

# **Synthese von *N,N*-heterozyklischen Analoga chiraler Phosphanliganden und deren Anwendung in der asymmetrischen Katalyse**

Dissertation zur Erlangung  
des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigt vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Kaiserslautern

(D 386)

von

**Dipl.-Chem. Thomas Jozak**

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

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24.03.2011



Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern am 24.03.2011 als  
Dissertation angenommen.

Dekan:

Prof. Dr. W. E. Trommer

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Ing. S. Ernst

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. W. R. Thiel

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. H. Sitzmann



Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel in der Zeit von Oktober 2007 bis Februar 2011 angefertigt.



*Meinen Eltern*



## Abkürzungsverzeichnis

[ $\alpha$ ]	spezifischer Drehwert
Ac	Acetyl (-C(O)CH <sub>3</sub> )
AcOH	Essigsäure
AIBN	Azobisisobutyronitril
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl
BINOL	1,1'-Binaphth-2,2'-ol
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
COD	1,5-Cyclooctadien
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DIOP	2,3-O-Isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butane
DIPEA	<i>N,N</i> -Diisopropylethylamin
dppp	1,3-Bisdiphenylphosphinopropan
DMF-DMA	<i>N,N</i> -Dimethylformamidmethylacetal
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss (enantiomeric excess)
ESI	<i>Elekrospray</i> -Ionisation
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
EtOAc	Ethylacetat
$\Delta G^\ddagger$	freie Standard Übergangsenthalpie
h	Stunden
IR	Infrarot
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
min	Minuten
<i>m/z</i>	Masse/Ladungs-Verhältnis
NBCC	(8 <i>S</i> , 9 <i>R</i> )-(-)- <i>N</i> -Benzylcinchonidiniumchlorid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance

ÖPV	Ölpumpenvakuum ( $10^{-3}$ mbar)
Ph	Phenyl
PHANEPHOS	4,12-Bis(diphenylphosphino)-[2.2]-paracyclophane
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Propyl
Pz	Pyrazol
RT	Raumtemperatur
Tf	Triflatgruppe ( $\text{CF}_3\text{SO}_2^-$ )
THF	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
TMS	Trimethylsilylgruppe
TOF	Flugzeit (time of flight)
Tz	Triazol

### **IR-Spektroskopie**

Infrarotspektroskopie

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{as}}$	asymmetrische Valenzschwingung
$\nu_{\text{s}}$	symmetrische Valenzschwingung
br	breit
m	mittel
s	stark
w	schwach
T	Transmission in %

### **NMR-Spektroskopie**

nuclear magnetic resonance

$\delta$	chemische Verschiebung in ppm
COSY	Correlation Spectroscopy
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts
dt	Dublett von Tripletts
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante in Hz

m	Multipllett
NOESY	Nuclear Overhauser effect spectroscopy
ppm	parts per million
s	Singulett
t	Tripllett

### **UV/VIS-Spektroskopie**

nm	Nanometer
ns	Nanosekunde
PL	Photolumineszenz
$\tau$	Lebensdauer



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1	<b>Katalyse.....</b>	<b>1</b>
1.2	<b>Asymmetrische Katalyse .....</b>	<b>1</b>
1.3	<b>Enantioselektive Hydrierung von Ketonen .....</b>	<b>3</b>
1.3.1	Entwicklung der Liganden für die asymmetrische Hydrierung .....	7
1.4	<b>N-Heterozyklen als Liganden in der asymmetrischen Katalyse .....</b>	<b>8</b>
1.4.1	Synthese optisch aktiver Pyrazole .....	8
1.4.2	Chirale Pyrazole in der Katalyse .....	9
1.4.3	C <sub>2</sub> -symmetrische Bispyrazole und Bistriazole .....	10
<b>2</b>	<b>Motivation und Zielsetzung .....</b>	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>14</b>
3.1	<b>Synthese der Liganden .....</b>	<b>14</b>
3.1.1	Synthese enantiomerenreiner Liganden basierend auf einem Binaphthylrückgrat.....	14
3.1.1.1	Darstellung von enantiomerenreinen 1,1'-Binaphthyl-2,2'- dicarbonsäuredimethylester ( <b>6</b> ) .....	15
3.1.1.1.1	Synthese des enantiomerenreinen Diesters <b>6</b> ausgehend von BINOL <b>2</b> .....	15
3.1.1.1.2	Synthese des enantiomerenreinen Diesters <b>6</b> über die Carbonsäure <b>12</b> .....	17
3.1.1.2	( <i>R,S</i> )-2,2'-Di(3,(5)-pyrazolyl)-1,1'-binaphthyl ( <b>R-19</b> , <b>S-19</b> ).....	21
3.1.1.3	Syntheseversuch des Bispyrazolylbinaphthyls <b>19</b> über die Zwischenstufe des Alkinons <b>22b</b> .....	31
3.1.1.4	Synthese von ( <i>S</i> )-2,2'-Bis(1-methyl-3,(5)-pyrazolyl)-1,1'-binaphthyl ( <b>S</b> - <b>23</b> ).....	35
3.1.1.5	Synthese von ( <i>R</i> )-2,2'-Bis(1-(4-nitrophenyl)-pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl ( <b>R-24</b> ) .....	41
3.1.1.6	Synthese von ( <i>R</i> )-2,2'-Bis(1-(4-pyrimidin-2-amin)-1,1'-binaphthyl ( <b>R-25</b> ) .....	43

## Inhaltverzeichnis

---

3.1.1.7	Synthese von ( <i>R</i> )-2,2'-Bis(5-butyl-pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl ( <b>R-27</b> ) und <i>rac</i> -2,2'-Bis(5-butyl-pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl ( <b>rac-27</b> ) .....	45
3.1.2	Synthese von enantiomerenreinen Liganden basierend auf einem Dioxolanrückgrat.....	51
3.1.2.1	Synthese von 3,3'-((4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-2,2'-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(1 <i>H</i> - pyrazol) ( <b>35</b> ) .....	51
3.1.2.2	Synthese von 3,3'-((4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-2,2'-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(5- methyl-pyrazol) ( <b>37</b> ).....	65
3.1.2.3	Synthese von 3,3'-((4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-2,2'-Dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(1 <i>H</i> - 1,2,4-triazol) ( <b>40</b> ) .....	69
3.1.3	Synthese eines racemischen Liganden basierend auf einem Paracyclophanrückgrat.....	74
3.1.3.1	<i>rac</i> -3,11-(Bis-(5-butyl-pyrazol-3-yl))-2,2'-paracyclophan ( <b>44</b> ) .....	74
<b>3.2</b>	<b>Synthese der Komplexe</b> .....	<b>79</b>
3.2.1	Umsetzung zu Cu(I), Ag(I) und Au(I) Komplexen .....	79
3.2.1.1	Komplexierung von <b>19</b> mit [Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub> .....	79
3.2.1.2	Komplexierung von <b>19</b> mit Ag <sub>2</sub> O .....	83
3.2.1.3	Komplexierung von <b>19</b> mit [Au(tht)Cl] .....	87
3.2.1.4	Fluoreszenzspektroskopische Messungen .....	88
3.2.2	Komplexierung von <b>rac-19</b> und <b>R-19</b> mit Cu(II)Cl <sub>2</sub> .....	92
3.2.3	Komplexierung von <b>35a</b> mit [Pd(II)(η <sup>3</sup> -Allyl)(μ <sub>2</sub> -Cl)] <sub>2</sub> .....	95
3.2.4	Rhodium(I)-Komplexe.....	106
3.2.4.1	Synthese von [Rh(COD)Pz]PF <sub>6</sub> .....	106
3.2.4.2	Synthese von (RhCOD) <sub>4</sub> Pz <sub>2</sub> .....	109
3.2.5	Ruthenium(II)-Komplexe.....	116
3.2.5.1	Synthese von [Ru(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>S</i> -Pz)Cl <sub>2</sub> ] .....	116
3.2.5.2	Synthese von [Ru(BINAP)( <i>S</i> -Pz)Cl <sub>2</sub> ].....	119
3.2.5.3	Komplexierung von <b>35a</b> mit [Ru(PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] .....	121
3.2.5.4	Komplexierung von <b>R-19</b> mit [Ru(PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] .....	124

<b>3.3</b>	<b>Katalyseexperimente</b> .....	<b>128</b>
3.3.1	Transferhydrierung .....	128
3.3.2	Cyclopropanierung .....	132
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>135</b>
<b>4.1</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>135</b>
<b>4.2</b>	<b>Ausblick</b> .....	<b>140</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>143</b>
<b>5.1</b>	<b>Allgemeines zur Durchführung</b> .....	<b>143</b>
<b>5.2</b>	<b>Verwendete Geräte</b> .....	<b>143</b>
<b>5.3</b>	<b>Synthesevorschriften</b> .....	<b>146</b>
5.3.1	Synthese von <i>rac</i> -1,1'-Binaphth-2,2'-ol ( <b><i>rac</i>-2</b> ).....	146
5.3.1.1	Racematspaltung.....	146
5.3.2	Synthese von ( <i>R,S</i> )-1,1'-Binaphthyl-2,2'-bistrifluormethansulfonat ( <b>5</b> ) .....	147
5.3.3	( <i>R,S</i> )-Dimethyl[1,1'-binaphthyl]-2,2'-dicarboxylat ( <b>6</b> ) .....	148
5.3.4	Synthese von 2-Brom-1-methylnaphthalin ( <b>8</b> ).....	148
5.3.5	Synthese von 1-Brom-2-naphthoesäure ( <b>9</b> ) .....	149
5.3.5.1	Ausgehend von 2-Brom-1-methylnaphthalin ( <b>8</b> ).....	149
5.3.5.2	Ausgehend von 2-Brom-1-methylnaphthaldehyd ( <b>11</b> ) .....	149
5.3.6	Synthese von 1-Brom-2-naphthoesäuremethylester ( <b>10</b> ).....	150
5.3.7	Synthese von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäuredimethylester ( <b><i>rac</i>-6</b> ) .....	151
5.3.8	Synthese von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäure ( <b><i>rac</i>-12</b> ).....	151
5.3.8.1	Enantiomerentrennung durch Ausbildung von Diastereomeren .....	152
5.3.8.1.1	Synthese vom ( <i>R,S</i> )-2'-((( <i>S</i> )-1-phenylethyl)carbamoyl)-[1,1'-binaphthyl]- 2-carbonsäure ( <b><i>R</i>-13, <i>S</i>-13</b> ).....	152
5.3.8.1.2	Synthese der ( <i>R, S</i> )- [1,1'-binaphthalen]-2,2'-dicarbonsäure <b><i>R</i>-12, <i>S</i>-12</b> .....	153
5.3.9	Veresterung der Dicarbonsäure 12 zu ( <i>R,S</i> )-Dimethyl[1,1'-binaphthyl]- 2,2'-dicarboxylat <b>6</b> .....	154
5.3.10	Synthese von ( <i>R,S</i> )-2,2'-Bis(methylsulfinylacetyl)-1,1'-binaphthyl ( <b>16</b> ).....	155
5.3.11	Synthese von ( <i>R,S</i> )-2,2'-Diacetyl-1,1'-binaphthyl ( <b>17</b> ).....	156

## Inhaltverzeichnis

---

5.3.12	Synthese von ( <i>R,S</i> )-2,2'-Bis[3-(dimethylamino)prop-2-enoyl]-1,1'-binaphthyl ( <b>18</b> ).....	157
5.3.13	Synthese von ( <i>R,S</i> )-2,2'-Bis[3,(5)-pyrazolyl]-1,1'-binaphthyl ( <b>19</b> ).....	158
5.3.14	Synthese von ( <i>S</i> )-1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäurechlorid ( <b>R-20</b> ).....	159
5.3.15	( <i>S</i> )-1,1'-([1,1'-binaphthalen]-2,2'-diyl)bis(3-(trimethylsilyl)prop-2-yn-1-on) ( <b>21</b> ).....	159
5.3.16	( <i>S</i> )-1-(2'-propioloyl-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)-3-(trimethylsilyl)prop-2-yn-1-on ( <b>22</b> ).....	160
5.3.17	Synthese von ( <i>S</i> )-2,2'-Bis[1-methyl-3,(5)-pyrazolyl]-1,1'-binaphthyl ( <b>S-23</b> ).....	161
5.3.18	Synthese von ( <i>R</i> )-2,2'-bis(1-(4-nitrophenyl)-pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl ( <b>R-24</b> ).....	162
5.3.19	Synthese von ( <i>R</i> )-2,2'-Bis-4-[pyrimidin-2-amin]-1,1'-binaphthyl ( <b>R-25</b> ).....	163
5.3.20	Synthese von ( <i>R</i> )-1,1'-([1,1'-Binaphthalen]-2,2'-diyl)bis(hept-2-yn-1-on) ( <b>R-26</b> ).....	164
5.3.21	Synthese von ( <i>R, rac</i> )-2,2'-Bis(5-butyl-pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl ( <b>R-27</b> ), ( <b>rac-27</b> ).....	165
5.3.22	( <i>4R,5R</i> )-Dimethyl-2,2'-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ( <b>28a</b> ).....	166
5.3.23	( <i>4R,5R</i> )-2,2'-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonyldichlorid ( <b>29</b> ).....	167
5.3.24	Versuchte Synthese von 1,1'-(( <i>4R,5R</i> )-2,2'-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(3-(trimethylsilyl)prop-2-yn-1-on) ( <b>30</b> ).....	167
5.3.25	( <i>4R,5R</i> )- <i>N,N'</i> -Dimethoxy- <i>N,N'</i> -2,2'-tetramethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxamid ( <b>32a</b> ).....	168
5.3.26	1,1'-(( <i>4R,5R</i> )-2,2'-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)diethanon ( <b>33a</b> ).....	168
5.3.27	1,1'-(( <i>4R,5R</i> )-2,2'-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(3-(dimethylamino)prop-2-en-1-on) ( <b>34a</b> ).....	169
5.3.28	3,3'-(( <i>4S,5S</i> )-2,2'-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bispyrazol ( <b>35a</b> ).....	170
5.3.29	Synthese von ( <i>4R,5R</i> )-Dimethyl-2,2'-dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ( <b>28b</b> ).....	170
5.3.30	Synthese von ( <i>4R,5R</i> )- <i>N,N</i> -Dimethoxy- <i>N,N</i> -dimethyl-2,2'-dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxamid ( <b>32b</b> ).....	171
5.3.31	1,1'-(( <i>4R,5R</i> )-2,2'-Dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)diethanon ( <b>33b</b> ).....	172
5.3.32	1,1'-(( <i>4R,5R</i> )-2,2'-Dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(3-(dimethylamino)prop-2-en-1-on) ( <b>34b</b> ).....	173
5.3.33	3,3'-(( <i>4S,5S</i> )-2,2'-Dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(pyrazol) ( <b>35b</b> ).....	174

5.3.34	Synthese von 1,1'-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-2,2'-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(butan-1,3-dion) ( <b>36</b> ).....	174
5.3.35	Synthese von 3,3'-((4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-2,2'-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(5-methyl-pyrazol) ( <b>37</b> ).....	175
5.3.36	Synthese von (4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-2,2'-dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxamid ( <b>38</b> ) .....	176
5.3.37	Bis[(dimethylamino)methylen]diamid ( <b>39</b> ) .....	177
5.3.38	3,3'-((4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-2,2'-dipropyl-1,3-dioxolane-4,5-diyl)bis(1 <i>H</i> -1,2,4-triazol) ( <b>40</b> ).....	177
5.3.39	Synthese von <i>rac</i> -3,11-Dicarbonylchlorid-[2,2]-paracyclophan ( <b>42</b> ) .....	178
5.3.40	Synthese von <i>rac</i> -([2,2]-Paracyclophan-3,11-diyl)bis(hept-2-yn-1-on) ( <b>43</b> ).....	178
5.3.41	Synthese von <i>rac</i> -3,11-(Bis-(5-butyl-pyrazol-3-yl))-[2,2]-paracyclophan ( <b>44</b> ).....	179
<b>5.4</b>	<b>Komplex Synthesen .....</b>	<b>181</b>
5.4.1	Synthese von Cu <sub>6</sub> S-Pz <sub>3</sub> .....	181
5.4.2	Synthese von Ag <sub>6</sub> S-Pz <sub>3</sub> .....	182
5.4.3	Synthese von Au <sub>6</sub> S-Pz <sub>3</sub> .....	182
5.4.4	Umsetzung von <i>rac</i> -2,2'-Bis(5-butyl-pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl mit Kupfer(II)chlorid .....	183
5.4.5	Umsetzung von <i>R</i> -2,2'-Bis(5-butyl-pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl mit Kupfer(II)chlorid .....	184
5.4.6	Synthese von [Pd(η <sup>3</sup> -allyl)(Pz)]PF <sub>6</sub> .....	184
5.4.7	Synthese von [Rh(COD)(Pz)]PF <sub>6</sub> .....	185
5.4.8	Synthese von [(RhCOD) <sub>4</sub> Pz <sub>2</sub> ] .....	187
5.4.9	Synthese von Ru( <i>S</i> -Pz)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	188
5.4.10	Synthese von Ru( <i>R</i> -Pz)(BINAP)Cl <sub>2</sub> .....	188
5.4.11	Synthese von Ru(PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NCMe)(Pz) .....	189
5.4.12	Synthese von [Ru(PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NCMe)( <i>R</i> -Pz)].....	190
<b>5.5</b>	<b>Katalyse.....</b>	<b>192</b>
5.5.1	Transferhydrierung .....	192
5.5.1.1	Insitu generierte aktive Spezies .....	192
5.5.1.2	Einsatz der isolierten aktiven Spezies .....	192
5.5.1.3	Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses .....	193

## Inhaltverzeichnis

---

5.5.2	Cyclopropanierung .....	193
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>194</b>
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>201</b>
<b>7.1</b>	<b>Kristallstrukturdaten .....</b>	<b>201</b>
7.1.1	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>R-19</b> .....	201
7.1.2	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>rac-19</b> .....	202
7.1.3	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>S-23c</b> .....	203
7.1.4	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>35a</b> .....	204
7.1.5	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>S-45</b> .....	205
7.1.6	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>rac-48</b> .....	206
7.1.7	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>49</b> .....	207
7.1.8	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>51</b> .....	208
<b>7.2</b>	<b>Eidesstattliche Erklärung.....</b>	<b>209</b>
<b>7.3</b>	<b>Danksagung.....</b>	<b>211</b>
<b>7.4</b>	<b>Lebenslauf .....</b>	<b>213</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Katalyse

Wilhelm Ostwald erhielt 1909 den Nobelpreis für Chemie und lieferte die bis heute zutreffende Definition für einen Katalysator;

*„Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern“.*

Seitdem hat der Einsatz von Katalysatoren in allen Bereichen der Chemie eine rasante Entwicklung genommen. So werden fast alle wichtigen Grundchemikalien spätestens seit den 1950er Jahren durch katalytische Verfahren hergestellt. Die Wichtigkeit der Katalyse in der modernen Chemie spiegelt sich ebenfalls in den Verleihungen der Nobelpreise für Chemie wieder. In den letzten neun Jahren wurde viermal der Nobelpreis für katalytische Errungenschaften vergeben:

2001 asymmetrische Katalyse (Noyori, Knowles und Sharpless)

2005 Olefin-Metathese (Chauvin, Grubbs und Schrock)

2007 Erforschung der Oberflächenchemie (Ertl)

2010 Palladium katalysierte Kreuzkupplung (Heck, Negishi und Suzuki).

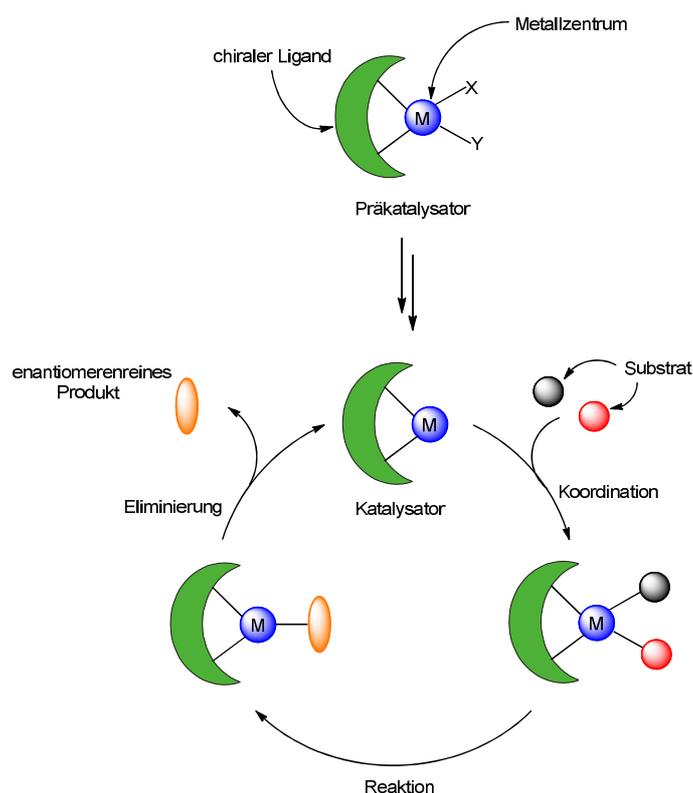
## 1.2 Asymmetrische Katalyse

In den letzten 30 Jahren hat die Synthese enantiomerenreiner Verbindungen einen immer wichtigeren Stellenwert auf dem Gebiet der organischen Synthese erlangt<sup>[1]</sup>. Diese Entwicklung liegt nicht zuletzt im stetig wachsenden Interesse der Industrie an neuen Synthesemethoden zur Darstellung enantiomerenreiner Pharmazeutika, Agrarchemikalien sowie Duft- und Geschmacksstoffe. Die Synthese des Racemates stellt in vielen Fällen nur eine unbefriedigende Lösung dar, da bei Pharmazeutika oder Pestiziden (sofern sie ein stereogenes Zentrum besitzen) gewöhnlich nur eines der beiden Enantiomere die gewünschte biologische Aktivität besitzt. Das andere Enantiomer ist bestenfalls inaktiv oder

es kann, was gänzlich unerwünscht ist, auch Nebenwirkungen auslösen<sup>[2]</sup>. Die Aufgabe besteht nun darin, prochirale Verbindungen stereoselektiv in enantiomerenreine Produkte zu überführen. Dabei kann auf verschiedene Methoden zurückgegriffen werden: Die Racematspaltung, welche meist unter Verwendung von chiralen Hilfsreagenzien verläuft, sowie die Verwendung von chiralen Auxiliaren während der asymmetrischen Synthese, haben den Nachteil dass stöchiometrische Mengen chiraler Reagenzien eingesetzt werden müssen. Darüber hinaus ist die Racemattrennung ökonomisch wie auch ökologisch wenig sinnvoll, da die maximale Ausbeute 50% beträgt. Das unerwünschte Enantiomer kann in der Regel nicht durch Racemisierung in den Prozess zurückgeführt werden.

