1 Hz); 6.81 (t; 1H; 9; ³J_{8,9;9,10} = 7.2 Hz); 7.11–7.49 (m; 42H; 10, 27, 28, 29, 30, 31, 39, 40, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). **¹H-NMR** (600 MHz, –45 °C, CDCl₃): (H,H-COSY) δ (ppm) = 0.18 (s; 3H; 18, 50); 0.29 (s; 3H; 18, 50); 0.85 (s; 3H; 19, 51); 1.17 (s; 3H; 19, 51); 1.63 (s br; 2H; 2, 5); 2.33 (m; 1H; 2', 5'); 2.45 (m; 1H; 2', 5'); 2.89 (s; 1H; A); 3.56 (s; 1H; 3); 3.66 (s; 1H; A'); 4.65 (s br; 2H; 4, A''); 4.91 (m; 1H; B); 5.00 (s; 1H; A'''); 5.05 (d; 1H; 14, 16; ³J_{14,15;46,47} = 9.0 Hz); 5.20 (d; 1H; 14, 46; ³J_{14,15;46,47} = 7.9 Hz); 5.66 (d; 1H; 15, 47; ³J_{14,15;46,47} = 7.8 Hz); 5.82 (d; 1H; 15, 47; ³J_{14,15;46,47} = 7.8 Hz); 6.13 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 7.9 Hz); 6.85 (t; 1H; 9; ³J_{8,9;9,10} = 7.1 Hz); 7.13 – 7.65 (m; 42; 10, 27, 28, 29, 30, 31, 39, 40, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). **¹³C-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): (HMQC) δ (ppm) = 25.7 (s; 18, 50); 27.2 (s; 19, 51); 51.5 (s; 2, 5); 73.8 (m; A); 78.7 (s; 3, 4); 79.8 (s; 15, 47); 81.9 (s; 14, 46, A); 89.1 (pst; 13, 45; ^{ps}J = 9.1 Hz); 91.7 (pst; 16, 48; ^{ps}J = 8.4 Hz); 112.6 (7, 11); 114.5 (17, 49); 117.9 (9); 123.0 (s br; B); 127.1 (s), 127.5 (d; J = 12.3 Hz); 128.1 (d; J = 18.9 Hz); 128.3,

129.1 (d; $J = 12.5$ Hz), 140.1 (d; $J = 25.3$ Hz), 144.2 (d; $J = 44.4$ Hz) (8, 10, 13, 16, 20, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 39, 40, 41, 42, 43, 45, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73); 146.7 (6). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 124.3 (s; 12, 44). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, -56 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 122.6 (d; 12; $^2J_{12,44} = 112.1$ Hz); 123.2 (d; 44; $^2J_{12,44} = 112.1$ Hz). **Koaleszenzpunkt** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, CDCl_3) T = 273 K 123.3 (s br; 12, 44). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3058 (w) [ν CH Aromat]; 3026 (w) [ν CH Allyl]; 2898 (w) [ν CH Alkan]; 2936 (w) [ν CH Alkan]; 2854 (w) [ν CH Alkan]; 1955 – 1815 (w) [OK Aromat]; 1599 (m) [ν C=C Aromat]; 1506 (m); 1494 (m); 1474 (w); 1447 (m); 1382 (w); 1372 (m) [δ CH_3]; 1358 (w); 1239 (w); 1214 (m); 1165 (m); 1082 (s) [ν BF_4^-]; 1051 (s) [ν BF_4^-]; 1030 (s); 982 (s) [ν Phosphit]; 963 (s) [ν Phosphit]; 918 (s) [ν Phosphit]; 872 (w); 849 (w); 789 (w); 740 (m) [ν CH Aromat]; 727 (m); 697 (s) [δ CH Aromat]; 656 (w); 641 (w); 622 (w); 568 (w); 538 (w); 519 (w); 44 (w). **MALDI** (m/z): 1314 [M-BF_4^-] $^+$. **CHN**: $\text{C}_{75}\text{H}_{72}\text{BF}_4\text{NO}_{10}\text{P}_2\text{Pd}$ (M = 1402.55 g/mol) (Komplex x 1.0 äq. Toluol) ber. C 65.89; H 5.39; N 0.94 gef. C 65.61; H 5.43; N 0.95.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = -130.0 (c = 0.08 / \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

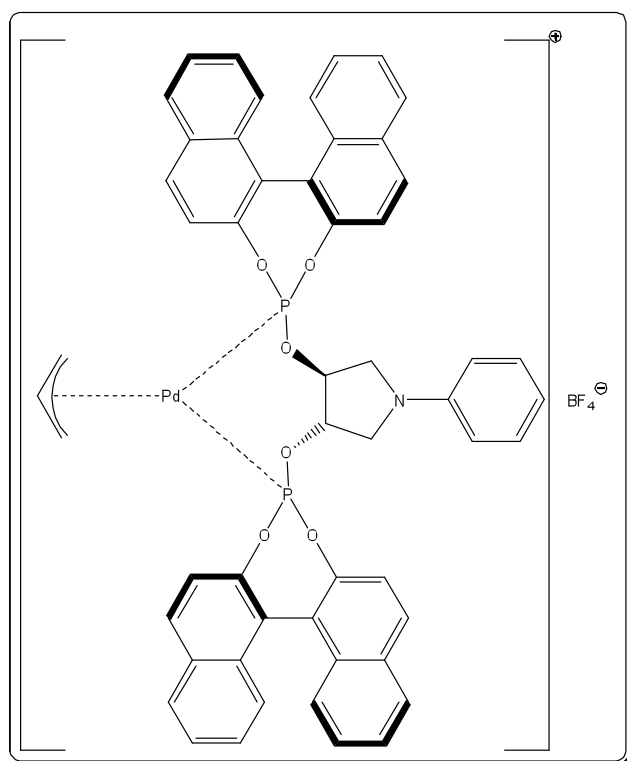
4.14.7.30b. (+)-[Pd^{II}(η^3 -Allyl)(κ^2 - (S,S)-PhTadphos)]⁺BF₄⁻ (dias-214)

Aus *dias-82*, **189** und AgBF_4 ; der Komplex wird mit trockenem Pentan gefällt. **Ausbeute**: nicht bestimmt. **Form**: farbloser Feststoff; enthält noch Lösungsmittel; instabil. **L_{sol}**: CHCl_3 , gut (RT); Toluol. schlecht (RT). **T_{sm}** = 188 °C (Zers.) (CH_2Cl_2 /Pentan/25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 0.39 (s; 6H; 18, 50); 0.93 (s br; 6H; 19, 51); 1.75 (dd; 2H; 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 10.5$ Hz, $^3J_{2,3;3,4;cis} = 6.5$ Hz); 1.92 (s br; 3H; A); 2.61 (pst; 2H; 2, 5; $^{ps}J = 9.4$ Hz); 3.18 – 4.28 (s vbr; 3H; 3, 4; A'); 4.92 (m; 1H; B); 5.20 (d; 2H; 14, 46; $^3J_{14,15;46,47} = 8.2$ Hz); 5.68 (d; 2H; 15, 47; $^3J_{14,15;46,47} = 8.1$ Hz); 6.14 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 8.1$ Hz); 6.80 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} = 7.2$ Hz); 7.11 – 7.49 (m; 42H; 10, 27, 28, 29, 30, 31, 39, 40, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). **¹H-NMR** (600 MHz, -45 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 0.21 (s; 3H; 18, 50); 0.36 (s; 3H; 18, 50); 0.78 (s; 3H; 19, 51); 1.36 (s; 3H; 19, 51); 1.50 (s; 2H; 2, 5); 2.46 (m; 1H; 2', 5'); 2.51 (m; 1H; 2', 5'); 2.84 (s; 1H; A); 3.45 (s; 1H; 3); 3.63 (m; 1H; A'); 4.39 (s; 1H; 4); 4.48 (s; 1H; A''); 4.91 (m; 1H; A'''); 4.98 (m; 1H; B); 5.05 (d; 2H; 14, 46; $^3J_{14,15;46,47} = 8.2$ Hz); 5.21 (d; 2H; 14, 46; $^3J_{14,15;46,47} = 8.2$ Hz); 5.63 (d; 2H; 15, 47; $^3J_{14,15;46,47} = 8.1$ Hz); 5.68 (d; 2H; 15, 47; $^3J_{14,15;46,47} = 8.1$ Hz); 6.06 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 8.1$ Hz); 6.81 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} = 7.2$ Hz); 7.11–7.49 (m; 42H; 10, 27, 28, 29, 30, 31, 39, 40, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69,

70, 71, 72, 73). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 122.6 (s br; 12, 44). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, -45 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 119.3 (d; 12, 44; $^2J_{12,44}$ 119.9 Hz); 121.8 (d; 12, 44; $^2J_{12,44}$ = 119.9 Hz). **Koaleszenzpunkt** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, CDCl_3) T = 308 K 123.3 (s br; 12, 44).

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +170.6$ ($c = 0.08 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$).

4.14.7.31. $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(S,R_a)\text{-PhBinphos})]^+\text{BF}_4^-$ (215)

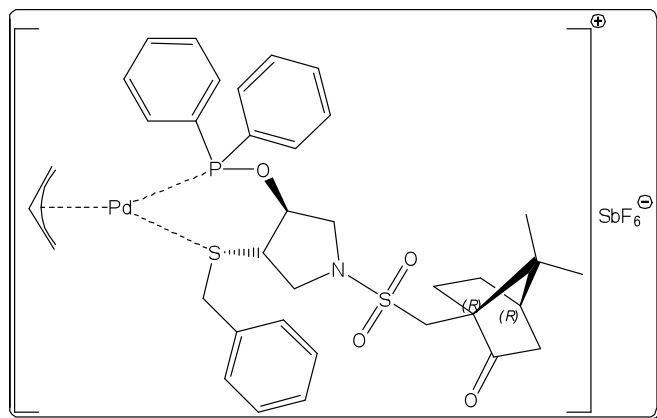


Aus **84**, **189** und AgBF_4 ; der Komplex wird mit trockenem Et_2O (RT) gefällt. **Ausbeute:** **Form:** farbloser Feststoff; enthält Lösungsmittel. **L_{sol}:** CHCl_3 , gut (RT); Et_2O . unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 224 °C (Zers.) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{Et}_2\text{O} / 25$ °C). ^1H -NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): (H,H-COSY) δ (ppm) = 3.09 (m; 4H; 2, 5, A); 3.85–3.85 (m; 2H; 2', 5'); 4.12 (m; 2H; A'); 4.97 (sep; 1H; B; $^3J_{A,B} = 6.1$ Hz); 5.41 (m; 1H; 3); 6.08 (m; 1H; 4); 6.34 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 7.8$ Hz); 6.63 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} = 7.9$ Hz); 7.08 (t; 2H; 8, 10; $^3J_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 7.7$ Hz); 7.17–7.61 (m;

12H); 7.78 – 8.04 (m; 12H) (13, 14, 16, 17, 18, 19, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 33, 34, 36, 37, 38, 39, 41, 42, 44, 45, 46, 47). ^{13}C -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): (HMQC) δ (ppm) = C-B ergibt kein Crosspeak im HMQC und kann deshalb nicht zugeordnet werden: 52.1 (m; 2, 5); 77.6 (m; A); 80.1 (s; 3); 81.7 (s; 4); 112.7 (s; 7, 11); 118.3 (s; 9); Aufzählung aller erkennbare Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 121.2 (m); 122.2 (m); 124.2 (m); 126.7 (m); 127.5 (m); 129.1 (s); 129.6 (s); 131.5 (s); 131.8 (s); 133.0 (m); 146.2 (m); 146.8 (6); 147.9 (m) (8, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 20, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 146.2 (d; 50; $^2J_{50,51} = 122.3$ Hz); 143.6 (d; 51; $^2J_{50,51} = 122.3$ Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3057 (w) [ν CH Aromat]; 2924 (w) [ν CH Alkan]; 2853 (w) [ν CH Alkan]; 1597 (w) [ν C=C Aromat]; 1506 (m) [ν C=C Aromat]; 1462 (w) [ν C=C Aromat]; 1362 (w); 1322 (w); 1222 (m); 1191 (w); 1068 (s br) [ν BF_4^-]; 948 (s) [ν

Phosphinit]; 857 (m); 836 (m); 750 (m) [δ CH Aromat]; 695 (w) [δ CH Aromat]; 601 (w); 560 (w). **MALDI** (m/z): 954 [$M-BF_4$]⁺. **CHN**: C₅₃H₄₀BF₄NO₆P₂Pd (M = 1042.06 g/mol).

4.14.7.32. [Pd^{II}(η^3 -Allyl)(κ^2 -(*RS,RS,S*)-Cam^{BzS^{Ph}POP)]⁺SbF₆⁻ (216)}

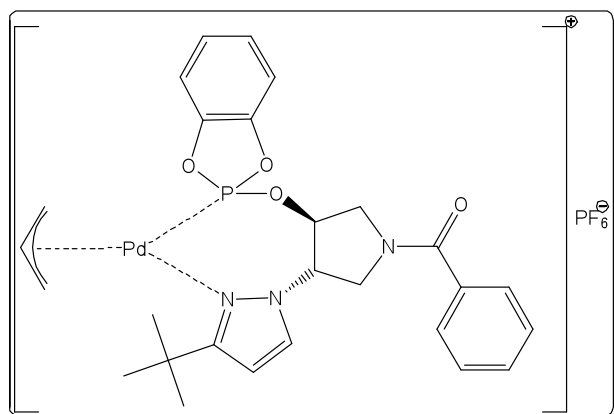


Aus **124**, **189** und AgSbF₆; der Komplex wird mit trockenem Diethylether gefällt.

Ausbeute: nicht bestimmt. **Form:** gelber Feststoff; enthält Lösungsmittel.

LSol: CH₂Cl₂, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 0.88 (s; 3H; 14, D1, D2); 1.03 (s; 3H; 15, D1, D2); 1.50 (m;

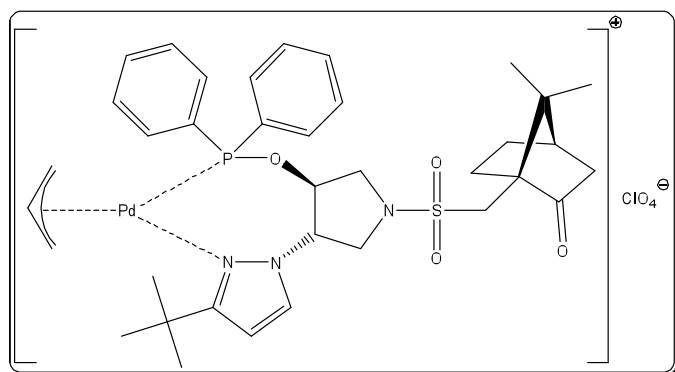
2H; 8, 9; D1, D2); 1.93 (d; 1H; 11; D1, D2; ²J_{11,11'} = 19.6 Hz); 2.05 – 2.16 (m; 2H; 9', 10; D1, D2); 2.24 – 2.44 (m; 2H; 8', 11'; D1, D2); 2.81 (d; 1H; 6, D1, D2; ²J_{6,6'} = 14.8 Hz); 2.84 (d; 1H; A, D1, D2); 3.07 – 3.99 (m; 8H; 2, 4, 5, 6', A', A'', A'''); D1, D2); 4.31 (d; 1H; 16; D1; ²J_{16,16'} = 12.7 Hz); 4.30 (d; 1H; 16; D2; ²J_{16,16'} = 12.7 Hz); 4.68 (m; 1H; 3; D1, D2); 5.81 (s br; 1H; B; D1, D2); 7.30 – 8.10 (m; 15; 18, 19, 20, 21, 22, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35; D1, D2). **¹³C-NMR** (50 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): (HMQC) δ (ppm) = 18.7 (s; 14, 15; D1); 18.9 (s; 14, 15; D2); 24.7 (s; 8; D1); 24.9 (s; 8; D2); 26.4 (s; 9; D1, D2); 42.1 (s; 10; D1, D2); 42.2 (s; 11; D1, D2); 45.4 (s; 16; D1, D2); 46.4 (s; 6; D1); 46.6 (s; 6; D2); 48.0 (s; 13; D1, D2); 50.3 (s; 4; D1, D2); 50.9 (s; 2; D1, D2); C-5 im Bereich von CD₂Cl₂; 57.6 (s; 7; D1); 57.7 (s; 7; D2); 64.5 (s br; A; D1, D2); 77.7 (m br; 3, A; D1, D2); 122.4 (m; B; D1, D2); 127.5 – 133.6 (m br; 17, 18, 19, 20, 21, 22; 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35; D1, D2); 214.7 (s; 12; D1); 214.8 (s; 12; D2). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 120.4 (s; 20; D1; I1); 120.5 (s; 20; D2; I1); 134.8 (s; 20, D1; I2); 134.9 (s; 20; D2; I2). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3057 (w) [ν CH Aromat]; 2960 (m) [ν CH Alkan]; 2924 (m) [ν CH Alkan]; 1743 (m) [ν Keton]; 1455 (w); 1437 (w); 1391 (w); 1341 (m) [ν Sulfon]; 1261 (w); 1105 (w); 1149 (m) [ν Sulfon]; 1105 (m) [ν Phosphinit]; 1049 (m) [ν Phosphinit]; 1028 (m) [ν Phosphinit]; 916 (w); 844 (w); 806 (m); 750 (m) [δ CH Aromat]; 699 (m) [δ CH Aromat]; 658 (s) [ν SbF₆]; 612 (w); 570 (w); 517 (w). **MALDI** (m/z): 754 [$M-SbF_6$]⁺. **CHN**: C₃₆H₄₃F₆NO₄PPdS₂Sb (M = 991.01 g/mol).

4.14.7.33. $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-B}^t\text{PzPhenphos})]^+\text{PF}_6^-$ (217)

Aus **127** und **189** und AgPF_6 ; der Komplex wird trockenem Diethylether gefällt.

Ausbeute: 63 %. **Form:** gelber Feststoff; enthält Lösungsmittel, instabil. **L_{sol}:** CH_2Cl_2 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT), instabil. **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 1.34 (s; 9H; 19, 20, 21; D1, D2); 3.19 (m br; 1H A); 3.75–4.25 (m

br; 7H; 2, 5, A); 4.88–5.53 (m br; 3H; 2, 3, B); 5.96–6.28 (m br; 1H; 16); 6.97 (s br); 7.13 (s br); 7.43 (s br (8, 9, 10, 11, 12, 17, 24, 26, 26, 27; D1, D2)). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = -143.3 (sep; PF_6^- ; $^1J_{\text{P,F}} = 714.3$ Hz); 154.2 (v br s; 24; D1, D2). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3065 (w) [ν CH Aromat]; 2964 (m) [ν CH Alkan]; 1714 (w) [Pyrazol]; 1630 (m) [ν Amid]; 1574 (w); 1517 (w); 1475 (m) [ν Phosphit]; 1420 (w); 1366 (w); 1331 (w); 1226 (m) [ν Phosphit]; 1097 (w); 1047 (w); 1005 (w); 971 (w); 840 (s br) [ν PF_6^-]; 748 (m); 701 (w); 621 (w); 556 (w); 533 (w). **MALDI** (m/z): 598 [M-PF_6^-] $^+$; 557 [M-PF_6^- -Allyl] $^+$. **CHN:** $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}$ (M = 743.91 g/mol)

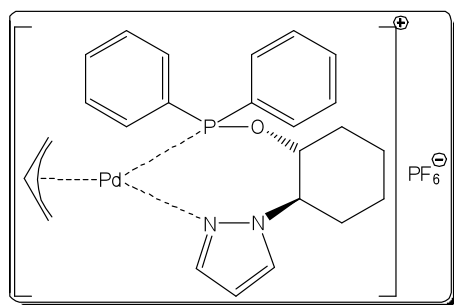
4.14.7.34. $[(\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS,S)-Cam}^t\text{Pz}^{\text{Ph}}\text{POP})]^+\text{ClO}_4^-$ (218)

Aus **128**, **189** und AgClO_4 . **Ausbeute:** nicht bestimmt. **Form:** gelber Feststoff; der Komplex wird mit trockenem Diethylether gefällt. **L_{sol}:** CH_2Cl_2 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **T_{sm}** = 166 °C (Zers.) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25$ °C). **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, 25

°C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = Verhältnis der beiden Isomere I1 zu I2: 1 : 0.3. 0.89 (s; 3H; 14; D1, D2); 1.06 (s; 3H; 15; D1, D2); 1.33 (s; 9H; 22, 23, 24; D2, D2); 1.40 (s; 22, 23, 24; D1, D2, I2); 1.45 (m; 1H; 8; D1, D2); 1.53 (m; 1H; 9; D1, D2); 1.95 (d; 1H; 11; D1, D2; $^2J_{11,11'} = 18.6$ Hz); 2.03 (s br; 1H; 8'; D1, D2); 2.14 (s; 1H; 10; D1, D2); 2.89 (d; 1H; 6; D1, D2; $^2J_{6,6'} = 12.7$ Hz); 3.13 (s br; 1H; A); 3.14 (d; 1H; A'; $^3J_{\text{A,B-anti}} = 12.0$ Hz); 3.48 – 3.60 (m; 2H; 5; 6'; D1, D2); 4.16 (s br; 2H; 3, 5; D1, D2); 4.22 (m; 1H; 2; D1, D2); 4.38 (m; 1H; 2; D1, D2);

4.50 (m; 1H; A''); 5.02 (s; 1H; A'''); D1, D2); 5.76 (s; 1H; B; D1, D2); 6.39 (s; 1H; 19; D1, D2, HI); 6.41 (s; 1H; 19; D1, D2; NI); 6.65 (m; 1H; 4); 7.49 – 7.76 (m; 11H; 20, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): (HMQC) δ (ppm) = 19.7 (s), 19.8 (s), 19.9 (s) (14, 15; D1, D2); 25.6 (s), 25.8 (s) (8, D1); 25.8 (s; 8, D2); 27.3 (s; 9,); 27.4 (s; 9, D2); 31.2 (s; 22, 23, 24; D1, D2); 33.0 (s; 21; D1, D2); 43.0 (s), 43.1 (s), 43.2 (s) (10, 11; D1, D2); 46.9 (s; 6, D1); 47.5 (s; 6, D2); 48.8 (s; 13) 50.8 (s; 2; D1, D2); C-5 im Bereich von CD_2Cl_2 ; 58.5 (s; A, D1); 58.6 (s; A, D2); 59.2 (s; 7); 68.6 (s; 4; D1, D2); 82.5 (s; 3; D1, D2); 88.3 (m; A, D1); 88.8 (m; A, D2); 107.9 (s; 19; D1, D2); 123.0 (m; B, D1, D2); Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 128.4 (s), 129.1 (s), 129.3 (s), 129.6 (s), 129.8 (s), 130.2 (s), 130.5 (s), 131.2 (s), 131.9 (s), 132.2 (s), 132.5 (s), 133.1 (s), 133.6 (s) (20, 26, 2, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37; D1, D2); 166.7 (18; D1, D2); 214.9 (12; D1, D2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 111.9 (s br; 25; D1, D2, I2); 112.9 (s; 25, D1; I2); 113.0 (s; 25; D2; I2). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3056 (w) [ν CH Aromat]; 2964 (m) [ν CH Alkan]; 2874 (w) [ν CH Alkan]; 1744 (m) [ν Keton]; 1519 (w); 1482 (w); 1457 (w); 1436 (w); 1415 (w); 1392 (w); 1343 (m) [ν Sulfon]; 1259 (w); 1203 (w); 1150 (m); [ν Sulfon]; 1096 (s br Phosphinit; ClO_4^-); 1025 (w); 997 (w); 931 (w); 813 (w); 748 (w); 714 (w); 700 (m) [δ CH Aromat]; 622 (m); 573 (w); 542 (w); 488 (w). **MALDI** (m/z): 754 [M-ClO_4] $^+$. **CHN**: $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{ClN}_3\text{O}_8\text{PPdS}$ (M = 854.69 g/mol) ber. C 50.59; H 5.54; N 4.62 gef. C 50.85; H 5.69; N 4.52.