Trotz dieser negativen Aspekte ist die Racematspaltung vor allem in der pharmazeutischen Industrie weit verbreitet. Ein Grund hierfür sind die in den letzten Jahren entwickelten Methoden zur großtechnischen Trennung von Racematen. Es ist somit schwer, bereits bestehende Verfahrensprozesse zu verändern, da dies immer mit Kosten und Risiken verbunden ist. Dennoch ist die Industrie wie auch die Forschung sehr an chiralen meist metallhaltigen Katalysatoren interessiert, um neue Produkte generieren zu können. Die Katalysatoren müssen jedoch frühzeitig in den Verfahrensprozess mit eingebunden und schnell implementiert werden können<sup>[3]</sup>. Denn die Vorteile der enantioselektiven Katalyse liegen auf der Hand: Zum einen werden nur geringe Menge des Katalysators benötigt. Des Weiteren muss nach der gewünschten Reaktion kein weiterer Aufwand für die Racematspaltung betrieben werden, was wiederum die Kosten enorm reduziert.

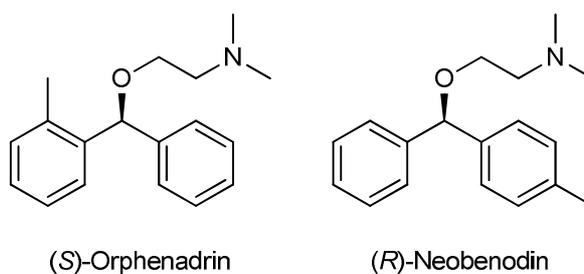
Die in der Praxis häufigste Vorgehensweise ist der Einsatz eines Präkatalysators, der vor der eigentlichen Katalyse mit dem chiralen Liganden umgesetzt und isoliert oder in situ generiert wird. Präkatalysatoren sind gegenüber Luft und Wasser inerte als die eigentlichen aktiven Spezies, welche erst unter den vorliegenden Katalysebedingungen generiert werden (Abb. 1.1). Diese weisen meist freie Koordinationsstellen am Metallzentrum auf, an welche das Substrat bindet. Die Reaktion verläuft unter der durch den Liganden geprägten chiralen Umgebung. Nach Beendigung der Reaktion wird ein Metall-Produkt-Komplex als Zwischenstufe erhalten. Die aktive Spezies wird schließlich durch dissoziative Abspaltung des Produkts regeneriert und steht für einen weiteren Katalysezyklus zur Verfügung<sup>[4, 5]</sup>.



**Abb. 1.1:** Vereinfachte Darstellung des Zyklus der asymmetrischen Katalyse<sup>[4, 5]</sup>.

### 1.3 Enantioselektive Hydrierung von Ketonen

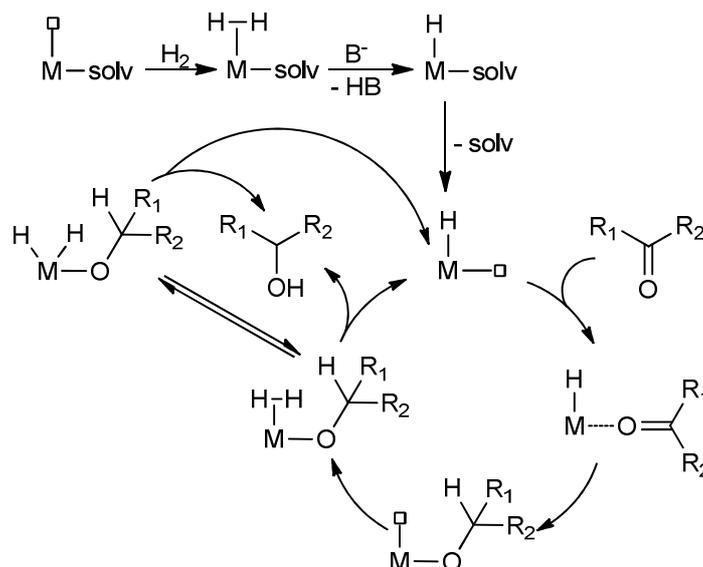
Die enantioselektive Hydrierung von Ketonen ist eine wichtige Reaktion zur Synthese von Feinchemikalien und Pharmaka. Ein Beispiel sind Diarylmethanole, welche durch Hydrierung von Benzophenonen gewonnen werden können. Diarylmethanole sind zentrale Intermediate für die Synthese pharmakologisch aktiver Verbindungen<sup>[6]</sup>. Dabei spielt die Diarylmethan-Einheit eine essentielle Rolle für die biologische Wirksamkeit vieler dieser Verbindungen, welche z. B. als Antihistaminika oder Anticholinergika eingesetzt werden<sup>[7]</sup> (Abb. 1.2).



**Abb. 1.2:** Biologisch wirksame Diarylmethanol-Derivate.

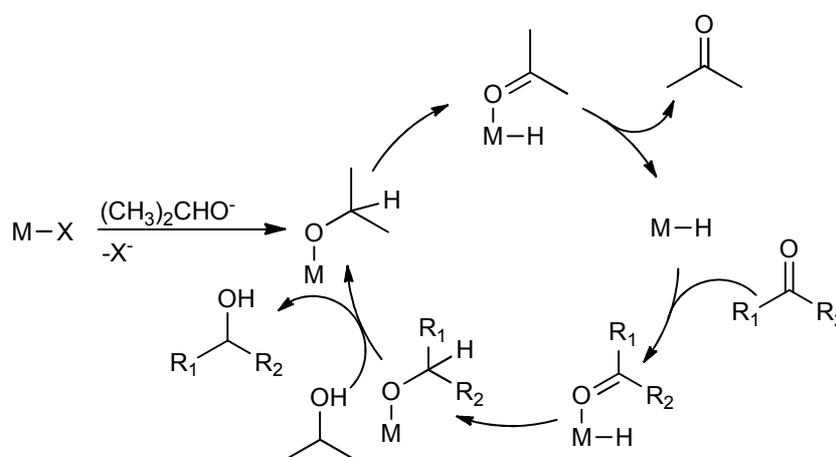
In den letzten 20 Jahren haben sich zwei Methoden für die Hydrierung von Ketonen etabliert. Bei der Direkthydrierung wird molekularer Wasserstoff vom Metallzentrum des Katalysators auf das zu hydrierende Substrat übertragen, während bei der Transferhydrierung entweder 2-Propanol oder Ameisensäure/Triethylamin-Azeotrop als Wasserstoffquelle verwendet wird<sup>[4, 8, 9]</sup>. Um nun Liganden erfolgreich für bestimmte Katalysen modifizieren zu können, ist es notwendig, Kenntnisse über deren Verläufe zu erlangen.

Für die Direkthydrierungen ist der in Abb. 1.3 gezeigte Mechanismus allgemein anerkannt<sup>[10]</sup>. In der Regel werden Präkatalysatoren eingesetzt, die aktiven Spezies werden *in situ* generiert<sup>[11]</sup>. Zu Beginn der Katalyse koordiniert ein Wasserstoffmolekül als  $\eta^2$ -Dihydrogen-Ligand an eine freie Bindungsstelle des Metallzentrums<sup>[12]</sup>. Anschließend wird die Wasserstoffbindung heterolytisch gespalten und ein Hydridokomplex ausgebildet. Durch Abspaltung eines Liganden wird eine freie Bindungsstelle am Metallzentrum generiert, an die das Substrat bindet. Durch die elektrophile Aktivierung des Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe kann nun der in *cis*-Position gebundene Hydridoligand auf das Carbonylkohlenstoffatom übertragen werden. An die dadurch entstehende freie Bindungsstelle koordiniert erneut Wasserstoff. Die Dihydrogen-Spezies kann nun auf zwei Wegen reagieren: Einmal durch Direkthydrierung des Substrats zum gewünschten Produkt unter Regenerierung des Katalysators oder durch oxidative Addition an das Metallzentrum mit anschließender Eliminierung. In beiden Fällen werden Produkt und Katalysator zurückerhalten<sup>[10]</sup>.



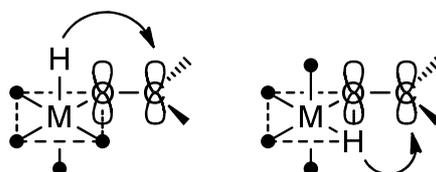
**Abb. 1.3:** Katalysezyklus der Direkthydrierung.

Der akzeptierte Mechanismus der Transferhydrierung ist in Abb. 1.4 gezeigt, dabei ist X ein anionischer Ligand, zum Beispiel ein Halogenidion. Zusätzlich zum Katalysator und 2-Propanol wird eine anorganische Base wie NaOH, KOH oder  $K_2CO_3$  benötigt, um die Konzentration an 2-Propanolat in der Reaktionslösung zu erhöhen. Dieses koordiniert über Ligandenaustausch an das Metallzentrum unter Bildung eines Metallalkoxids. Durch anschließende  $\beta$ -Eliminierung werden die katalytisch aktive Hydridospezies M-H und Aceton erhalten. Nach Bindung der Carbonylkomponente an das Metall wird diese in einem [2+2] Mechanismus reduziert und anschließend mit 2-Propanol protoniert. Dadurch wird wieder die aktive Spezies des Katalysators generiert, der Katalysezyklus kann fortgesetzt werden<sup>[13]</sup>.



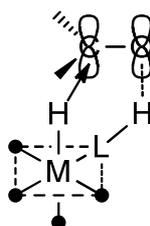
**Abb. 1.4:** Katalysezyklus der Transferhydrierung.

Für beide Modelle ist es unabdingbar, dass beim Hydridtransfer das Substrat in der inneren Koordinationssphäre des Metalls bindet. Probleme können sich bei elektrophilen Metallkationen ergeben, die mit Carbonylverbindungen eher  $\delta$ - als  $\pi$ -Komplexe bilden. Dadurch befinden sich der Hydridoligand und das Carbonylkohlenstoffatom in einer ungünstigen Lage zueinander<sup>[6]</sup> (Abb. 1.5).



**Abb. 1.5:** Aus sterischen Gründen erschwerte Wasserstoffübertragung innerhalb der Koordinationssphäre des Metalls.

Im Gegensatz zu diesen beiden Mechanismen steht der von *Noyori et al.* postulierte Reaktions-mechanismus. Durch die Verwendung von protischen neutralen Liganden wie Alkoholen oder primären Aminen konnten hohe Reaktivitäten der Katalysatoren beobachtet werden<sup>[14]</sup>. So gelang die Reduktion von Cyclohexanon etwa hundert Mal schneller als mit Katalysatoren, die nur Phosphanliganden aufwiesen. Der Grund dafür ist, dass die für die Hydridübertragung sterisch ungünstigen Metallalkoxide nicht benötigt werden<sup>[6]</sup>. Die Übertragung findet vielmehr außerhalb der Koordinationssphäre des Metalls statt (Abb. 1.6).



**Abb. 1.6:** Reaktion außerhalb der Koordinationssphäre des Metalls.

In Abb. 1.7 ist der Reaktionsmechanismus der "Metall-Ligand bifunktionalen Katalyse" am Beispiel eines Aminkomplexes gezeigt. Der erste Schritt ist die Aktivierung des Katalysators durch eine starke Base ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^i\text{Pr}^-$  oder  $\text{O}^i\text{Bu}^-$ ), wodurch der Amin- zum Amidoliganden deprotoniert wird. Anschließend wird ein 18-Elektronenkomplex MH durch Dehydrogenierung von 2-Propanol generiert. Das Substrat bindet an den Metallhydrid-Komplex über einen sechsgliedrigen Übergangszustand. Die polare Doppelbindung des Substrats wechselwirkt außerhalb der Koordinationssphäre des Metalls mit dem Proton des Liganden und dem am Metall gebundenen Hydridoliganden. Durch die Bildung einer Wasserstoffbrücke vom Wasserstoffatom des Diaminliganden zum Sauerstoffatom wird hierbei die Carbonylgruppe des Ketons aktiviert, wodurch der Transfer des Hydrids auf das Carbonylkohlenstoffatom erleichtert wird. Nach Übertragung des Protons sowie des Hydrids wird der 16-Elektronenkomplex regeneriert<sup>[13, 15]</sup>. Diese Reaktionsweise der Katalysatoren begünstigt eine hohe Chemoselektivität gegenüber anderen funktionellen Gruppen, sowie eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit, wobei jedoch die Gegenwart eines N-H-Wasserstoffatoms unerlässlich ist.

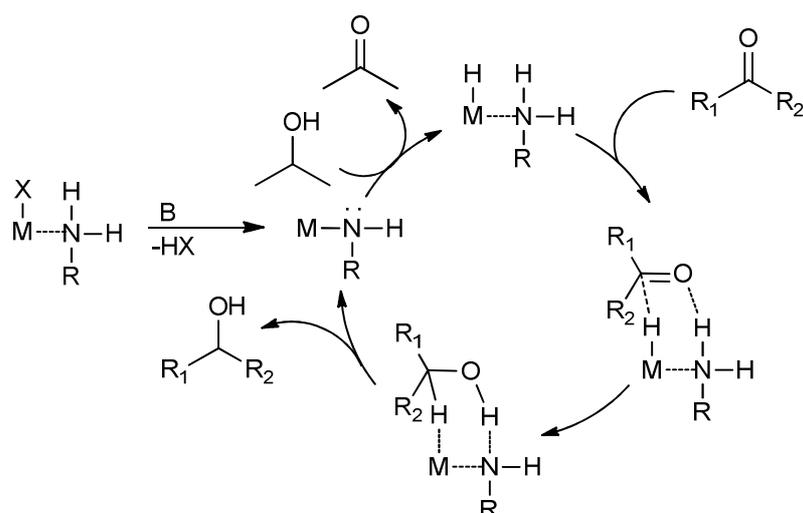


Abb. 1.7: Mechanismus der "Metall-Ligand bifunktionalen Katalyse".

### 1.3.1 Entwicklung der Liganden für die asymmetrische Hydrierung

Aufbauend auf Arbeiten von Wilkinson wurden zunächst Systeme mit chiralen Monophosphan- später auch Diphosphanliganden entwickelt. Vor allem Komplexe mit starren chiralen Diphosphanen zeigten gute Ergebnisse in der asymmetrischen Hydrierung<sup>[6]</sup>. Dabei stellt der von *Noyori et al.* entwickelte BINAP-Ligand<sup>[17]</sup>, welcher heute in einigen industriellen Prozessen Verwendung findet (z. B. Menthol-Prozess<sup>[18]</sup>), einen Meilenstein für die enantioselektiven Hydrierung dar.

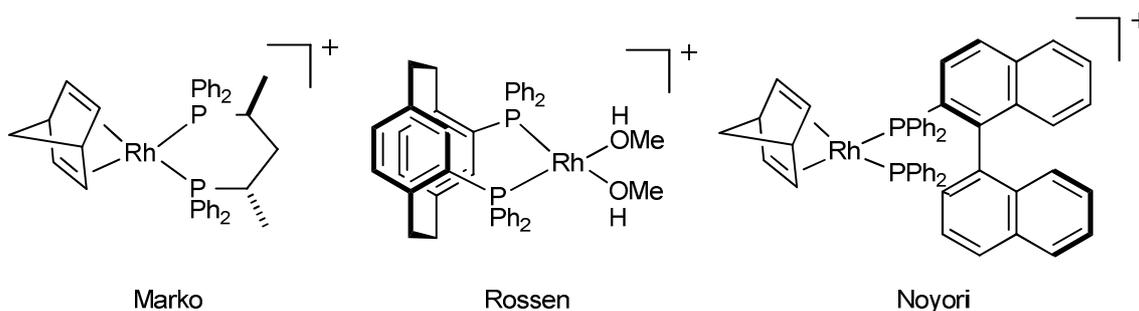
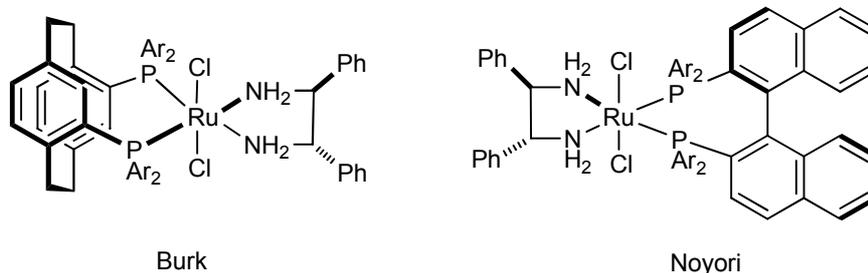


Abb. 1.8: Rhodium-Katalysatoren mit Diphosphanliganden für die asymmetrische Hydrierung.

Eine weitere Entwicklung der bis dahin eingesetzten *P,P*-Liganden gelang durch Einführung von aminhaltigen Liganden. Insbesondere das von *Noyori et al.* entwickelte System  $[\text{RuCl}_2((S)\text{-BINAP})((S,S)\text{-dpen})]$  hydriert ein breites Spektrum an Ketonen mit hohen Enantioselektivitäten und Umsatzraten<sup>[6]</sup>. Seitdem wurde eine Vielzahl ähnlicher Systeme mit

Diphosphanen, wie z.B. DIOP, PHANEPHOS etc. und chiralen Diaminen untersucht, die oftmals sehr gute Chemo- und Enantioselektivitäten zeigten<sup>[19, 20]</sup>.

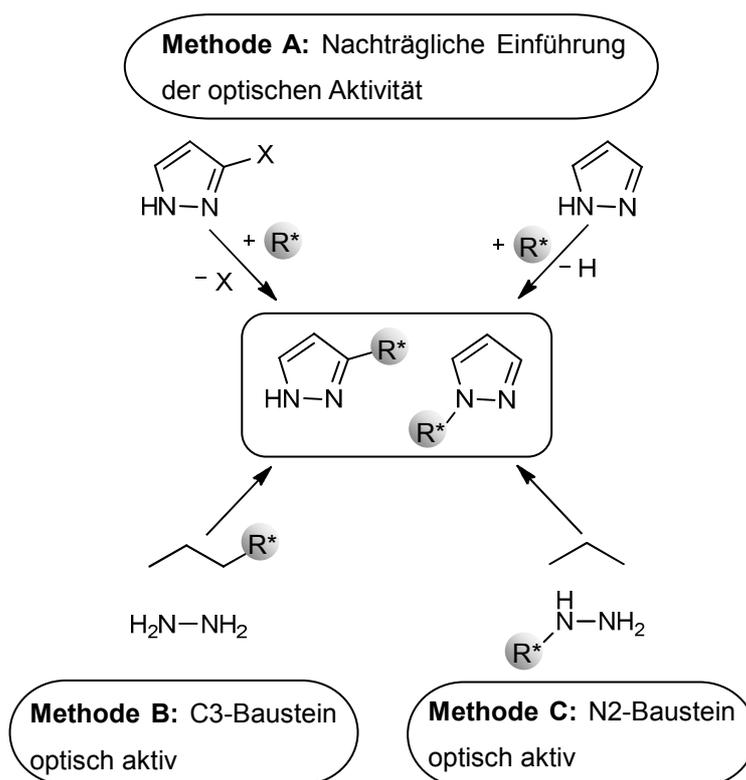


**Abb. 1.9:** Von Burk und Noyori entwickelte chirale phosphan- sowie aminhaltige Ruthenium-Komplexe für die asymmetrische Hydrierung.

## 1.4 *N*-Heterozyklen als Liganden in der asymmetrischen Katalyse

### 1.4.1 Synthese optisch aktiver Pyrazole

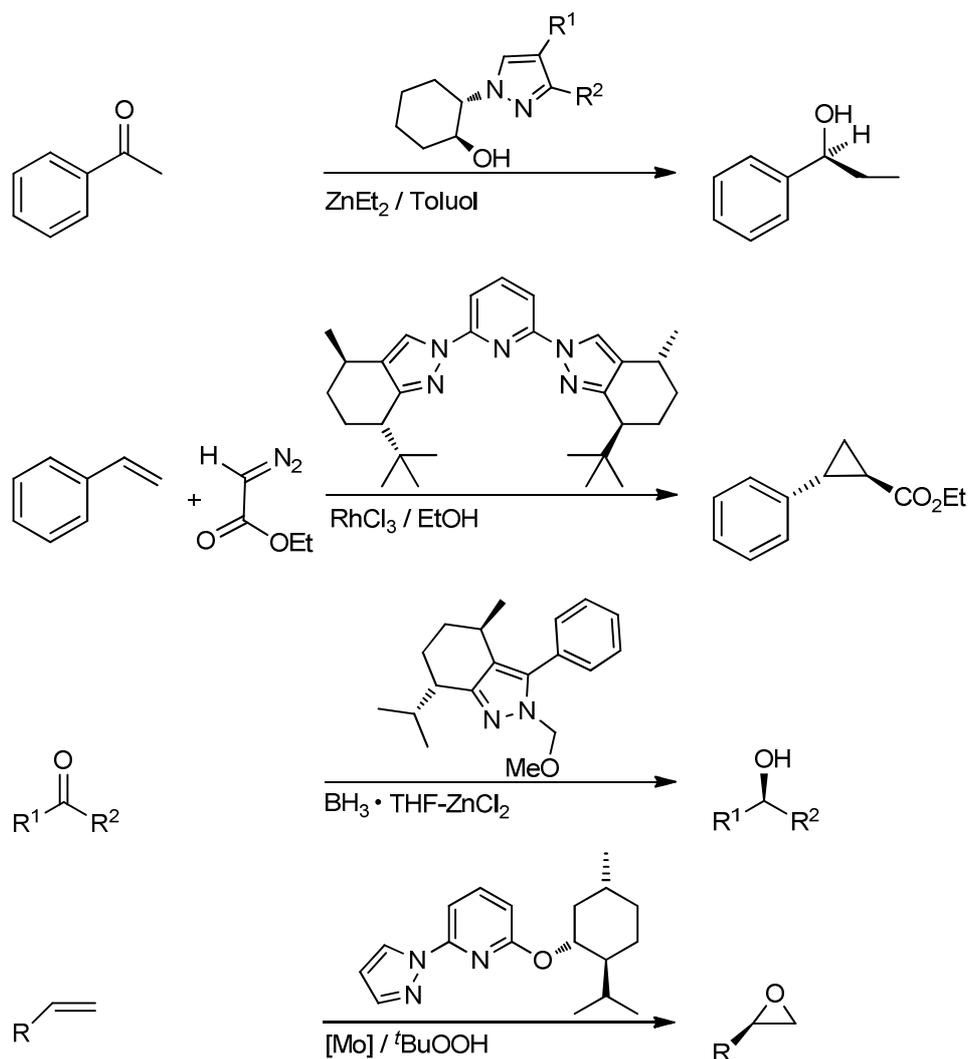
Für die vorliegende Arbeit sind vor allem chirale Pyrazole, die als sekundäre Amine betrachtet werden können, von großem Interesse. Für den Aufbau solcher *N*-Heterozyklen wird allgemein von einem C3-Baustein (z.B. Carbonylverbindungen) und einem N2-Baustein (Hydrazin bzw. Hydrazin-Derivate) ausgegangen (Abb. 1.10)<sup>[21]</sup>. Daraus resultieren drei gängige Methoden um ein Chiralitätszentrum in das gewünschte Molekül einzubringen. Die erste Möglichkeit ist der achirale Aufbau des Pyrazols mit anschließender Substitution an der N1- oder C3-Position durch eine chirale Verbindung (Methode A). So gelingt die Synthese von 1-(*R*)-2-(1-Pyrazolyl)-1-phenylethanol aus 1-*H*-Pyrazol und (*R*)-Styrolepoxid in guten Ausbeuten und hoher Enantioselektivität<sup>[22]</sup>. Für Methode B werden chirale Carbonylverbindungen benötigt, welche mit Hydrazin durch Kondensation zu den gewünschten optisch aktiven Pyrazolen reagieren. Verdeutlicht wird dies am Beispiel der Umsetzung von (+)-Campher-3-carboxaldehyd mit Hydrazinhydrat, wodurch das in C3-Position substituierte Pyrazol erhalten werden kann<sup>[21]</sup>. Die Methode C ist vergleichbar mit Methode B, nur werden hierbei optisch aktive Hydrazin-Derivate durch Kondensation mit Carbonylverbindungen zu den jeweiligen chiralen Pyrazolen umgesetzt. Somit kann durch die entsprechende Wahl der Methode, die Position des Chiralitätszentrums am Pyrazol bestimmt werden.