4.14.7.35. $[(\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-}(R,R)\text{-Pz}^{\text{Ph}}\text{POC})]^+\text{PF}_6^-$ (219)



Aus **130**, **189** und AgPF_6 der Komplex wird mit trockenem Diethylether gefällt und mehrere Mal mit trockenem Diethylether gewaschen. **Ausbeute**: 63 %.

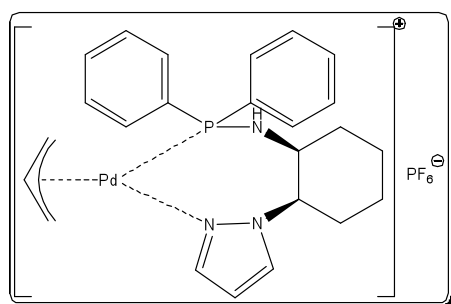
Form: farbloser Feststoff; enthält noch Lösungsmittel.

Lsol: CH_2Cl_2 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). $T_{\text{sm}} = 108$ °C (Zers.) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25$ °C). Verhältnis der beiden

Isomere I1 zu I2: 1 : 0.3. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 1.31–2.22 (m; 8H; 3, 4, 5, 6); 3.21–3.45 (s br; 2H; A); 4.03 (s br; 1H; 1); 4.63–5.09 (m; 3H; 2, A''); 5.89 (s br; 1H; B); 6.31 (s; 23; I1); 6.41 (s; 1H; 23; HI); 7.39–7.76 (m; 12H; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 22, 24). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): (HMQC, H,H-COSY) δ (ppm) = 1.21–1.95 (m; 8H; 3, 4, 5, 6); 3.27 (s br; 1H; A); 3.53 (s br; 1H; A'); 4.14 (t; 1H; A''-anti; $^3J_{\text{A,B-trans}} = 11.5$ Hz); 4.94 (m; 2H; A'''); 5.12 (s br; 1H; 1); 5.94 (quin; 1H; B; $^3J_{\text{A,B}} = 8.8$

Hz); 6.26 (s; 23; NI); 6.56 (s; 1H; 23; HI); 7.49 (m br; 10H; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19); 7.83 (s; 1H; 24); 8.21 (s; 1H; 22). $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $-80\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2): δ (ppm) = sehr komplexes Spektrum; keine Auswertung möglich. $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3): (HMQC) δ (ppm) = 23.6 (s; 3); 23.7 (s; 4); 32.1 (s; 5); 33.1 (s; 6); 56.0 (m; A); 65.0 (m; 2); 80.9 – 81.7 m br; A'); 83.4 (s; 1); 107.5 (s; 23); 121.7 (m br; B); Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 128.2 (s); 128.4 (s); 128.6 (s); 129.6 (s); 129.9 (s); 130.5 (s); 130.8 8s); 131.9 (s), 132.0 (s) (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 22); 141.8 (s; 22). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3): δ (ppm) = -142.9 (sep; PF_6^- ; $^1J_{\text{P,F}} = 713.3$); 115.6 (s br; 7; I1); 116.9 (s br; 7; I2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, (D6)DMSO): δ (ppm) = -142.9 (sep; PF_6^- ; $^1J_{\text{P,F}} = 713.3$); 113.0 (s br; 7; I1); 117.6 (s br; 7; I2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (242 MHz, $-80\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -142.9 (sep; PF_6^- ; $^1J_{\text{P,F}} = 713.3$); 112.1 (s); 113.7 (s); 114.0 (s); 115.2 (s); 128.6 (s); 128.3 (s) im Verhältnis 1 : 1.9 : 0.3 : 0.3 : 0.19 : 0.1. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3136 (w) [ν CH Aromat]; 3057 (w) [ν CH Aromat]; 2941 (m) [ν CH Alkan]; 2865 (w) [ν CH Alkan]; 1980–1737 (w) [OK Aromat]; 1437 (m) [ν Phosphinit]; 1407 (w); 1305 (w); 1104 (m); 1034 (m); 997 (w); 966 (w); 837 (s) [ν PF_6^-]; 747 (m) [δ CH Aromat]; 697 (m) [δ CH Aromat]; 620 (w); 591 (w); 557 (m); 525 (w); 497 (w). **MALDI** (m/z): 497 [M-PF_6^-] $^+$. **CHN**: $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_2\text{OP}_2\text{Pd}$ (M = 642.85 g/mol) (Komplex x 1 äq. Et_2O) ber. C 46.91; H 5.34; N 3.91 gef. C 48.27; H 4.91; N 4.62.

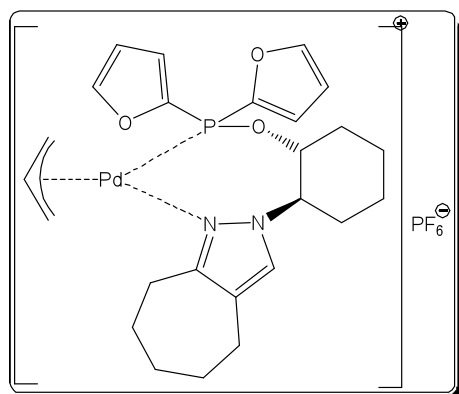
4.14.7.36. $[(\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-cis-}(\text{RS,RS})\text{-PzA}^{\text{Ph}}\text{PC})]^+\text{PF}_6^-$ (220)



Aus **138**, **189** und AgPF_6 der Komplex wird mit trockenem Diethylether gefällt und mehrere Mal mit trockenem Diethylether gewaschen; rekristallisiert durch langsame Diffusion von Diethylether in CDCl_3 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$. **Ausbeute**: 49 %. **Form**: farbloser Feststoff; enthält noch Lösungsmittel und leichte Verunreinigungen. **L_{sol}**:

CH_2Cl_2 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **T_{sm}** = $140\text{--}144\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25\text{ }^\circ\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, (D6)DMSO): δ (ppm) = 1.22–1.99 (m; 8H; 3, 4, 5, 6); 3.031–3.25 (m; 3H; A; 1); 3.99 (t; 1H; A' *trans-s-anti*; $^3J_{\text{A,B-trans}} = 8.5\text{ Hz}$); 4.69–4.77 (m; 2H; A''; 7); 5.15 (s br; 2); 5.82 (m; 1H; B); 6.25 (s; 1H; 24; Ib); 6.40 (s; 1H; 24; Ic); 6.53 (s; 1H; 24); 7.29–7.71 (m; 1H; 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20); 7.94 (s; 1H; 25); 8.21 (s; 1H; 23).. **Isomer 1**: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $-60\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2): δ (ppm) = Verhältnis der beiden Isomeren I1 und I2: ca. 1.0 : 0.5 sowie Ia, Ib, Ic und Id: ca. 1 : 0.3 : 0.2 : < 0.1 . Zuordnung nur von Isomer Ia:

1.19–2.36 (m; 8H; 3, 4, 5, 6); 2.60 (d; 1H; $A_{cis-7-anti}$; ${}^3J_{A,B,trans} = 12.6$ Hz); 2.87 (m; 1H; 1); 3.74 (t; 1H; $A''_{trans-7-anti}$; ${}^3J_{A'',B,trans} = 5.4$ Hz); 3.97 (m; 1H; $A''_{cis-7-syn}$); 4.83 (m; 1H; $A'''_{trans-7-syn}$); 5.47 (s; 1H; 2); 5.95 (m; 1H; B); 6.64 (s; 1H; 24); 7.23 – 8.09 (m; 12H; 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20; 23, 25). **Isomer 2:** ${}^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, -60 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 1.19–2.36 (m; 8H; 3, 4, 5, 6); 3.02 (m; 1H; 1); 3.12 (d; 1H; $A_{cis-7-anti}$; ${}^3J_{A,B,trans} = 12.0$ Hz); 3.88 (m; 1H; $A''_{cis-7-syn}$); 3.95 (m; 1H; $A''_{trans-7-anti}$); 4.86 (m; 1H; $A'''_{trans-7-syn}$); 5.73 (m; 1H; B); 5.80 (s; 1H; 2); 6.61 (s; 1H; 24); 7.23 – 8.09 (m; 12H; 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20; 23, 25). **Isomer 1:** ${}^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, 25 °C, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): (HMQC) δ (ppm) = 21.0 (s; 5); 23.5 (s; 4); 27.7 (s; 3); 29.0 (m; 6); 53.4 (s; 1); 56.8 (s; A_{cis-7}); 59.1 (s; 2); 79.9 (d; $A_{trans-7}$; ${}^3J_{A,8} = 31.4$ Hz); 108.5 (s; 24); 122.2 (d; B; ${}^4J_{B,8} = 5.1$ Hz); 128.9 – 133.6 (m; 9, 10, 11, 12, 13, 14; 15, 16, 17, 18, 19, 20, 23, 25). **Isomer 2:** ${}^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, 25 °C, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): (HMQC) δ (ppm) = 21.1 (s; 5); 23.8 (s; 4); 27.8 (s; 3); 29.0 (m; 6); 53.2 (s; A_{cis-7}); 53.5 (s; 1); 59.4 (s; 2); 82.5 (d; $A_{trans-7}$; ${}^3J_{A,8} = 29.7$ Hz); 108.7 (s; 24); 121.9 (m; B); 128.9 – 133.6 (m; 9, 10, 11, 12, 13, 14; 15, 16, 17, 18, 19, 20, 23, 25). **Isomer 1:** ${}^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, -60 °C, CD_2Cl_2): (HMQC) δ (ppm) = 21.0 (s; 5); 23.6 (s; 4); 27.8 (s; 3); 29.0 (m; 6); 53.6 (s; 1); 56.9 (s; A_{cis-7}); 59.0 (s; 2); 79.9 (d; $A_{trans-7}$; ${}^3J_{A,8} = 31.4$ Hz); 108.6 (s; 24); 122.2 (d; B; ${}^4J_{B,8} = 5.1$ Hz); 128.9 – 133.6 (m; 9, 10, 11, 12, 13, 14; 15, 16, 17, 18, 19, 20, 23, 25). **Isomer 2:** ${}^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, -60 °C, CD_2Cl_2): (HMQC) δ (ppm) = 21.1 (s; 5); 23.8 (s; 4); 27.8 (s; 3); 29.0 (m; 6); 53.2 (s; A_{cis-7}); 53.5 (s; 1); 59.4 (s; 2); 82.5 (d; $A_{trans-7}$; ${}^3J_{A,8} = 29.7$ Hz); 108.7 (s; 24); 121.9 (m; B); 128.9 – 133.6 (m; 9, 10, 11, 12, 13, 14; 15, 16, 17, 18, 19, 20, 23, 25). ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, 25 °C, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): δ (ppm) = -142.9 (sept; PF_6^- ; ${}^1J_{\text{P,F}} = 713.3$); 61.3 (s; 8). **Isomer 1:** ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (240 MHz, -60 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -144.7 (sep; PF_6^- ; ${}^1J_{\text{P,F}} = 713.3$); 60.2 (s; 8). **Isomer 2:** ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (242 MHz, -60 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -144.7 (sep; PF_6^- ; ${}^1J_{\text{P,F}} = 713.3$); 112.1 (s); 59.8 (s; 8). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3379 (w); 3308 (w); 3220 (w); 3142 (w) [v Pyrrazol]; 3057 (w) [v Aromat]; 2937 (m) [v CH Alkan]; 2861 (m) [v CH Alkan]; 1975–1732 (w) [OK Aromat]; 1588 (w); 1480 (w); 1436 (m) [v Aminophosphan]; 1415 (w); 1302 (w); 1235 (w); 1185 (w); 1102 (m) [v Aminophosphan]; 1021 (w); 998 (w); 918 (w); 837 (s) [v PF_6^-]; 748 (m) [δ CH Aromat]; 696 (m) [δ CH Aromat]; 623 (w); 557 (m); 523 (w); 494 (w). **MALDI** (m/z): 496 [M-PF_6^+]. **CHN:** $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{N}_3\text{P}_2\text{Pd}$ (M = 641.87 g/mol) (Komplex x 1.0 äq. Et_2O) ber. C 46.97; H 5.49; N 5.87 gef. C 49.4; H 5.04; N 5.93.

4.14.7.37. $[(\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^1\text{-}(\text{RS},\text{RS})\text{-CyPz}^{\text{Ph}}\text{POC})] (\text{221})$ 

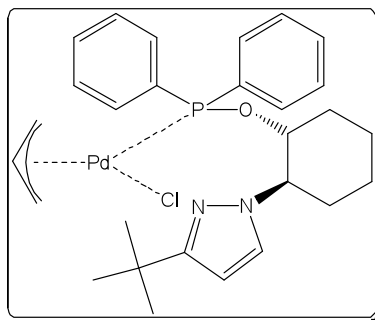
Aus **134**, **189** und AgPF_6 . Das Lösungsmittel wird komplett entfernt und den Rückstand mehrere Mal mit trockenem Diethylether gewaschen. **Ausbeute:** 54 %.

Form: farbloser Feststoff; enthält Lösungsmittel. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, 25 °C, CD_3CN): δ (ppm) = 1.37–2.30 (m; 14H; 3, 4, 5, 6, 24, 25, 26); 2.71 (m; 2H, 23); 2.89 (s; 2H; 27); 3.64–4.03 (s br; 2H; A, A'); 4.15 (t; 1H; A''); $^{\text{ps}}J = 12.8$ Hz); 4.31 (s br; 1H; 2); 5.11 (pst; 1H;

A'''); $^{\text{ps}}J = 8.0$ Hz); 5.43 (s br; 1H; 1); 6.10 (m; 1H; B); 6.71 (s; 1H; 11); 6.82 (s; 1H; 16); 7.16 (s; 1H; 12); 7.43 (s; 1H; 17); 7.72 (s; 22); 7.98 (s; 10); 8.08 (s; 1H; 15). In CD_2Cl_2 , CDCl_3 , (D_6)Aceton sind bei $T = 25$ °C unterschiede zu erkennen. **Isomer 1:** **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, –40 °C, CD_2Cl_2): (H,H-COSY; NOESY ($d_8 = 0.5$ s)) δ (ppm) = Verhältnis der beiden Isomere 1 zu Isomer 2: 1 : 0.3. 1.07 – 2.89 (m; 18H; 3, 4, 5, 6, 23, 24, 25, 26, 27); 3.33 (d; 1H; A; $^3J_{\text{A,B}} = 11.9$ Hz); 4.02 (s; 2H; A', 1); 4.09 (t; 1H; A''); $^3J_{\text{A'',B}} = 12.9$ Hz); 5.00 (s; 1H; A'''); 5.37 (s; 1H; 2); 5.90 (sept; 1H; $^3J_{\text{A,B}} = 7.9$ Hz); 6.52 (s; 1H; 11); 6.68 (s; 1H; 16); 6.89 (s; 1H; 12); 7.26 (s; 1H; 17); 7.42 (s; 1h; 22); 7.76 (s; 1H; 10); 7.93 (s; 1H; 15). **Isomer 2:** **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, –40 °C, CD_2Cl_2): (H,H-COSY; NOESY ($d_8 = 0.5$ s)) δ (ppm) = 1.07–2.89 (m; 16H; 3, 4, 5, 6, 23, 24, 25, 26, 27); 2.90 (d; 1H; $^3J_{\text{A,B}} = 13.9$ Hz); 3.88 (s; 2H; A', 1); 4.04 (s; 1H; 2); 4.25 (s; 1H; A''); 4.90 (s; 1H; A'''); 5.00 (s; 1H; 1); 6.09 (s; 1H; B); 6.56 (s br; 2H; 11, 16); 7.13 (s; 1H; 12); 7.27 (s; 17); 7.42 (s; 1H; 22); 7.81 (m; 2H; 10, 15). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (150 MHz, 25 °C, CD_3CN): (HMQC) δ (ppm) = 24.0 (s; 4); 24.2 (s; 5); 24.9 (s; 27); 26.7 (s; 24); 28.6 (s; 23); 30.5 (s; 25); 30.7 (s br; 26); 31.5 (s; 3); 32.4 (s; 6); 56.0 (s br; $A_{\text{trans-19}}$); 63.3 (s; 2); 81.0 (s br; $A_{\text{trans-7}}$); 111.0 (d; 11; $J_{7,11} = 9.6$ Hz); 112.0 (d; 16; $J_{7,16} = 8.3$ Hz); 122.8 (d; B; $J_{7,B} = 5.5$ Hz); 123.7 (d; 12, $J_{7,12} = 28.9$ Hz); 124.0 (s; 21); 125.1 (d; 17; $J_{7,17} = 29.0$ Hz); 128.7 (s br; 22); 145.8 (d; 8; $J_{7,8} = 89.6$ Hz); 149.0 (d; 13; $J_{7,13} = 57.8$ Hz); 149.9 (d; 10; $J_{7,10} = 6.9$ Hz); 150.0 (d; 15; $J_{7,15} = 5.5$ Hz); 154.9 (s; 20). **Isomer 1:** **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (150 MHz, –40 °C, CD_2Cl_2): (HMQC; HMBC) δ (ppm) = 24.0 (s; 4); 24.6 (s; 5); 25.5 (s; 27); 26.9 (s; 24); 28.8 (s; 23); 30.9 (s; 25); 31.1 (s; 26); 31.9 (s; 3); 32.2 (s; 6); 55.2 (s; $A_{\text{trans-21}}$; $^1J_{\text{A,H-A}} = 161.0$); 62.8 (d; 2; $^3J_{2,7} = 6.9$ Hz); 82.5 (d; $A_{\text{trans-7}}$; $^2J_{\text{A,7}} = 33.1$ Hz; $^1J_{\text{A,H-A}} = 161.0$); 84.7 (s; 1); 111.5 (d; 11; $J = 8.3$ Hz); 112.3 (d; 16; $J = 8.3$ Hz); 122.8 (d; B; $J = 5.5$ Hz); 123.8 (d; 12; $J = 30.3$ Hz); 124.0 (s; 21); 125.6 (d; 17; $J = 27.6$ Hz); 127.9 (s; 22); 146.0 (d; 8; $J = 93.8$ Hz); 148.3 (d; 13; $J = 55.2$ Hz); 149.6 (d; 10; $J = 6.9$ Hz); 149.9 (d; 15; $J = 5.5$ Hz); 154.7 (s; 20).

Isomer 2: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2): (HMQC; HMBC) δ (ppm) = 24.0 (s; 4); 24.6 (s; 5); 25.5 (s; 27); 26.9 (s; 24); 28.8 (s; 23); 30.9 (s; 25); 31.1 (s; 26); 31.9 (s; 3); 32.2 (s; 6); 57.8 (s; A); 62.9 (s; 2); 79.2 (m; A'); 84.6 (s; 1); 111.5 (d; 11; $J = 8.3$ Hz); 112.3 (d; 16; $J = 8.3$ Hz); 122.4 (s; B); 123.8 (d; 12; $J = 30.3$ Hz); 124.0 (s; 21); 125.2 (d; 17; $J = 27.6$ Hz); 127.9 (s; 22); 146.0 (d; 8; $J = 93.8$ Hz); 148.7 (?; 13); 149.8 (?; 10, 15); 154.6 (s; 20). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, $(\text{D}_6)\text{Aceton}$): δ (ppm) = -142.9 (sept; PF_6^- ; $^1J_{\text{P,F}} = 713.3$); 64.4 (s br; 7). **Isomer 1:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -142.9 (sept; PF_6^- ; $^1J_{\text{P,F}} = 713.3$); 60.4 (s; 7). **Isomer 2:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -142.9 (sept; PF_6^- ; $^1J_{\text{P,F}} = 713.3$); 61.7 (s; 7). $^{19}\text{F-NMR}$ (564 MHz; $25\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$): δ (ppm) = -73.0 (d; PF_6^- ; $^2J_{\text{P,F}} = 706$ Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3151 (m) [ν CH Aromat]; 2927 (s) [ν CH Alkan]; 2854 (m) [ν CH Alkan]; 1551 (w); 1451 (s) [ν Phosphinit]; 1387 (w); 1372 (w); 1321 (w); 1214 (m); 1169 (m); 1132 (s) [ν Phosphinit]; 1014 (s) [ν Phosphinit]; 970 (s) [ν Phosphinit]; 910 (m); 839 (s br) [ν PF_6^-]; 757 (s); 643 (m); 593 (s); 557 – 521 (s). **MALDI** (m/z): 545 [M-PF_6^-] $^+$. **CHN:** $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{PPd}$ (M = 690.89 g/mol) (Molekül x 1 äq. Et_2O) ber. C 45.53; H 5.53; N 3.66 gef. C 46.48; H 5.06; N 4.41.

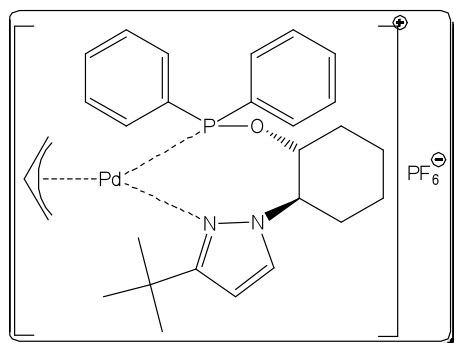
4.14.7.38. NMR-Experiment:



Aus 24 mg (0.059 mmol) **132**, und 11 mg (0.029 mmol) **189** in 0.5 ml CDCl_3 . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3): (H,H-COSY) (600 MHz T = $-40\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3 , H,H-COSY, NOESY) δ (ppm) = 1.35–1.39 (s br; 11H; 4, 5, 26, 27, 28); 1.52 – 1.61 (m; 4H; 3, 4', 5'; 6) 2.00 (s br; 2H; 3', 6'); 2.29 – 2.42 (m; 2H; A' $_{\text{cis-7}}$, A'' $_{\text{cis-7}}$); 3.80 (t; 1H; A'' $_{\text{trans-7}}$; $J = 24.0$ Hz); 4.42 (s br; 1H; 2); 4.81 (s br; 1H; A''' $_{\text{trans-7}}$); 5.30 (s br; 1H; 1); 5.42 (m; 1H; B); 6.09 (s; 1H; 23); 6.97 (m; 2H); 7.29 (m; 3H); 7.47 (m; 4H); 7.84 (m; 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3): (HMQC) (150 MHz, T = $-40\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3 , HMQC) δ (ppm) = 24.4 (s; 4); 25.1 (s; 5); 31.2 (s; 26, 27, 28); 32.5 (s; 30); 33.9 (s; 3); 34.4 (s; 6); 59.6 (s br; A $_{\text{cis-7}}$); 66.8 (d; 2; $^3J_{2,7} = 8.7$ Hz); 82.0 (s; A $_{\text{trans-7}}$); 82.7 (s br; 1); 102.2 (s; 23); 119.7 (s; B); Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 128.4 (s), 128.6 (s), 128.7 (s), 128.8 (s); 130.1 (s); 131.9 (s); 133.0 – 133.5 (m) (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 24); 160.9 (s; 22). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3): δ (ppm) = 114.3 (s; 7). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, T = $-40\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3): δ (ppm) = 113.5 (s); 113.7 (8s); 114.5 (s); 116.2 (s); 116.8 (s). **IR**

(KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3071 (w) [ν CH Aromat]; 3050 (w) [ν CH Aromat]; 2956 (s) [ν CH Alkan]; 2937 (s) [ν CH Alkan]; 2897 (m) [ν CH Alkan]; 2857 (m) [ν CH Alkan]; 1900–1806 (w) [OK Aromat]; 1515 (m) [ν C=C Aromat]; 1482 (m) [ν C=C Aromat]; 1456 (m) [ν Phosphinit]; 1385 (m); 1361 (m); 1349 (m); 1240 (s); 1201 (w); 1159 (w); 1130 (w); 1105 (s) [ν Phosphinit]; 1052 (m); 1027 (s) [ν Phosphinit]; 1003 (s) [ν Phosphinit]; 984 (w); 960 (s) [ν Phosphinit]; 908 (m); 882 (s); 851 (w); 824 (s); 794 (s); 750 (s) [δ CH Aromat]; 726 (w); 712 (w); 700 (s) [δ CH Aromat]; 558 (s); 528 (w); 513 (w); 501 (m). **MALDI** (m/z): 553 [M-Cl]⁺; 511 [M-Cl-Allyl-H]⁺. **CHN**: C₂₈H₃₄N₂OPPd (M = 587.43 g/mol).