**Abb. 1.10:** Möglichkeiten zur Darstellung von optisch aktiven Pyrazolen.

## 1.4.2 Chirale Pyrazole in der Katalyse

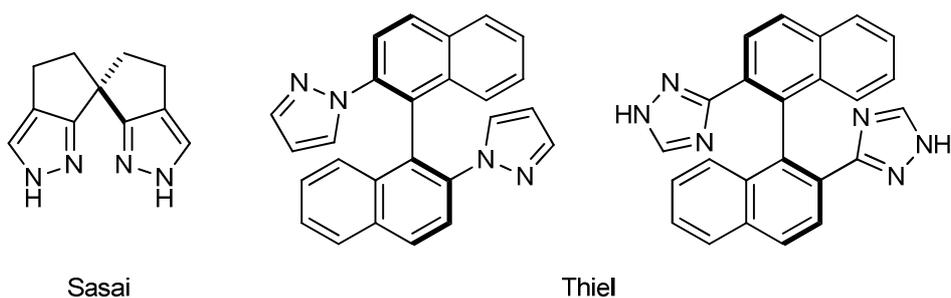
Optisch aktive Pyrazole werden trotz ihrer relativ einfachen Synthese und guten koordinativen Eigenschaften nur selten in Katalysen eingesetzt. Im Arbeitskreis Thiel konnte 2001 gezeigt werden, dass chirale Pyrazole in der Zink-vermittelten Alkylierung von Benzaldehyd zu hohen Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen führen<sup>[23]</sup>. Ebenso gelang die Rhodium- bzw. Kupfer-vermittelte enantioselective Cyclopropanierung von Styrol durch den Einsatz von optisch aktivem Bispyrazolylpyridin<sup>[24]</sup>. Aber auch asymmetrische Boran induzierte Reduktionen von Ketonen zu den entsprechenden Alkoholen sind mit chiralen Pyrazolen möglich<sup>[25]</sup>. Im Jahr 2005 wurde von *Burke et. al.* der erste chirale Epoxidationskatalysator mit einem chiralen Pyrazolylpyridin basierend auf Molybdän(VI) vorgestellt<sup>[26]</sup>. Dieser lieferte für einfache Olefine hohe Ausbeuten, die Enantioselectivitäten waren jedoch nicht zufriedenstellend (Abb. 1.11).



**Abb. 1.11:** Literaturbekannte asymmetrische Katalysen mit chiralen Pyrazol-Liganden.

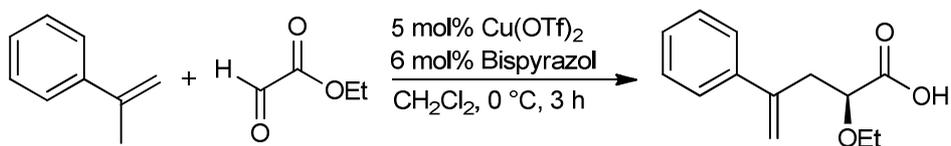
### 1.4.3 $C_2$ -symmetrische Bispyrazole und Bistriazole

In der Literatur sind nur sehr wenige  $C_2$ -symmetrische bidentale Bispyrazole und 1,2,4-Bistriazole, die nicht über das N1-Stickstoffatom verbrückt sind, bekannt. Als Beispiele dienen das in Abb. 1.12 dargestellte Spiro-Bispyrazol<sup>[27]</sup> von *Sasai et al.* sowie das von *Thiel et al.* synthetisierte Binaphthylbispyrazol und -bistriazol<sup>[28]</sup>.



**Abb. 1.12:** Literaturbekannte chirale Bispyrazole und Bistriazole.

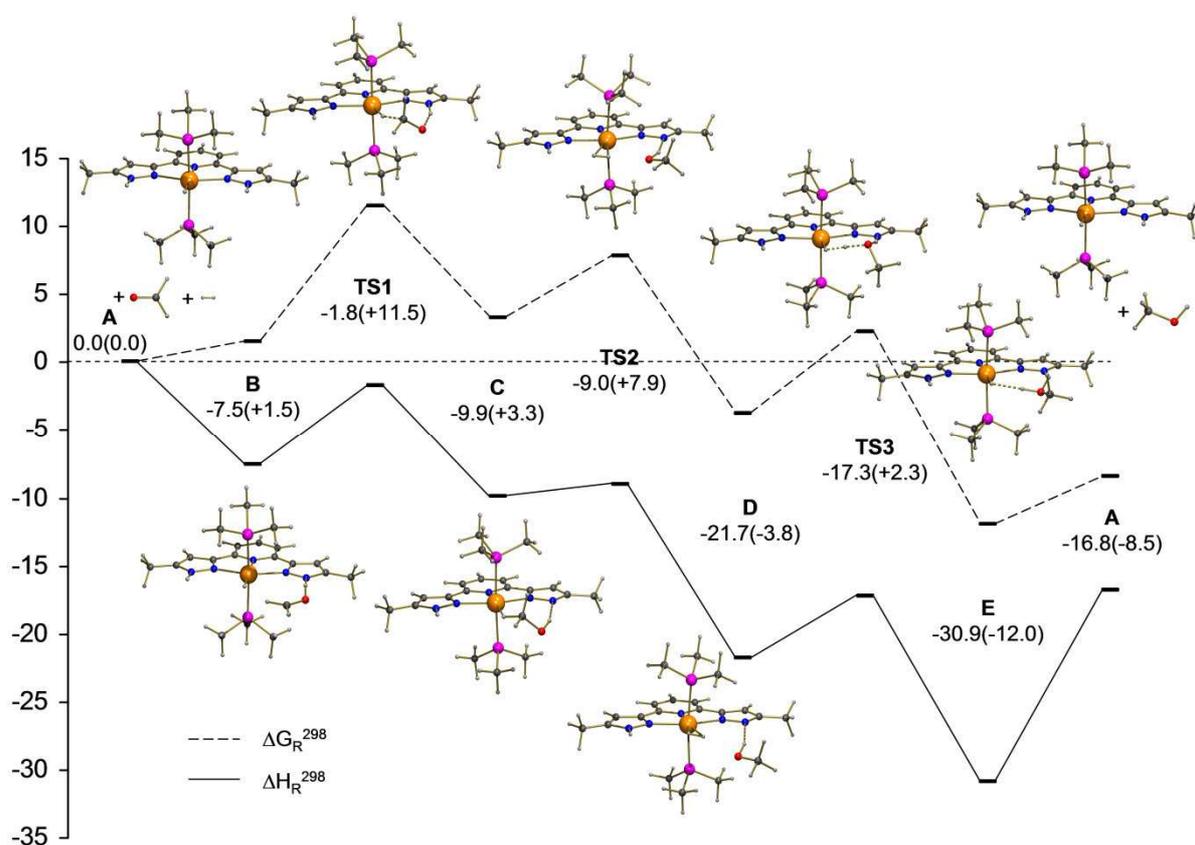
Von den gezeigten optisch aktiven Bis-*N*-Heterozyklen wurde bis jetzt nur der Spiro-Bispyrazol hinsichtlich seiner katalytischen Aktivität getestet. Dieser erzielte jedoch in der  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ -katalysierten asymmetrischen Glyoxylat-En-Reaktion von  $\alpha$ -Methylstyrol mit Ethylglyoxylat (Abb. 1.13) einen ee von nur 15%.



**Abb. 1.13:**  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ -katalysierten asymmetrischen Glyoxylat-En-Reaktion.

## 2 Motivation und Zielsetzung

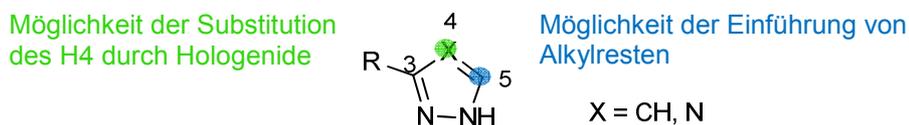
Unsere Motivation lag in den guten Katalyseergebnissen der vorangegangenen Diplomarbeit sowie den von Prof. Werner R. Thiel durchgeführten Berechnungen<sup>[29, 30]</sup>. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass Bispyrazole geeignete Liganden für Hydrierungsreaktionen sind. Die DFT-Rechnungen des verwendeten dreizähligen Modellsystems, koordiniert an Ruthenium(II), zeigen geringe Aktivierungsenergien für die Metall-Ligand-Bifunktionale Hydrierung von Formaldehyd (Abb. 2.1). Die Aktivität solcher Ruthenium-Komplexe, die dreizählige sowie zweizählige Bipyrazole koordinieren, konnte ebenfalls durch Katalyseexperimente anhand der Hydrierung von Acetophenon bestätigt werden.



**Abb. 2.1:** DFT-Rechnung zum Mechanismus für die Hydrierung von Formaldehyd, katalysiert durch einen kationischen Ruthenium-Komplex mit einem *N,N,N*-Donorliganden.  $\Delta H_R$  und  $\Delta G_R$  sind in kcal/mol angegeben.

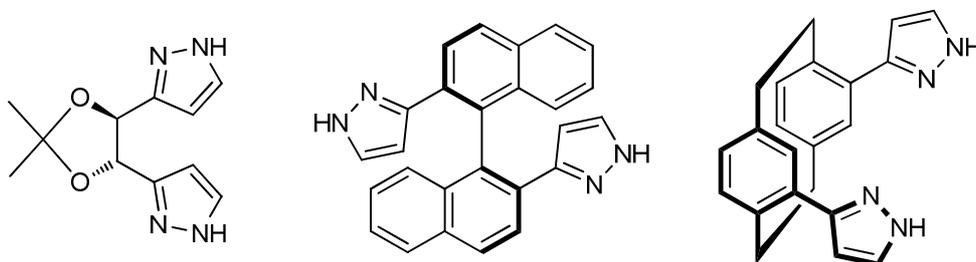
Durch die Möglichkeit zur Modifikation von Pyrazolen bzw. Triazolen (Abb. 2.2) hinsichtlich ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften besitzen sie, eingesetzt als Liganden, großes Potential in katalytischen Anwendungen. So können in 5-Position der Pyrazole Alkylreste bzw. sterisch anspruchsvolle Reste eingeführt werden. Dies führt zur besseren

Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln bzw. erhöht den sterischen Aufwand der *N*-Heterozyklen. Des Weiteren kann das H4-Proton des Pyrazols leicht durch Halogenide substituiert werden, was einen großen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Systems hat.



**Abb. 2.2:** Möglichkeit zur Modifikation von Pyrazolen bzw. Triazolen.

Ausgehend von den bisherigen Kenntnissen, war das Ziel dieser Arbeit die Synthese neuer enantiomerenreiner Bipyrazole (Schwerpunkt) und Triazole. Um die Modifikationsmöglichkeiten zu wahren, sollte die Chiralität über das Rückgrat, welches die beiden *N*-Heterozyklen über die 3-Position verbindet, eingebracht werden. Als Inspiration dienten hier die in der enantioselektiven Katalyse sehr erfolgreich eingesetzten Phosphanliganden DIOP (Chiralitätszentrum), BINAP (Chiralitätsachse) und PHANEPHOS (Chiralitätsebene). Analog zu diesen Verbindungen sollten die in Abb. 2.3 dargestellten Bispyrazole synthetisiert werden.



**Abb. 2.3:** Chirale Bispyrazole als Analoga zu den bekannten Phosphanliganden DIOP, BINAP und PHANEPHOS.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Koordinationsverbindungen der bidentaten Pyrazolyl-Liganden mit Übergangsmetallen. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Synthese von Ruthenium- und Rhodium-Komplexen, deren Aktivitäten anschließend in der Hydrierung von Acetophenon getestet werden sollten.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Synthese der Liganden

Wie erwähnt besitzen  $C_2$ -symmetrische Liganden häufig sehr gute Eigenschaften in der enantioselektiven Katalyse. Ihr Vorteil gegenüber  $C_1$ -symmetrischen Liganden liegt vor allem in der meist wesentlich einfacheren Synthese. In Kapitel 3.1 werden Strategien zur Synthese chiraler *N,N*-Donorliganden, die Analoga zu den bekannten Phosphanliganden BINAP, DIOP und PHANEPHOS darstellen, vorgestellt.

#### 3.1.1 Synthese enantiomerenreiner Liganden basierend auf einem Binaphthylrückgrat

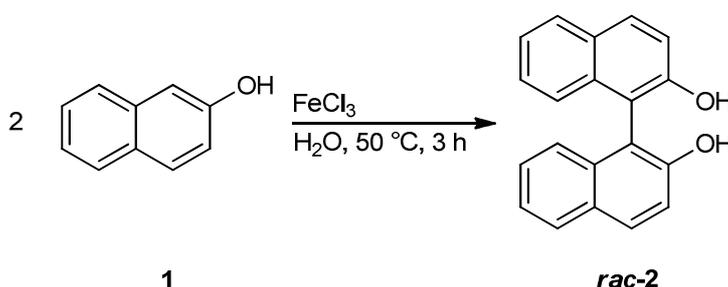
Für den Aufbau axial-chiraler Binaphthyle, zur Anwendung in verschiedensten Katalysen, gibt es in der Literatur zahlreiche Synthesemethoden. Die klassischen Methoden wie die Suzuki-, Kumada- sowie die oxidative Kupplung substituierter Naphthyle erzeugen häufig racemische oder nicht vollständig enantiomerenreine Binaphthyle<sup>[31, 32]</sup>. Dies erfordert eine nachträgliche Racemattrennung. Gut untersuchte Methoden sind die Bildung eines Einschlusskomplexes zum Beispiel mit *N*-Benzylcinchonidiniumchlorid oder die fraktionierte Kristallisation von Diastereomeren, die durch Umsetzung der Biaryle mit einem chiralen Hilfsreagenz wie z.B. *L*- $\alpha$ -Methylbenzylamin entstehen. Die Racemattrennung ist meist aufwendig, erfordert bestimmte funktionelle Gruppen und ist somit nicht immer anwendbar. Zudem wird häufig nur ein bestimmtes Enantiomer benötigt, die Ausbeute beträgt dann maximal 50%. Aus diesem Grund wurde in den vergangenen Jahren intensiv an enantioselektiven Kupplungsreaktionen geforscht<sup>[32, 33]</sup>. Dabei konnten für das Binaphthylsystem vor allem zwei Methoden überzeugen: Zum einen die oxidative Kupplung, die durch den Einsatz chiraler Kupfer(II)-(S)-amphetaminkomplexe Binaphthyle in enantiomerenangereicherter Form (z. B. BINOL, 96% ee) erzeugen<sup>[33, 34]</sup>. Aber auch die Kumada-Kupplung konnte durch Verwendung eines chiralen Ferrocenylphosphanliganden modifiziert werden. Dadurch gelang es  $C_2$ -symmetrisches Binaphthyl mit hohem Enantiomerenüberschuss zu isolieren<sup>[33]</sup>.

### 3.1.1.1 Darstellung von enantiomerenreinen 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäuredimethylester (**6**)

Die Darstellung der enantiomerenreinen Edukte die für die Synthese der Diester **R-6** bzw. **S-6** benötigt werden, sollte trotz gute Ergebnisse in enantioselektiven Kupplungsreaktionen, durch Racematspaltung erfolgen. Der Grund ist der zu erwartende höhere Enantiomerenüberschuss, der für die verwendeten Methoden >99% beträgt. Die Synthese der enantiomerenreinen Diester **R-6** bzw. **S-6** erfolgte über zwei in der Literatur bekannte Syntheserouten, die im Folgenden besprochen werden.

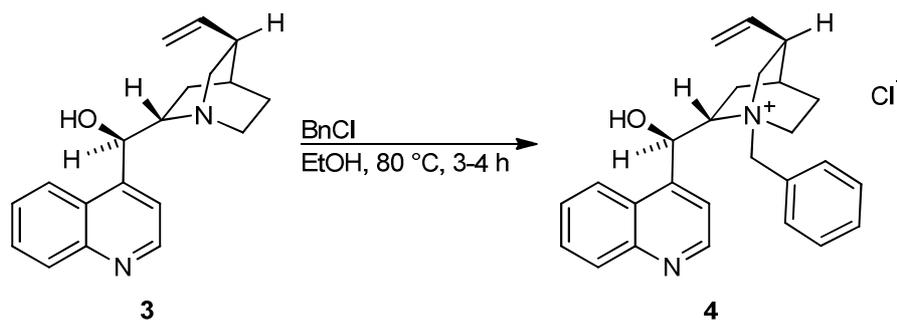
#### 3.1.1.1.1 Synthese des enantiomerenreinen Diesters **6** ausgehend von BINOL **2**

Die Synthese von racemischen BINOL **rac-2** erfolgt nach der Methode von *Ding et al.*<sup>[35]</sup> durch oxidative Homokupplung von 2-Naphthol (**1**), welches in wässriger FeCl<sub>3</sub>-Lösung suspendiert wird (Abb. 3.1). Bei dieser Reaktion wird durch eine Einelektronenoxidation ein Naphtholradikal gebildet, das anschließend mit einem weiteren Naphtholmolekül zu einer ebenfalls radikalischen Verbindung koppelt. Die Aromatizität des Kupplungsproduktes wird durch Oxidation mit Luftsauerstoff und unter Abspaltung eines Protons wiederhergestellt.



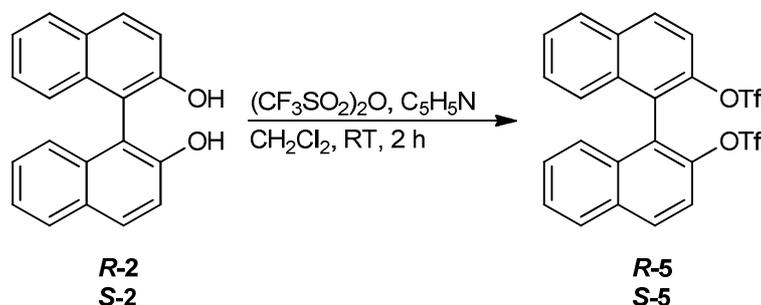
**Abb. 3.1:** Kupplungsreaktion von 2-Naphthol zu dem racemischen Binaphthyl **rac-2**.

Die anschließende Trennung des Racemats erfolgt über eine von *Cai et al.* entwickelte Methode<sup>[36]</sup>: Durch die Verwendung von (8*S*,9*R*)-(-)-*N*-Benzylcinchonidiniumchlorid (NBCC) (**4**) als chiralem Reagenz können beide Enantiomere in hohen chemischen Ausbeuten und optischen Reinheiten erhalten werden. Dabei werden nur 0.55 äquimolare Mengen des chiralen Hilfsreagenz eingesetzt. Ein großer Vorteil ist die einfache Rückgewinnung des NBCCs (>80%) durch Aufarbeiten der anfallenden wässrigen Phase. Jedoch ist der Preis des chiralen Salzes hoch. Es sollte daher mit wenig Aufwand aus dem kostengünstigen Cinchonidin (**3**) und Benzylchlorid synthetisiert werden (Abb. 3.2).



**Abb. 3.2:** Synthese des chiralen Hilfsreagens NBCC **4**.

Die Racematspaltung des BINOLs führt in guten Ausbeuten zu den enantiomerenreinen Verbindungen (*R*)-BINOL (**R-2**) und (*S*)-BINOL (**S-2**) mit einem ee > 99%. Überprüft wurde die optische Reinheit durch die Bestimmung des spezifischen Drehwerts. Diese stimmen mit +34.5° (**R-2**) und -34.5° (**S-2**) mit den Literaturwerten (+34.3°, **R-2** und -34.0°, **S-2**)<sup>[36]</sup> sehr gut überein. Um die Substitution der Hydroxygruppe zu ermöglichen, wurde das enantiomerenreine BINOL (**2**) in das Triflat **5** überführt<sup>[37]</sup>. Die Umsetzung von BINOL (**2**) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid erfolgte in trockenem Dichlormethan in Anwesenheit von Pyridin (Abb. 3.3). Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung konnten die Bistriflate **R-5** bzw. **S-5** in Ausbeuten von 82% bzw. 84% isoliert werden.



**Abb. 3.3:** Synthese der Bistriflate **R-5** bzw. **S-5** ausgehend von Binaphthol **R-2** bzw. **S-2**.

Die Carbonylierung des Triflats **5** zum Diester **6** erfolgte nach einer literaturbekannten Synthese<sup>[38]</sup> (Abb. 3.4). Dazu wurden die Triflate in trockenem DMSO gelöst und mit Methanol sowie *N,N*-Diisopropylethylamin versetzt. Anschließend wurden katalytische Mengen Palladiumacetat und 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp) hinzugegeben, der Reaktionskolben mehrmals mit Kohlenstoffmonoxid geflutet und ein Druck von etwa 1.5 bar eingestellt. Nach 72 h Rühren bei 80 °C und anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung konnten die Diester **R-6** bzw. **S-6** in Ausbeuten von > 60% erhalten werden.

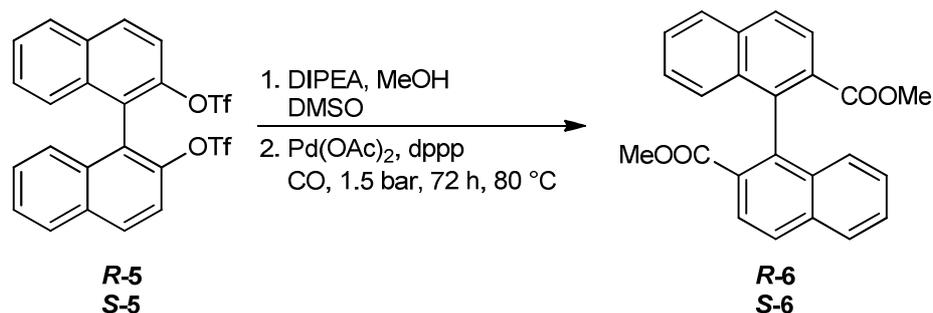


Abb. 3.4: Carboxymethylierung des enantiomerenreinen Bistriflats **5**.