4.14.7.39. [Pd(^η³-Allyl)(κ²-(*RS,RS*)-^tPz^{Ph}POC)]⁺PF₆⁻ (223)



Aus **132**, **189** und AgPF₆ der Komplex wird mit trockenem Diethylether gefällt und mehrere Mal mit trockenem Diethylether gewaschen. **Ausbeute**: 42 %.

Form: schwach gelber Feststoff; enthält noch Lösungsmittel. **L_{sol}**: CH₂Cl₂, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 130–134 °C (Zers.) (CH₂Cl₂/Et₂O/25 °C).

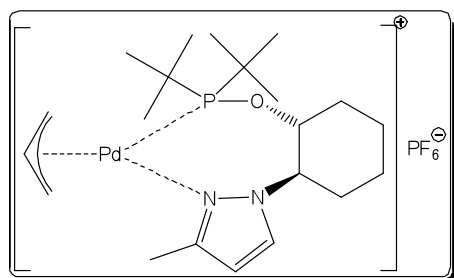
Verhältnis der beiden Isomere 1 zu Isomer 2: 1 : 0.3. **¹H-**

NMR (600 MHz, 55 °C, (D₈)THF): δ (ppm) = 1.06 (s; 9H; 26, 27, 28); 1.33 (m; 1H); 1.59 (m; 2H); 1.59 (s; 1H); 1.68 (s; 1H); 2.11 (s; 1H); 2.39 (s; 1H); 2.58 (s; 1H) (3, 4, 5, 6); 3.72 (s br); 3.97 (s br); 4.37 (s br) (4H; 1, A); 4.99 (m; 1H; A'); 5.81 (s br; B); 6.04 (s br; 2); 6.50 (s; 1H; 23); 7.33 (m; 2H); 7.44 (m; 3H); 7.53 (m; 3H); 7.78 (s; 2H); 8.01 (s; 1H) (9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 24); **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 0.89 (s br; 9H; 26, 27, 28); 1.00 – 1.74 (m; 6H); 2.13 (s br; 2H) (3, 4, 5, 6); 3H; 4', 5, 6'); 3.65 – 4.11 (m; br; 4H; A, 1); 4.93 (m; 1H; A); 5.59 (s br; 1H; 2); 5.91 (quin; 1H; B; ³J_{A,B} = 12.0 Hz); 6.50 (s; 1H; 23); 7.21 – 7.56 (m; 10H; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19); 8.11 (s; 1H; 24). **Isomer 1**: **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): (H,H-COSY) δ (ppm) = 0.94 (s br; 9H; 26, 27, 28); 1.20 – 2.07 (m; 7H; 3, 4, 5, 6); 2.45 (m; 1H; 6'); 3.54 – 3.71 (m; 1H; A); 4.05 (s; 1H; A'); 4.22 – 4.38 (m; 2H; A'', A'''); 5.00 (s; 1H; 1); 5.71 (s; 2H; 2, B); 6.51 (s; 23); 7.17 – 7.77 (m; 10H; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 24). **Isomer 2**: **¹H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): (H,H-COSY) δ (ppm) = 1.07 (s br; 9H; 26, 27, 28); 1.20 – 2.07 (m; 7H; 3, 4, 5, 6); 2.45 (m; 1H; 6'); 3.07 (d; 1H; A; ³J_{A,B} = 11.8 Hz); 3.54 – 3.71 (m; 1H; A'); 4.05 (s; 1H; A'); 4.22 – 4.38 (m; 2H; A'', A'''); 5.00 (s; 1H; 1); 5.71 (s; 1H; 2); 6.27 (s; 1H, B); 6.51 (s; 23); 7.17 – 7.77 (m; 10H; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 24). **Isomer 1**: **¹H-NMR** (600 MHz,

– 40 °C, (D₈)THF): δ (ppm) = 0.96 (s; 9H; 26, 27, 28); 1.31 (m; 1H; 4); 1.43 (m; 1H; 6); 1.61 (m; 2H; 5, 6'); 1.73 (m; 1H; 4'); 2.00 (m; 1H; 5'); 2.21 (m; 1H; 3); 2.34 (m; 1H; 3'); 3.87 (d; 1H; A_{cis-7-anti}; $^3J_{A,B} = 11.3$ Hz); 4.03 (s; 1H; A'_{cis-7-syn}); 4.29–4.37 (m; 1H; 1); 4.59 (t; 1H; A''_{trans-7-anti}; $^3J_{A,B} = 12.9$ Hz); 5.02 (s; 1H; A'''_{trans-7-syn}); 5.86 (m; 1H; B); 5.96 (m; 1H; 2); 6.62 (s; 1H; 23); 7.25 (m; 2H); 7.37 (m; 1H); 7.50–7.56 (m; 3H); 7.63 (m; 1H); 7.82 (m; 3H) (9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 24). **Isomer 2:** ¹H-NMR (600 MHz, – 40 °C, (D₈)THF): δ (ppm) = 1.07 (s; 9H; 26, 27, 28; NI); 1.31 (m; 1H; 4); 1.43 (m; 1H; 6); 1.61 (m; 2H; 5, 6'); 1.73 (m; 1H; 4'); 2.00 (m; 1H; 5'); 2.21 (m; 1H; 3); 2.34 (m; 1H; 3'); 3.25 (d; 1H; A_{cis-7-anti}; $^3J_{A,B} = 11.3$ Hz); 3.71 (t; 1H; A'_{trans-7-anti}; $^3J_{A,B} = 12.9$ Hz); 4.29–4.37 (m; 2H; 1; A''_{cis-7-syn}); 4.96 (s; 1H; A'''_{trans-7-syn}); 5.58 (m; 1H; 2); 6.57 (m; 1H; B); 6.62 (s; 1H; 23); 7.25 (m; 2H); 7.37 (m; 1H); 7.50–7.56 (m; 3H); 7.63 (m; 1H); 7.82 (m; 3H) (9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 24). Mit den Anionen BF₄[–], ClO₄[–] und SbF₆[–] sind in CD₃CN sind leichte Unterschiede im ¹H-(200 MHz, 25 °C) und ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (81 MHz, 25 °C) zu erkennen ¹³C-NMR (50 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): (HMQC) δ (ppm) = C-A NI, HI durch HMQC zugeordnet; C-A wegen Signalverbreiterung nicht erkennbar. 23.7 (s; 4); 24.1 (s; 5); 29.6 (s; 26, 27, 28); 30.6 (s; 25); 31.6 (s; 3); 33.6 (s; 6); 39.4 (s br; A; NI); 51.1 (s br; A; HI); 66.4 (m; 2); 80.1 (s br; A'; NI); 85.2 (s; s br; 1; A'); 107.1 (s; 23); 121.3 (s br; B); Aufzählung aller erkennbaren Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 128.3 (s); 128.5 (s); 128.7 (s); 129.1 (s) (9, 13, 15, 19); 129.4 (s; 24); 130.8 (s; 11, 17); 132.5 (s); 132.8 (s) (10, 12, 15, 18); 135.6 (s); 136.4 (s) (8, 14); 162.7 (s; 22). **Isomer 1:** ¹³C-NMR (150 MHz, – 40 °C, (D₈)THF): (HMQC) δ (ppm) = 23.2 (s; 4); 24.7 (s; 5); 29.9 (s; 26, 27, 28); 30.6 (s; 25); 31.9 (s; 3); 33.7 (s; 6); 52.4 (s; A_{cis-7}); 65.7 (s; 2); 84.9 (d; A'; $^3J_{7,A',trans-7} = 31.7$ Hz) 85.4 (s; 1); 107.0 (s; 23); 122.1 (s; B); Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 128.6 (s); 128.7 (s); 128.9 (s); 129.0 (s); 130.0 (s); 130.1 (s); 130.3 (s); 130.9 (s); 131.1 (s); 131.4 (s); 132..5 (s); 132.7 (s); 133.6 (s); 133.7 (s); 133.9 (s); 134.0 (s); 136.7 (s); 137.0 (s) (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 24); 162.1 (s; 22). **Isomer 2:** ¹³C-NMR (150 MHz, – 40 °C, (D₈)THF): (HMQC) δ (ppm) = 23.5 (s; 4); 24.9 (s; 5); 29.6 (s; 26, 27, 28); 30.6 (s; 25); 32.0 (s; 3); 33.4 (s; 6); 58.3 (s; A_{cis-7}); 65.4 (m; 2); 78.7 (d; A'; $^3J_{7,A',trans-P} = 33.2$ Hz); 85.3 (s; 1); 106.6 (s; 23); 121.8 (s; B); Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 128.6 (s); 128.7 (s); 128.9 (s); 129.0 (s); 130.0 (s); 130.1 (s); 130.3 (s); 130.9 (s); 131.1 (s); 131.4 (s); 132..5 (s); 132.7 (s); 133.6 (s); 133.7 (s); 133.9 (s); 134.0 (s); 136.7 (s); 137.0 (s) (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 24); 161.7 (s; 22). ³¹P{¹H}-NMR (242 MHz, 55 °C, (D₈)THF): δ (ppm) = -143.1 (sep; PF₆[–]; $^1J_{P,F} = 713.3$); 106.0 (s br; 7). **Isomer 1:** ³¹P{¹H}-NMR (122 MHz, 25 °C,

CD₂Cl₂): δ (ppm) = - 143.1 (sep; PF₆⁻; ¹J_{P,F} = 713.3); 106.4 (s; 7). **isomer 2:** ³¹P{¹H}-NMR (122 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = - 143.1 (sep; PF₆⁻; ¹J_{P,F} = 713.3); 108.2 (s; 7). ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = - 142.9 (sep; PF₆⁻; ¹J_{P,F} = 713.3); 106.4 (s br; 7). **Isomer 1:** ³¹P-NMR (242 MHz, - 40 °C, (D₈)THF): δ (ppm) = - 143.1 (sep; PF₆⁻; ¹J_{P,F} = 713.3); 106.4 (s; 7). **Isomer 2:** ³¹P-NMR (242 MHz, - 40 °C, (D₈)THF): δ (ppm) = - 143.1 (sep; PF₆⁻; ¹J_{P,F} = 713.3); 107.4 (s; 7). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3148 (w) [v CH Aromat]; 3059 (w) [v CH Aromat]; 2947 (m) [v CH Alkan]; 2867 (m) [v CH Alkan]; 1516 (m); 1482 (w); 1455 (w); 1437 (m); 1391 (w); 1347 (m); 1242 (m); 1204 (w); 1131 (w); 1102 (m); 1076 (w); 1048 (m); 1024 (m); 993 (w); 954 (m); 876 (m); 838 (s) [v PF₆⁻]; 746 (m) [δ CH Aromat]; 698 (m) [δ CH Aromat]; 631 (w), 592 (w); 557 (s); 525 (m); 499 (w). **MALDI** (m/z): 553 [M-PF₆⁻]⁺. **CHN:** C₂₈H₃₆F₆N₂OP₂Pd (M = 698.96 g/mol) ber. C 48.11; H 5.19; N 4.01 gef. C 47.85; H 5.45; N 3.79.

4.14.7.40. [Pd^{II}(η^3 -Allyl)(κ^2 -(*RS,RS*)-*Me*^zPOC)]⁺PF₆⁻ (224)

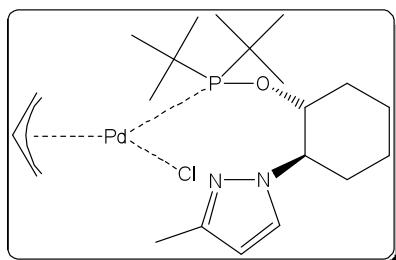
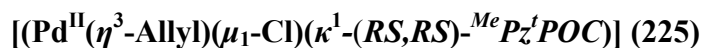


Aus **135**, **189** und AgPF₆ der Komplex wird mit trockenem Pentan gefällt und mehrere Mal mit trockenem Pentan gewaschen. **Ausbeute:** 63 %. **Form:** farbloser Feststoff; enthält Lösungsmittel. **L_{Sol}:** CH₂Cl₂, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 110 °C (Zers.) (CH₂Cl₂/Et₂O/25 °C). Verhältnis der beiden Isomere I1

zu I2: 0.2 : 1.0. ¹H-NMR (200 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 1.97–1.61 (m; 18H; 9, 10, 11; 14, 15, 16); 1.71–2.18 (m br; 6H; 3, 4, 5, 6); 2.37 (s; 3H; 22); 2.40 (s br; 1H; A); 2.93 (m; 1H; A); 3.79–5.20 (m br; 5H; A'; 1, 2); 5.79 (m; 1H; B); 6.11 (m; 20; I1); 6.40 (m; 1H; 20; I2); 7.43 (m; 21; I1); 7.69 (m; 1H; 21). ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = - 142.9 (sep; PF₆⁻; ¹J_{P,F} = 713.3); 161.7 (s br; 7; I3/4); 182.5 (s br; 7; I1/2). ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bei - 40 °C in CD₂Cl₂ sind sehr komplex; siehe Abschnitt 3.3.3. **Isomer I3:** ³¹P{¹H}-NMR (240 MHz, - 60 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = - 144.8 (sep; PF₆⁻; ¹J_{P,F} = 713.3); 157.8 (s; 7). **Isomer I4:** ³¹P{¹H}-NMR (240 MHz, - 40 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = -144.8 (sep; PF₆⁻; ¹J_{P,F} = 713.3); 159.1 (s; 7). **Isomer I1:** ³¹P{¹H}-NMR (242 MHz, - 60 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = -144.7 (sep; PF₆⁻; ¹J_{P,F} = 713.3); 180.5 (s; 7). **Isomer I2:** ³¹P{¹H}-NMR (242 MHz, - 60 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = - 144.7 (sep; PF₆⁻; ¹J_{P,F} = 713.3); 180.8 (s; 7). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3146 (w) [v Pyrazol]; 3091 (w) [v Pyrazol]; 2949 (m) [v CH Alkan]; 2970 (w) [v CH Alkan]; 1522 (w); 1473 (w); 1456 (w); 1391 (w); 1367 (w); 1221 (w); 1201 (w); 1186

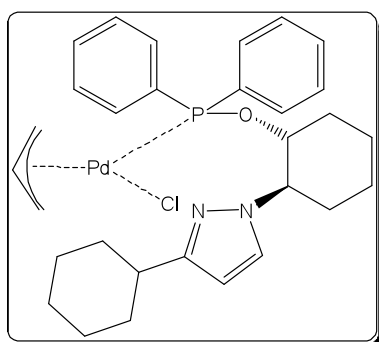
(w); 1043 (w); 1008 (w); 964 (w); 878 (m); 839 (s) [v PF₆⁻]; 806 (m); 775 (w); 627 (w); 601 (w); 557 (m); 494 (w); 439 (w). **MALDI** (m/z): 471 [M-PF₆]⁺. **CHN**: C₂₁H₃₈F₆N₂OPPd (M = 616.90 g/mol).

4.14.7.41. NMR-Experiment:



Aus 24 mg (0.056 mmol) **135**, und 10 mg (0.028 mmol) **189** in 0.5 ml CD₂Cl₂. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 0.93 (d; 9H; 9, 10, 11; ³J_{7,9;7,10;7,11} = 14.4 Hz); 1.24 (d; 9H; 13, 14, 15; ³J_{7,13;7,14;7,15} = 14.4 Hz); 1.40 (m; 2H; 4); 1.80 (m; 2H; 5); 2.09 (m; 2H; 3); 2.24 (s; 3H; 22); 2.71 (m; 2H; 6); 2.97 (m; 1H; A); 3.78 – 4.00 (m; 3H; A'; 2); 4.72 (pst; 2H; 1, A'''); ^pJ = 7.3 Hz); 5.39 – 5.58 (m, 1H; B); 6.01 (s; 1H; 21); 7.35 (s; 1H; 20). **¹³C-NMR** (50 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): (HMQC) δ (ppm) = 13.0 (s; 22); 23.4 (s; 4); 24.4 (s; 5); 26.9 (d; 9, 10, 11; ²J_{7,9;7,10;7,11} = 6.9 Hz); 27.2 (d; 11, 12, 13; ³J_{7,11;7,12;7,13} = 6.0 Hz); 31.6 (s br; 3); 37.6 (s br; 6); 38.4 (d; 12 ¹J_{7,12} = 18.9 Hz); 39.1 (d; 16; ¹J_{7,16} = 14.2 Hz); 60.7 (s br; A); 65.4 (s br; 2); 79.5 (s; 1); 84.5 (m; A'); 103.9 (s; 21); 115.3 (s; B); 130.1 (s; 20); 147.6 (s; 19). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 160.4 (s br; 7). **CHN**: C₂₁H₃₈F₆N₂OPPd (M = 616.90 g/mol).

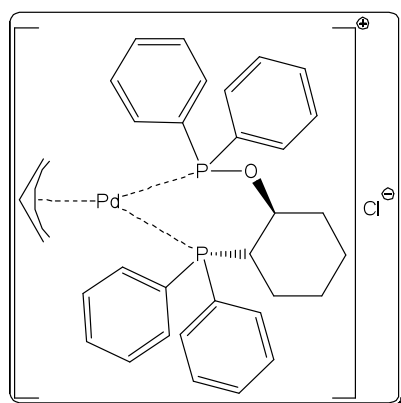
4.14.7.42. NMR-Experiment:



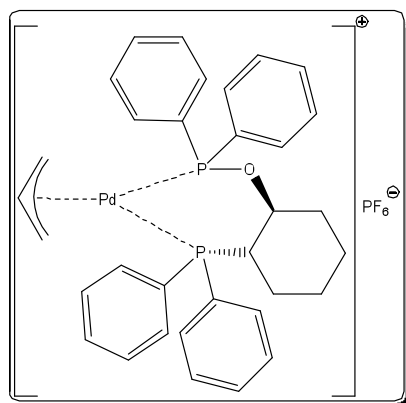
Aus 24 mg (0.056 mmol) **131**, und 10 mg (0.028 mmol) **189** in 0.5 ml CD₂Cl₂. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 1.40 (m; 8H); 1.80–2,10 (m; 8H); 2.29 (s; 1H) (3, 4, 5, 6, 26, 27, 28, 29, 30); 2.62 (s; 1H; 25); 2.20–4.70 (s v br; 4H; A); 4.25 (m; 1H; 2); 5.22 (s; 1H; 1); 5.57 (quin; 1H; B; ³J_{A,B} = 9.7 Hz); 6.08 (s; 1H; 23); 6.87 (m; 2H); 7.26 (m; 3H); 7.48 (m; 4H); 7.84 (m; 2H) (9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 24). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): (HMQC) δ (ppm) = C-A ergibt keinen Korrelationssignal im HMQC und kann deshalb nicht zugeordnet werden: 23.3 (s; 4); 24.2 (s; 5); 25.7 (s; 27); 26.0 (s; 29); 32.7 (s; 28); 32.9 (s; 26); 33.1 (s; 30); 33.5 (s; 6); 37.2 (s; 25); 65.6 (d; 2; ³J_{2,7} = 7.3 Hz); 81.9 (s; 1); 101.4 (s; 23); 118.8 (s; B); 127.4 (d; 9, 13; J_{7,9;7,13} = 6.5

Hz); 127.6 (d; 15, 19; $J_{7,15;7,19} = 7.2$ Hz); 129.0 (s; 24); 129.3 (s 11); 129.7 (s; 17); 131.9 (s; 10, 12); 132.2 (s 16, 18); 136.8 (d; 8; $^1J_{7,8} = 37.5$ Hz); 138.5 (d; 14; $^1J_{7,14} = 51.6$ Hz); 156.9 (s; 22). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 114.4 (s; 7). **MALDI** (m/z): 579 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. **CHN**: $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{OPPd}$ (M = 615.48 g/mol).

4.14.7.43. NMR-Experiment:



Aus 15 mg (0.033 mmol) **139**, und 6 mg (0.033 mmol) **189** in 0.5 ml CD_2Cl_2 . ^1H -NMR (200 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 1.31 (m; 3H); 1.71 (m; 4H); 2.00 (m; 1H) (3, 4, 5, 6); 2.69 (m; 1H; 2); 4.01 (m; 4H; A); 5.20 (m; 1H; 1); 5.73 (quin; 1H; B; $^3J_{\text{A,B}} = 9.3$ Hz); 7.07 – 8.08 (m; 20H; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32). ^{13}C -NMR (50 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): (HMQC) δ (ppm) = 22.1 (s; 5); 25.8 (d; 4; $^3J_{4,7} = 8.8$ Hz); 28.4 (d; 3; $^2J_{3,20} = 2.5$ Hz); 34.7 (d; 6; $^3J_{6,20} = 5.1$ Hz); 38.8 (d; 2; $^1J_{2,20} = 24.3$ Hz); 65.7 (d; $A_{\text{trans-20}}$; $^3J_{20,\text{A}} = 33.4$ Hz); 74.3 (d; $A_{\text{trans-7}}$; $^3J_{7,\text{A}'} = 33.1$ Hz); 80.6 (dd; 1; $J = 6.5$ Hz, $J = 2.9$ Hz); 118.7 (m; B); Aufzählung aller erkennbaren Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 127.5 (s); 127.6 (s); 127.7 (s); 127.9 (s); 128.1 (m); 128.2 (s); 128.3 (s); 129.5 (s); 129.5 (s); 130.0 (m); 132.5 (s); 132.8 (s); 132.9 (s); 133.1 (s) (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 21.7 (d; 20; $^2J_{7,20} = 71.3$ Hz); 122.3 (d; 7; $^2J_{7,20} = 70.5$ Hz). **MALDI** (m/z): 615 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. **CHN**: $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{ClOP}_2\text{Pd}$ (M = 651.45 g/mol).

4.14.7.44. $[(\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-Allyl})(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{Ph}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{POC)})]^+\text{PF}_6^-$ (228)

Aus **139**, und **189** und AgPF_6 ; der Komplex wird mit trockenem Et_2O gefällt; rekristallisiert durch langsame Diffusion von Et_2O in CHCl_3 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$. **Form:** farbloser Feststoff; enthält Lösungsmittel. $T_{\text{sm}} = 150\text{--}152\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25\text{ }^\circ\text{C}$). **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3): δ (ppm) = 1.01 (s br; 1H); 1.31 (s br; 1H); 1.54 (s br; 4H); 1.84 (s br; 1H); (3, 4, 5, 6); 2.59 (s br; 1H; 2); 3.03 – 4.06 (s br; 5H, A, 1); 5.69 (s br; 1H; B); 7.20 – 7.67 (m; 20H; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32). **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): δ (ppm) = 0.73–1.96 (m; 8H; 3, 4, 5, 6); 2.85 (s br; 1H; 2); 3.50–4.13 (s br; 5H, A, 1); 5.78 (quin; 1H; B; $^3J_{\text{A,B}} = 11.3\text{ Hz}$); 7.23–7.72 (m; 20H; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32). **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, $(\text{D}_8)\text{THF}$)¹: δ (ppm) = Verhältnis der beiden Isomere I1 und I2; bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ nicht sind nur geringe Unterschiede zu erkennen: 1.0 : 0.9. 1.04 – 1.97 (m; 16H; 3, 4, 5, 6; I1, I2); 2.84 – 2.91 (m; 2H); 3.20 (m; 1H); 3.70 (s; 1H); 4.11 (s; 1H); 4.22 (s; 2H); 4.47 (s; 2H); 4.71 (s; 1H) (1, 2, A; I1, I2); 5.65 (s; 1H; B; I1); 6.18 (s; 1H; B; I2); 7.20 – 7.67 (m; 40H; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32; I1, I2). **Isomer 1:** Verhältnis der beiden Isomere I1 und I2: 1.0 : 0.7. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2): (H,H-COSY, NOESY CDCl_3) δ (ppm) = 0.70 (m; 1H; 3); 0.96–1.05 (m; 1H; 5); 1.34 (m; 1H; 4); 1.62–1.84 (m; 4H; 3', 4', 5'; 6'); 2.07 (s; 1H; 6'); 2.69 (s; 1H; $A_{\text{trans-20}}$); 2.81 (s; 1H; 2); 2.96 (s; 1H; $A'_{\text{trans-7}}$); 3.83 (s; 1H; 1); 4.30 (s; 1H; $A''_{\text{trans-7}}$); 4.77 (s; 1H; $A'''_{\text{trans-20}}$); 5.88 (m; 1H; B); 7.26–7.85 (m; 20H; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32). **Isomer 2:** **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2): (H,H-COSY) δ (ppm) = 0.96–1.05 (m; 2H; 3, 5); 1.34 (m; 1H; 4); 1.62–1.84 (m; 4H; 3', 4', 5'; 6'); 2.07 (s; 1H; 6'); 2.69 (s; 1H; 2); 3.43 (s; 1H; $A_{\text{trans-7}}$); 3.60 (s; 1H; $A'_{\text{trans-20}}$); 4.13 (s; 2H; 1, $A''_{\text{trans-7}}$); 4.36 (s; 1H; $A'''_{\text{trans-20}}$); 5.51 (m; 1H; B); 7.26–7.85 (m; 20H; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (50 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3): (HMQC) δ (ppm) = C- $A_{\text{trans-7}}$ und C-B ergeben keine Crosspeaks im HMQC. 23.6 (s; 5); 25.3 (d; 4; $^3J_{4,7} = 8.8\text{ Hz}$); 27.7 (d; 3; $^2J_{3,20} = 2.5\text{ Hz}$); 34.8 (m; 6); 37.7 (d; 2; $^1J_{2,20} = 25.0\text{ Hz}$); 65.3 (s br; $A_{\text{trans-20}}$); 79.8 (s; 1); 123.5 (s; B); 128.4 (d; 9, 13; $^3J_{7,13;7,15} = 11.6\text{ Hz}$); 128.5 (d; 15, 19; $^3J_{7,15;7,19} = 10.9\text{ Hz}$); 128.9 (d; 22, 26;

¹Ca. 40 mg Komplex aus CDCl_3 / Et_2O rekristallisiert. Das abgeschiedene Öl wird mit Et_2O kristallisiert. ca. 20 mg werden in $(\text{D}_8)\text{THF}$ suspendiert. Wird das Rohprodukt direkt in $(\text{D}_8)\text{THF}$ gemessen, ist bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ nur ein breites Singulett für H-A zu erkennen. Innerhalb 24 h ist eine deutliche Aufspaltung bei H-A zu beobachten.

${}^3J_{20,22;20,26} = 10.2$ Hz); 129.0 (d; 28, 32; ${}^3J_{20,28;20,32} = 11.2$ Hz); 129.5 (s; 11); 129.7 (s; 17); 130.8 (d; 24; ${}^4J_{20,24} =$); 131.0 (d; 29); 131.2 (m; 24, 30); 132.2 (s; 10, 12); 132.5 (s; 16, 18); 132.6 (m; 11, 17); 133.7 (s; 23, 25); 133.9 (s; 29, 31) (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32). **Isomer 1:** ${}^{13}\text{C}\{\text{}^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, - 40 °C, CD_2Cl_2): (HMQC) δ (ppm) = 24.2 (s; 5); 25.5 (d; ${}^3J_{4,7} = 5.5$ Hz); 35.3 (s br; 6); 36.8 (d; 2; ${}^1J_{2,20} = 24.8$ Hz); 68.1 (d; $A_{\text{trans-}20}$; ${}^2J_{20,A} = 26.2$ Hz); 77.4 (d; $A'_{\text{trans-}7}$; ${}^2J_{A,7} = 31.8$ Hz); 78.9 (s; 1); 123.1 (s; B); 128.4 – 135.1 (m; 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32). **Isomer 2:** ${}^{13}\text{C}\{\text{}^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): (HMQC) δ (ppm) = 24.3 (s; 5); 25.7 (d; ${}^3J_{4,7} = 5.5$ Hz); 35.3 (s br; 6); 35.8 (d; 2; ${}^1J_{2,20} = 24.8$ Hz); 68.8 (d; $A_{\text{trans-}20}$; ${}^2J_{7,20} = 24.8$ Hz); 76.9 (d; $A_{\text{trans-}7}$; ${}^2J_{A,7} = 30.3$ Hz); 77.8 (s; 1); 124.1 (s; B); 128.4 – 135.1 (m; 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32). **${}^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\}$ -NMR** (81 MHz, 25 °C, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): δ (ppm) = - 142.9 (sept; PF_6^- ; ${}^1J_{\text{P,F}} = 714.3$ Hz); 21.6 (d; 20; ${}^2J_{7,20} = 70.3$ Hz); 123.6 (d; 7; ${}^2J_{7,20} = 69.3$ Hz). **${}^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\}$ -NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = - 142.9 (sept; PF_6^- ; ${}^1J_{\text{P,F}} = 714.3$ Hz); 21.8 (d; 20; ${}^2J_{7,20} = 70.3$ Hz); 123.3 (d; 7; ${}^2J_{7,20} = 69.3$ Hz). **${}^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\}$ -NMR** (242 MHz, 25 °C, $(\text{D}_8)\text{THF}$): δ (ppm) = - 143.9 (sept; PF_6^- ; ${}^1J_{\text{P,F}} = 714.3$ Hz); 20.1 (d; 20; ${}^2J_{7,20} = 68.3$ Hz; I1); 21.7 (d; 20; ${}^2J_{7,20} = 68.3$ Hz; I2); 121.8 (d; 7; ${}^2J_{7,20} = 68.2$ Hz; I1, I2). **Isomer 1:** **${}^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\}$ -NMR** (242 MHz, - 40 °C, $(\text{D}_8)\text{THF}$): δ (ppm) = - 144.6 (sept; PF_6^- ; ${}^1J_{\text{P,F}} = 714.3$ Hz); 18.4 (d; 20; ${}^2J_{7,20} = 68.1$ Hz); 121.9 (d; 7; ${}^2J_{7,20} = 67.4$ Hz). **Isomer 2:** **${}^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\}$ -NMR** (242 MHz, - 40 °C, $(\text{D}_8)\text{THF}$): δ (ppm) = - 144.6 (sept; PF_6^- ; ${}^1J_{\text{P,F}} = 714.3$ Hz); 19.8 (d; 20; ${}^2J_{7,20} = 68.1$ Hz); 122.6 (d; 7; ${}^2J_{7,20} = 63.4$ Hz). **Isomer 1:** Bei - 60 °C sind die beiden Isomeren besser separiert als bei - 40 °C. **${}^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\}$ -NMR** (242 MHz, - 60 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = - 144.6 (sept; PF_6^- ; ${}^1J_{\text{P,F}} = 714.3$ Hz); 18.1 (d; 20; ${}^2J_{7,20} = 68.3$ Hz); 121.5 (d; 7; ${}^2J_{7,20} = 68.2$ Hz). **Isomer 2:** **${}^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\}$ -NMR** (242 MHz, - 60 °C, CD_2Cl_2): δ (ppm) = - 144.6 (sept; PF_6^- ; ${}^1J_{\text{P,F}} = 714.3$ Hz); 18.0 (d; 20; ${}^2J_{7,20} = 68.3$ Hz); 121.4 (d; 7; ${}^2J_{7,20} = 68.2$ Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3054 (w) [ν CH Aromat]; 2936 (m) [ν CH Alkan]; 2860 (m) [ν CH Alkan]; 1971 – 1823 (w) [OK Aromat]; 1482 (w); 1436 (s) [ν Phosphinit, Phosphanyl]; 1383 (w); 1310 (w); 1185 (w); 1129 (w); 1103 (s) [ν Phosphinit]; 1015 (s) [ν Phosphinit]; 970 (s) [ν Phosphinit]; 903 (w); 876 (m); 836 (s br) [ν PF_6^-]; 747 (s) [δ CH Aromat]; 694 (s) [δ CH Aromat]; 557 (s); 516 (s); 497 (m); 474 (m); 440 (w). **MALDI** (m/z): 615 [M-PF_6^-]⁺. **CHN:** $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{OP}_3\text{Pd}$ (M = 760.96 g/mol) (Komplex x 1 äq. Et_2O) ber. C 53.22; H 5.43 gef. C 53.07; H 5.08.

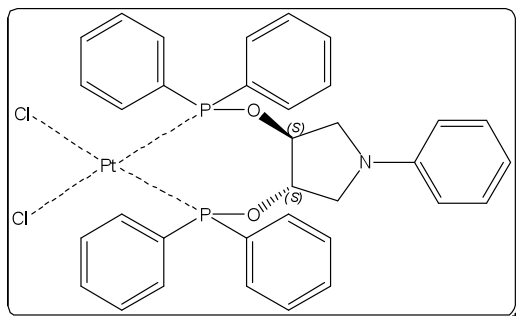
4.14.8. Platinkomplexe

4.14.8.1. Allgemeine Vorschrift

4.14.8.1.1. $\text{Pt}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{Ligand})$

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 188 mg (0.4 mmol) $[\text{Pt}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ (**130**) in 5 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und bei Raumtemperatur 0.4 mmol Ligand auf einmal zugegeben. Bei der Zugabe des Liganden muss sich sofort die Farbe der Lösung von Rot nach Gelb ändern. Die Lösung wird bei Raumtemperatur 1 h gerührt, stark eingeeengt und mit ca. 5 ml trockenem Diethylether bzw. Pentan den Komplex gefällt, welcher über einer P4-Fritte abfiltriert wird. Nach Waschen mit ein wenig trockenem Diethylether bzw. Pentan wird der erhaltene Feststoff im Hochvakuumgetrocknet.

4.14.8.2. (+)-*cis*- $[\text{Pt}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\kappa^2\text{-}(S,S)\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})]$ (**229**)



Aus **71** und $[\text{Pt}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ nach Methode 1.

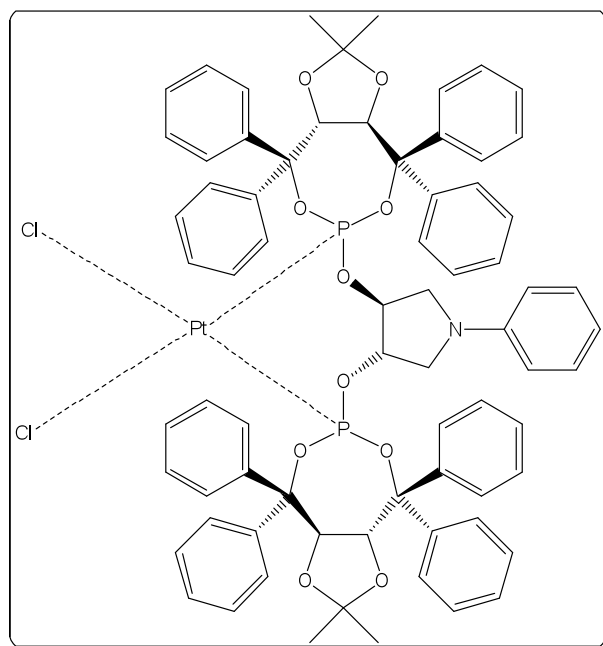
Ausbeute: 69 %. **Form:** farbloser Feststoff. **L_{sol}:** CHCl_3 , gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **T_{Sm}** = 141 - 150 °C (Zerr.) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/25$ °C). **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 3.21 (pst; 2H; 2, 5; $^{\text{pst}}J = 8.3$ Hz); 3.49 (pst; 2H; 2', 5'; $^{\text{pst}}J =$

7.0 Hz); 4.91 (s br; 2H; 3, 4); 6.37 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8,8,9,9,10,10,11} = 7.8$ Hz); 6.73 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9,9,10} = 7.2$ Hz); 7.18 (t; 2H; 8, 10; $^3J_{7,8,8,9,9,10,10,11} = 8.1$ Hz); 7.44–7.69 (m; 16H), 8.11 (m; 4H) (14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (150 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 50.4 (s; 2, 5); 78.3 (s; 3, 4); 111.5 (s; 7, 11); 117.8 (s; 9); 128.0 (m); 129.0; (s); 129.4 (s; 8, 10); 131.7 (s); 132.2 (m); 133.1 (s); 135.0 (m) (13; 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26; 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37); 146.3 (s; 6). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 94.7 (s; 12, 25; $^1J_{\text{Pt,P}} = 4089.4$ Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3054 (w) [ν CH Aromat]; 2924 (w) [ν CH Alkan]; 2854 (w) [ν CH Alkan]; 1598 (m) [ν C=C Aromat]; 1505 (m) [ν C=C Aromat]; 1481 (m) [ν C=C Aromat]; 1436 (m) [ν PAryl]; 1369 (m); 1312 (w); 1186 (w); 1104 (s) [ν Phosphinitl]; 1038 (w); 997 (w); 904 (m); 838 (w); 747 (m) [δ CH Aromat]; 692 (s) [δ CH Aromat]; 596 (w); 573 (w);

522 (s); 446 (w). **MALDI** (m/z): 778 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. **CHN**: $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pt}$ ($M = 813.55$ g/mol) ber. 50.20; H, 3.84; N 1.72 gef. C 50.09; H 3.75; N 2.23.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +52.9 (c = 0.10 / \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

4.14.8.3. (-)-cis-[Pt^{II}(μ_1 -Cl)₂(κ^2 -(S,R)-PhTadphos)] (230)



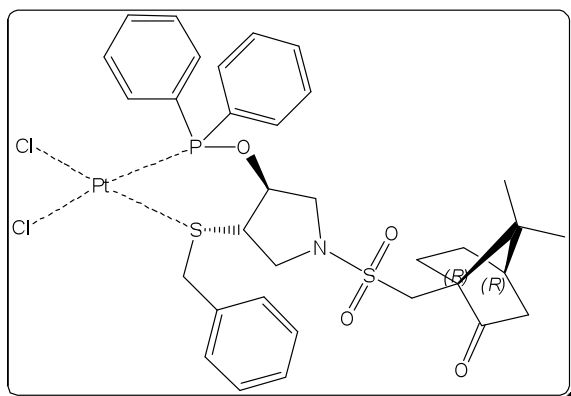
Aus **82** und $[\text{Pt}^{\text{II}}(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{BzCN})_2]$ nach Methode 2. **Ausbeute**: 32 %. **Form**: farbloser Feststoff. der Komplex wird mit trockenem Pentan gefällt. **L_{sol}**: CHCl_3 , gut (RT). **T_{Sm}** = 228 °C (Zers.) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}/25$ °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 0.11 (s; 6H; 18, 50); 1.27 (m; 4H; 2, 5); 1.57 (s; 6H; 19, 51); 3.29 (s br; 2H; 3, 4); 4.94 (d; 2H; 14, 46; $^3J_{14,15;46,47} = 8.1$ Hz); 5.63 (d; 2H; 15, 47; $^3J_{14,15;46,47} = 8.6$ Hz); 5.84 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 7.9$ Hz); 6.75 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} =$

7.1 Hz); 7.10 – 7.30 (m; 24H), 7.52–7.62 (m; 18H) (10, 27, 28, 29, 30, 31, 39, 40, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 24.4 (s; 18, 50); 28.2 (s; 19, 51); 48.3 (s; 2, 5); 78.4 (s; 3, 4); 81.2 (14, 46); 82.9 (s; 45, 47); 89.8 (pst; 13, 45; $^{\text{ps}}J = 8.1$ Hz); 90.7 (pst; 16, 48; $^{\text{ps}}J = 8.1$ Hz); 111.6 (7, 11); 113.1 (17, 49); 117.6 (9); Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 126.8; 127.3; 127.8; 128.0; 128.2; 128.3; 128.6; 128.7; 129.6; 129.8; 129.9; 133.2; 134.0; 134.2; 135.6; 139.5; 141.8; 144.3; 146.4 (6, 8, 10, 13, 16, 20, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 39, 40, 41, 42, 43, 45, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). **³¹P{¹H}-NMR** (81MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 57.1 (s; 12, 44; $^1J_{\text{Pt,P}} = 5935.8$ Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3060 (w) [ν CH Aromat]; 3038 (w) [ν CH Aromat]; 2992 (w) [ν CH Alkan]; 2937 (w) [ν CH Alkan]; 2855 (w) [ν CH Alkan]; 1958 – 1813 (w) [OK Aromat]; 1599 (m) [ν C=C Aromat]; 1494 (m) [ν C=C Aromat]; 1448 (m) [ν C=C Aromat]; 1373 (m); 1254 (w); 1213 (m); 1162 (m); 1113 (w); 1085 (w); 1051 (w); 1030 (w); 993 (s br) [ν Phosphit]; 924 (m); 882 (w); 849 (w); 789 (w); 741 (m) [δ CH Aromat]; 699 (s) [δ CH Aromat]; 658 (w); 641 (w); 622 (w); 602 (w); 541 (w). **MALDI**

(m/z): nicht nachweisbar. **CHN:** C₇₂H₆₇Cl₂NO₁₀P₂Pt (M = 1434.23 g/mol) ber. C 60.29; H 4.71; N 0.98 gef. C 57.76; H 4.34; N 1.70.

Pol. $[\alpha]_D^{20} = -158.9 (c = 0.09 / CH_2Cl_2)$.

4.14.8.4. *cis*-(Pt^{II}(μ₁-Cl)₂(κ²-(*RS,RS,S*)-Cam^{Bz}S^{Ph}POP)] (231)



Aus **124** und [Pt^{II}(μ₁-Cl)₂(BzCN)₂] (**154**).

Ausbeute: nicht bestimmt. **Form:** farbloser Feststoff; der Komplex wird mit trockenem Diethylether gefällt. **L_{sol}:** CH₂Cl₂, gut (RT); Et₂O, unlöslich (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.87 (s; 3H; 14; D1, D2); 1.03 (s; 3H; 15; D1, D2); 1.49 (m; 2H; 8, 9; D1, D2); 1.93 (d; 1H; 11, D1, D2; ²J_{11,11'} =

17.1 Hz); 1.96 (d; 1H; 11, D1, D2; ²J_{11,11'} = 17.1 Hz); 2.16 (m; 2H; 8', 10; D1, D2); 2.40 (m; 2H; 9', 11'; D1, D2); 2.79 (m; 1H; 6; D1, D2); 3.19–4.87 (m; 9H; 2, 3, 4, 5, 16; D1, D2); 7.40–8.02 (m; 15H; 18, 19, 20, 21, 22, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 91.6 (s; 23; D1, D2; ¹J_{Pt,P} = 3933.8 Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3056 (w) [ν CH Aromat]; 2955 (s) [ν CH Alkan]; 2924 (s) [ν CH Alkan]; 2854 (m) [ν CH Alkan]; 1740 (s) [ν Keton]; 1478 (w); 1455 (w); 1437 (m); 1376 (w); 1344 (s) [ν Sulfonamid]; 1210 (w); 1157 (s) [ν Sulfonamid]; 1105 (s) [ν Phosphinit]; 1051 (s) [ν Phosphinit]; 1026 (w); 997 (w); 966 (w); 919 (w); 847 (w); 816 (m); 748 (m) [δ CH Aromat]; 719 (m); 702 (s) [δ CH Aromat]; 691 (m); 617 (w); 582 (m); 571 (m); 524 (m); 412 (m). **MALDI** (m/z): 838 [M-Cl]⁺. **CHN:** C₃₃H₃₈Cl₂NO₄PPtS₂ (M = 873.75 g/mol) ber. C 45.36; H 4.38; N 1.66 gef. C 46.92; H 4.29; N 1.73.

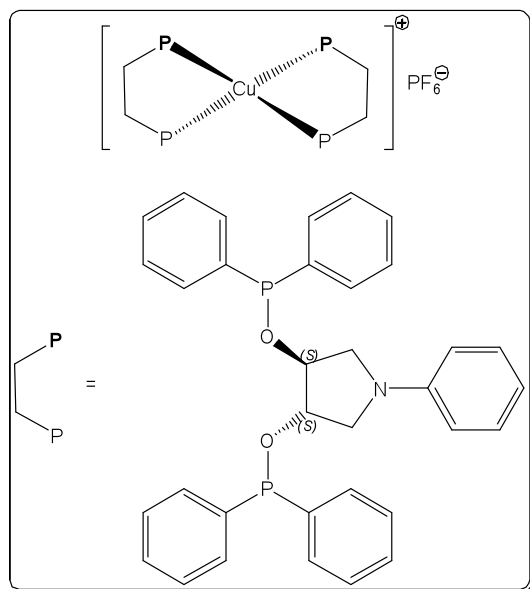
4.14.9. Kupferkomplexe

4.14.9.1. Allgemeine Vorschrift

4.14.9.1.1. $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Ligand})_2]^+\text{PF}_6^-$

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 0.3 mmol Ligand in 20 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und anschließend bei Raumtemperatur 50 mg (0.1 mmol) $[\text{Cu}(\text{I})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$ zugegeben. Nach einer Stunde Rührzeit bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel stark eingengt und der Komplex mit trockenem Diethylether oder trockenem Pentan gefällt, über eine P4-Schutzgasfritte abfiltriert, mit ein wenig trockenem Pentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet.