### 3.1.1.1.2 Synthese des enantiomerenreinen Diesters **6** über die Carbonsäure **12**

Die Synthesevorschrift zur Herstellung des Diesters **6** nach *Seki et al.*<sup>[39]</sup> erfolgt ausgehend von kostengünstigem 2-Methylnaphthalin (**7**) (Abb. 3.5). Durch die eisenkatalysierte Bromierung der 1-Position konnte 1-Brom-2-methylnaphthalin (**8**) nach Destillation in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Bei der kobaltvermittelten Oxidation der Methylgruppe ist zu beachten, dass diese nur mit einem Zusatz von Natriumbromid und AIBN als Radikalstarter gelingt. Die anschließende Veresterung der Carbonsäure **9** erfolgte in Methanol mittels Thionylchlorid. Der Ester **10** konnte in einer Ausbeute von 90% isoliert werden. Die darauffolgende, kupfervermittelte Kupplungsreaktion verlief quantitativ. Nach Entfernen von Kupferpulver und Kupferbromid kann der Diester **6** als leicht beigefarbener Feststoff in guten Ausbeuten erhalten werden.

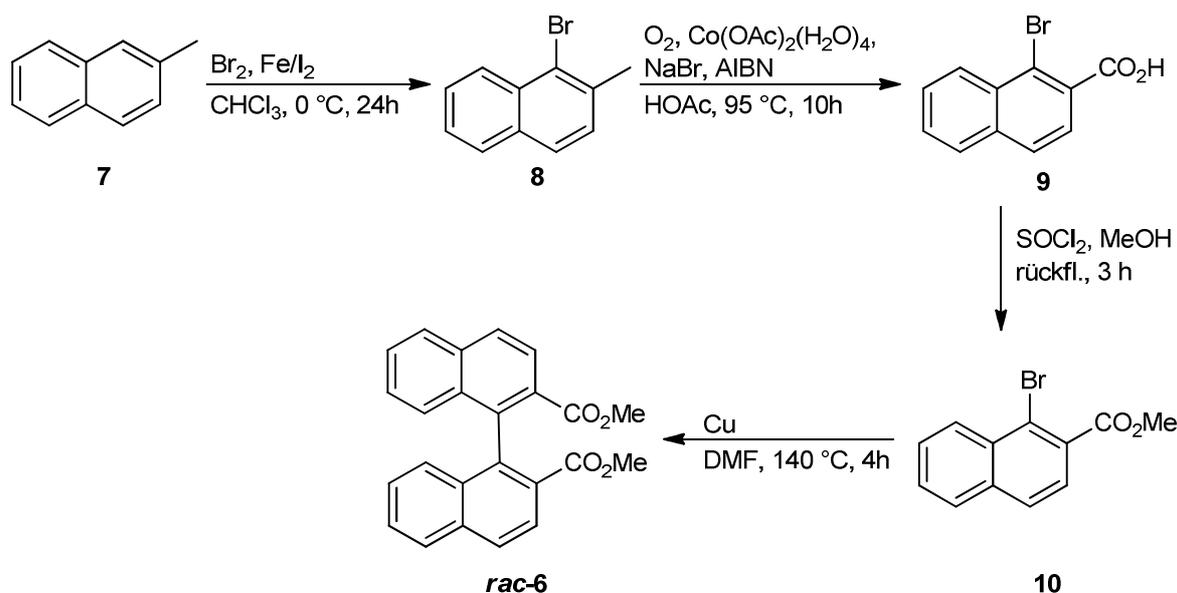
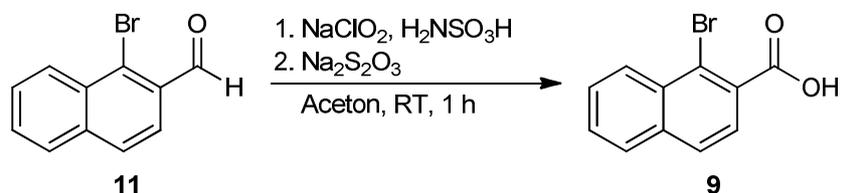


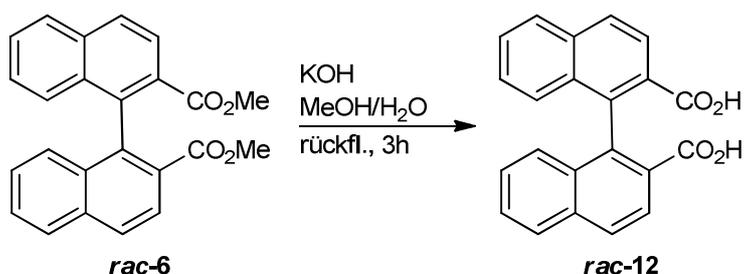
Abb. 3.5: Synthese des racemischen Diester **rac-6** ausgehend von 2-Methylnaphthalin (**7**).

Trotz des Einsatzes von Natriumbromid und AIBN bei der Oxidation verlief diese nicht immer vollständig, sondern blieb manchmal auf der Stufe des Aldehyds stehen. 1-Brom-2-naphthalanal (**11**) kann jedoch mit Natriumchlorit zur entsprechenden Carbonsäure **9** oxidiert werden (Abb. 3.6).



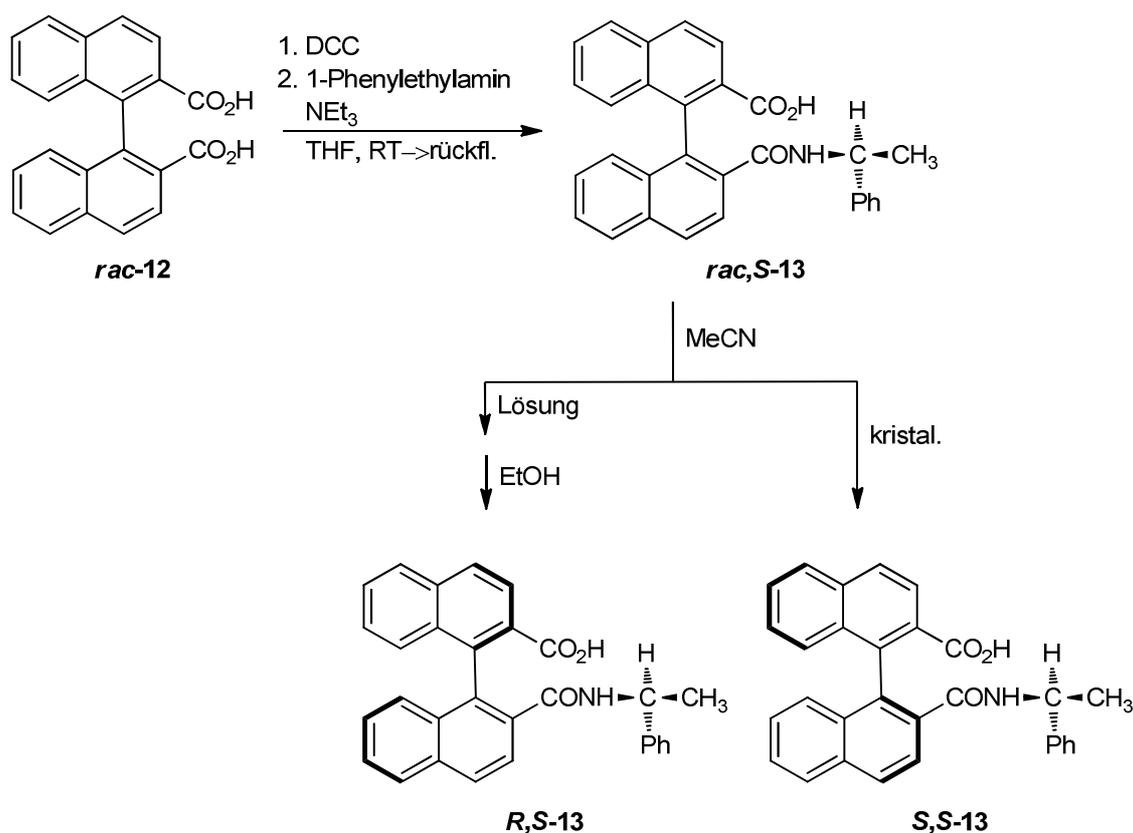
**Abb. 3.6:** Oxidation des Aldehyds **11** zur entsprechenden Carbonsäure **9**.

Für die Racematspaltung wird die Carbonsäure **rac-12** benötigt, welche durch basische Verseifung des Diesters **rac-6** in guter Ausbeute synthetisiert wurde (Abb. 3.7).



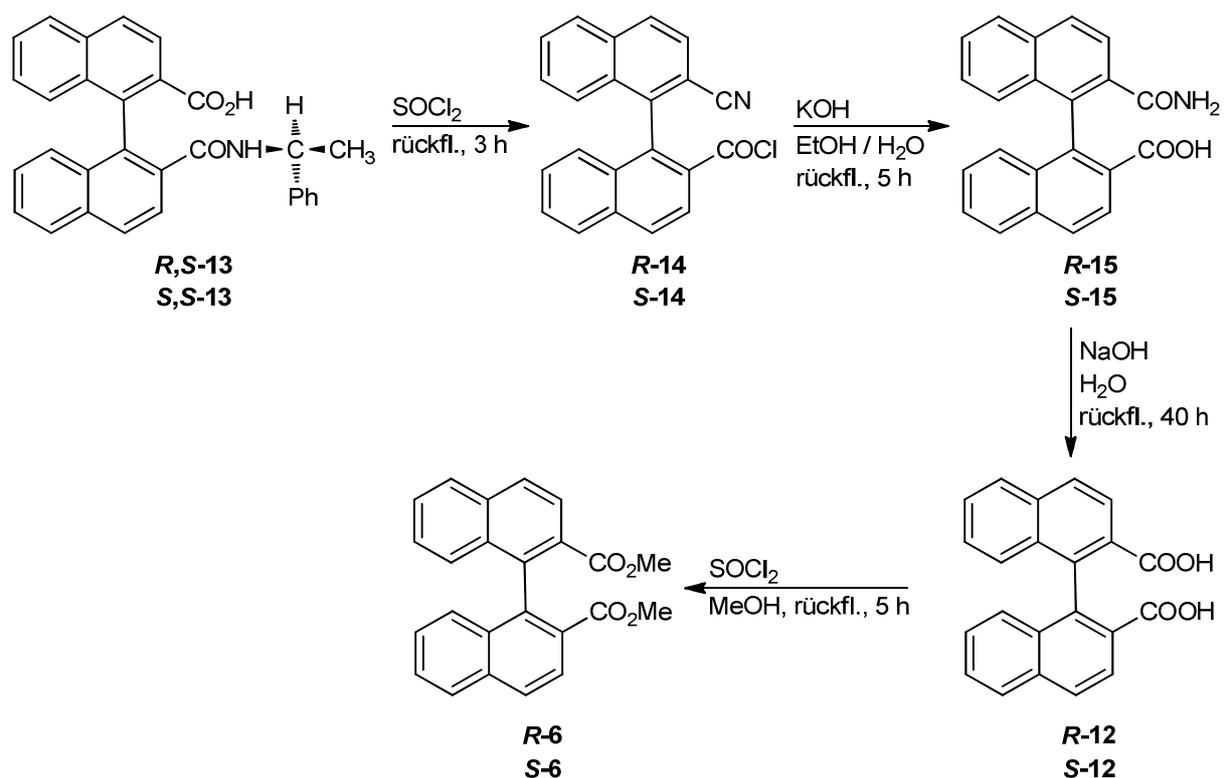
**Abb. 3.7:** Verseifung des racemischen Diesters **rac-6**.

Die Trennung der Enantiomere erfolgte nach einer Vorschrift von Ôi et al.<sup>[40]</sup>: Die racemische Carbonsäure **rac-12** wurde in absolutem THF mit DCC und 1-Phenylethylamin zum diastereomeren mono-Amid **rac,S-13** umgesetzt. Durch Umkristallisation in Acetonitril konnte **S,S-13** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden. Das in Lösung verbleibende **R,S-13** wurde nach Entfernen des Acetonitrils aus Ethanol rein umkristallisiert (Abb. 3.8). Durch die Bildung von Diastereomeren konnte der Enantiomerenüberschuss direkt durch Messung von <sup>1</sup>H-NMR Spektren bestimmt werden. Die Methylgruppe der Verbindung **S,S-13** zeigt eine Resonanz bei einer Verschiebung von 1.04 ppm und die des (*R,S*)-Amins **R,S-13** bei einer Verschiebung von 0.84 ppm. Durch Integration der Signale wurde ein ee > 99% für beide Enantiomere bestimmt.



**Abb. 3.8:** Enantiomertrennung nach Ôi *et al.*, Bildung des diastereomeren mono-Amins **13**<sup>[40]</sup>.

Nach Trennung des Racemats wurde für die Rückgewinnung der Carbonsäure **12** die in Abb. 3.9 gezeigte Reaktionssequenz für **R,S-13** und **S,S-13** durchgeführt. Dazu wurde das erhaltene Amid mittels der „von Brawn-Reaktion“ in das Nitril **R-14** bzw. **S-14** überführt. Nach Hydrolyse konnten die enantiomerenreinen Carbonsäuren **R-12** bzw. **S-12** erhalten werden, die anschließend durch Umsetzung mit Thionylchlorid in Methanol zu den Diestern **R-6** bzw. **S-6** reagierten. Die Ausbeuten der enantiomerenreinen Diester ausgehend von racemischer Carbonsäure lagen bei etwa 35%.

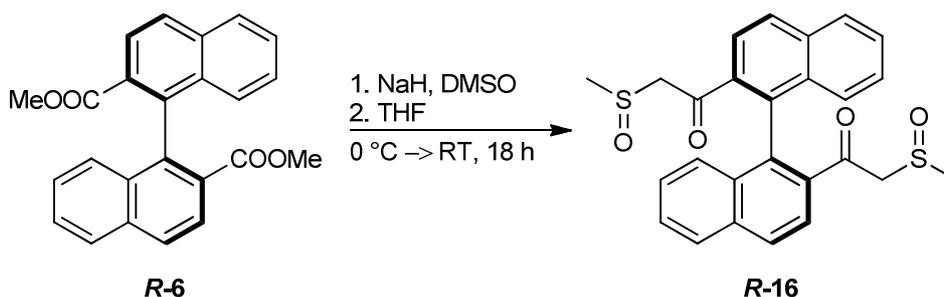


**Abb. 3.9:** Rückgewinnung der Carbonsäure **12** und weitere Umsetzung zum Diester **6**.

Beide Syntheserouten haben Vor- und Nachteile. Die als erstes vorgestellte Reaktionssequenz ausgehend von 2-Naphthol (**1**) ist wegen der einfachen Enantiomertrennung, die auch in Ansatzgrößen von bis zu 30 g durchgeführt werden kann, sehr interessant. Jedoch ist der Reaktionsschritt zum Triflat recht kostspielig. Zudem ist die Carbonylierung des Triflats nicht trivial und durch den nötigen Einsatz einiger Hilfsreagenzien recht teuer. Diese ist auch nur in einem 10 mmolaren Maßstab handhabbar. Dagegen bietet die Syntheseroute ausgehend von 2-Methylnaphthalin eine kostengünstige Alternative. Der Schwachpunkt ist hier jedoch die Racematspaltung, die sehr aufwendig und nur in einem Maßstab von ca. 40 mmol durchführbar ist.

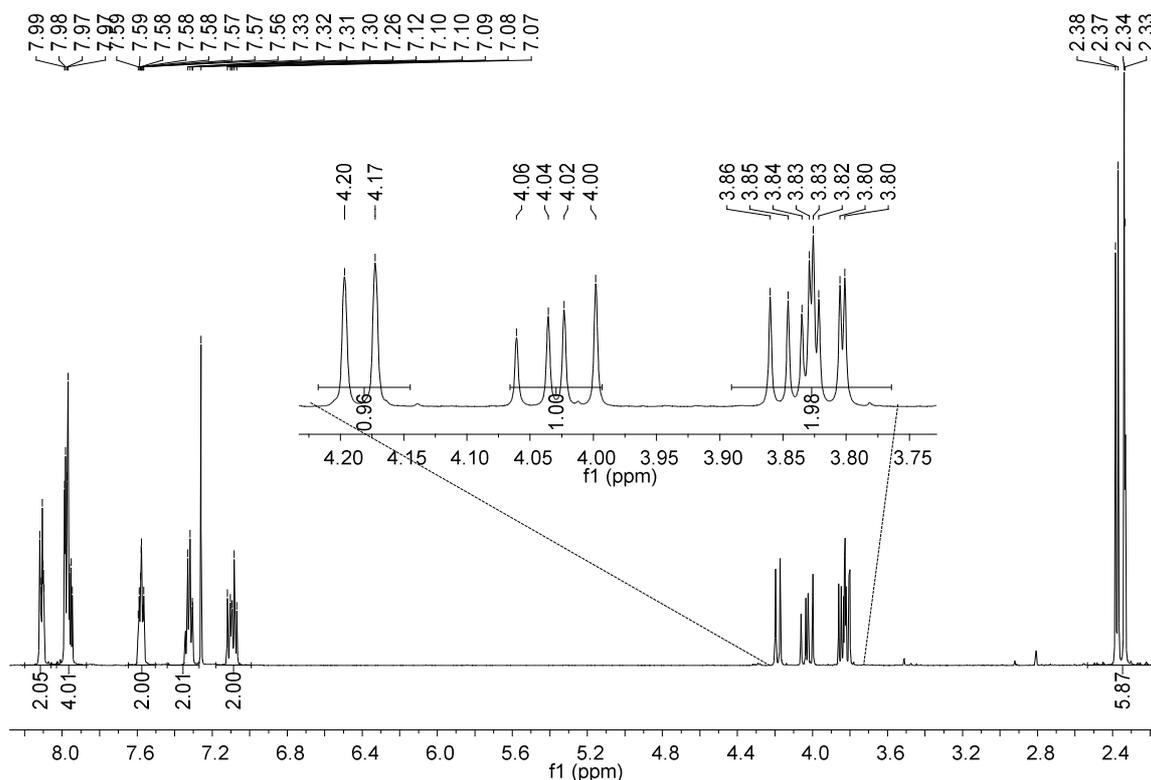
### 3.1.1.2 (*R,S*)-2,2'-Di(3,(5)-pyrazolyl)-1,1'-binaphthyl (*R*-19, *S*-19)

Die Umsetzung aromatischer Acetylverbindungen mit DMF-DMA ist im Arbeitskreis Thiel etabliert. Die anschließende Zyklisierung der entstandenen Aryldimethylaminopropenone mit Hydrazin führt zu den gewünschten Arylpyrazolen. Um dieser Syntheseroute zu folgen, wurde die von *Corey et al.* entwickelte Reaktion zur Herstellung von Acetylverbindungen aus Carbonsäureestern<sup>[41]</sup> mit Verbindung **6** durchgeführt. Im ersten Schritt wurde (hier am Beispiel des (*R*)-Enantiomers **R-6** gezeigt) (*R*)-2,2'-Dicarboxylat-1,1'-binaphthyl (**R-6**) mit NaH/DMSO zum Sulfoxid **R-16** umgesetzt (Abb. 3.10). Dabei reagierte NaH mit DMSO bei 75 °C vollständig zu dem entsprechenden Methylsulfinyl-Carbanion. Es ist zu beachten, dass das Carbanion sehr reaktiv gegenüber Sauerstoff und Wasser ist und somit unter streng inerten Bedingungen gearbeitet werden muss. Die anschließende Umsetzung des Sulfinylcarbanions, sowohl mit dem enantiomerenreinen als auch mit dem racemischen Diester, führte zu einem  $\beta$ -Ketosulfoxidation, welches nach Hydrolyse mit HCl zu dem entsprechenden  $\beta$ -Ketosulfoxid **R-16** in einer Ausbeute von 83% reagierte.



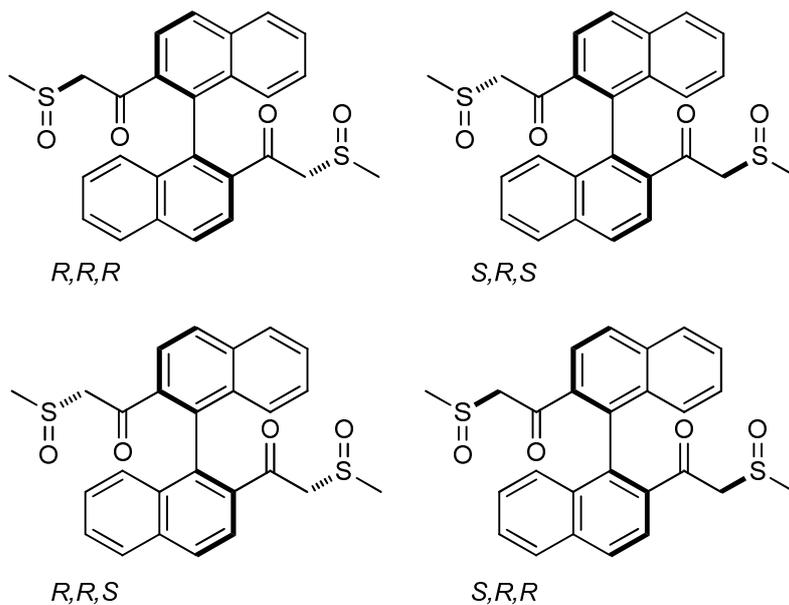
**Abb. 3.10:** Synthese der enantiomerenreinen Ligandvorstufe am Beispiel des (*R*)-Enantiomers **R-16**.

Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **R-16** weist vier Resonanzen mit gleicher Intensität im Bereich von 2.3–2.4 ppm für die chiralen Methylsulfinideinheiten auf. Zudem können acht Dubletts mit typisch geminaler Kupplungskonstante von etwa 15 Hz den diastereotopen Methylenprotonen zugeordnet werden (Abb. 3.11). Die Signale für die Naphthylprotonen liegen als Multiplett im Bereich von 8.15–7.05 ppm vor.



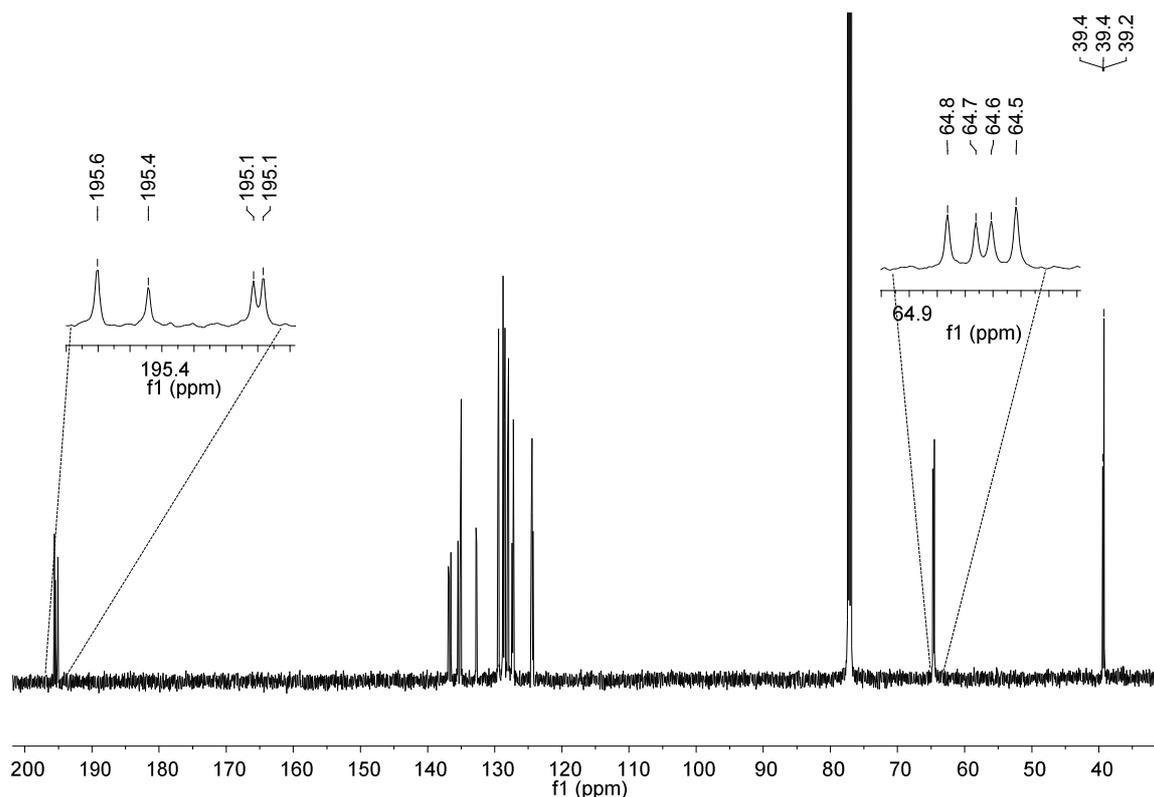
**Abb. 3.11:** Ausschnitt des  $^1\text{H-NMR}$  Spektrums von (*R*)-2,2'-Di(methylsulfinylacetyl)-1,1'-binaphthyl (**R-16**) mit der Aufspaltung der Methylenprotonen.

Die vier Resonanzen der Methylgruppen sowie das Aufspaltungsmuster der Methylenprotonen deuten auf ein 1:2:1 Gemisch von den in der Abb. 3.12 gezeigten, (*R,R,R*)-, (*R,R,S*)- [= (*S,R,R*)-] und (*S,R,S*)-Diastereomere hin.



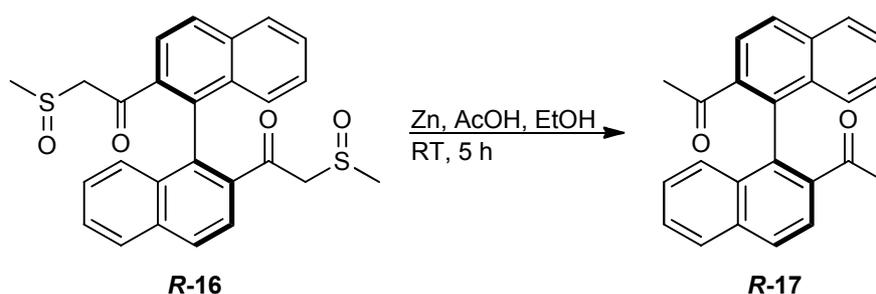
**Abb. 3.12:** Im  $^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum beobachtete Isomere des  $\beta$ -Ketosulfoxids **R-16**.

Ebenfalls kann im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum die Vervierfachung des Signalsatzes beobachtet werden (Abb. 3.13): So zeigt das Ketonkohlenstoffatom Signale bei Verschiebungen von 195.6, 195.4, 195.1 195.1 ppm. Die Methylenkohlenstoffatome weisen ebenfalls vier Resonanzen bei  $\delta = 64.8, 64.7, 64.6$  und  $64.5$  ppm auf. Im IR Spektrum werden typisch intensive Banden für die CO und SO Bindungen bei Wellenzahlen von  $1681$  und  $1031\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.



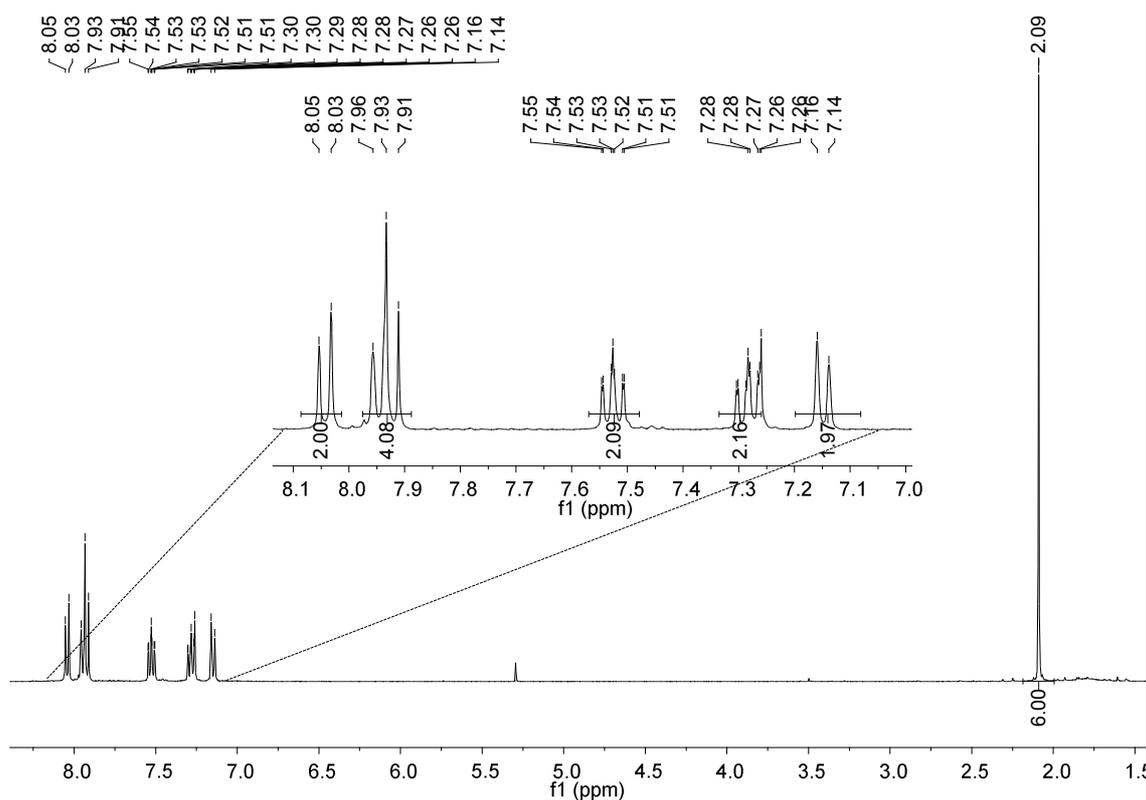
**Abb. 3.13:**  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum des  $\beta$ -Ketosulfoxid **16**. Vergrößert dargestellt sind die Resonanzen der Carbonyl- und der Methylen-Kohlenstoffatome.

Für die anschließende Reduktion zum Diketon **17** konnte eine Literaturvorschrift von *Russell et al.* aufgegriffen werden<sup>[42]</sup>. Dazu wurde das  $\beta$ -Ketosulfoxid **16** in einem Essigsäure/Ethanol-Gemisch mit Zink bei Raumtemperatur gerührt (Abb. 3.14). Nach Aufarbeitung der Suspension konnte die Acetylverbindung **17** in einer Ausbeute von 87% isoliert werden.



**Abb. 3.14:** Reduktion des  $\beta$ -Ketosulfoxids **R-16** zu (*R*)-2,2-Diacetyl-1,1-binaphthyl **R-17**.

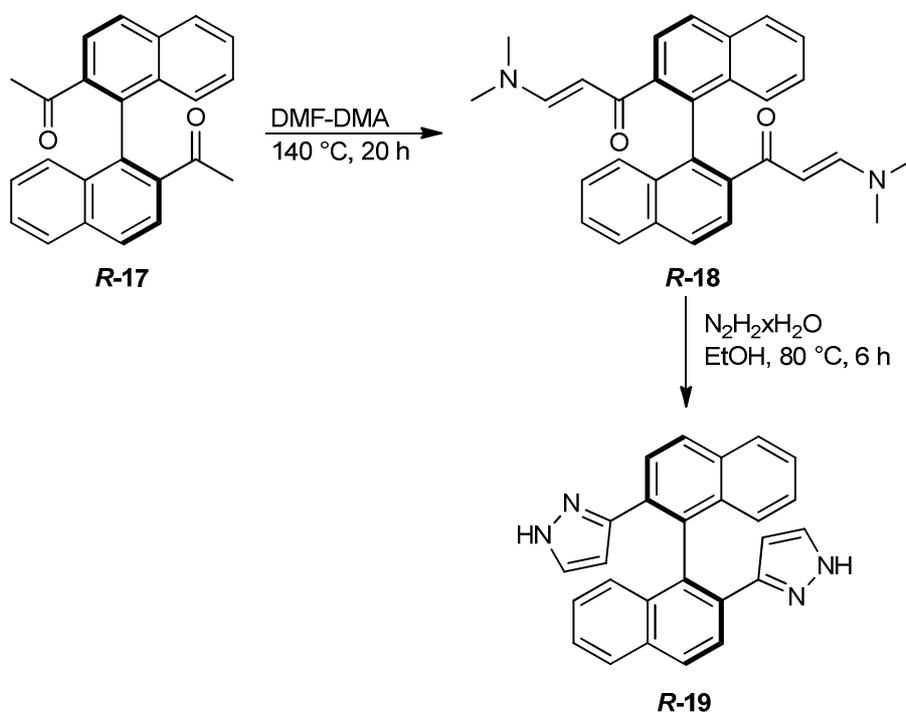
Die Verbindung **17** weist die typische Resonanzen für Acetylverbindungen im  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta = 2.09$  ppm) (Abb. 3.15) und im  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta = 201.4, 29.4$  ppm) Spektrum auf. Die Binaphthylprotonen zeigen im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum Resonanzen im Aromatenbereich von 8.05–7.14 ppm mit typischen Aufspaltungsmuster.



**Abb. 3.15:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Acetylverbindung **17**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Im IR Spektrum kann zudem die charakteristische CO Bande bei  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1689 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die weitere Umsetzung zum Bispyrazolylbinaphthyl **19** ist in Abb. 3.16 dargestellt. Die Kondensationsreaktion von Bisacetylnaphthyl mit DMF-DMA konnte analog nach einer Literatur bekannten Synthesevorschrift bei  $140^\circ\text{C}$  erfolgreich durchgeführt

werden<sup>[43]</sup>. Nach Aufarbeitung konnte die Verbindung (*R*)-2,2'-Bis(3-(dimethylamino)prop-2-en-1-onyl)-1,1'-binaphthyl (**18**) als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 75% isoliert werden.



**Abb. 3.16:** Reaktionsschritte zur Synthese des chiralen Bispyrazolyl liganden **19** am Beispiel des *R*-Enantiomers.

Anhand verschiedener spektroskopischer Messmethoden konnte **18** eindeutig charakterisiert werden. Die Zuordnung der Resonanzen der Aminopropenoneinheit ist sowohl im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (Abb. 3.17) mit Hilfe einer H,H-COSY-NMR Messung als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum über eine CH-HMQC Messung möglich. Die Methylgruppen können Resonanzen bei 2.83 und 2.15 ppm zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung der Protonen in  $\beta$ -Position des Ketons beträgt 7.30 ppm (Kohlenstoffatom im <sup>13</sup>C-NMR, 152.7 ppm) und der in  $\alpha$ -Position 4.87 ppm (Kohlenstoffatom im <sup>13</sup>C-NMR, 97.1 ppm). Zudem ist die Carbonylfunktion der Keto-Einheit im IR Spektrum durch ihre intensive Bande bei 1637 cm<sup>-1</sup> und im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum durch eine chemische Verschiebung von 191.5 ppm charakterisiert.

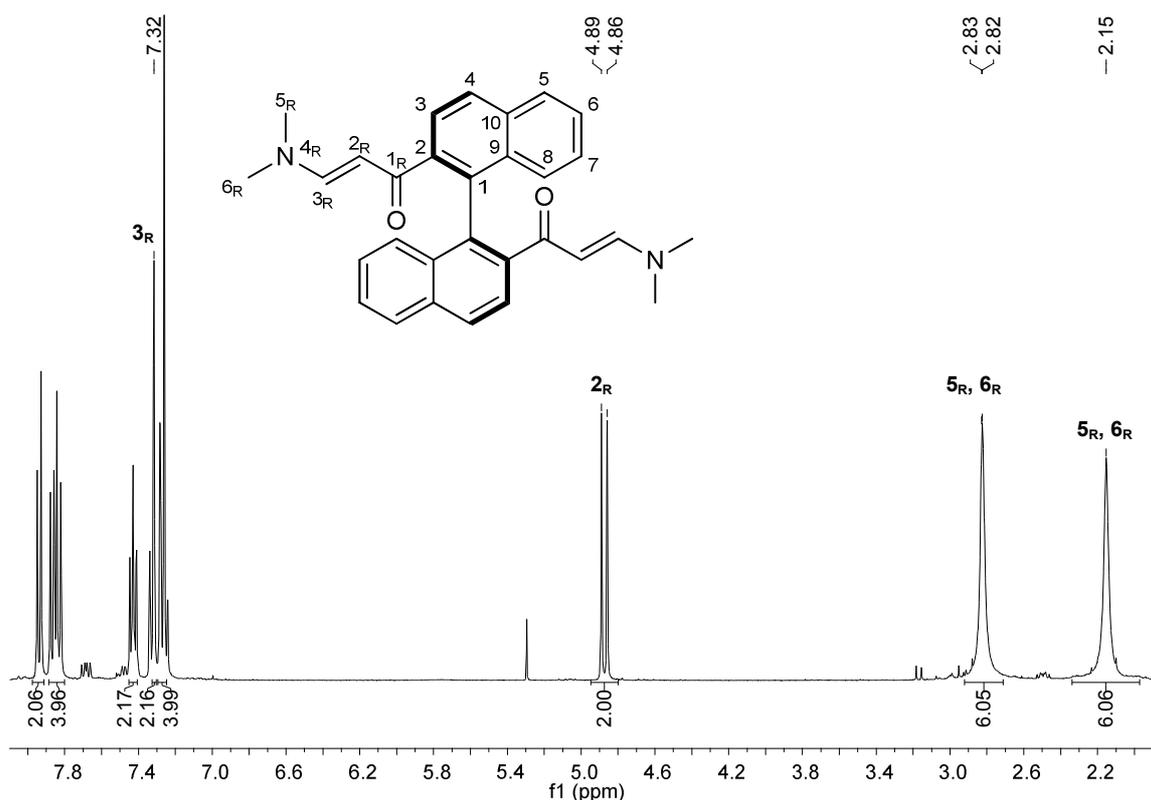
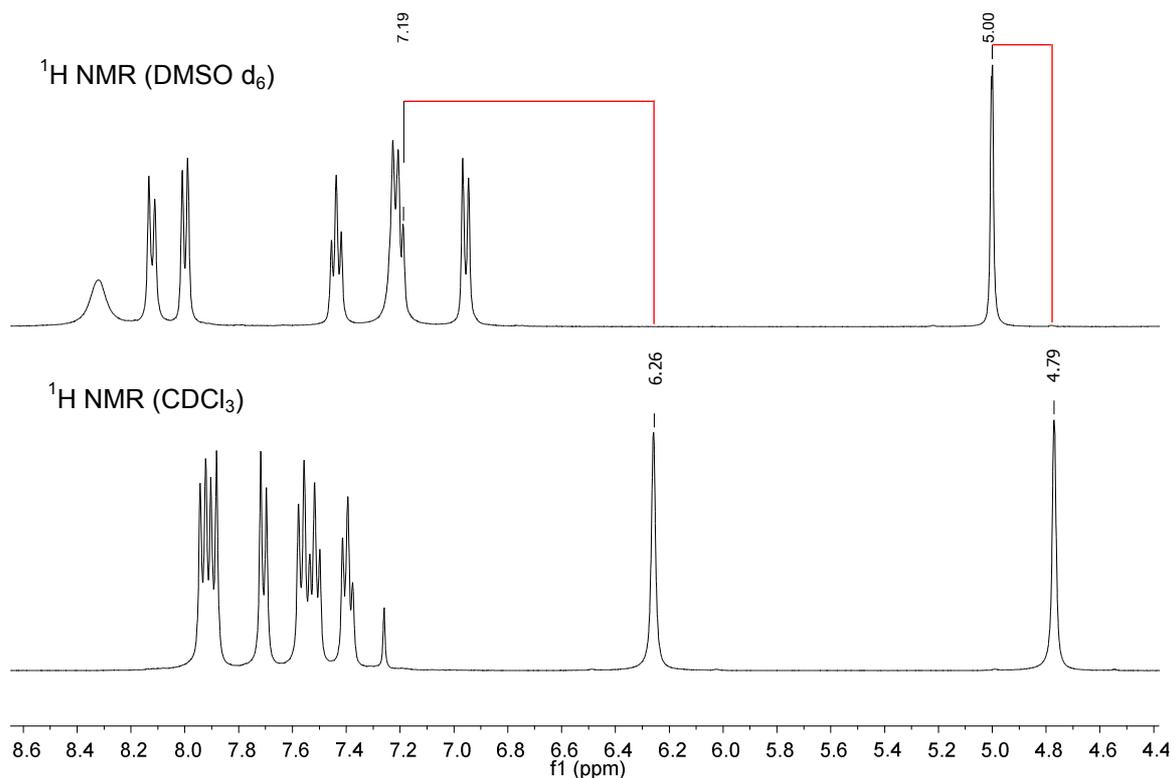


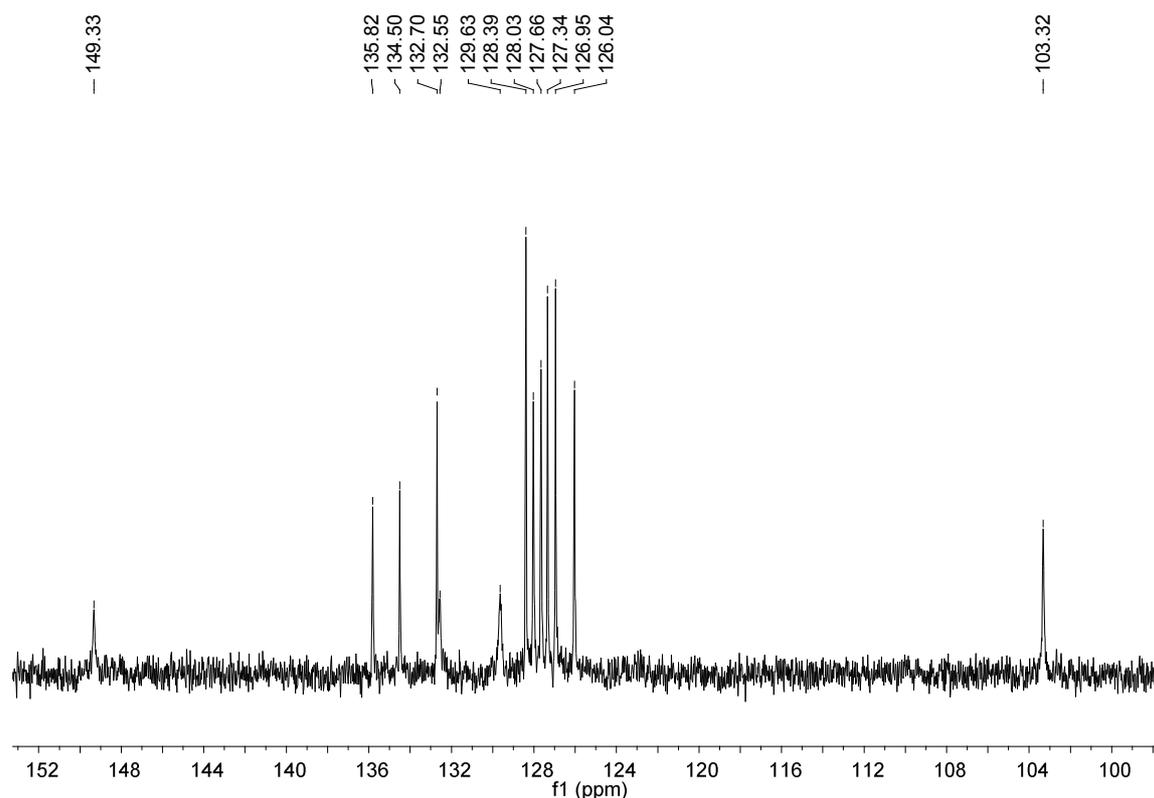
Abb. 3.17:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des Aminopropenons **18**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Im letzten Reaktionsschritt wurde Verbindung **18** unter Ringschluss mit Hydrazinhydrat zu dem gewünschten Bispyrazolylbinaphthyl **19** in einer Ausbeute von 82% umgesetzt. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum gemessen in  $\text{CDCl}_3$  zeigt das typische Pattern der Naphthyleinheit im Aromatenbereich. Die Resonanz der NH-Protonen schiebt zu ungewöhnlich tiefem Feld ( $\delta = 14.4$  ppm). Dies ist ein Indiz dafür, dass die Protonen in einer starken Wasserstoffbrückenbindung involviert sind. In  $[\text{d}_6]$ -DMSO, welches für seine starke Protonenakzeptoreigenschaft bekannt ist, zeigen die NH-Protonen eine Verschiebung zu  $\delta = 12.7$  ppm. Die CH-Protonen der Pyrazole können den zwei Resonanzen bei  $\delta = 4.79$  ppm ( $\text{H}_{4_{\text{pz}}}$ ; in  $[\text{d}_6]$ -DMSO: 5.00 ppm) und 6.26 ppm ( $\text{H}_{5_{\text{pz}}}$ ;  $[\text{d}_6]$ -DMSO: 7.19 ppm) zugeordnet werden (Abb. 3.18). Die starke Abschirmung von  $\text{H}_{5_{\text{pz}}}$  in  $\text{CDCl}_3$ , welches schwache Protonenakzeptoreigenschaften aufweist zeigt, dass eine supramolekulare Struktur vorliegen muss, welche in DMSO zerstört wird. Dieser Sachverhalt erklärt auch die stark lösungsmittelabhängige optische Rotation von **R-19** (**S-19**). Diese beträgt gemessen in  $\text{CDCl}_3$   $[\alpha]_{589}^{21} = +365^\circ$  ( $-362^\circ$ ) und in DMSO  $[\alpha]_{589}^{21} = -46^\circ$  ( $45^\circ$ ).