4.14.9.2. $[\text{Cu}^{\text{I}}(\kappa^2\text{-(S,S)-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP})_2]^+\text{PF}_6^-$ (232)



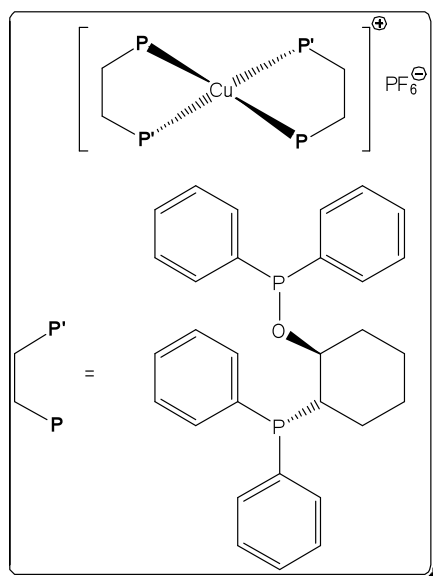
Aus **71** und $[\text{Cu}(\text{I})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$. **Ausbeute:** nicht bestimmt. **Form:** farbloser Feststoff, enthält Lösungsmittel. **L_{Sol}:** CH_2Cl_2 , gut (RT). Et_2O , unlöslich (RT). **T_{Sm}** = nicht bestimmt. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 3.14 (m; 2H; 2, 5); 3.44 (m; 2H; 2', 5'); 4.34 (s br; 2H; 3, 4); 6.48 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 8.1$ Hz); 6.01 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;10,10,11} = 7.2$ Hz); 7.36–7.80 (m; 22H; 8, 10, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 51.9 (s; 2, 5);

79.9 (s; 3, 4); 111.7 (s; 7, 11); 117.5 (s; 9); Aufzählung aller erkennbaren Signale da keine Multiplizitätszuordnung möglich ist: 127.7 (s); 128.0 (s); 128.6 (m); 129.6 (s); 130.1 (s); 130.3 (s); 131.0 (m); 132.1 (m); 134.7 (s); 135.7 (s); 146.0 (s) (6, 13; 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26; 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = -142.89 (sep; PF_6^- ; $^1J_{\text{P,F}} = 712.3$ Hz); 107.3 (s br; 12, 24; $\tau = 899.6$ Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3054 (w) [ν CH Aromat]; 2922 (w) [ν CH Alkan]; 2851 (w) [ν CH Alkan]; 1598 (m) [ν C=C Aromat]; 1506 (m) [ν C=C Aromat]; 1579 (w) [ν C=C Aromat]; 1435 (m) [ν Phosphinit]; 1366 (w br); 1186 (w br); 1097 (m) [ν Phosphinit]; 1079 (m) [ν

Phosphinit]; 1027 (w); 997 (w); 887 (w); 840 (s) [ν PF_6^-]; 745 (m) [δ CH Aromat]; 695 (s) [δ CH Aromat]; 556 (w); 541 (w); 521 (m); 487 (w). **MALDI** (m/z): 610 [M-PhPOP-PF_6^+]. **CHN**: $\text{C}_{68}\text{H}_{62}\text{CuF}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_5$ (M = 1303.64 g/mol) ber. C 62.65; H 4.79; N 2.15 gef. C 60.80; H 4.79; N 2.14.

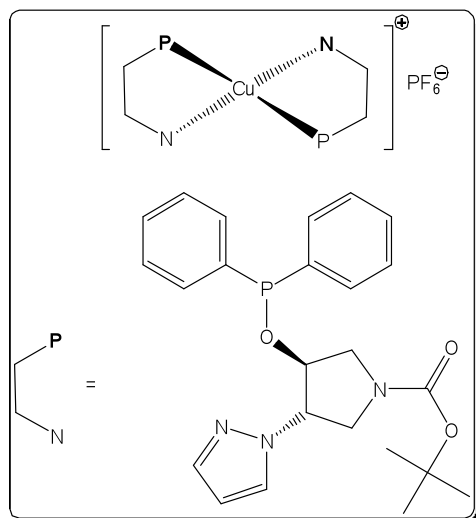
Pol. $[\alpha]_D^{20} = \pm 0.0^\circ (c = 0.08 / \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

4.14.9.3. $[\text{Cu}^I(\kappa^2\text{-(RS,RS)-}^{\text{Ph}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{POC})_2]^+\text{PF}_6^-$ (233)



Aus **139** und $[\text{Cu}(\text{I})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$. **Ausbeute**: nicht bestimmt. **Form**: farbloser Feststoff, enthält Lösungsmittel. **L_{Sol}**: CH_2Cl_2 , gut (RT). Et_2O , unlöslich (RT). **T_{Sm}** = nicht bestimmt. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 0.00 (m; 0.5H); 0.91–2.64 (m; 8.5H); 3.14–3.61 (m; 1H) (1, 2, 3, 4, 5, 6); (6.61–7.81 (m; 20; 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = wegen Signalverbreiterung nicht auswertbar **³¹P-NMR** (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = - 142.9 (sept; PF_6^- ; $^1J_{\text{P,F}} = 712.3$ Hz); - 2.8 (s br; 20); 110.8 (s br;

7). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3052 (w) [ν CH Aromat]; 2934 (m) [ν CH Alkan]; 2857 (w) [ν CH Alkan]; 1968 – 1816 (w) [OK Aromat]; 1482 (w); 1435 (m) [ν Phosphanyl / Phosphinit]; 1098 (m); 1019 (m); 974 (m); 838 (s) [ν PF_6^-]; 741 (m) [δ CH Aromat]; 695 (m) [δ CH Aromat]; 557 (m); 514 (m). **MALDI** (m/z): 531 [$\text{M-}^{\text{Ph}}\text{P}^{\text{Ph}}\text{POC-PF}_6^+$]. **CHN**: $\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{CuF}_6\text{O}_2\text{P}_5$ (M = 1145.52 g/mol) ber. C 62.91; H 5.28 gef. C 62.36; H 5.56.

4.14.9.4. $[\text{Cu}^{\text{I}}(\kappa^2\text{-}(\text{RS},\text{RS})\text{-BocPz}^{\text{Ph}}\text{POP})_2]^+\text{PF}_6^-$ (234)

Aus **129** und $[\text{Cu}(\text{I})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$. **Ausbeute:** nicht bestimmt. **Form:** farbloser Feststoff, enthält Lösungsmittel. **L_{sol}:** CH_2Cl_2 , gut (RT). Et_2O , unlöslich (RT). **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 1.47 (s br; 9H; 8, 9, 10; D1, D2); 3.19 – 3.85 /m br; 5H; 2, 4, 5; D1, D2); 5.05 (s br; 1H; 3, D1, D2); 6.26 (s; 1H; 14; D1, D2); 7.34 – 7.97 (m br; 12H; 13, 15, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 28; D1, D2). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (81 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = – 142.89 (sep; PF_6^- ; $^1J_{\text{P,F}} = 712.3$ Hz); 95.2 (s br; 16).

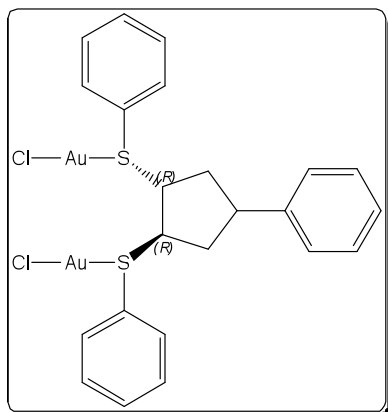
MALDI (m/z): 501 $[\text{M-Ligand-PF}_6^-]^+$. **CHN:** $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{CuF}_6\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_3$ (M = 1083.45 g/mol).

4.14.10. Goldkomplexe

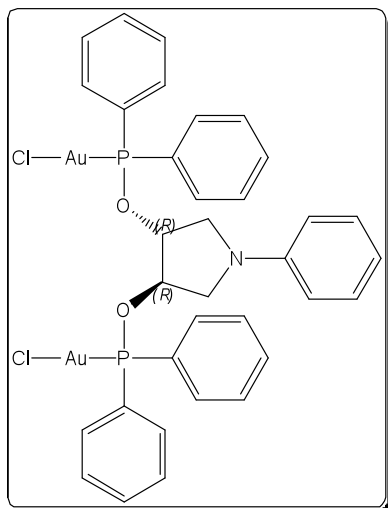
4.14.10.1. Allgemeine Vorschrift

4.14.10.1.1. $[(\text{Au}^{\text{I}})_2(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{Ligand})]$

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 0.3 mmol Ligand in 20 ml trockenem Toluol gelöst und anschließend bei Raumtemperatur 156 mg (0.6 mmol) $[\text{Au}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\text{CO})]$ zugegeben. Es kommt zur augenblicklichen Gasentwicklung, wobei der Komplex auskristallisieren kann. Nach einer Stunde Rührzeit bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel stark eingeeengt und den Komplex mit trockenem Diethylether oder trockenem Pentan gefällt, über eine P4-Schutzgasfritte abfiltriert, mit ein wenig trockenem Pentan gewaschen und im Hochvakuumgetrocknet. Verwendung von chlorierten Lösungsmitteln ist zu vermeiden.

4.14.10.2. $[(\text{Au}^{\text{I}})_2(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{R,R})\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{SP}]$ (235)

Aus **68** und $[\text{Au}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\text{CO})]$. **Ausbeute:** nicht bestimmt. **Form:** farbloser Feststoff, kristallisiert mit 1 äq. Toluol. **L_{sol}:** CHCl_3 , gut (RT); Toluol, unlöslich (RT). **T_{sm}** = 103–105 °C (Zers.) (Toluol / 25 °C). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 3.65 (d; 2, 5; $^2J_{2,2';5,5'} = 9.9$ Hz); 3.95 (m; 2H; 2', 5'); 4.22 (s; 2H; 3, 4); 6.55 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 7.2$ Hz); 6.85 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} = 7.0$ Hz); H-8 und H-9 im Bereich von Toluol; 7.43 – 7.57 (m; 6H; 14, 15, 16, 20, 21, 22); 7.70 (d; 4H; 13, 17, 19, 23; $^3J_{13,14;16,17;19,20;22,23} = 7.3$ Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = während der Messung zersetzt. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3055 (w) [ν CH Aromat]; 3023 (w) [ν CH Aromat]; 2949 (w) [ν CH Alkan]; 2840 (w) [ν CH Alkan]; 1954 – 1740 (w) [OK Aromat]; 1597 (s) [ν C=C Aromat]; 1503 (s) [ν C=C Aromat]; 1472 (s) [ν C=C Aromat]; 1441 (m); 1365 (s); 1336 (m); 1308 (w); 1270 (m); 1263 (m); 1220 (w); 1187 (w); 1177 (w); 1080 (w); 1070 (w); 1023 (w); 997 (w); 966 (w); 916 (w); 866 (w); 806 (w); 746 (s) [δ CH Aromat]; 686 (s) [δ CH Aromat]; 512 (w); 489 (w); 466 (w). **MALDI** (m/z): nicht nachweisbar. **CHN:** $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{NS}_2$ (M = 827.39 g/mol).

4.14.11.3. $[(\text{Au}^{\text{I}})_2(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{R,R})\text{-Ph}^{\text{Ph}}\text{POP}]$ (236)

Aus *ent*-**71** und $[\text{Au}^{\text{I}}(\mu_1\text{-Cl})(\text{CO})]$; Verwendung von CH_2Cl_2 anstatt Toluol. **Ausbeute:** 16 %. **Form:** farbloser Feststoff, enthält noch Lösungsmittel. **L_{sol}:** DMSO, gut (RT); Et_2O , unlöslich (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): δ (ppm) = 3.58 (d; 2H; 2, 5; $^3J_{2,2';5,5'} = 11.8$ Hz); 2', 5' im Bereich von H_2O ; 5.24 (d; 2H; 3, 4; $^3J_{3,12;4,25} = 12.8$ Hz); 6.50 (d; 2H; 7, 11; $^3J_{7,8;10,11} = 7.8$ Hz); 6.66 (t; 1H; 9; $^3J_{8,9;9,10} = 6.8$ Hz); 7.16 (t; 2H; 8, 10; $^3J_{7,8;8,9;9,10;10,11} = 7.5$ Hz); 7.51 – 7.88 (m; 20H; 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): (HMQC) δ (ppm) = 51.6 (s; 2, 5); 81.6 (s; 3, 4); 111.6 (s; 7, 11); 116.6 (s; 9); Aufzählung aller erkennbarer Signale da keine Multibilizitätszuordnung möglich ist: 129.0 (s); 129.3 (s); 129.5 (s); 131.6 (s); 131.9 (s); 132.0 (s); 132.3 (s); 132.5 (s); 132.9 (s); 133.1 (s); 133.3 (s)

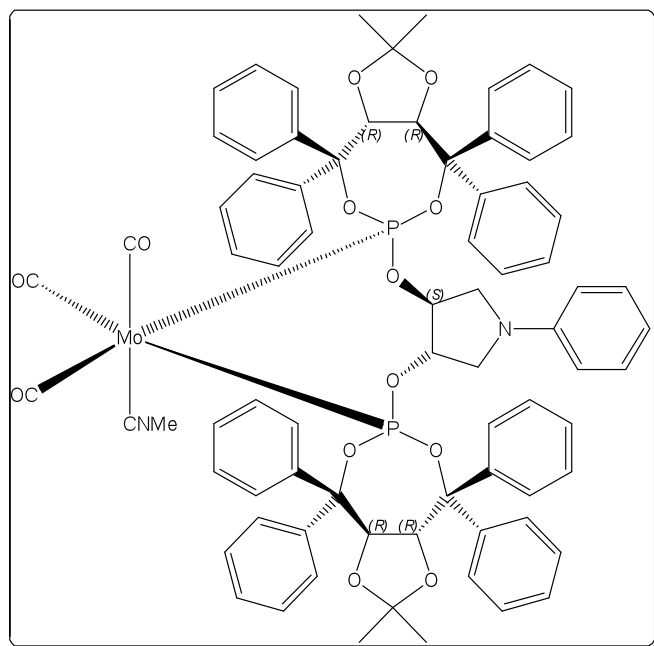
146.5 (s) (6, 13; 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26; 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 111.5 (s; 12, 25). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3053 (w) [ν CH Aromat]; 2931 (w) [ν CH Alkan]; 2849 (w) [ν CH Alkan]; 1967 – 1735 (w) [OK Aromat]; 1598 (s) [ν C=C Aromat]; 1505 (s) [ν C=C Aromat]; 1480 (w); 1461 (w); 1436 (s) [ν Phosphinit]; 1361 (m); 1312 (w); 1187 (w); 1108 (s) [ν Phosphinit]; 1051 (m); 996 (s) [ν Phosphinit]; 917 (w); 830 (w); 747 (s) [δ CH Aromat]; 718 (w) 704 (w); 690 (s) [δ CH Aromat]; 548 (m); 505 (m). MALDI (m/z): 976 [M-Cl]⁺. CHN: C₃₄H₃₁Au₂Cl₂NO₂P₂ (M = 1012.40 g/mol) (Molekül x 1 äq. CH₂Cl₂) ber. C 38.31; H 3.03; N 1.28 gef. C 38.09; H 2.90; N 1.90.

4.14.11. Molybdänkomplexe

4.14.11.1. Allgemeine Vorschrift

[Mo⁰(MeCN)_x(CO)_y(Ligand)]

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 0.1 mmol Ligand in 20 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und anschließend bei Raumtemperatur 310 mg (0.1 mmol) *fac*-[Mo⁰(MeCN)₃(CO)₃] (enthält in geringen Mengen [Mo(0)(MeCN)₂(CO)₄]) zugegeben. Die schwach gelbe Lösung verfärbt sich interhalb weniger Minuten intensiv dunkelgelb. Nach ca. 1h Rührzeit bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel stark eingengt und der Komplex mit trockenem Diethylether oder trockenem Pentan gefällt, über eine P4-Schutzgasfritte abfiltriert, mit ein wenig trockenem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

4.14.11.2. $[\text{Mo}^0(\text{MeCN})(\text{CO})_3(\kappa^2\text{-}(S,R)\text{-PhTadphos})]$ (237)

Aus **82** und *fac*- $[\text{Mo}^0(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3]$.

Ausbeute: nicht bestimmt. **Form:** farbloser Feststoff, welcher aus der Reaktionslösung nach 30 min kristallisiert; kristallisiert mit 0.5 äq. MeCN; sehr luftempfindlich. **L_{Sol}:** CH₂Cl₂, unlöslich (RT)M Benzol, schlecht (RT); THF, gut (RT). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, C₆D₆; N₂): δ (ppm) = 0.09 (s; 3H; 18); 0.13 (s; 3H; 19); 0.53 (s; 3H; 50); 0.59 (s; 3H; 51); 1.35 – 1.47 (m; 2H; 2, 5); 1.52 (s; 3H; MeCN); 1.74

– 1.90 (m; 2H; 2', 5'); 3.47 (s br; 1H; 3); 3.83 (s br; 1H; 4); 5.18 (d; 1H; 14; ³J_{14,15} = 9.1 Hz); 5.30 (d; 1H; 15; ³J_{14,15} = 8.5 Hz); 6.16 (d; 1H; 46; ³J_{46,47} = 8.0 Hz); 6.36 (d; 1H; 47; ³J_{46,47} = 9.0 Hz); 6.30 (d; 2H; 7, 11; ³J_{7,8;10,11} = 8.0 Hz); 6.82 – 7.38 (m; 25H); 7.61 – 8.27 (m; 18H) (27, 28, 29, 30, 31, 39, 40, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, (D₈)THF; N₂) δ (ppm) = C-18 und C-50 im Bereich von (D₈)THF; 25.2 (s; 19); 25.3 (s; 51); 49.7 (m; 2, 5); 77.6 (s; 3); 78.7 (s; 4); 81.2 (m; 14, 46); 82.6 (d; 15, 47; ³J_{12,15;44,47} = 11.0 Hz); 83.1 (d; 13, 45; ³J_{12,13;44,45} = 8.5 Hz); 84.9 (pst; 16, 48; ^{ps}J = 12.2 Hz); 109.5 (s; 17); 110.0 (s; 49); 111.2 (s; 7, 11); 115.0 (s; 9); 120.0 – 130.0 (m; 8, 10, 13; 16; 20, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 39, 40, 41, 42, 43, 45; 48; 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73); 139.7 (d; ²J_{P,C} = 16.0 Hz); 140.0 (d; ²J_{P,C} = 16.0 Hz); 141.7 (s); 142.2 (s); 144.4 (pst; ^{ps}J = 8.0 Hz); 145.2 (d; ²J_{P,C} = 10.7 Hz); 145.7 (s; 6). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, 25 °C, C₆D₆; N₂): δ (ppm) = 154.9 (d; 12; ²J_{12,44} = 38.6 Hz); 156.0 (d; 44; ²J_{12,44} = 38.6 Hz). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3060 (w) [ν CH Aromat]; 2992 (w) [ν CH Alkan]; 2934 (w) [ν CH Alkan]; 1964 (s) [ν CO]; 1885 (s) [ν CO]; 1850 (s) [ν CO]; 1599 (w); 1498 (w); 1448 (w); 1376 (w); 1255 (w); 1213 (w); 1163 (w); 1080 (w); 1030 (w); 997 (m) [ν Phosphit]; 920 (w); 897 (w); 862 (w); 819 (w); 743 (w) [δ CH Aromat]; 699 (m) [δ CH Aromat]; 599 (w); 538 (w). **MALDI** (m/z): 1294 [M-MeCN-2CO]⁺. **CHN:** C₇₇H₇₀MoN₂O₁₃P₂ (M = 1389.27g/mol)

4.15. Katalyse

4.15.1. Suzuki-Kopplung

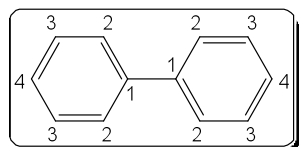
4.15.1.1. Methode 1

In einem Druckschlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 1 mmol Arylhalogenid, 1.2 mmol Arylboronsäure, 651 mg (2.0 mmol) Cäsiumcarbonat oder 424 mg (2 mmol) Kaliumphosphat und 1.0 – 5.0 mol % $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{Ligand})]$ in 20 ml trockenem Dioxan auf 80 °C erhitzt und 18 h gerührt. Nach Beendigung der Katalyse wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml Diethylether gelöst und die organische Phase mit je 10 ml Wasser und einer gesättigten Solelsöung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wird ausgewogen und mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GC/MS der Umsatz bestimmt.

4.15.1.2. Methode 2

In einem Druckschlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 2 mg (1 mol %) Palladium(II)acetat und 2 mol % Ligand in 10 ml trockenem Methanol 5 min bei Raumtempeartur gerührt. Zur tiefroten Lösung gibt man 1 mmol Arylhalogenid, 1.2 mmol Arylboronsäure, 280 mg (2.0 mmol) Kaliumcarbonat und rührt 18 h bei Raumtemperatur. Nach Beendigung der Katalyse wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml Diethylether gelöst und die organische Phase mit je 10 ml Wasser und einer gesättigten Solelösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wird ausgewogen und mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GC/MS wird der Umsatz bestimmt.

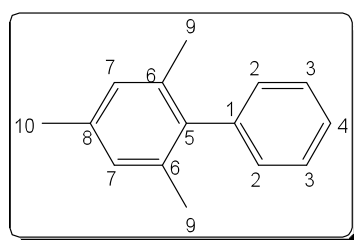
4.15.1.1. Biphenyl (1a) (BP)



Aus Phenylboronsäure und Brombenzol. **Form:** farbloser Feststoff.
 $T_{\text{Sm}} = 66\text{--}68\text{ °C}$. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 7.43 (t; 2H; 4; $^3J_{3,4} = 7.1\text{ Hz}$); 7.50 (t; 4H; 3; $^3J_{2,3,3,4} = 6.8\text{ Hz}$); 7.65

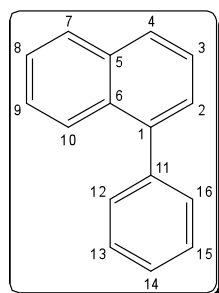
(d; 4H; 2; $^3J_{2,3} = 6.94$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 127.3 (s; 2); 127.3 (s; 4); 128.8 (s; 3); 141.4 (s; 1). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3090 (w) [ν CH Aromat]; 3050 (w) [ν CH Aromat]; 3032 (w) [ν CH Aromat]; 2963 (w) [ν CH Alkan]; 1941 – 1749 (w) [OK Aromat]; 1603 (w); 1568 (w); 1479 (m); 1428 (m); 1345 (m); 1262 (w); 1169 (w); 1091 (m); 1006 (m); 902 (w); 801 (w); 727 (s) [δ CH Aromat]; 696 (s) [δ CH Aromat]; 637 (w). GC/MS (EtAcO; 60 – 280 °C; t = 12.8 min; Brombenzol: t = 4.9 min) (EI) m/z (%): 155 (11); 154 (100) [$\text{M}]^+$; 153 (36); 152 (16). CHN: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ (M = 154.21 g/mol).

4.15.1.2. 1-Phenylmesitylen (2a) (PM)

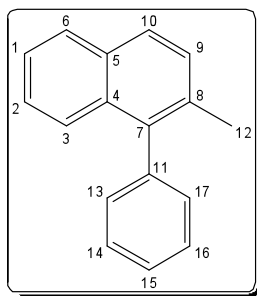


Aus Phenylboronsäure und 2-Brommesitylen. **Form:** farbloses Öl. ^1H -NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 2.16 8s; 6H; 9); 2.48 (s; 3H; 10); 7.10 (s; 2H; 7); 7.28 (d; 2H; 2; $^3J_{2,3} = 8.0$ Hz); 7.45 – 7.55 (m; 5H; 3, 4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 126.1 (s; 4); 127.7 (s; 2); 128.0 (s; 7); 128.9 (s; 3); 135.6 (s; 9); 136.2 (s; 8); 138.8 (s; 5); 140.7 (s; 1). GC/MS (EtAcO; 60 – 280 °C; t = 16.7 min; Brommesitylen: t = 9.9 min) (EI) m/z (%): 197 (13); 196 (79) [$\text{M}]^+$; 195 (19); 182 (14); 181 (100) [$[\text{M}-\text{Me}]^+$; 166 822); 165 (25). CHN: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}$ (M = 196.29 g/mol).

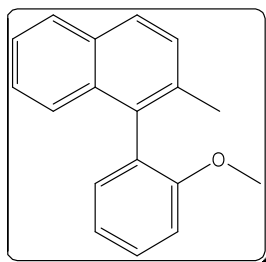
4.15.1.3. 1-Phenylnaphthalin (3a) (PN)



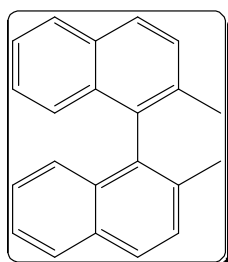
Aus Phenylboronsäure und 1-Iodnaphthalin. ^1H -NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 7.52 (m; 9H; 2, 3, 8, 9, 12, 13, 14, 15, 16); 7.91 (m; 3H; 4, 7, 10). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 125.5 (s; 3); 125.9 (s; 8); 126.1 (s; 7, 14); 127.0 (s; 2); 127.3 (s; 8); 127.7 (s; 4); 128.4 (s; 10, 13, 15); 130.2 (s; 12, 16); 131.8 (s; 6); 134.0 (s; 5); 140.4 (s; 1); 140.9 (s; 11). GC/MS (EtAcO/120 – 280 °C/t = 8.8 min) (EI) m/z (%): 205 (23); 204 (80) [$\text{M}]^+$; 203 (100); 101 (20); 50 (12); 40 (13). CHN: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ (M = 204.27 g/mol).

4.15.1.4. 1-Phenyl-2-methylnaphthalin (4a) (PMN)

Aus Phenylboronsäure und 1-Brommethylnaphthalin. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 2.32 (s; 3H; 12); 7.32 – 7.92 (m; 11H; 1, 2, 3, 5, 8, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 20.9 (s; 12); 124.9 (s); 125.9 (s); 126.3 (s); 127.4 (s); 127.9 (s); 128.5 (s); 128.7 (s); 130.3 (s); 132.1 (s); 132.8 (s); 133.1 (s); 138.3 (s); 139.9 (s) (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17). **GC/MS** (EtAcO/120 – 280 °C/t = 9.1 min; Bormmethylnaphthalin: t = 6.2 min) (EI) m/z (%): 219 (18); 218 (100) $[\text{M}]^+$; 217 (27); 203 (24); 202 (12). **CHN**: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}$ (M = 218.29 g/mol).

4.15.1.5. 1-(1-Methoxyphenyl)-methylnaphthalin (5a) (MPN)

Aus 2-Methoxyphenylboronsäure und 1-Brommethylnaphthalin. **GC/MS** (Dioxan/120 – 280 °C/t = 11.23 min) (EI) m/z (%): 249 (19); 248 (100) $[\text{M}]^+$. **CHN**: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$ (M = 248.37 g/mol).

4.15.1.6. Bismethylbinaphthalin (6a) (BMN)

Aus 1-Methylnaphthylboronsäure und 1-Brommethylnaphthalin. **GC/MS** (EtAcO/120–280 °C/t = 14.7 min) (EI) m/z (%): 283 (11); 282 (100) $[\text{M}]^+$; 268 (24). **CHN**: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$ (M = 282.38 g/mol).

4.15.2. Heck-Reaktion**4.15.2.1. Methode 1**

In einem Druckschlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 8.7 mg (0.038 mmol) Palladium(II)acetat und 0.08 mmol des entsprechenden Liganden in 2 ml trockenem

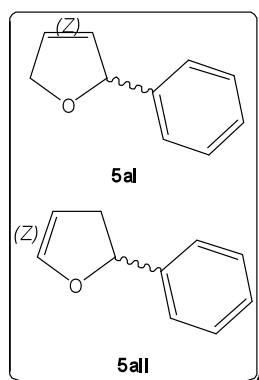
Toluol gelöst und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Zur tiefroten Lösung gibt man 267 mg (1.2 mmol) Phenyltriflat, 0.5 ml (6.6 mmol) Dihydrofuran und 0.7 ml (4.2 mmol) Diisopropylethylamin und erhitzt die Reaktionsmischung für 18 h auf 50 °C.

4.15.2.2. Methode 2

In einem Druckschlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 1 mmol Arylhalogenid, 82 mg (1.4 mmol) Acrylsäuremethylester 85 mg (1.4 mmol) Natriumacetat und 1.5 mol % des entsprechenden Katalysators in 10 ml trockenem DMF auf 120 °C erhitzt und 18 h gerührt.

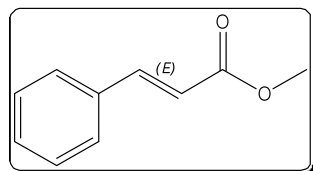
4.15.2.1. 2-Phenyl-2,5-dihydrofuran (**7aI**) (*5-PhDHF*)

2-Phenyl-2,3-dihydrofuran (**7aII**) (*3-PhDHF*)



Aus Dihydrofuran und Phenyltriflat. **5aI**: GC/MS (EtAcO; 60 - 150 °C; t = 10.6 min; PhTrfO: 5.0 min) (EI) m/z (%): 146 (10); 145 (25); 118 (100); 116 (14); 115 (70); 91 (28); 89 (11); 77 (12); 65 (10); 63 (11); 51 (16); 50 (14). **5aII**: GC/MS (EtAcO/60–150 °C/t = 11.8 min) (EI) m/z (%): 146 (38); 145 (56); 127 (13); 117 (42); 116 (12); 115 (68); 105 (100); 91 (23); 89 (12); 77 (48); 69 (10); 65 (10); 63 (12); 51 (26); 50 (21). **CHN**: C₁₀H₁₀ (M = 146.19 g/mol).

4.15.2.2. Zimtsäuremethylester (**8a**) (*ZM*)



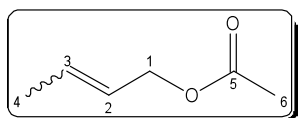
Aus Brombenzol und Acrylsäuremethylester. GC/MS (EtAcO/60 - 280 °C/t = 12.7 min) (EI) (m/z (%)) 162 (37); 161 (38); 132 (10); 131 (100); 103 (78); 102 (16); 77 (42); 51 (26); 50 (19). **CHN**: C₁₀H₁₀O₂ (M = 162.19 g/mol)

4.15.3. Trost-Tsuji-Alkylierungsreaktion

4.15.3.1. Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Ausgangsverbindungen

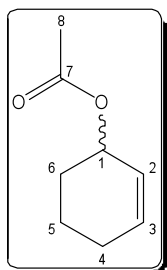
In einem 100 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 64 mmol Alkohol und 4.6 ml trocknes Pyridin in 40 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zur Lösung troft man vorsichtig 4.6 ml (64 mmol) Acetylchlorid bzw. 4.9 ml (64 mmol) Essigsäureanhydrid und lässt die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur 16 h rühren. Man extrahiert die organische Phase mit jeweils 20 ml Wasser, 2 x 20 ml einer 1N-Salzsäurelösung, 2 x 20 ml einer gesättigten Natriumhydrogensulfatlösung und 20 ml einer gesättigten Solelösung. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Wenn nötig wird das Produkt durch Destillation aufgereinigt.

4.15.3.1.1. (Z/E)-2-Butenylacetat (9a) (BuAc)



Aus cis/trans-Crotylalkhol. **Ausbeute:** 77 % (49 mmol). **Form:** gelbe Flüssigkeit. **L_{Sol}:** . **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.71 (d; 3H; 4; ³J_{3,4} = 5.8 Hz); 2.03 (s; 3H; 6); 4.45 (d; 2H; 1; ³J_{1,2} = 6.3 Hz); 4.65 (d; 2H; 1; ³J_{1,2} = 6.3 Hz) ((E : Z; 96 : 4); 5.49 – 5.83 (m; 2H; 2, 3). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 17.7 (s; 4); 20.4 (s; 6); 64.6 (s; 1); 124.6 (s; 3); 130.8 (s; 2); 170.2 (s; 5). **GC/MS** (EtAcO/50 °C/t = 4.6 min) (EI) m/z (%): 79 (14); 72 (16); 71 (22); 61 (68); 55 (65); 54 (15); 53 (12); 43 (100). **CHN:** C₆H₁₀O₂ (M = 114.14 g/mol).

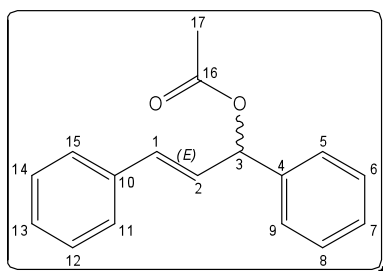
4.15.3.1.2. rac-2-Cyclohexenyl-1-acetat (10a) (rac-CyAc)



Aus rac-Cyclohexenol. **Ausbeute:** %. **Form:** farblose Flüssigkeit. **L_{Sol}:** . **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.57 – 1.91 (m; 6H; 4, 5, 6); 2.01 (s; 3H; 8); 5.23 (s br; 1H; 1); 5.66 (d; 1H; 3; J = 10.2 Hz); 5.91 (m; 1H; 2). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 18.3 (s; 5); 20.9 (s; 6); 24.3 (s; 6); 27.8 (s; 6); 67.6 (s; 1); 125.2 (s; 2); 132.1 (s; 3); 170.2 (s; 7). **IR** (Flüssig): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3033 (w) [ν CH Alken]; 2939 (m) [ν CH Alkan]; 2868 (w) [ν CH Alkan]; 1729 (s) [ν Ester]; 1436 (w); 1371 (m); 1240 (s) [ν Ester]; 1029 (w); 1009 (w); 908

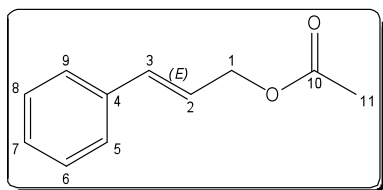
(w); 729 (w). **GC/MS** (EtAcO/80–280 °C/t = 3.4 min) (EI) m/z (%): 98 (44); 97 (23); 83 (43); 81 (100); 80 (55); 79 (87); 77 (15); 70 (12); 55 (10); 51 (10); 43 (43); 41 (10) **CHN**: C₈H₁₂O₂ (M = 140.18 g/mol).

4.15.3.1.3. *rac*-(*E*)-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ylacetat (11a) (*rac*-DPAc)



Aus *rac*-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol. **Ausbeute**: %. **Form**: farbloses Öl. **L_{Sol}**: . **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.20 (s; 3H; 17); 6.43 (dd; 1H; 2; ³J_{1,2} = 15.5 Hz, ³J_{2,3} = 6.7 Hz); 7.26 – 7.43 (m; 10H; 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15). **CHN**: C₁₇H₁₆O₂ (M = 252.31 g/mol).

4.15.3.1.4. (*E*)-1-Phenyl-2-propen-1-ylacetat (12a) (PPAc)



Aus 1-Phenyl-2-propen-1-ol. **Ausbeute**: %. **Form**: farbloses Öl, kristallisiert bei –20 °C/65. **L_{Sol}**: . **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.11 (s; 3H; 11); 5.73 (d; 2H; 1; ³J_{1,2} = 6.3 Hz); 6.33 (dt; 1H; ³J_{2,3} = 15.8 Hz, ³J_{1,2} = 6.4 Hz); 6.66 (d; 1H; 3; ³J_{2,3} = 15.8 Hz); 7.29 – 7.39 (m; 5H; 5, 6, 7, 8, 9). **GC/MS** (EtAcO/120 – 280 °C/t = 4.2 min) (EI) m/z (%): 134 (28); 133 (54); 117 (32); 116 (39); 115 (100); 105 (34); 103 (15); 92 (32); 91 (28) 79 (11); 78 (14); 77 (27); 63 (11); 51 (20); 50 (16); 43 (65). **CHN**: C₁₁H₁₂O₂ (M = 176.21 g/mol).

4.15.3.1.5. Methode 1:

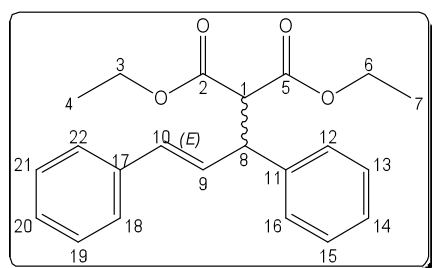
In einem 50 ml Rundkolben mit Magnetührstäbchen werden unter Schutzgas zu einer Suspension aus 54 mg (1.34 mmol) Natriumhydrid (60 % in Öl) und 5 ml trockenem THF eine Lösung aus 1.34 mmol eines Nucleophils (bei Aminen ohne NaH) und 5 ml trockenem THF zugetropft. Die Lösung wird 15 min gerührt und anschließend 0.67 mmol des entsprechenden Substrats und 0.01 mmol (1.5 mol %) des entsprechenden Katalysator gelöst in 5 ml trockenem THF zugetropft. Die tiefgelbe Lösung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird stark eingeeengt und durch Zugabe von 10 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung wird die Reaktionsmischung hydrolysiert und mit je 15 ml Diethylether dreimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 15 ml

einer gesättigten Solelösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein gelbes Öl. Der Umsatz und optische Reinheit werden mit Hilfe eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bestimmt.

4.15.3.1.6. Methode 2

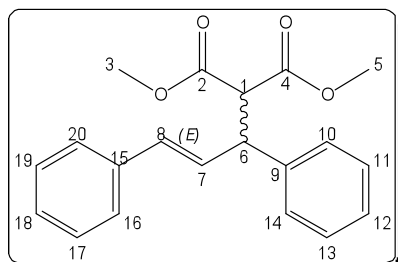
In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 178 mg (1.34 mmol) Dimethylmalonat, 0.68 mmol) des entsprechenden Substrats, 0.3 ml (1.34 mmol) BSA, katalytische Mengen an Kaliumacetat (alternativ kann 1.5 ml (1.6 mmol) LHMDs und 6,0 mg (1.6 mmol) Lithiumchlorid verwendet werden) und 0.01 mmol (1.5 mol %) des entsprechenden Katalysator (bei $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{Liagnd})]$ optional mit einem Tropfen BMS)) in 10 ml trockenem Methylchlorid, DMF, THF oder Toluol gelöst und die entsprechende Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Zu Beginn der Katalyse färbt sich die Lösung intensiv gelb. Nach Beendigung der Reaktion erkennt man häufig ein Farbwechsel der Lösung ins Orangefarbene. Aus der kristallisiert an Luft nach einigen Stunden ein schwarzer Feststoff. Das Lösungsmittel wird komplett entfernt und den Rückstand in 30 ml Diethylether aufgenommen und mit 15 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung und 15 ml einer gesättigten Solelösung gewaschen. Das Lösungsmittel wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel an der Ölpumpe entfernt. Der Umsatz und optische Reinheit werden mit Hilfe eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bestimmt.

4.15.3.2. Diethyl-1-(1,3-diphenylprop-2-enyl)malonat (13a) (DEDPM)



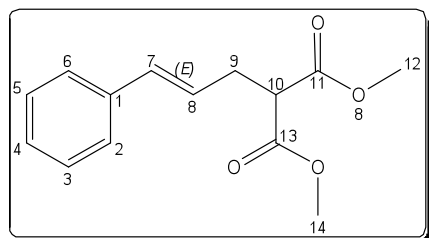
Aus Malonsäurediethylester und *rac*-(*Z*)-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ylacetat; Aufreinigung erfolgt durch Säulenchromatographie. **Form:** schwach gelbes Öl. $R_f = 0.50$ (Kieselgel; EtAcO / Hexan; 1 : 4). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 1.01 (t; 3H; 4 od. 7; $^3J_{3,4/6,7} = 7.1$ Hz); 1.21 (t; 3H; 4 od. 7; $^3J_{3,4/6,7} = 7.1$ Hz); 3.92 (d; 1H; 1; $^3J_{1,8} = 11.0$ Hz); 3.98 (q; 2H; 3 od. 6; $^3J_{3,4/6,7} = 7.1$ Hz); 4.19 (m; 3H; 3 od. 6, 8); 6.30 (dd; 1H; 9; $^3J_{9,10;trans} = 15.6$ Hz, $^3J_{1,8} = 7.9$ Hz); 6.49 (d; 1H; 10; $^3J_{9,10;trans} = 15.8$ Hz); 7.30 (m; 10H; 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23). **GC/MS** (EI) m/z (%) 353 (25) $[\text{M}+\text{H}]^+$; 306 (78); 281 (13); 279 (36); 261 (11); 260 (33); 232 (36); 231 (10); 207 (15); 206 (34); 205 (100); 204 (42); 194 (17); 193 (50); 192 (20); 178 (12); 128 (12); 116 (18); 115 (54); 91 (22); 77 (12); 51 (13).

4.15.3.3. Dimethyl-1-(1,3-diphenylprop-2-enyl)malonat (14a) (DMDPM)



Aus Malonsäuredimethylester und *rac*-(*Z*)-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ylacetat. **Form:** schwach gelber Feststoff. $T_{sm} = 95\text{ °C}$ (*rac*). $R_f = 0.55$ (Kieselgel; EtAcO : Hexan; 1 : 4). **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 3.51 (s; 3H; 3); 3.69 (s; 3H; 5); 3.98 (d; 1H; 1; $^3J_{1,6} = 10.9$ Hz); 4.30 (dd; 1H; 6; $^3J_{1,6} = 10.9$ Hz, $^3J_{6,7} = 8.0$ Hz); 6.36 (dd; 1H; 7; $^3J_{7,8;trans} = 15.8$ Hz, $^3J_{6,7} = 8.0$ Hz); 6.51 (d; 1H; 8; $^3J_{7,8;trans} = 15.8$ Hz); 7.27 – 7.39 (m; 10H; 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): (HMQC) δ (ppm) = 49.3 (s; 6); 52.5 (s; 3); 52.7 (s; 5); 57.8 (s; 1); 126.5 (s; 10, 14); 127.3 (s; 12); 127.7 (s; 18); 128.0 (16, 20); 128.8 (s; 17, 19); 129.3 (s; 11, 13); 129.7 (s; 7); 131.9 (s; 8); 137.0 (s; 9); 140.3 (s; 15). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3085 (w) [ν CH Alken]; 3055 (w) [ν CH Aromat]; 3029 (w) [ν CH Alken]; 2949 (m) [ν CH Alkan]; 2842 (w) [ν CH Alkan]; 1949 – 1889 (w) [OK Aromat], 1757 (s) [ν Ester]; 1731 (w) [ν Ester]; 1600 (w); 1494 (m); 1450 (w); 1432 (m); 1356 (w); 1320 (s); 1264 (m); 1228 (m); 1175 (m); 1143 (s); 1091 (w); 1017 (w); 986 (w); 972 (m); 935 (w); 921 (w); 865 (w); 804 (w); 766 (w); 746 (s) [δ CH Aromat]; 701 (s) [δ CH Aromat]; 691 (s) [δ CH Aromat]; 640 (w); 592 (w); 533 (w); 495 (w). **GC/MS** (EtAcO/80 – 280 °C/t = 27.9 min) (EI) (m/z (%)) 292 (21); 260 (13); 205 (20); 204 (18); 194 (19); 193 (100); 115 (29). Bestimmung des *ee*-Wertes durch Integration von H-3 und H-5 mittels Shiftreagenz. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, 30 mg $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ unf 10 mg **4a** in CDCl_3) 3.30 (s; 5; E1, E2); 3.47 (s; 3; E1); 3.55 (s; 3; E1). **CHN:** $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (M = 324.37 g/mol) ber. C 74.06; H 6.21; gef. C 72.92; H 5.94.

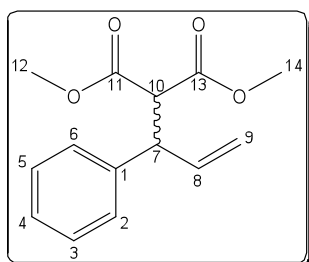
4.15.3.4. (*E*)-2-(3-Phenylallyl)malonsäuredimethylester (15aI) (3-PAMM)



Aus 3-Phenylallylacetat und Dimethylmalonat; Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch, wobei **8aI** und **8aII** nicht getrennt werden. $R_f = 0.48$ (Kieselgel; EtAcO:Hexan; 1:4). **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 2.77 (dt; 2H; 9; $J = 7.2$ Hz, $J = 1.6$ Hz); 3.50 (t; 1H; 10; $^3J_{9,10} = 7.6$ Hz); 3.71 (s; 6H; 12, 14); 6.10 (dt; 1H; 8; $^3J_{7,8} = 16.6$ Hz, $^3J_{8,9} = 7.1$ Hz); 6.44 (d; 1H; 7; $^3J_{7,8} = 15.7$ Hz); 7.27 (m; 5H; 2, 3, 4, 5, 6). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 31.8 (s; 9); 51.3 (s; 10); 52.0 (s; 12, 14); 124.9 (s; 8); 125.7 (s; 2, 6);

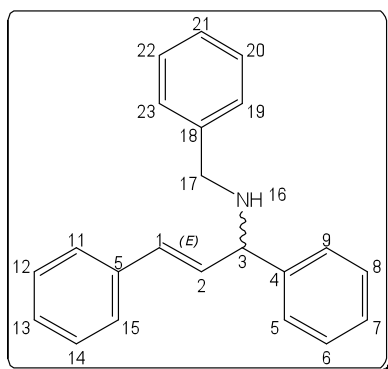
126.9 (s; 4); 128.0 (s; 3, 59; 132.5 (s; 7); 136.7 (s; 1); 167.7 (s; 11, 13). **GC/MS** (EtAcO/120 – 280 °C/t = 8.4 min) (EI) (m/z (%) 249 (20) [M+H]⁺; 184 (16); 157 (16); 149 (36); 130 (10); 129 (100); 128 (52); 127 (11); 118 (33); 115 (32); 91 (14); 77 (11); 51 (10); 50 (12). **CHN**: C₁₄H₁₆O₄ (M = 248.27 g/mol)

4.15.3.5. 2-(1-Phenylallyl)malonsäuredimethylester (15aII) (1-PAMM)



Aus 3-Phenylallylacetat und Dimethylmalonat; Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch. **R_f** = 0.37 (Kieselgel; EtAcO : Hexan; 1 : 4). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 3.45 (s; 3H; 12); 3.71 (s; 3H; 14); 3.84 (d; 1H; 10; ³J_{7,10} = 11.6 Hz); 4.08 (m; 1H; 7); 5.10 (m; 1H; 9); 5.94 (m; 1H; 8); 7.27 (m; 5H; 2, 3, 4, 5, 6). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = C-8 kann nicht nachgewiesen werden; 40.6 (s; 7); 49.3 (s; 10); 56.9 (s; 12, 14); 116.0 (s; 9); 126.6 (s; 4); 127.4 (s; 2, 6); 128.1 (s; 3, 5); 137.3 (s; 4); 167.8 (s; 11, 13). **GC/MS** (EtAcO/120 – 280 °C/t = 6.1 min) (EI) (m/z (%) 190 (10); 189 (100); 177 (19); 176 (12); 157 (18); 156 (21); 149 (77); 129 (38); 128 (22); 117 (44); 116 (10); 115 (43); 105 (15); 104 (12); 91 (23); 77 (16); 76 (13); 65 (12); 51 (13); 50 (50); 44 (18); 43 (10); 41 (10). **CHN**: C₁₄H₁₆O₄ (M = 248.27 g/mol).