**Abb. 3.18:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **19** gemessen in DMSO (oben),  $\text{CDCl}_3$  (unten).

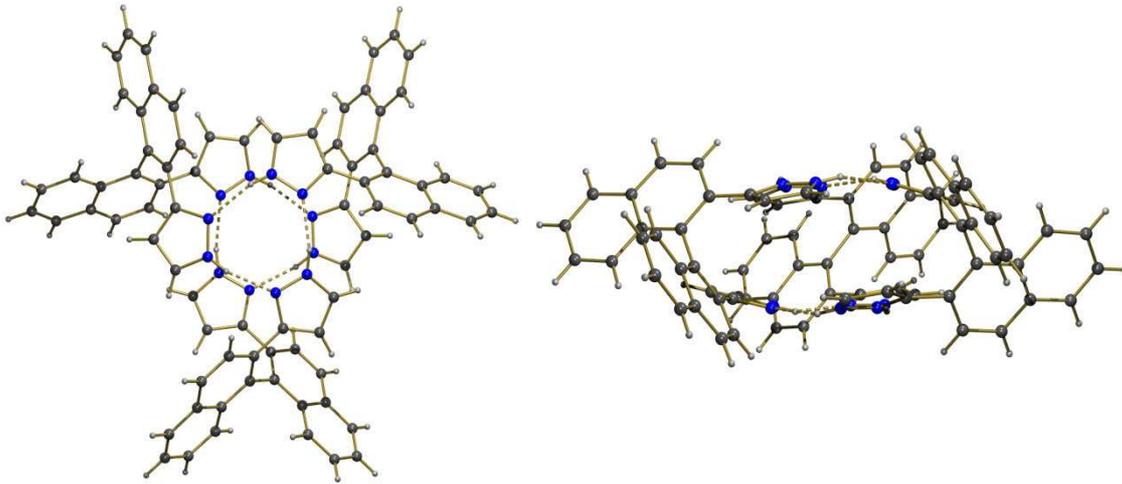
Von der Bispyrazolverbindung **19** wurde ebenfalls ein  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen (Abb. 3.19). Das verbreiterte Singulett kann dem quartären Kohlenstoffatom  $\text{C3}_{\text{pz}}$  zugeordnet werden. Die Pyrazolkohlenstoffatome  $\text{C5}_{\text{pz}}$  und  $\text{C4}_{\text{pz}}$  zeigen Resonanzen zu  $\delta = 132.7$  und  $103.2$  ppm. Die verbleibenden Signale im Aromatenbereich von  $\delta = 135.8$ – $126.0$  können den Naphthylkohlenstoffatomen zugeordnet werden. Die  $\text{NH}$ -,  $\text{CH}$  und  $\text{CH}_3$ -Gruppen weisen intensive, breite IR-Banden im Bereich von  $3160$ – $2750$   $\text{cm}^{-1}$  auf. Zudem kann die  $\text{C}=\text{N}$  Streckschwingung bei einer Wellenlänge von  $1617$   $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden.



**Abb. 3.19:**  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum des Bispyrazolylobinaphthyls **19**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

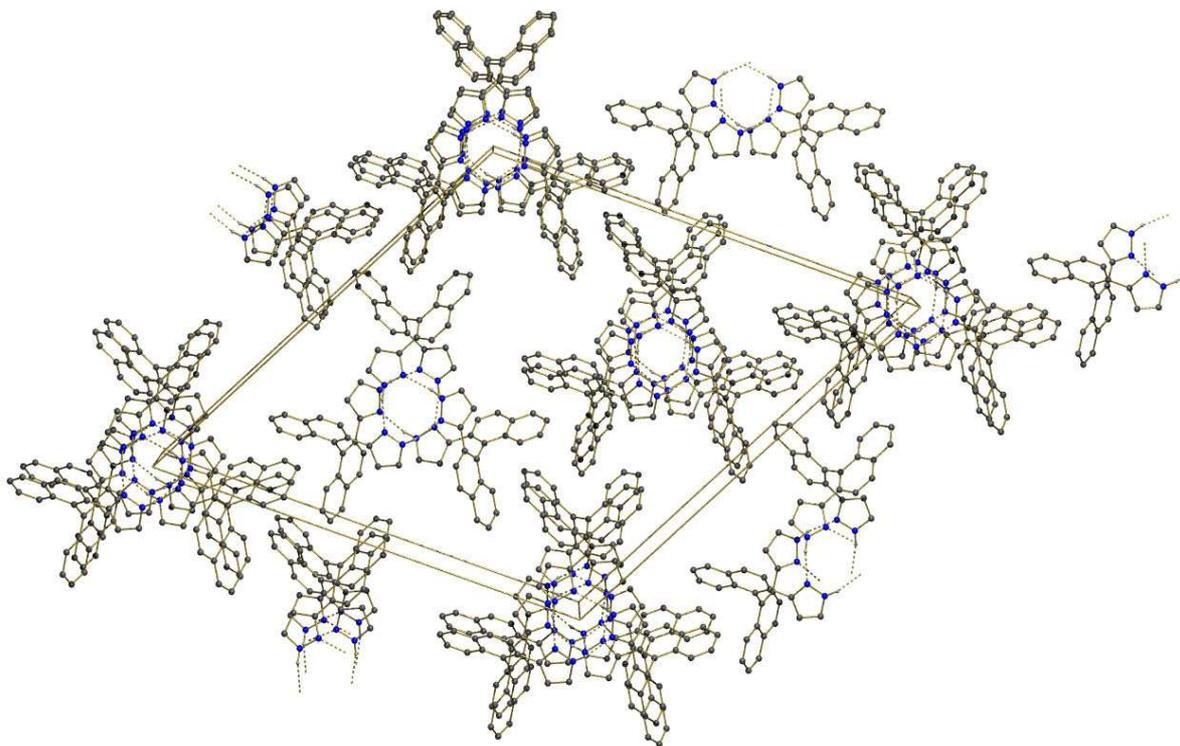
Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Chloroformlösung von **R-19** konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Untersuchung mittels Röntgenbeugung geeignet waren. Das hexagonale Kristallsystem besitzt die chirale Raumgruppe  $R3$ , dessen Elementarzelle folgende Abmessungen aufweist:  $a = 28.5064(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 28.5064(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.56930(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Es ist bekannt, dass Pyrazole, die sowohl Protonendonor- als auch Protonenakzeptorgruppen besitzen, ein über Wasserstoffbrücken gebundenes Trimer oder Tetramer im Festkörper ausbilden können<sup>[44]</sup>. In diesem Fall sind beide Pyrazolgruppen in je einem Trimer über Wasserstoffbrücken mit zwei weiteren Molekülen von **R-19** gebunden. Dadurch bildet sich eine Struktur ähnlich einem Turbinenrad aus (Abb. 3.20) in der der Torsionswinkel der Binaphthyle  $75.6^\circ$  beträgt. Der N...N Abstand zweier Liganden liegt in einem Bereich von  $2.82\text{--}3.02 \text{ \AA}$ . Diese Bindungslänge belegt, dass in  $[\mathbf{R-19}]_3$  eine starke Wechselwirkung der N...H-N ( $2.85 \text{ \AA}$ ) vorliegt, was auch die Verschiebung des NH-Protons im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum, gemessen in  $\text{CDCl}_3$  ( $14.4 \text{ ppm}$ ) erklärt. Nun kann ebenfalls die starke Verschiebungen der  $\text{H}_{4_{\text{pz}}}$ - und  $\text{H}_{5_{\text{pz}}}$ -Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ) geklärt werden. Die Struktur zeigt, dass die beiden Protonen im Abschirmungskegel des über oder unter ihnen liegenden Pyrazols lokalisiert sind und

somit zu höherem Feld verschoben werden. Weitere wichtige Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 1 wiedergegeben.



**Abb. 3.20:** Auf- und Seitenansicht des durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten Trimers.

In Abb. 3.21 lässt sich erkennen, dass die Trimere sich säulenförmig entlang der kristallographischen c-Achse anlagern. Eingelagerte Lösungsmittelmoleküle wurden wegen Fehlordnung nicht abgebildet.

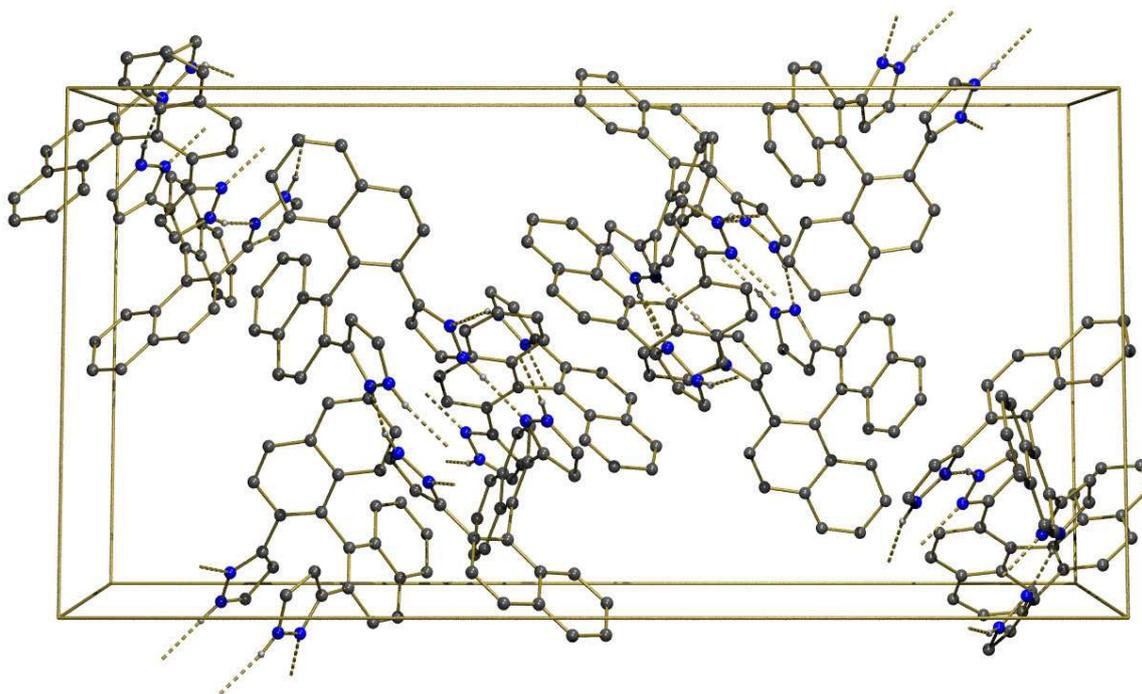


**Abb. 3.21:** Säulenförmige Orientierung der Trimere entlang der kristallographischen c-Achse.

**Tabelle 1:** Wichtige Bindungslängen, Winkel und Torsionswinkel der Verbindung **R-19**

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
N(1)-N(2)	1.342(3)	N(1)-N(2)-C(24)	118.60(14)
N(3)-N(4)	1.348(3)	N(3)-N(4)-C(28)	118.52(15)
N···H	2.018	N···H-N	158.21
N···H-N	2.854	C(2)-C(1)-C(11)-C(12)	74.7

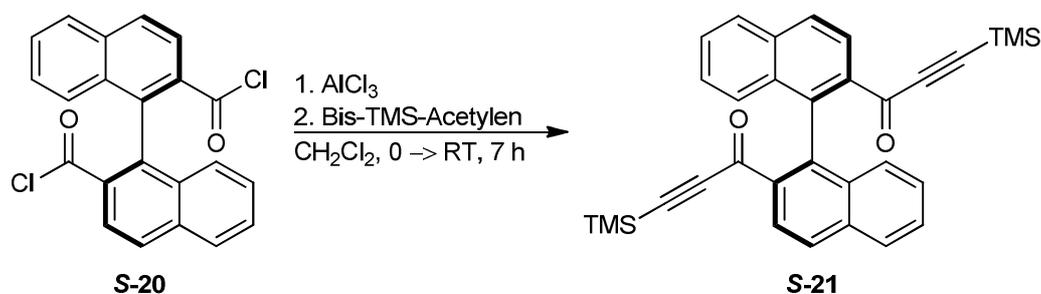
Wie schon erwähnt wurden die Syntheseschritte auch mit racemischen Edukten durchgeführt. Es gelang durch Abdampfen einer Ligand-Chloroform-Lösung Einkristalle zu erhalten, die für die röntgenkristallographischen Untersuchungen geeignet waren. In Abb. 3.22 ist die Elementarzelle mit den Abmessungen  $a = 15.3653(4)$  Å,  $b = 32.7843(10)$  Å,  $c = 15.6765(5)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90.868(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  der Verbindung **rac-19** dargestellt. Das monokline Kristallsystem besitzt die Raumgruppe  $P2_1/n$ . Wie schon beim enantiomerenreinen Liganden findet eine Trimerbildung über starke Wasserstoffbrückenbindung (1.96–2.04 Å) statt, wobei immer drei **R-19** oder drei **S-19** Moleküle miteinander verbrückt sind. In der vorliegenden Elementarzelle sind jeweils drei unterschiedliche **R-19** und **S-19** Moleküle kristallisiert. Der Torsionswinkel der Binaphthyleinheiten liegt ähnlich wie in der enantiomerenreinen Verbindung bei  $76.2^\circ$ . Die NMR-Daten entsprechen, wie zu erwarten war, denen der enantiomerenreinen Verbindungen **R-19** und **S-19**.



**Abb. 3.22:** Elementarzelle der racemischen Verbindung **rac-19**. Zur besseren Übersicht werden die Protonen nicht dargestellt.

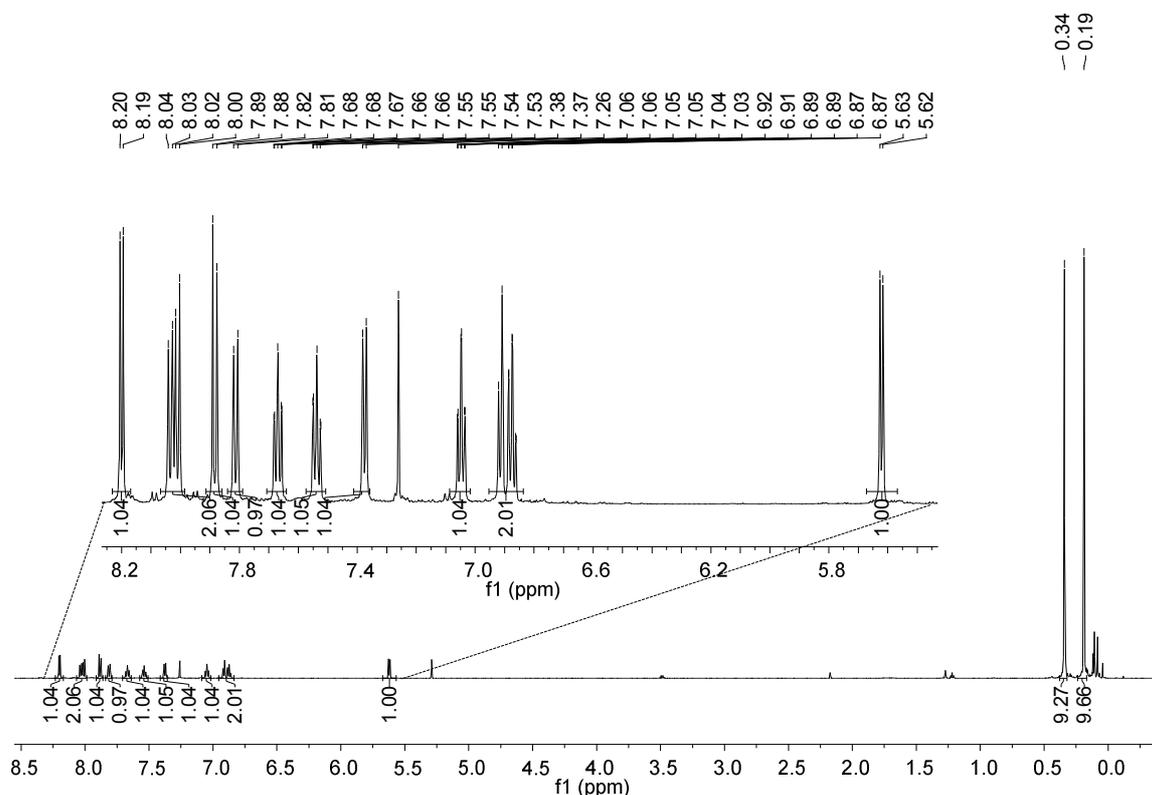
### 3.1.1.3 Syntheseversuch des Bispyrazolylnaphthyls **19** über die Zwischenstufe des Alkinons **22b**

Eine weitere Möglichkeit Pyrazole zu realisieren, ist die Synthese über ein Alkinon<sup>[45]</sup>, welche den Vorteil eines kürzeren Synthesewegs gegenüber der Acetylroute aufweist. Im ersten Schritt wurde die synthetisierte enantiomerenreine Dicarbonsäure **S-6** mittels Thionylchlorid in das entsprechende Säurechlorid **S-20** umgewandelt. Nach Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids wurde das erhaltene Säurechlorid **S-20** mit  $\text{AlCl}_3$  und Bis-TMS-Acetylen weiter zu dem TMS-substituierten Alkinon **S-21** umgesetzt (Abb. 3.23). Nach saurer Aufarbeitung konnte das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 76% isoliert werden.



**Abb. 3.23:** Umsetzung des Säurechlorids **S-20** mit Bis-TMS-acetylen.

Die Verbindung **S-21** zeigt ein sehr interessantes  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (Abb. 3.24). Die Methylprotonen der Trimethylsilyleinheiten zeigen zwei Singulets bei  $\delta = 0.34$  und  $0.19$  ppm. Zudem weist jedes Protonen der Naphthyleinheit trotz der  $C_2$ -Symmetrie des Moleküls separate Resonanzen mit teils ungewöhnlichen Verschiebungen auf.



**Abb. 3.24:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des TMS geschützten Bisalkinons **S-21**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Um diesen Signalsatz interpretieren zu können, wurde eine HH-COSY Messung durchgeführt die in Abb. 3.25 dargestellt ist. Die beiden Dubletts bei Verschiebungen von 8.20 und 5.63 ppm koppeln nur untereinander. Das bedeutet, dass diesen Resonanzen die Naphthylprotonen H3 und H4 zugeordnet werden können. Diese ungewöhnliche Hochfeldverschiebung eines der Naphthylprotonen kann mit Hilfe, der in Abb. 3.26 gezeigten, berechneten Struktur geklärt werden. Die Bindung  $\text{C2-CO}$  ist rotationsgehindert, dabei sind beide Seitenketten so gedreht, dass die Sauerstoffatome in eine Richtung zeigen. Dadurch werden nur die Protonen einer Naphthyleinheit durch die Anisotropiekegel der beiden  $\text{C=O1}$  und  $\text{C=O1}'$  Doppelbindungen beeinflusst. Die Resonanz des H3-Protons wird somit zu höherem Feld verschoben (5.63 ppm). Auf das H4-Proton hat die Abschirmung jedoch keinen Einfluss. Ebenfalls wird das H8-Proton durch die in nächster Nähe stehende  $\text{C=O1}'$  Doppelbindung abgeschirmt und dadurch hochfeld verschoben. Um die unterschiedlichen

Verschiebungen der Naphthylprotonen nochmals zu verdeutlichen sind die Kopplungen im HH-COSY Spektrum der H-Protonen schwarz und die der H'-Protonen grün markiert.