4.15.3.6. 1-(1,3-diphenylprop-2-enyl)benzylamin (16a) (DPBz)

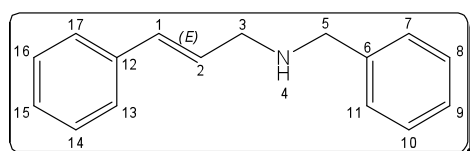


Aus Benzylamin und 1,3-Diphenyl-2-propen-1-ylacetat; Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch. **Form**: farbloses trübes Öl; **R_f** = 0.12 (Kieselgel; EtAcO : Hexan; 1:9). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.23 (s; 1H; 16); 3.74 (s; 2H; 17); 4.35 (d; 1H; 6; ³J_{1,6} = 7.2 Hz); 6.26 (dd; 1H; 7; ³J_{7,8;trans} = 15.9 Hz, ³J_{6,7} = 7.3 Hz); 6.51 (d; 1H; 8; ³J_{7,8;trans} = 15.8 Hz); 7.28 (m; 10H; 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 51.9 (3); 65.0 (17); 126.9 (5, 9); 127.3; 127.7; 127.8; 127.9; 128.6; 128.8; 129.0; 130.7; 133.1; 137.0; 140.3; 143.3 (1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 18, 19, 20, 21, 22, 23). **IR** (Flüssig): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3320 (w) [ν Amin]; 3081 (m) [ν CH Aromat]; 3059 (m) [ν CH Aromat]; 3025 (s) [ν CH Alken]; 2923 (w) [CH Alkan]; 2836 (w) [ν CH Alkan]; 1948 – 1648 (w) [OK Aromat]; 1599 (w) [ν C=C Aromat]; 1493 (s) [ν C=C Aromat]; 1452 (s) [ν CH Aromat]; 1306 (w); 1233 (w);

1194 (w); 1119 (m); 1072 (m); 1027 (m); 965 (s); 912 (w); 744 (s) [δ CH Aromat]; 697 (s) [δ CH Aromat]; 595 (w); 542 (w); 490 (w). **GC/MS** (EtAcO/120 – 280 °C/t = 16.42 min) (EI) (m/z (%) 209 (11); 208 (32); 207 (17); 194 (40); 193 (53); 192 (100); 191 (89); 190 (12); 189 (24); 179 (12); 178 (13); 165 (33); 116 (24); 115 (50); 106 (18); 104 (15); 95 (10); 91 (37); 89 (17); 78 (12); 77 (24); 63 (18); 51 (23); 50 (27); 44 (18); 40 (18). Bestimmung des *ee*-Wertes durch Polarimetrie. **CHN**: C₂₁H₂₂N (M = 299.41 g/mol).

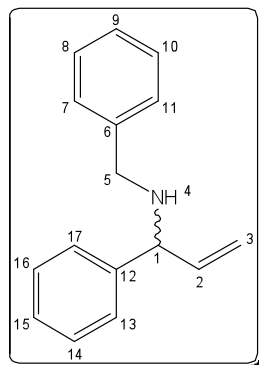
Pol. $[\alpha]_D^{20} = -21.6^\circ (c = 1.2 / \text{CHCl}_3)$ für *R*-Isomer.

4.15.3.7. (*E*)-2-(3-Phenylallyl)benzylamin (17aI)



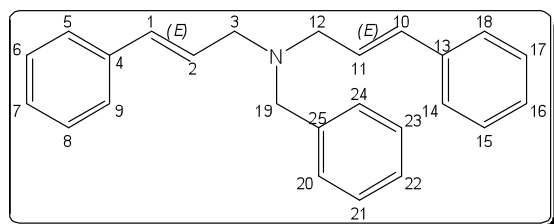
GC/MS (EtAcO/120 – 280 °C/t = 10.6 min) (EI) (m/z (%) 224 (10); 223 (24) [M+H]⁺; 222 (10); 133 (10); 132 (100); 117 (23); 115 (28); 91 (78); 77 (13); 65 (19); 51 (12). **CHN**: C₁₆H₁₇N (M = 223.31 g/mol)

4.15.3.8. 2-(1-Phenylallyl)benzylamin (17aII)



GC/MS (EtAcO/120 – 280 °C/t = 7.9 min) (EI) (m/z (%) 222 (20); 196 (33); 146 (13); 132 (44); 117 (19); 115 (21); 104 (11); 92 (10); 91 (100); 77 (13); 65 (19); 51 (12); 50 (10). **CHN**: C₁₆H₁₇O₄ (M = 223.31 g/mol)

4.15.3.9. 2-Bis(1-phenylallyl)benzylamin (17aIII) (BPABz)



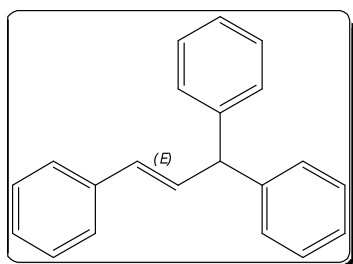
Aus Benzylamin und 3-Phenylallylacetat; Aufreinigung erfolgt säulenchromato-graphisch.

Form: farbloses Öl; **R_f** = 0.4 (Alox; EtAcO: Hexan;1:4). **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 3.36 (d; 4H; 3, 12; $^3J_{2,3;11,12} =$

6.5 Hz); 3.74 (s; 2H; 19); 6.38 (dt; 2H; 2, 11; $^3J_{1,2;10,11} = 15.9$ Hz, $^3J_{2,3;11,12} = 6.2$ Hz); 6.61 (d; 1H; 1, 10; $^3J_{1,2;10,11} = 15.9$ Hz); 7.26 – 7.45 (m; 15H; 5, 6, 7, 8, 9, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21,

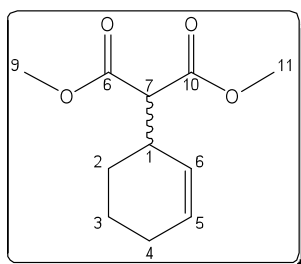
22, 23, 24). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 55.6 (s; 3, 12); 57.6 (s; 19); 125.8 (s); 126.4 (s); 126.9 (s); 127.1 (s); 128.1 (s); 128.5 (s); 132.2 (s); 136.7 (s); 138.9 (s). **GC/MS** (EtAcO/150 – 280 °C/t = 12.7 min) (EI) (m/z (%)) 340 (13); 339 (44) $[\text{M}]^+$; 248 (24); 235 (14); 234 (19); 222 (14); 158 (25); 133 (12); 132 (17); 115 (39); 91 (100); 65 (19); 42 (10). **CHN**: $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}$ (M = 339.41 g/mol).

4.15.3.10. 1-2,2'-Triphenylpropen (18a) (TP)

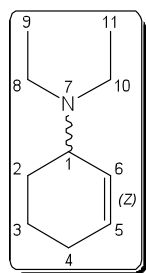


Aus Phenylboronsäure und 1,3-Diphenyl-2-propen-1-ylacetat. **GC/MS** (EtAcO/120 – 280 °C/t = 13.9 min) (EI) (m/z (%)) 271 (15); 270 (78); 269 (16); 255 (11); 193 (22); 192 (100); 191 (35); 179 (20); 178 (24); 165 (21); 115 (27); 91 (17); 78 (12); 77 (14); 51 (25); 50 (22). **CHN**: $\text{C}_{21}\text{H}_{18}$ (M = 270.23 g/mol)

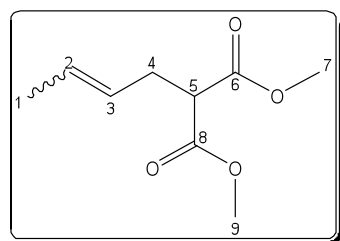
4.15.3.11. Dimethyl-3-cyclohexenylmalonat (19a) (DCyM)



Aus Dimethylmalonat und *rac*-3-Cyclohexenylacetat. ^1H -NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 1.32 – 1.76 (m; 4H; 2, 3); 2.01 (m; 2H; 4); 2.89 (m; 1H; 1); 3.28 (d; 1H; 7; $^3J_{1,7} = 9.3$ Hz); 3.72 (s; 3H; 9); 3.74 (s; 3H; 11); 5.49 (d; 1H; 5; $^3J_{5,6} = 9.6$ Hz); 5.74 (d; 1H; 6; $^3J_{5,6} = 9.6$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 22.0 (s; 2); 24.4 (s; 3); 26.1 (s; 4); 34.9 (s; 1); 51.8 (s; 9); 52.0 (s; 11); 56.3 (s; 7); 126.8 (s; 5); 129.2 (s; 6); 166.4 (s; 8); 168.4 (s; 10). **IR** (Flüssig): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3029 (w) [ν CH Alken]; 2952 (m) [ν CH Alkan]; 2931 (m) [ν CH Alkan]; 2857 (w) [ν CH Alkan]; 1738 (s) [ν Ester]; 1436 (m); 1352 (m); 1278 (s); 1147 (s); 1023 (m). **GC/MS** (EtAcO/80 – 280 °C/t = 11.1 min) (EI) (m/z (%)) 213 (10); 153 (15); 152 (100); 137 (15); 133 (39); 124 (26); 121 (23); 120 (26); 93 (38); 92 (16); 81 (32); 80 (14); 79 (33); 77 (30); 69 (12); 65 (11). Bestimmung des *ee*-Wertes durch Integration von H-3 und H-5 mittels Shiftreagenz. ^1H -NMR (200 MHz, 25 °C, 37 mg $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ und 15 mg **4a** in CDCl_3): 3.84 (s; 9; E1); 3.92 (s; 9; E2); 4.03 (s; 11; E1); 4.13 (s; 11; E2). **CHN**: $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (M = 212.24 g/mol).

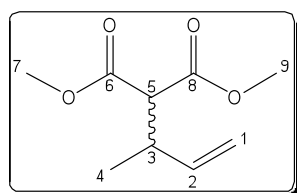
4.15.3.12. *N,N*-Diethyl-*N*-cyclo-2-hexenylamin (20a) (*DECy*)

Aus *N,N*-Diethylamin und *rac*-3-Cyclohexenylacetat; das Produkt wird als Hydrochloridsalz isoliert, indem das Rohprodukt mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert wird; nach Entfernen der Salzsäure wird das Öl mit Diethylether gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CD_3OD): δ (ppm) = 0.62 (t; 3H; 9; $^3J_{8,9} = 7.3$ Hz); 0.63 (d; 3H; 11; $^3J_{10,11} = 7.3$ Hz); 0.96 – 1.33 (m; 6H; 2, 3, 4); 2.30 – 2.54 (m; 4H; 8, 10); 3.45 (m; 1H; 1); 5.03 (d; 1H; 6; $^3J_{1,6} = 8.7$ Hz); 5.43 (m; 1H; 5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CD_3OD): δ (ppm) = 9.0 (s; 9); 9.4 (s; 11); 19.5 (s; 2); 21.4 (s; 3); 23.7 (s; 4); 44.9 (s; 8); 45.2 (s; 10); 58.2 (s; 1); 120.6 (s; 5); 135.5 (s; 6). **GC/MS** (EtAcO/80 – 280 °C/ $t = 6.8$ min; 3-Cyclohexenylacetat: $t = 5.3$ min) (EI) (m/z (%): 125 (25) $[\text{M-Et}]^+$; 110 (100) $[\text{M-2Et}]^+$; 82 (16); 81 (15); 79 (16); 58 (15). **CHN**: $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$ ($M = 153.26$ g/mol).

4.15.3.13. (*Z/E*)-Dimethyl-2-butenyl-1-malonat (21aI) (*2-DMBM*)

Aus (*E*)-2-Butenylacetat und Dimethylmalonat. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 1.54 (d; 3H; 1; $^3J_{1,2} = 6.1$ Hz); 2.48 (t; 2H; 4; $^3J_{3,4,4,5} = 7.4$ Hz; (*E*)); 2.55 (t; 2H; 4; $^3J_{3,4,4,5} = 7.4$ Hz; (*Z*)); 3.24 (d; 1H; 5; $^3J_{4,5} = 8.7$ Hz); 4.91 – 5.68 (m; 3H; 2, 3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 17.3 (s; 1); 25.8 (s; 4; (*Z*)); 31.3 (s; 4; (*E*)); 51.8 (s; 7, 9); 127.9 (s; 2); 139.1 (s; 3); 172.3 (s; 6, 8). **GC/MS** (EtAcO/60 – 280 °C/(*Z*): $t = 8.9$ min; (*E*): $t = 9.1$ min) (EI) (m/z (%): 132 (24); 126 (20); 123 (27); 122 (16); 111 (100); 110 (16); 95 (25); 94 (11); 69 (23); 67 (56); 66 (43); 65 (24); 55 (15); 53 (15). **CHN**: $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ ($M = 186.21$ g/mol).

4.15.3.14. Dimethyl-but-1-enyl-3-malonat (21aII)



Aus (*E*)-2-Butenylacetat und Dimethylmalonat. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 1.02 (d; 3H; 4; $^3J_{3,4} = 6.8$ Hz); 2.86 (sext; 1H; 3; $^3J_{2,3,3,4,3,5} = 7.5$ Hz); 3.32 (d; 1H; 5; $^3J_{3,5} = 15.0$ Hz); 3.65 (s; 3H; 7); 3.66 (s; 3H; 9); 4.91 – 5.68 (m; 3H; 1, 2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 17.28 (s; 4); 37.5 (s; 3); 51.4 (s; 3); 51.6 (s; 7); 51.9 (s; 9); 114.9 (s; 1); 124.8 (s; 2); 168.0 (s; 6); 168.1 (s; 9). **GC/MS** (EtAcO/60 – 280 °C/ t

= 8.9 min) (EI) (m/z (%)) : 127 (100); 126 (53); 125 (58); 123 (20); 122 (15); 111 (45); 101 (17); 100 (11); 96 (16); 95 (56); 94 (19); 69 (45); 68 (10); 67 (56); 66 (11); 65 (20); 55 (26); 53 (20); 43 (17); 41 (16). **CHN:** C₉H₁₄O₄ (M = 186.21 g/mol).

4.15.4. Transferhydrierung

4.15.4.1. Allgemeine Vorschrift

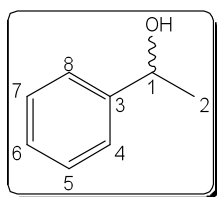
In einem Druckschlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 8.2 mmol Substrat, 19 mg (2 mol %) Kalium-*tert*-butanolat und 0.5 – 1.0 mol % des entsprechenden Katalysator in 10 ml trockenem 2-Propanol gelöst und 18 h bei 60 - 80 °C erhitzt und gerührt. Nach Beendigung der Katalyse wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml Pentan / Diethylether-Gemisch gelöst, 20 min stehen gelassen und klarfiltriert. Das Lösungsmittel wird unter reduzierten Druck entfernt. Der Rückstand wird ausgewogen und mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie und GC/MS wird der Umsatz bestimmt.

4.15.5. Hydrosilylierung

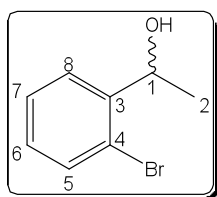
4.15.5.1. Allgemeine Vorschrift

In einem Druckschlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 1.2 mmol Substrat, 0.4 ml Diphenylsilan und 1.0 mol % des entsprechenden [Rh(I)(Cl)(Ligand)]₂-Katalysators in 10 ml trockenem THF gelöst und 18 h bei 25 – 40 °C erhitzt und gerührt. Nach Beendigung der Katalyse gibt man 5 ml Methanol zu und rührt bei 0 °C zwei Stunden. Anschließend gibt man 10 mg Kaliumcarbonat zu und rührt weitere 3 h bei Raumtemperatur. Mit Hilfe gesättigter 10 ml Solelösung und 20 ml Ethylacetat trennt man die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Phase zweimal mit je 10 ml Ethylacetat. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird ausgewogen und mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie und GC/MS wird der Umsatz bestimmt.

4.15.5.2. 1-Phenylethanol (22a) (PE)



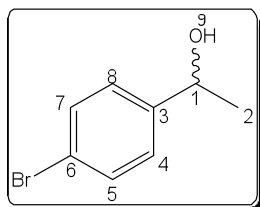
Aus Acetophenon. **Form:** schwach gelbes Öl; kristallisiert < 0 °C. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.51 (d; 3H; 2; ³J_{1,2} = 6.5 Hz); 4.88 (q; 1H; 1; ³J_{1,2} = 6.5 Hz); 7.40 (s br; 5H; 4, 5, 6, 7, 8). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 25.4 (s; 2); 70.6 (s; 1); 125.9 (s; 6); 127.8 (s; 4, 8); 128.9 (s; 5, 7); 146.4 (s; 3). **IR** (Flüssig): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3352 (s br) [ν Alkohol]; 3085 (m) [ν CH Aromat]; 3062 (m) [ν CH Aromat]; 3029 (m) [ν CH Aromat]; 2972 (s) [ν CH Alkan]; 2927 (m) [ν CH Alkan]; 2878 (m) [ν CH Alkan]; 1949 – 1755 (w) [OK Aromat]; 1675 (w); 1600 (w); 1493 (m); 1451 (s); 1407 (w); 1368 (m); 1302 (m); 1204 (m); 1098 (m); 1078 (s) [ν Alkohol]; 1028 (m); 1010 (m); 997 (m); 898 (m); 760 (s) [δ CH Aromat]; 699 (s) [δ CH Aromat]; 606 (m); 540 (m); 488 (w). **GC/MS** (EtAcO/50 °C/t = 20.74 min) (EI) m/z (%): 122 (14); 107 (100); 105 (18); 79 (95); 78 (18); 77 (64); 51 (24); 50 (20); 43 (20). Die optische Ausbeute wird mit Hilfe CDA-Derivatisierung bestimmt. Hierzu wird etwas 2-Chlor-(4*R*,5*R*)-bis[1*R*,2*S*,5*R*]-menth-1-yloxycarbonyl]-1,2,3-dioxaphospolan^(xx) in CDCl₃ gelöst, vorsichtig mit einem Tropfen NEt₃ sowie einen Tropfen vom Alkohol zugegeben und kräftig geschüttelt. Durch Integration der beiden Signale des gebildeten Phosphits im ³¹P_{ig}-NMR-Spektrum erhält man das Enantiomerenverhältnis ³¹P_{ig}-NMR (80 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 145.2 (s; (*S*)); 146.4 (s; (*R*)). **CHN:** C₈H₁₀O (M = 122.16 g/mol)

4.15.5.3. 2-Brom-*alpha*-methylbenzylalkohol (23a) (2-BrPE)

Aus 2'-Bromacetophenon. **¹H-NMR** (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 1.50 (d; 3H; 2; ³J_{1,2} = 6.4 Hz); 2.05 (s br; 1H; 9); 5.24 (q; 1H; 1; ³J_{1,2} = 5.7 Hz); 7.13 (t; 1H; 7; ³J_{6,7,7,8} = 7.9 Hz); 7.35 (t; 1H; 6; ³J_{5,6,6,7} = 6.9 Hz); 7.52 (d; 1H; 8; ³J_{7,8} = 7.7 Hz); 7.61 (d; 1H; 5; ³J_{5,6} = 7.8 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 23.1 (s; 2); 68.7 (s; 1); 121.3 (s; 4); 126.2 (s; 7); 127.3 (s; 8); 128.3 (s; 5); 132.2 (s; 6); 144.1 (3). **GC/MS** (EtAcO/60–150 °C/t = 14.8 – 19.8 min) (EI) m/z (%): 187 (97); 185 (100) [M-Me]⁺; 159 (31); 157 (35); 121 (10); 78 (32); 77 (81); 76 (11); 74 (11); 51 (28); 50 (826); 43 (15). Die optische Ausbeute wird mit Hilfe CDA-Derivatisierung bestimmt. Hierzu wird etwas 2-Chlor-(4*R*,5*R*)-bis[1*R*,2*S*,5*R*]-menth-1-yloxycarbonyl]-1,2,3-dioxaphospolan^(xx) in CDCl₃ gelöst, vorsichtig mit einem Tropfen NEt₃ sowie einen Tropfen vom Alkohol zugegeben und kräftig geschüttelt. Durch Integration der beiden Signale des gebildeten Phosphits im ³¹P_{ig}-NMR-Spektrum erhält man das

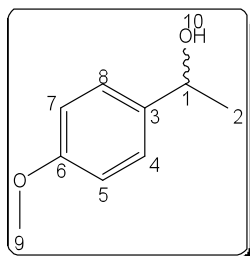
Enantiomerenverhältnis ^{31}P -NMR (80 MHz, 25 °C, CDCl_3 : δ (ppm) = 145.8 (s; (S)); 147.3 (s; (R)). **CHN**: $\text{C}_8\text{H}_9\text{BrO}$ (M = 201.06 g/mol).

4.15.5.4. 4-Brom- α -methylbenzylalkohol (24a) (4-BrPE)



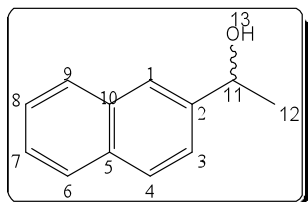
Aus 4'-Bromacetophenon. ^1H -NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 1.43 (d; 3H; 2; $^3J_{1,2} = 6.5$ Hz); 1.99 (s br; 1H; 9); 4.82 (q; 1H; 1; $^3J_{1,2} = 6.4$ Hz); 7.20 (d; 2H; 4, 8; $^3J_{7,8;4,5} = 8.5$ Hz); 7.43 (d; 2H; 5, 7; $^3J_{4,5;7,8} = 8.4$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 24.8 (s; 2); 69.3 (s; 1); 120.7 (s; 6); 126.7 (s; 4, 8); 131.1 (s; 5, 7); 144.3 (s; 3). **GC/MS** (EtAcO/60–150 °C/t = 15.7 – 21.5 min breit; 4'-Bromacetophenon t = 14.6 min) (EI) m/z (%): 187 (83); 185 (100); 194 (10); 183 (17); 159 (39); 158 (11); 157 (39); 121 (31); 103 (11); 78 (39); 77 (85); 76 (11); 75 (12); 74 (13); 51 (30); 50 (33); 43 (37). **CHN**: $\text{C}_8\text{H}_9\text{BrO}$ (M = 201.06 g/mol)

4.15.5.5. 4-Methoxy- α -methylbenzylalkohol (25a) (MPE)



Aus 4-Methoxyacetophenon. ^1H -NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 1.46 (d; 3H; 2; $^3J_{1,2} = 6.2$ Hz); 2.54 (s; 1H; 10); 3.78 (s; 3H; 9); 4.83 (q; 1H; 1; $^3J_{1,2} = 6.2$ Hz); 6.96 (d; 2H; 4, 8; $^3J_{7,8;4,5} = 8.4$ Hz); 7.92 (d; 2H; 5, 7; $^3J_{4,5;7,8} = 8.4$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 24.5 (s; 3); 54.8 (s; 9); 69.2 (s; 1); 113.2 (s; 5, 7); 130.1 (s; 4, 8); 137.7 (s; 3); 163.0 (s; 6). **CHN**: $\text{C}_8\text{H}_9\text{BrO}$ (M = 201.06 g/mol)

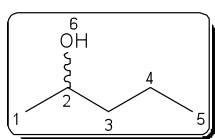
4.15.5.6. 2-Naphthylethanol (26a) (NE)



Aus 1-Acetylnapthalin. **Form**: farbloser Feststoff. $T_{\text{sm}} = 75 - 77$ °C (*rac*). ^1H -NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 1.59 (d; 3H; 12; $^3J_{11,12} = 6.4$ Hz); 2.27 (s br; 1H; 13); 5.06 (q; 1H; 11; $^3J_{11,12} = 6.4$ Hz); 7.52 (m; 3H); 7.84 (m; 4H) (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 25.2 (12); 70.6 (11); 123.9; 125.9; 126.2; 127.8; 128.1; 128.4; (1, 3, 4, 6, 7, 8, 9); 133.1 (5); 133.5 (10); 143.4 (2). **GC/MS** (EtAcO/60–280 °C/t = 19.09 – 22.66 min) (EI) m/z (%): 172 (18) $[\text{M}]^+$; 157 (31); 155 (16); 154 (40); 153 (36); 152 (21); 130 (10); 129 (100); 128 (68); 127 (29); 126 (12); 76 (12); 74 (10); 63 (11); 51

(10); 50 (14); 44 (50); 43 (12); 40 (15). Bestimmung des *ee*-Wertes durch Integration von H-13 mittels Shiftreagenz. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, ca. 25 mg $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ und 11 mg **10a** in CDCl_3) δ (ppm) = 3.31 (d; 3H; 12; $^3J_{11,12} = 6.1$ Hz; E1, E2); 7.62 (m; 2H; 6, 9; E1, E2); 8.08 (m; 2.5H; 7, 8, 11-E1); 8.24 (m; 1.5H; 3, 11-E2); 8.94 (d; 1H; 4; $^3J_{3,4} = 7.9$ Hz; E1, E2); 9.27 (s; 1H; 1; E1, E2); 12.73 (s br; 0.5H; 13-E1); 13.06 (s br; 0.5H; 13-E2); Bei H-11 muss eine Konzentrationsreihe gemacht werden, da die Signale im Aromatenbereich liegen. **CHN**: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ ($M = 172.22$ g/mol)

4.15.5.7. 2-Pentanol (27a) (POH)



Aus 2-Pentanon. **Form**: schwach gelbes Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 0.89 (t; 3H; 6; $^3J_{5,6} = 6.6$ Hz); 1.14 (d; 3H; 1; $^3J_{1,2} = 6.1$ Hz); 1.38 (m; 4H; 3, 4); 2.11 (s br; 1H; 6); 3.75 (m; 1H; 2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 14.1 (5); 18.9 (4); 23.4 (3); 41.5 (1); 67.8 (2). **GC/MS** (Aceton/40 °C/t = 2.50 min) (EI) m/z (%): 89 (26); 88 (100) $[\text{M}]^+$; 87 (19); 58 (11); 57 (46); 55 (15); 45 (54); 44 (16); 43 (43). **CHN**: $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ ($M = 88.15$ g/mol).