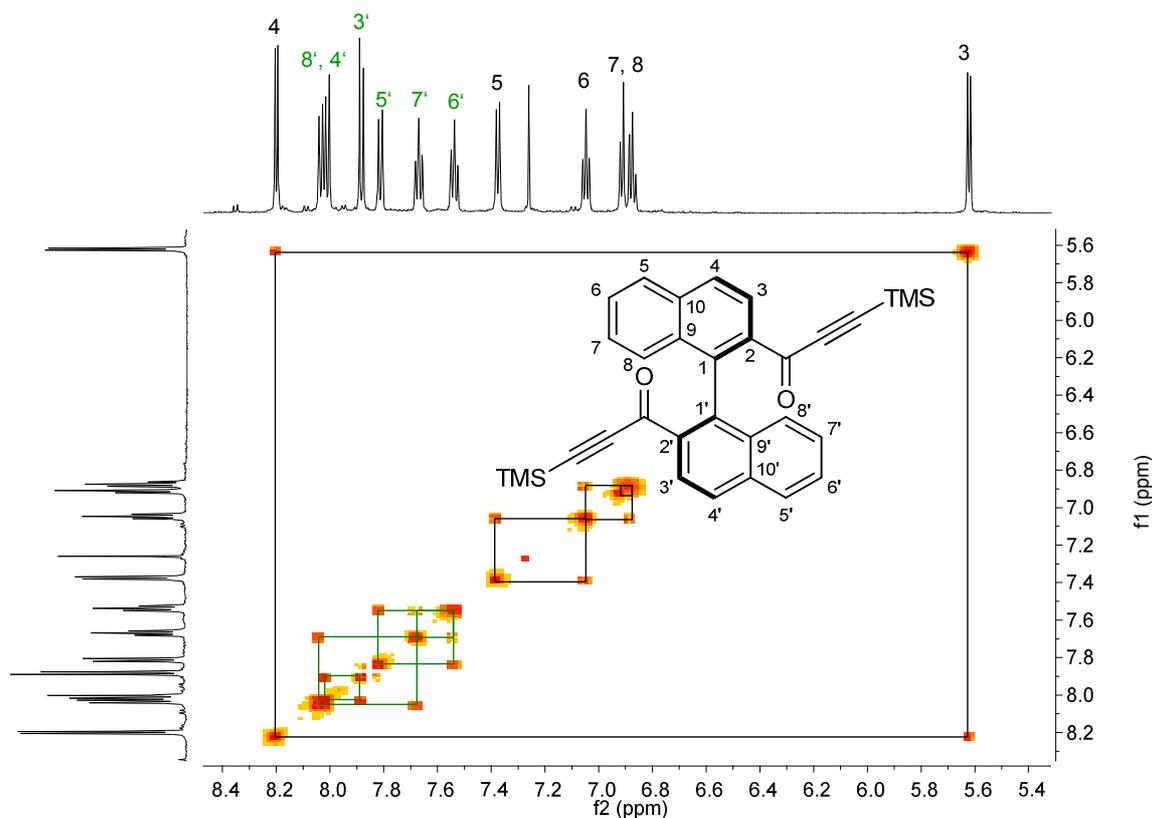


Abb. 3.25: HH-COSY Spektrum der Verbindung **S-21**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

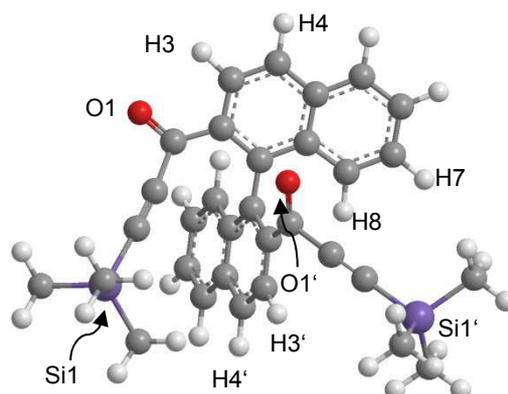
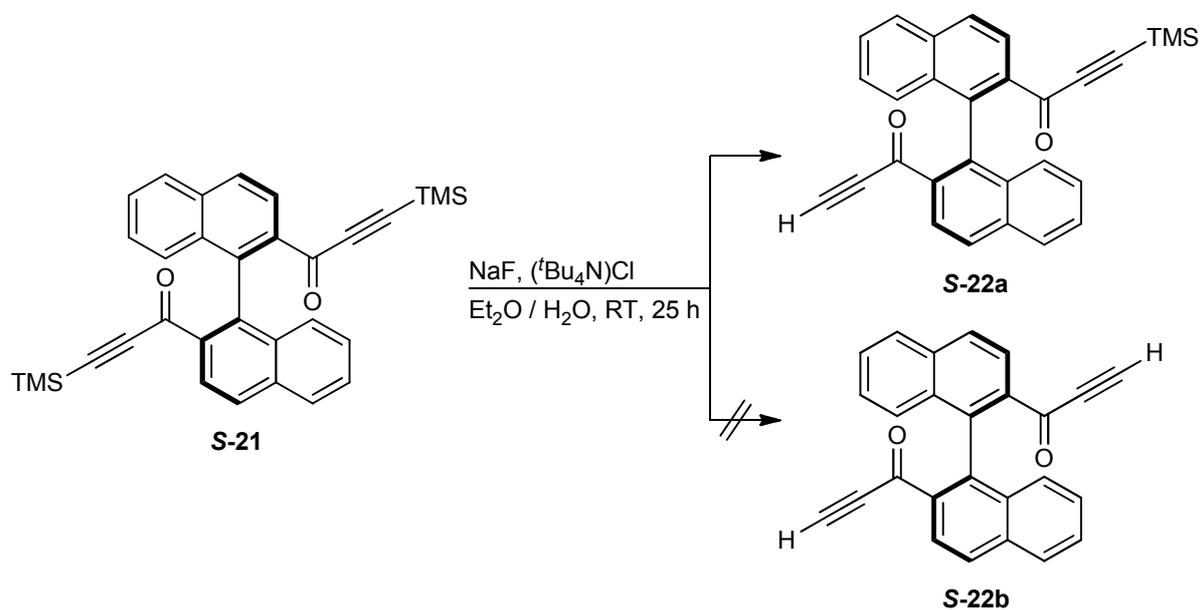


Abb. 3.26: Berechnete Struktur der Verbindung **S-21**.

Die Abspaltung der Trimethylsilyleinheiten sollte durch eine Phasentransfer vermittelte Hydrolyse gelingen<sup>[46]</sup>. Dazu wird die TMS-Verbindung **S-21**, gelöst in Diethylether, zu einer wässrigen Lösung von Tetrabutylammoniumchlorid und Natriumfluorid gegeben und 18 h bei

Raumtemperatur gerührt (Abb. 3.27). Nach Aufarbeitung konnte ein Feststoff in einer Ausbeute von 78% isoliert werden.



**Abb. 3.27:** Hydrolyse der Verbindung **S-21**.

Die entstandene Verbindung wurde mittels NMR Spektroskopie analysiert. Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum zeigt noch das Vorhandensein einer Trimethylsilylgruppe bei  $\delta = 0.33$  ppm (Abb. 3.28). Die TMS-Einheit die in der Ausgangsverbindung eine Resonanz bei einer Verschiebung zu 0.19 ppm aufweist, konnte erfolgreich hydrolysiert werden. Das dabei entstandene Methinproton zeigt eine Verschiebung zu 3.06 ppm. Auch in dieser Verbindung sind die Naphthylprotonen zu ungewöhnlich hohem Feld verschoben. Mit Ausnahme der Resonanz des H4-Protons, das um  $\Delta\delta = 0.09$  ppm zu tieferen Feld verschoben ist, sind die restlichen Naphthyl-Signale mit denen der Ausgangsverbindung **S-21** annähernd identisch. Es konnte jedoch noch kein zufriedenstellender Grund gefunden werden, warum nur eine Trimethylsilyleinheit hydrolysiert werden konnte.

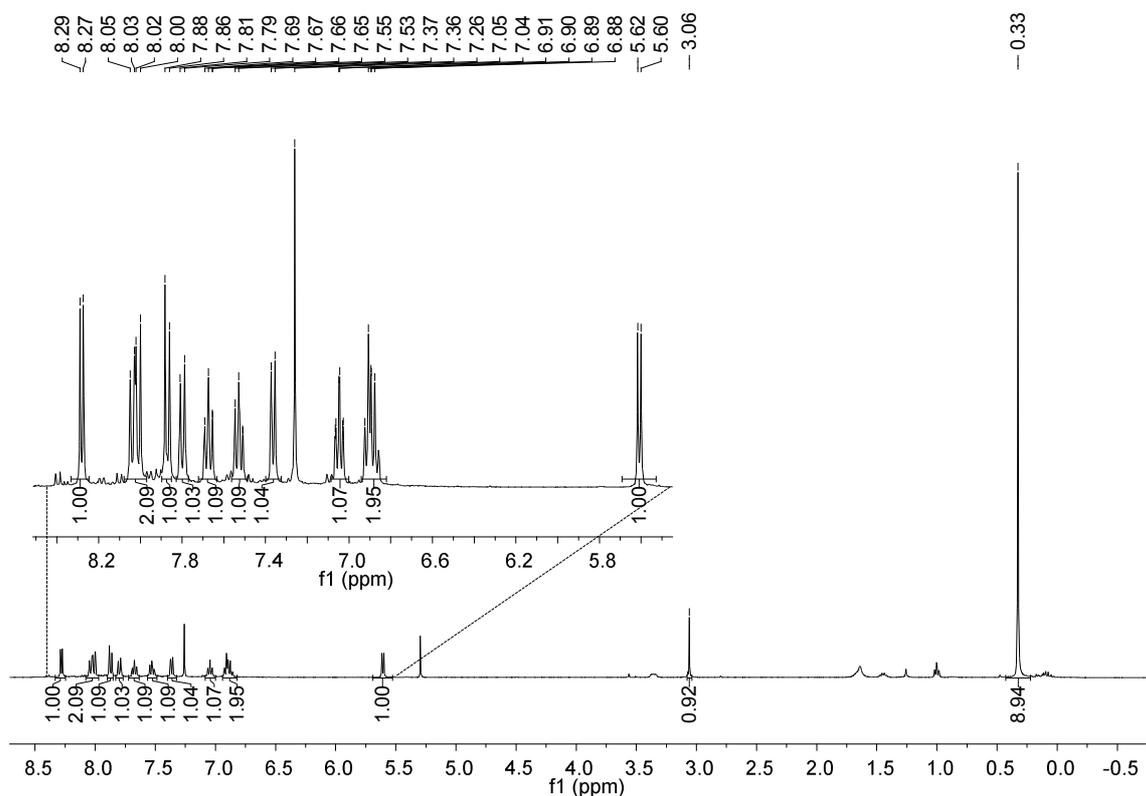
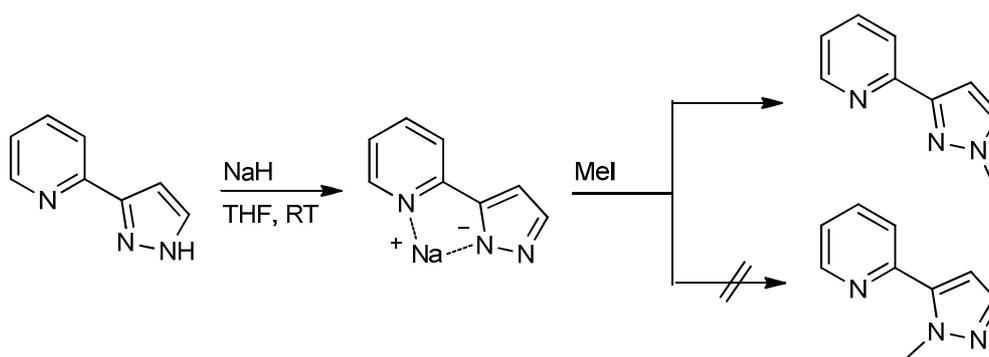


Abb. 3.28:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung **S-22a**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

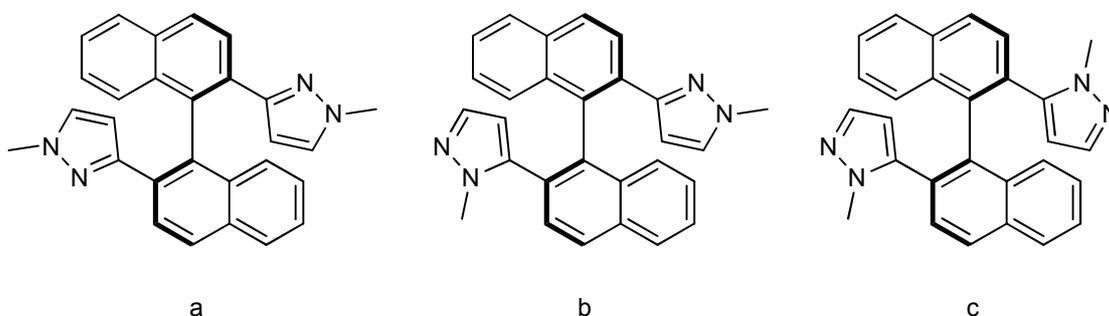
### 3.1.1.4 Synthese von (S)-2,2'-Bis(1-methyl-3,(5)-pyrazolyl)-1,1'-binaphthyl (S-23)

Die allgemeine Vorschrift für die Substitution des NH-Protons der Pyrazoleinheit durch eine Methylgruppe verläuft über ein Pyrazolid, welches durch Deprotonierung mit Natriumhydrid erhalten werden kann<sup>[47]</sup>. Wie bereits am Beispiel von Pyrazolypyridin beobachtet, führt die anschließende Umsetzung mit Methyljodid zu nur einem der beiden möglichen Regioisomere (Abb. 3.29). Dies ist auf die Ausbildung eines Natriumchelatkompleses als Zwischenstufe zurückzuführen. Dadurch steht das koordinierende N2 Stickstoffatom nun nicht mehr für die anschließende Alkylierung zur Verfügung.



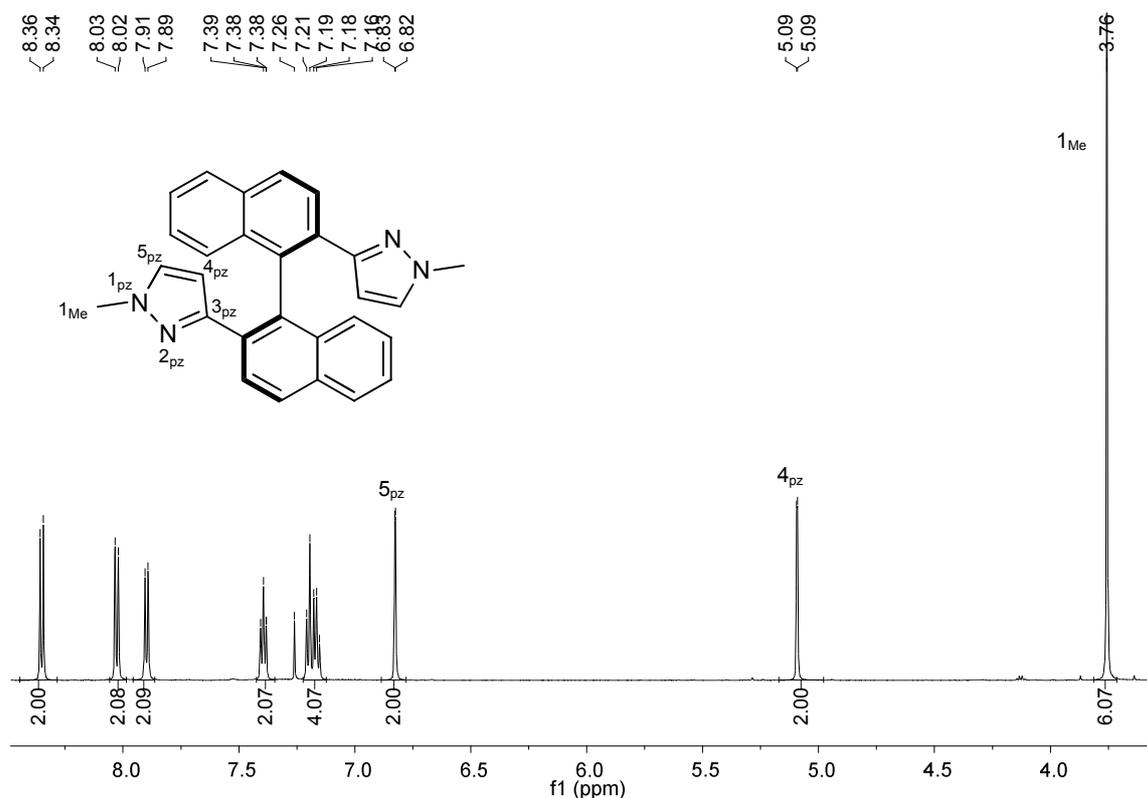
**Abb. 3.29:** Ausbildung eines Natriumchelatkompleses während der Methylierung des Pyrazols.

Beim Übertragen der vorgestellten Reaktionssequenz auf den Bispyrazolylbinaphthylliganden **19** wurde, da sich hier ebenfalls ein Chelatkomplex bilden kann angenommen, dass sich bevorzugt nur ein Regioisomer bildet. Für die Substitution wurde (S)-2,2'-Bis(3,(5)-pyrazolyl)-1,1'-binaphthyl (**S-19**) mit Natriumhydrid bei Raumtemperatur in absolutem THF deprotoniert und anschließend mit Methyljodid umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum zeigt je vier Resonanzen der  $\text{H}_{4_{\text{pz}}}$ - und Methylprotonen im Bereich von 5.39–4.94 ppm und 3.82–3.21 ppm. Diese Beobachtung entspricht der Ausbildung der in Abb. 3.30 gezeigten Isomere.



**Abb. 3.30:** Gebildete Isomere bei der Methylierung der Verbindung **S-23**.

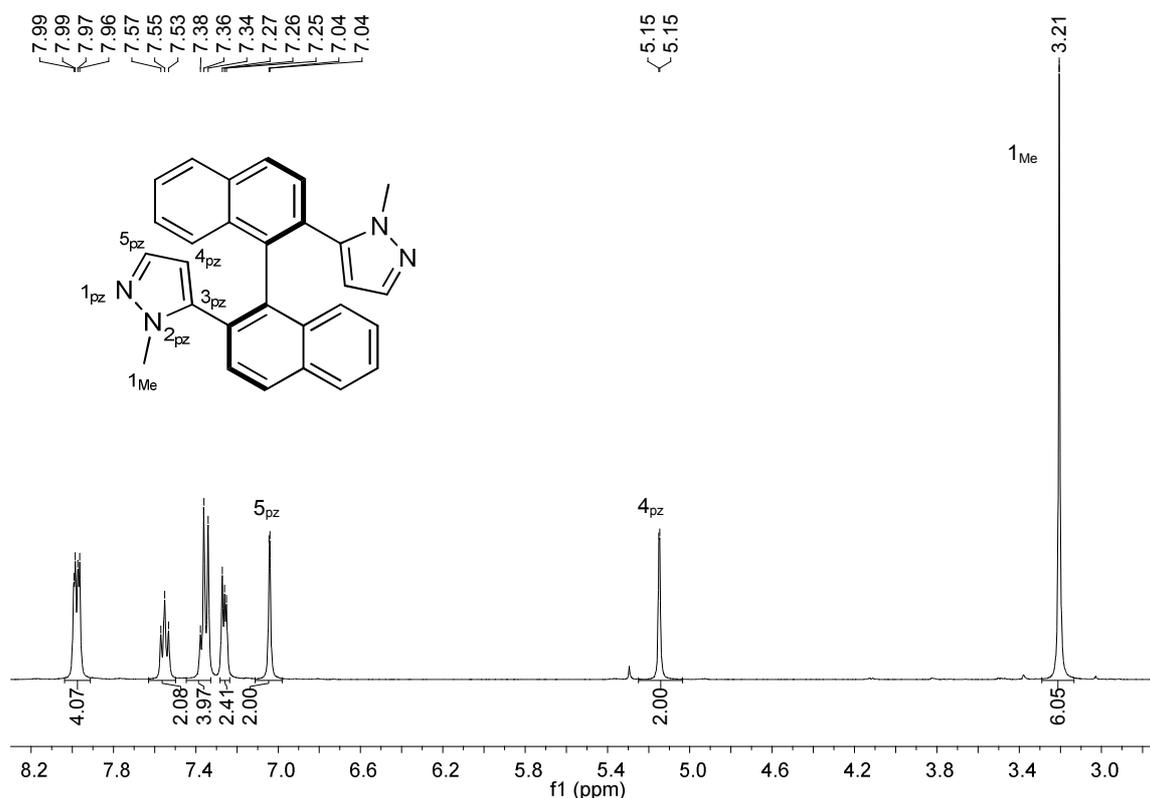
Durch Säulenchromatographie mit  $\text{SiO}_2$ /Ethylacetat konnten die drei vorhandenen Isomere in einem Produktverhältnis von 1:2:1 (a:b:c) getrennt werden. Die Zuordnung der Resonanzen in den erhaltenen  $^1\text{H-NMR}$  Spektren gelang vorerst nur für das b-Isomer bei dem eine Methylgruppe an N1- und eine an N2-Position gebunden ist. Durch den Erhalt von Einkristallen des Isomers c konnte dessen Röntgenstruktur bestimmt werden. Dadurch gelang es, die  $^1\text{H-NMR}$  Spektren eindeutig den entsprechenden Isomeren zuzuordnen. Die Zuordnung der Resonanzen der Pyrazoleinheiten des Isomers a sind in Abb. 3.31 dargestellt.



**Abb. 3.31:** <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des Isomers a, gemessen in CDCl<sub>3</sub>.

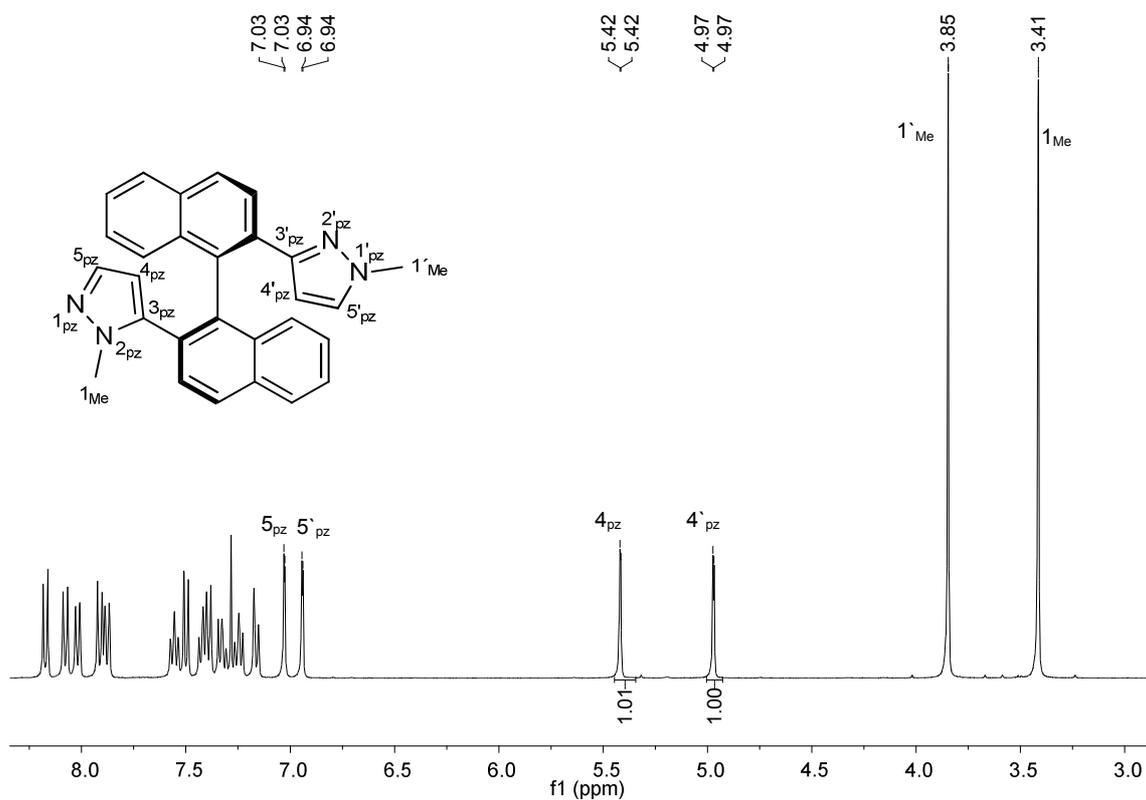
Die Protonen der Methylgruppe können der Resonanz bei einer Verschiebung von 3.76 ppm zugeordnet werden. Die Pyrazolprotonen H<sub>5<sub>pz</sub></sub> und H<sub>4<sub>pz</sub></sub> werden gegenüber dem unsubstituierten Pyrazolyliganden (gemessen in DMSO d<sub>6</sub>) um  $\Delta\delta = 0.26$  ppm zu höherem beziehungsweise um  $\Delta\delta = 0.09$  ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Substitution des NH-Protons beeinflusst ebenfalls die Signallage der Pyrazolkohlenstoffatome. So zeigen die Kohlenstoffatome C<sub>3<sub>pz</sub></sub>, C<sub>5<sub>pz</sub></sub> und C<sub>4<sub>pz</sub></sub> Verschiebungen von 150.5, 130.7 und 105.7 ppm. Das Kohlenstoffatom der Methylgruppe zeigt eine Resonanz bei  $\delta = 38.9$  ppm.