4.15.6. Direkthydrierung

4.15.6.1. Allgemeine Vorschrift

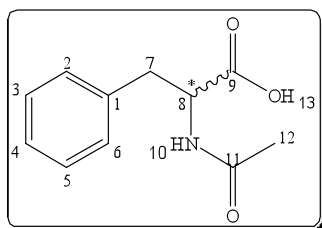
4.15.6.1.1. Methode 1

In einem 100 ml Rundkolben mit großem Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 2 mmol Substrat und 1 mol % Katalysator in 10 ml trockenem Methanol gelöst. Bei Carbonsäuren kann noch 0.1 ml ($1.3 \cdot 10^{-3}$ mmol) Triethylmain zugegeben werden. Es wird mehrmals evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Der evakuierte Kolben wird mit einer Wasserstoffbütette verbunden, mehrmals geflutet und evakuiert und unter kräftigem Rühren die entsprechende Zeit bei Raumtemperatur die Katalyse durchgeführt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird ausgewogen und mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GC/MS wird den Umsatz bestimmt.

4.15.6.1.2. Methode 2

In einem 100 ml Rundkolben mit großem Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 4 mg ($9.8 \cdot 10^{-3}$ mmol) $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cl})]_2$ (xx) und $3.9 \cdot 10^{-2}$ mmol Ligand in 2 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Optional kann man unter Lichtausschluss 5 mg ($3.9 \cdot 10^{-2}$ mmol) AgPF_6 oder ein anderes Silbersalz gelöst in 10 ml trockenem Methanol zugegeben werden. Nach 15 minütigen Rühren bei Raumtemperatur gibt man 1.2 mmol Substrat zur gelben Lösung. Bei Carbonsäuren kann noch 0.1 ml ($1.3 \cdot 10^{-3}$ mmol) Triethylamin zugegeben werden. Es wird mehrmals evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Der evakuierte Kolben wird mit einer Wasserstoffbütette verbunden und unter kräftigem Rühren die entsprechende Zeit bei Raumtemperatur die Katalyse durchgeführt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird ausgewogen und mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GC/MS wird Umsatz bestimmt.

4.15.6.2. *N*-Acetylphenylalanin (28a) (ACA)



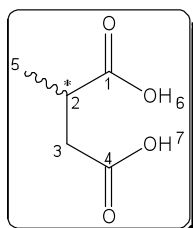
Aus α -Acetoamidozimtsäure; Der Rückstand wird in 20 ml Ethylacetat aufgenommen und mit 20 ml einer 0.5 N Salzsäurelösung gewaschen. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 30 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 ml einer gesättigten Solelösung gewaschen

und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in geringen Mengen an CH_2Cl_2 zur Kristallisation gebracht. **Form:** farbloser Feststoff. $T_{\text{sm}} = 150$ °C (*rac*) (CH_2Cl_2 / 25 °C). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, (D_6) DMSO): δ (ppm) = 1.78 (s; 3H; 12); 2.83 (dd; 1H; 7; $^2J_{7,7'} = 13.9$ Hz, $^3J_{7,8} = 9.6$ Hz); 3.03 (dd; 1H; 7'; $^2J_{7,7'} = 13.9$ Hz, $^3J_{7,8} = 4.9$ Hz); 4.54 (m; 1H; 8); 7.24 (m; 5; 2, 3, 4, 5, 6); 8.20 (d; 1H; 10; $^3J_{8,10} = 8.1$ Hz); 12.7 (s br; 13). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, 25 °C, (D_6) DMSO): δ (ppm) = 22.3 (s; 11); 36.9 (s; 7); 53.6 (s; 8); 126.5 (s; 4); 128.2 (s; 3, 5); 129.1 (s; 2, 6); 137.8 (s; 1); 169.4 (s; 11); 173.2 (s; 9). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3329 (s) [ν Amid]; 3067 (w) [ν CH Aromat]; 3029 (w) [ν CH Aromat]; 2917 (w) [ν CH Alkan]; 2857 (w) [ν CH Alkan]; 2808 (w) [ν CH Alkan]; 2606 – 2463 (m br) [ν Carbonsäure]; 1917 (w br); 1698 (s) [ν Amid]; 1626 (s) [ν Amid]; 1555 (s) [ν Carbonsäure]; 1497 (w); 1439 (w); 1376 (w); 12875 (w); 1245 (m) [ν Amid]; 1116 (w); 1046 (w); 976 (w); 751 (w) [δ CH Aromat]; 699 (m) [δ CH Aromat]; 597 (w); 532

(w); 486 (w). **GC/MS** (EI): nicht nachweisbar. Bestimmung der optischen Reinheit durch Polarimetrie. **CHN**: $C_{11}H_{13}NO_3$ ($M = 207.23$ g/mol).

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +46.0^\circ$ ($c = 1.0$ / *EtOH*) für *S*-Isomer.

4.15.6.3. 2-Methylbersteinsäure (29a) (MBS)

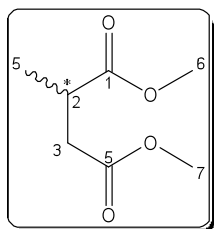


Aus Itaconsäure; der Rückstand wird in 10 ml 1N-Salzsäure suspendiert und dreimal mit je 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. **Form**: farbloser Feststoff. $T_{sm} = 110\text{--}112$ °C.

1H -NMR (200 MHz, 25 °C, (D_6) DMSO): δ (ppm) = 1.08 (d; 3H; 5; $^3J_{2,5} = 7.0$ Hz); 2.28 (dd; 1H; 3; $^2J_{3,3'} = 16.4$ Hz, $^3J_{2,3} = 5.5$ Hz); 2.48 (dd; 1H; 3'; $^2J_{3,3'} = 16.3$ Hz, $^3J_{2,3'} = 8.3$ Hz); 2.64 (sext; 1H; 2; $^3J_{2,3,2,5} = 6.9$ Hz); 12,2 (s br; 1H; 6, 7). **^{13}C -NMR** (50 MHz, 25 °C, (D_6) DMSO): δ (ppm) = 17.3 (s; 5); 35.8 (s; 2); 37.7 (s; 3); 173.6 (s; 1); 177.0 (s; 4). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3046 (m br) [v Carbonsäure]; 2984 (m) [v CH Alkan]; 2937 (w) [v CH Alkan]; 2728 – 2543 (m) [OK Carbonsäure]; 1696 /s br [v Carbonsäure]; 1462 (w); 1418 (s); 1318 (s); 1372 (w); 1194 (s); 1126 (w); 1060 (w); 943 (s); 892 (m); 846 (w); 632 (s); 593 (m); 569 (m); 441 (m). **GC/MS** (Aceton/60–150 °C/ $t = 4.4$ min) (EI) m/z (%): 115 (43) [M-OH] $^+$; 114 (23); 113 (11); 53 (22); 42 (75); 41 (100); 40 (41). Bestimmung der optischen Reinheit durch Polarimetrie. **CHN**: $C_5H_8O_4$ ($M = 132.11$ g/mol).

Pol. $[\alpha]_D^{20} = +16.9^\circ$ ($c = 2.2$ / *EtOH*) für *R*-Isomer.

4.15.6.4. 2-Methylbersteinsäuredimethylester (30a) (MBSM)

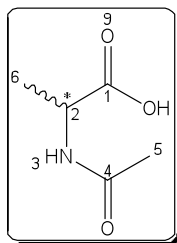


Aus Itaconsäuredimethylester; der Rückstand wird in Pentan aufgenommen, klarfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt; bei größeren Ansätzen kann das Produkt direkt aus der Reaktionsmischung herausdestilliert werden. **Form**: farblose Flüssigkeit.

1H -NMR (200 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.16 (d; 3H; 5; $^3J_{2,5} = 7.0$ Hz); 2.35 (dd; 1H; 3; $^2J_{3,3'} = 16.3$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.0$ Hz); 2.68 (dd; 1H; 3'; $^2J_{3,3'} = 16.3$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.0$ Hz); 2.84 (sext; 1H; 2; $^3J_{2,3,3,5} = 7.0$ Hz); 3.61 (s; 3H; 6); 3.63 (s; 3H; 7). **^{13}C -NMR** (50 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): δ (ppm) = 17.0 (s; 5); 35.7 (s; 3); 37.4 (s; 2); 51.7 (s; 6); 51.9 (s; 7); 172.3 (s; 1); 175.7 (s; 5). **IR** (Flüssig): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2979 (m) [v CH Alkan]; 2955 (m) [v CH Alkan]; 2833 (w) [v CH Alkan]; 1736 (s) [v Ester]; 1459 (w); 1438 (m); 1412 (w); 1380 (w); 1280 (m); 1195 (s); 1168

(s); 1093 (w); 1077 (w); 1058 (w); 1030 (m); 903 (w); 887 (w); 836 (w); 757 (w); 700 (w); 637 (w); 564 (w); 533 (w); 522 (w). **GC/MS** (EtAcO/50 °C/t = 19.96 min) (EI) m/z (%): 129 (65); 128 (24); 101 (29); 100 (47); 69 (15); 59 (100); 55 (13); 41 (22). Bestimmung des *ee*-Wertes durch Integration von H-6 mittels Shiftreagenz. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, ca. 35 mg $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ und 15 mg **4a** in CDCl_3) 1.93 (d; 1.5; 5; $^3J_{2,5} = 7.0$ Hz; E1); 1.94 (d; 1.5H; 5; $^3J_{2,5} = 7.0$ Hz; E2); 3.68 (dd; 1H; 3; $^2J_{3,3'} = 16.3$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.0$ Hz; E1, E2); 4.16 - 4.27 (m; 3H; 2, 3'; E1, E2); 4.33 (s; 3H; 7; E1, E2); 4.40 (s; 1.5H; 6; E1); 4.43 (s; 1.5H; 6; E2). **CHN**: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ (M = 160.17 g/mol) ber. C 52.49; H 7.55; gef. C 52.03; H 7.82.

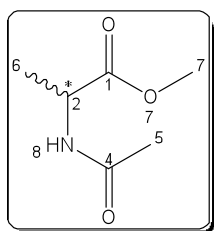
4.15.6.5. *N*-Acetylalanin (**31a**) (*AA*)



Aus α -Acetoamidoacrylsäure; der Rückstand wird in 20 ml Wasser gelöst, klarfiltriert und das Lösungsmittel unter reduzierten Druck entfernt; das Produkt wird in geringen Mengen an CH_2Cl_2 zur Kristallisation gebracht. **Form**: farbloser Feststoff. $T_{\text{sm}} = 135$ °C (CH_2Cl_2 / 25 °C). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, (D_6) DMSO): δ (ppm) = 1.23 (d; 3H; 6; $^3J_{2,6} = 7.2$ Hz); 1.82 (s; 3H; 5); 4.16 (quin; 1H; $^3J_{2,3;2,6} = 7.3$ Hz); 8.15 (d; 1H; 3; $^3J_{2,3} = 6.9$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, 25 °C, (D_6) DMSO): δ (ppm) = 17.2 (s; 6); 22.3 (s; 5); 47.5 (s; 2); 169.1 (s; 9); 174.2 (s; 4). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3345 (s) [v Amid]; 2986 (w) [v CH Alkan]; 2941 (w) [v CH Alkan]; 2472 – 2294 (m br) [v Carbonsäure]; 1936 (m br); 1719 (s) [v Amid]; 1593 (m) [v Carbonsäure]; 1550 (m) [v Carbonsäure]; 1448 (w); 1378 (w); 1345 (w); 1299 (s); 1272 (s); 1224 (s); 1152 (m); 1045 (w); 1016 (w); 977 (m); 914 (w); 846 (w); 750 (w); 702 (w); 609 (m); 558 (w); 537 (w). **GC/MS** (EtOH/90–280 °C/t = 7.9 min; breit) (EI) m/z (%): 86 (30); 45 (24); 44 (100); 43 (42); 42 (20). Bestimmung der optischen Reinheit durch Polarimetrie. **CHN**: $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3$ (M = 131.13 g/mol).

Pol. $[\alpha]_D^{25} = -66.2^\circ (c = 2.0 / \text{H}_2\text{O})$ für *S*-Isomer.

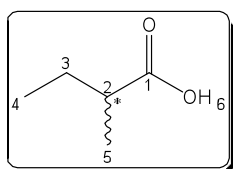
4.15.6.6. *N*-Acetylalaninmethylester (**32a**) (*AAM*)



Aus α -Acetoamidoacrylsäuremethylester; der Rückstand wird in 60 ml EtAc aufgenommen und mit 15 ml einer gesättigten Solelösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. **Form**: Öl. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 1.34 (d; 3H; 6; $^3J_{2,6} = 7.1$ Hz); 1.98 (s; 3H; 5); 3.70 (s; 3H; 7); 4.53 (quin; 1H; 2; $^3J_{2,6;2,8} = 7.1$ Hz); 6.63 (s br; 8). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -

NMR (50 MHz, 25 °C, (D₆)DMSO): δ (ppm) = 17.7 (s; 6); 22.4 (s; 5); 47.6 (s; 2); 51.9 (s; 7); 169.5 (s br; 4); 173.0 (s; 1). **IR** (flüssig): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3289 (m br) [v Amid]; 3071 (w) [v Alkan]; 2989 (w) [v CH Alkan]; 2955 (w) [v CH Alkan]; 1745 (s) [v Ester]; 1656 (s) [v Amid]; 1544 (s) [v Amid]; 1455 (w); 1437 (w); 1375 (w); 1308 (w); 1274 (w); 1213 (m); 1165 (m); 1059 (w). **GC/MS** (Aceton/50 °C/t = 29.8 min; breit; α -Acet-amidoacrylsäuremethylester: t = 29.0 min beide Peaks können nicht sauber getrennt werden) (EI) m/z (%): 86 (35); 44 (100); 43 (31); 42 (16). Bestimmung des *ee*-Wertes durch Integration von H-6 mittels Shiftreagenz. ¹H-NMR (200 MHz, 25 °C, ca. 18 mg Eu(hfc)₃ und 10 mg **4a** in CDCl₃): 1.68 (d; 6); 2.31 (s; 5; E1); 2.56 (s; 5; E2); 3.82 (s; 7; E2); 3.87 (s; 7; E1); 4.53 (s br; 2; E1); 5.36 (s br; 2; E2). **CHN**: C₆H₁₁NO₃ (M = 145.16 g/mol).

4.15.6.7. 2-Methylbuttersäure (33a) (MBUS)



Aus Tiglinsäure; der Rückstand wird in 10 ml 2N-Salzsäure suspendiert und dreimal mit je 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der

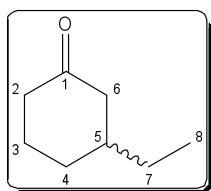
Enantiomerenüberschuss kann nicht mit dem Shiftreagenz [Eu(hfc)₃] in CDCl₃ bestimmt werden. **Form**: gelbes Öl. ¹H-NMR (200 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 0.95 (t; 3H; 4; ³J_{3,4} = 7.4 Hz); 1.39–1.61 (m; 1H; 3); 1.61–1.79 (m; 1H; 3'); 2.41 (sext; 1H; 2; ³J_{2,3;2,5} = 7.0 Hz); 8.81 (vari) (s br; 6). ¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, 25 °C, (CDCl₃): δ (ppm) = 11.0 (s; 4); 15.8 (s; 3); 26.0 (s; 5); 40.3 (s; 2); 182.7 (s; 1). **IR** (flüssig): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3032 (m br) [v Carbonsäure]; 2971 (m) [v CH Alkan]; 2938 (m) [v CH Alkan]; 2880 (m) [v CH Alkan]; 2657 – 2557 (w) [OK Carbonsäure]; 1707 (s) [v Carbonsäure]; 1465 (m); 1418 (w); 1383 (w); 1279 (w); 1230 (m); 941 (w); 780 (w).. **GC/MS** (Aceton/50 °C/t = 5.8 min; Tiglinsäure: t = 9.0 min) (EI) m/z (%): 87 (27); 74 (100); 73 (68); 72 (13); 69 (18); 59 (13); 57 (31); 56 (31); 53 (19); 50 (11); 45 (14); 41 (22). **CHN**: C₅H₁₀O₂ (M = 102.13 g/mol).

4.15.7. 1,4-Addition von ungesättigten Verbindungen

4.15.7.1. 3-Ethylcyclohexanon (34a) (ECO)

In einem Schlenkrohr mit Magnetührstäbchen werden unter Schutzgas 8 mg (1.0 mol %) [Cu^{II}(TfO)₂] in 5 ml trockenem Toluol suspendiert und 1.0 mol % des enstreichenden

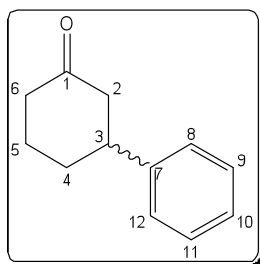
Liganden zugegeben. Nach 30 Minuten tropft man 200 mg (2.1 mmol) Cyclo-2-hexanon gelöst in 5 ml trockenem Toluol zu und kühlt die Lösung auf $T = -30\text{ °C}$ ab. Nach Zugabe von 0.7 ml (4.0 mmol) Triethylaluminium (0.6M in Heptan) rührt man die gelbe Lösung die entsprechende Zeit bei $T = -30\text{ °C}$. Mit 10 ml einer 1M-Salzsäure hydrolysiert man die Reaktionmischung bei 0 °C und lässt die Reaktionsmischung noch 2 h bei Raumtemperatur rühren. Die organische Phase wird abgetrennt und extrahiert die wässrige Phase zweimal mit je 10 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 15 ml einer gesättigten Solelösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird anschließend am Rotationsverdampfer entfernt (Vorsicht! **19a ist leicht flüchtig**). Der Rückstand wird ausgewogen und mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GC/MS der Umsatz bestimmt. Der Enantiomerenüberschuss kann nicht mit dem Shiftreagenz $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$ in CDCl_3 bestimmt werden.



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C , CDCl_3): δ (ppm) = 0.93 (t; 3H; 8; $^3J_{7,8} = 7.3$ Hz); 1.27–2.26 (m; 11H; 2, 3, 4, 5, 6, 7). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25 °C , CDCl_3): δ (ppm) = 10.7 (s; 8); 24.8 (s; 3); 28.8 (s; 7); 30.5 (4); 40.3 (s; 5); 41.0 (s; 2); 47.4 (6); 211.5 (s; 1). **IR** (flüssig): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2034 (s) [ν CH Alkan]; 2869 (s) [ν CH Alkan]; 1708 (s) [ν Keton]; 1457 (m); 1312 (w); 1227 (m). **GC/MS** ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/50\text{--}150\text{ °C}/t = 8.1\text{ min}$) (EI) m/z (%): 126 (13) [$\text{M}]^+$; 70 (18); 69 (18); 67 (27); 56 (14); 55 (100); 44 (15); 42 (22); 41 (43); 40 (67). **CHN**: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$ ($M = 126.20\text{ g/mol}$).

4.15.7.2. 3-Phenylcyclohexanon (35a) (PCO)

In einem Druckschlenkrohr mit Magnetrührstäbchen werden unter Schutzgas 88 mg (0.9 mmol) Cyclo-2-hexanon, 440 mg (2.1 mmol) Kaliumphosphat, 160 mg (1.3 mmol) Phenylboronsäure und 1 mol % Katalysator in 9 ml Dioxan suspendiert. Zur Suspension tropft man 0.1 ml Wasser und erhitzt unter ständigem Rühren die Reaktionsmischung bei 60 °C für 18 h. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und den Rückstand in 20 ml Diethylether und 15 ml Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 ml einer gesättigten Solelösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Umsatz mit Hilfe der GC/MS und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt.



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 1.78–1.91 (m; 2H); 2.06–2.19 (m; 2H); 2.45–2.61 (m; 4H); 3.02 (m; 1H; 3); 7.21–7.39 (m; 5H; 8, 9, 10, 11, 12). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (50 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 25.0 (s; 5); 32.3 (s; 3); 40.7 (s; 6); 44.3 (s; 6); 48.4 (s; 2); 126.1 (s; 8, 12); 126.2 (s; 10); 128.2 (s; 9, 11); 143.9 (s; 7); 210.4 (s; 1). **IR** (flüssig): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3061 (w) [ν CH Aromat]; 3027 (w) [ν CH Aromat]; 2938 (m) [ν CH Alkan]; 2965 (w) [ν CH Alkan]; 1711 (s) [ν Keton]; 1496 (m); 1451 (m); 1421 (w); 1344 (w); 1315 (w); 1249 (w); 1223 (m); 1029 (w); 755 (m) [δ CH Aromat]; 700 (s) [δ CH Aromat]. **GC/MS** (EtAcO/60–150 °C/t = 23.0 min) (EI) m/z (%): 175 (11); 174 (61) [$\text{M}]^+$; 173 (15); 132 (21); 131 (100); 130 (25); 118 (29); 117 (99); 115 (38); 105 (22); 103 (51); 91 (43); 83 (26); 78 (50); 77 (36); 63 (12); 51 (31); 50 (24); 42 (36); 41 (12). Bestimmung des *ee*-Wertes durch Integration von C-1 mit einem Shiftreagenz im integrierten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektrum möglich. **CHN**: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ($M = 174.24$ g/mol).