In Abb. 3.32 ist das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des Isomers c gemessen in CDCl<sub>3</sub> dargestellt. Die Protonen der Naphthyleinheit und der Pyrazolgruppe sind im Vergleich zu Isomer a tieffeld verschoben (H<sub>5<sub>pz</sub></sub>  $\Delta\delta = 0.22$ , H<sub>4<sub>pz</sub></sub>  $\Delta\delta = 0.06$ ). Dagegen sind die Methylprotonen um  $\Delta\delta = 0.55$  ppm hochfeld verschoben. Im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum sind vor allem die zwei Kohlenstoffatome C<sub>5<sub>pz</sub></sub> und C<sub>3<sub>pz</sub></sub> welche eine Bindung zu den Stickstoffatomen aufweisen stark verschoben. Das C<sub>5<sub>pz</sub></sub> Kohlenstoffatom zeigt eine Tieffeldverschiebung um  $\Delta\delta = 7.0$  ppm und das C<sub>3<sub>pz</sub></sub>-Kohlenstoffatom eine Hochfeldverschiebung von  $\Delta\delta = 8.7$  ppm. Das C<sub>4<sub>pz</sub></sub>-Kohlenstoffatom dessen Verschiebungsdifferenz 0.7 ppm beträgt, wird dagegen kaum beeinflusst.



**Abb. 3.32:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Isomers c, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des dritten Isomers b ist in Abb. 3.33 dargestellt. Dieses zeigt Resonanzen, welche annähernd deckungsgleich zu denen der jeweilig reinen Isomere a und c sind. Auffällig ist nur die stark unterschiedliche Verschiebung des  $\text{H}_{4_{\text{pz}}}$ - (Isomer c) und des  $\text{H}_{4_{\text{pz}}}$ -Protons (Isomers a), welche eine Verschiebungsdifferenz von 0.35 ppm aufweisen. Dies könnte mit einer eventuellen Veränderung der Pyrazollage zusammenhängen, die durch die unsymmetrische Substitution der Stickstoffatome hervorgerufen wird. Durch diese veränderte Lage der Pyrazoleinheit könnte das  $\text{H}_{4_{\text{pz}}}$ -Proton wegen eines schwächeren Ringstromeffektes der benachbarten Pyrazolgruppe eine Resonanz bei tieferem Feld zeigen. Diese Vermutung wird durch die nahezu identische Verschiebung der  $\text{C}_{4_{\text{pz}}}$ -Kohlenstoffatome beider Isomere bestätigt.



**Abb. 3.33:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Isomers b, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

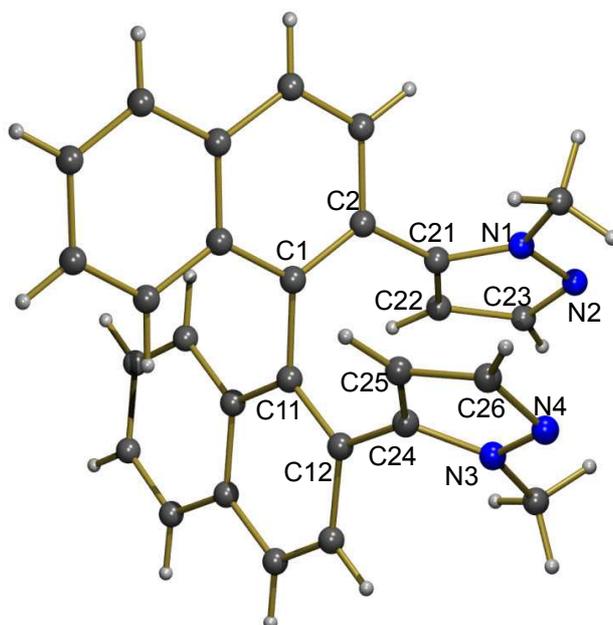
In Tabelle 2 sind die Resonanzen der Protonen und Kohlenstoffatome der Pyrazoleinheiten von den drei gebildeten Isomeren wiedergegeben. Es zeigt sich, dass sich die Resonanzen vom Isomer a und c in den Resonanzen von Isomer b wiederfinden. Die einzige Ausnahme ist die schon beschriebene Resonanz des  $\text{H}_{4_{\text{pz}}}$ -Protons

**Tabelle 2:** Vergleich der Pyrazol-Resonanzen in den  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren der drei Isomeren a, b und c.

	Isomer a	Isomer b	Isomer c
$\text{H}_{5_{\text{pz}}}$ ; ( $\text{C}_{5_{\text{pz}}}$ )	6.82; (130.7)	7.01, 6.92 (138.0, 130.4)	7.04 (137.7)
$\text{H}_{4_{\text{pz}}}$ ; ( $\text{C}_{4_{\text{pz}}}$ )	5.09; (105.7)	5.40, 4.95 (106.5, 105.8)	5.15; (106.4)
$\text{H}_{1_{\text{Me}}}$ ; ( $\text{C}_{1_{\text{Me}}}$ )	3.76; (38.9)	3.82, 3.39 (39.0, 36.6)	3.21; (36.9)
$\text{C}_{3_{\text{pz}}}$	150.5	150.7, 141.7	141.8

Im IR-Spektrum kann ebenfalls die erfolgreiche Alkylierung der Pyrazollstickstoffatome beobachtet werden. Die typischen NH-Schwingungen bei  $3420$  und  $3159\text{ cm}^{-1}$  verschwinden. Die C=N Streckschwingung wird zu  $1621\text{ cm}^{-1}$  verschoben.

Durch Abdampfen einer gesättigten Ethylacetatlösung des Isomers **c** konnten farblose Einkristalle erhalten werden, welche für die röntgenkristallographischen Untersuchungen geeignet waren (Abb. 3.34). Das hexagonale Kristallsystem besitzt die chirale Raumgruppe C<sub>2</sub>, dessen Elementarzelle folgende Abmessungen aufweist:  $a = 21.739(3)\text{ \AA}$ ,  $b = 7.4467(4)\text{ \AA}$ ,  $c = 15.849(4)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 120.93(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Der Torsionswinkel des Binaphthylrückgrats ist mit  $74.7^\circ$  um  $1.1^\circ$  kleiner als der des unsubstituierten Liganden. Die N-N Bindungen besitzen die für Pyrazole typische Bindungslänge von  $1.35\text{ \AA}$ . Die durch Substitution entstandene N-C Bindung weist eine Länge von  $1.45\text{ \AA}$  auf. Die Elementarzelle ist in (Abb. 3.35) dargestellt. Die benachbarten Moleküle sind um  $180^\circ$  gedreht. In Tabelle 3 sind zur Übersicht alle wichtigen Bindungslängen, Winkel sowie Torsionswinkel wiedergegeben.



**Abb. 3.34:** Kristallstruktur der Verbindung **S-23c**.

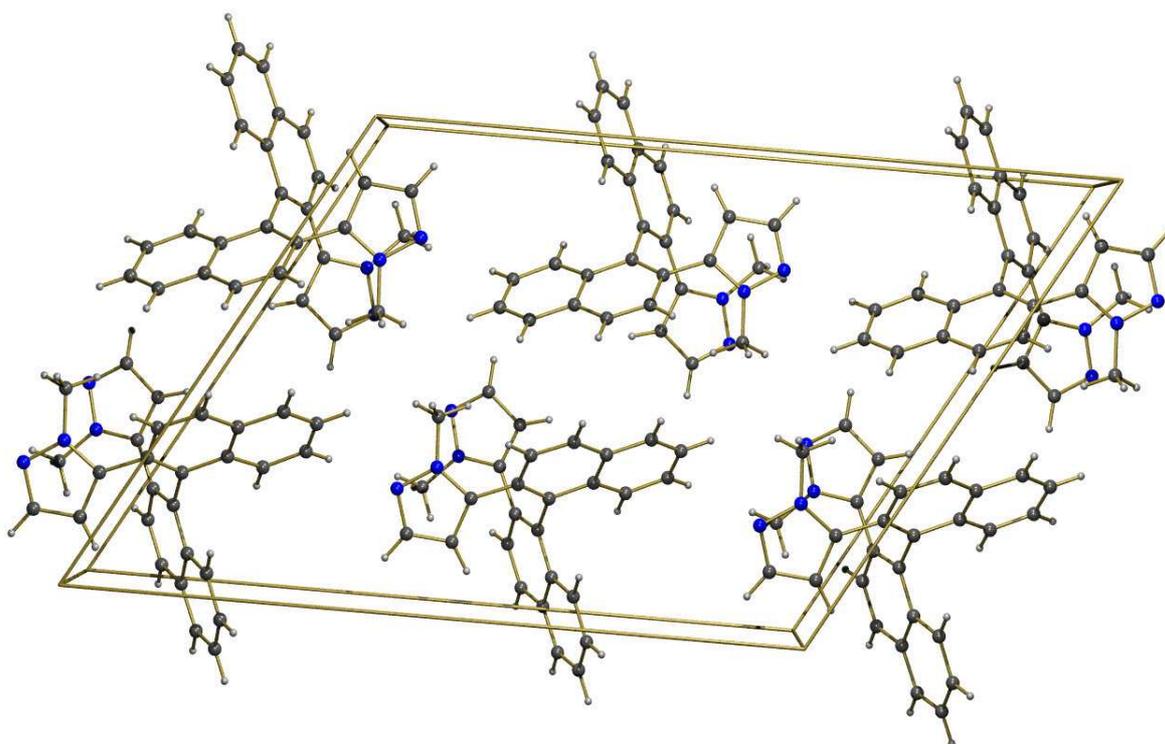


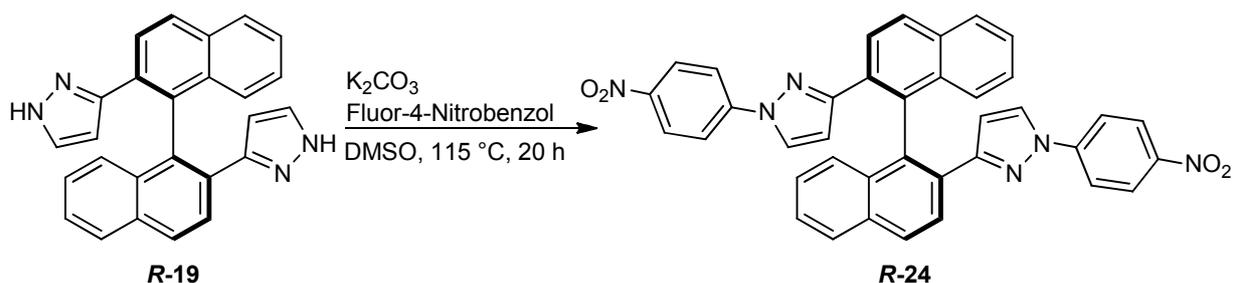
Abb. 3.35: Elementarzelle der enantiomerenreinen Verbindung **S-23c**.

Tabelle 3: Wichtige Bindungslängen, Winkel und Torsionswinkel der Verbindung **S-23c**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
N(1)-N(2)	1.354(2)	N(1)-N(2)-C(24)	118.60(14)
N(3)-N(4)	1.355(2)	N(3)-N(4)-C(28)	118.52(15)
C(24)-N(2)	1.451(2)	C(2)-C(1)-C(11)-C(12)	74.7
C(28)-N(4)	1.454(3)		

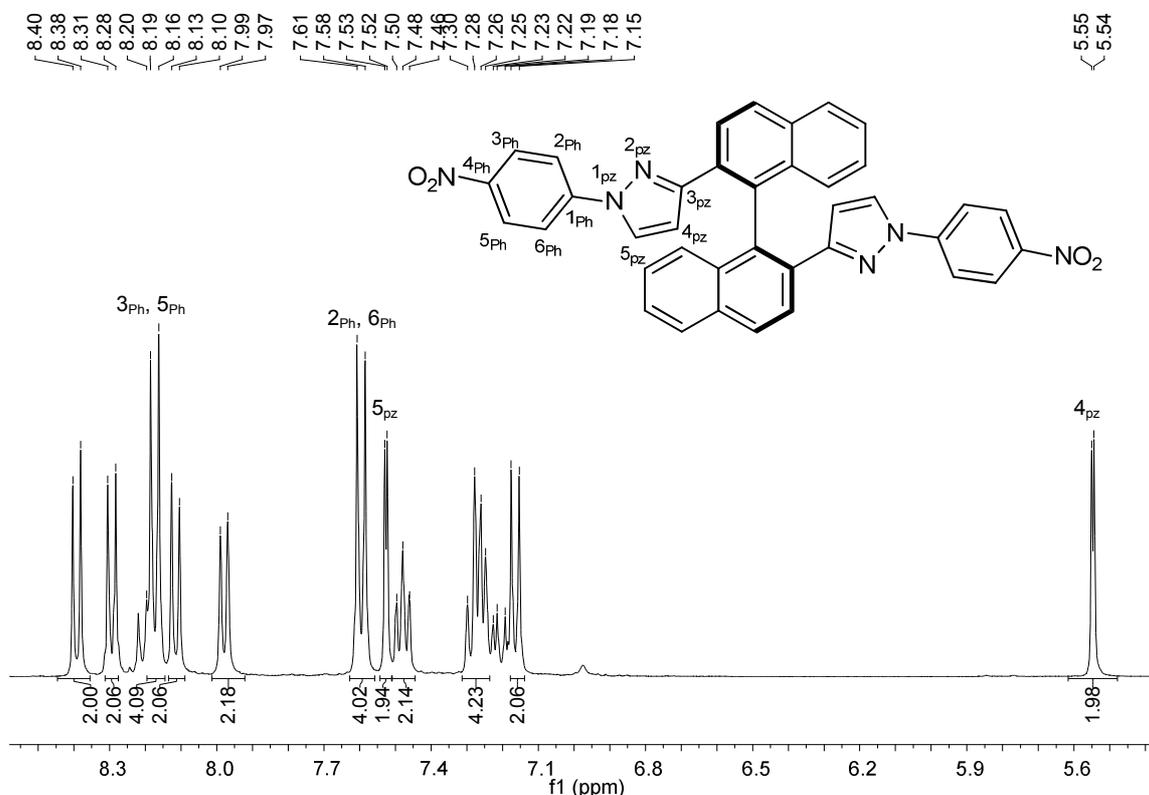
### 3.1.1.5 Synthese von (*R*)-2,2'-Bis(1-(4-nitrophenyl)pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl (**R-24**)

Durch Umsetzung von (*R*)-2,2'-Bis(3,5-pyrazolyl)-1,1'-binaphthyl (**R-19**) mit 1-Fluor-4-nitrobenzol und Kaliumcarbonat in absolutem DMSO konnte nach säulenchromatographischer (Ethylacetat / Hexan 10:1) Aufreinigung das gewünschte Produkt **R-24** in einer Ausbeute von 68% als roter Feststoff isoliert werden (Abb. 3.36).



**Abb. 3.36:** Synthese von (*R*)-2,2'-Bis(1-(4-nitrophenyl)pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl (**R-24**).

Durch die Messung eines  $^1\text{H-NMR}$  Spektrums (Abb. 3.37) konnte neben den Resonanzen des Produkts **R-24** auch Resonanzen von 1-Fluor-4-nitrobenzol beobachtet werden, welches durch die Säulenchromatographie nicht vollständig abgetrennt wurde. Zudem fällt auf, dass sich im Gegensatz zur Methylierung nur ein Isomer gebildet hat. (*R*)-2,2'-Bis(1-(4-nitrophenyl)pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl (**R-24**) zeigt für die Nitrophenyleinheit zwei Dubletts bei einer Verschiebung von 8.17 und 7.60 ppm mit je einer Kopplungskonstante von  $^3J_{\text{HH}} = 9.1 \text{ Hz}$ . Die Pyrazolprotonen  $\text{H}_{5_{\text{pz}}}$  und  $\text{H}_{4_{\text{pz}}}$  werden gegenüber dem unsubstituierten Liganden **R-19**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$  ( $\text{DMSO } d_6$ ), um 1.27 (0.34) beziehungsweise 0.76 (0.55) ppm tieffeldverschoben. Die Naphthylprotonen zeigen Resonanzen im Bereich von 8.40–7.22 ppm mit den typischen Aufspaltungsmustern.

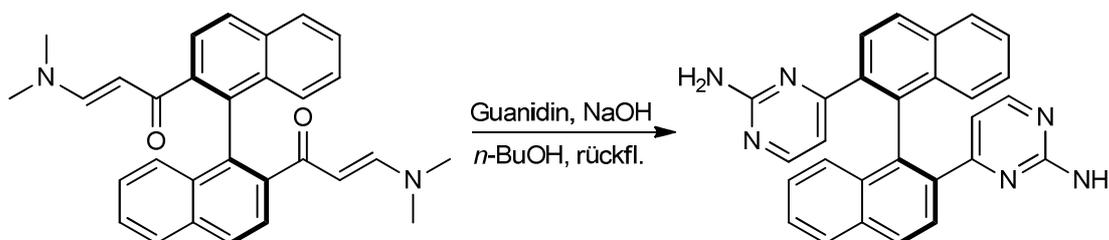


**Abb. 3.37:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung **R-24**.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum können durch eine CH-HMQC-Messung die Phenylkohlenstoffatome den Resonanzen bei Verschiebungen von 125.3 ( $\text{C}_{3_{\text{Ph}}}$ ,  $\text{C}_{5_{\text{Ph}}}$ ) und 118.2 ppm ( $\text{C}_{2_{\text{Ph}}}$ ,  $\text{C}_{6_{\text{Ph}}}$ ) zugeordnet werden. Die Verschiebungen der Pyrazolkohlenstoffatome werden durch den Substituenten stark beeinflusst. So werden die Signale der  $\text{C}_{3_{\text{pz}}}$ - und  $\text{C}_{4_{\text{pz}}}$ -Kohlenstoffatome im Vergleich zum unsubstituierten Liganden **R-19** um  $\Delta\delta = 4.6$  und 6.2 ppm zu tieferen Feld verschoben. Dagegen wird das Signal des Kohlenstoffatoms  $\text{C}_{5_{\text{pz}}}$  um  $\Delta\delta = 2.2$  ppm hochfeldverschoben. Die quartären Phenylkohlenstoffatome werden den beiden Resonanzen bei einer Verschiebung von 145.3 und 144.3 ppm zugewiesen. Im IR Spektrum werden zwei breite Banden bei Wellenlängen von 1516 und 1338  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, welche den asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der  $\text{NO}_2$ -Gruppe zugeordnet werden.

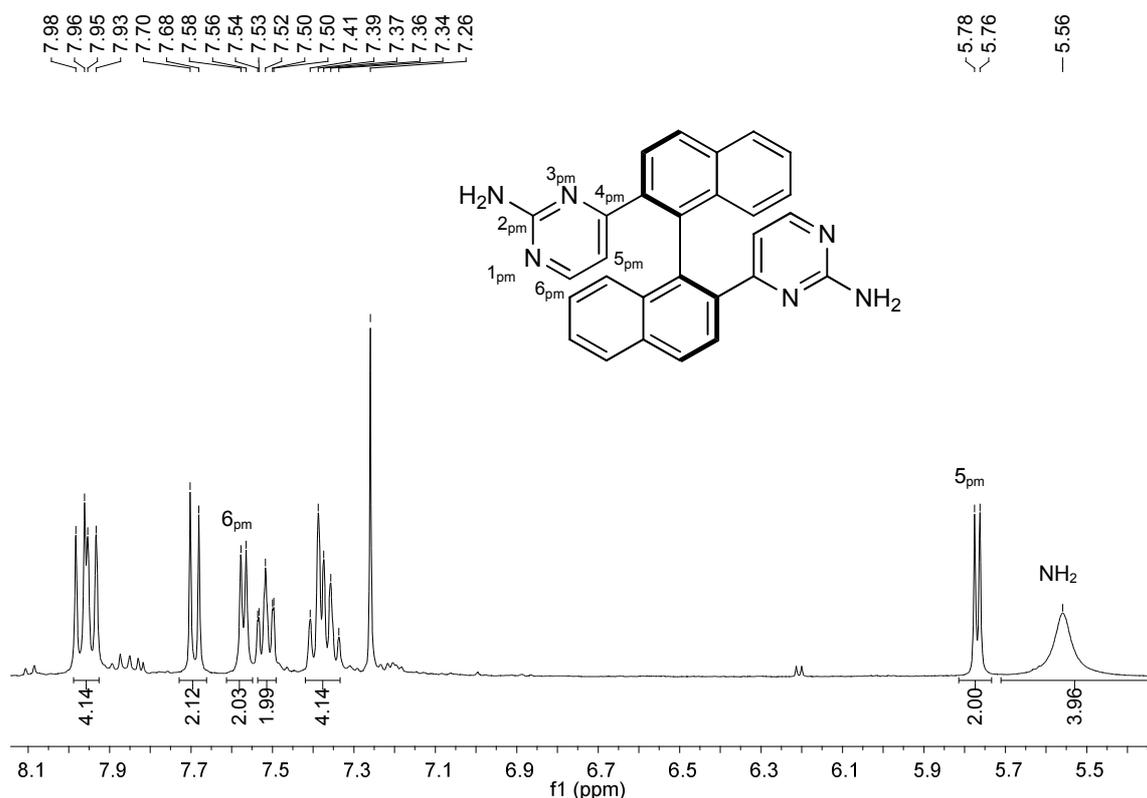
### 3.1.1.6 Synthese von (*R*)-2,2'-Bis(1-(4-pyrimidin-2-amin)-1,1'-binaphthyl) (**R-25**)

Im Arbeitskreis Thiel ist die Umsetzung von Aminopropenonen mit Guanidin-Carbonat oder Nitrat zu den entsprechenden Aminopyrimidinen erfolgreich untersucht worden<sup>[48]</sup>. Hierzu wurde analog zur bekannten Synthese das Bisaminopropenon **R-18** in *n*-Butanol gelöst, mit Guanidincarbonat und Natriumhydroxid versetzt und unter Rückfluss erhitzt (Abb. 3.38). Nach Aufarbeitung konnte das gewünschte Produkt **R-25** in einer Ausbeute von 68% isoliert werden.



**Abb. 3.38:** Umsetzung des Aminopropenons zu (*R*)-2,2'-Bis(1-(4-pyrimidin-2-amin)-1,1'-binaphthyl) **R-25**.

Durch NMR spektroskopische Methoden konnte bestätigt werden, dass die Ringschlussreaktion zum gewünschten Bisaminopyrimidin **R-25** erfolgreich war. Im abgebildeten  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum sind die Dubletts der beiden Pyrimidin-Protonen  $\text{H}_{6_{\text{pm}}}$  und  $\text{H}_{5_{\text{pm}}}$  bei einer Verschiebung von 7.57 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 5.2$  Hz) und 5.77 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 5.2$  Hz) zu beobachten (Abb. 3.39). Des weitern zeigen die  $\text{NH}_2$ -Protonen ein stark verbreitertes Singulett bei  $\delta = 5.56$  ppm. Die Resonanzen der Naphtyl-Protonen weisen typische Verschiebungen im Aromatenbereich zwischen 7.98–7.39 ppm auf.

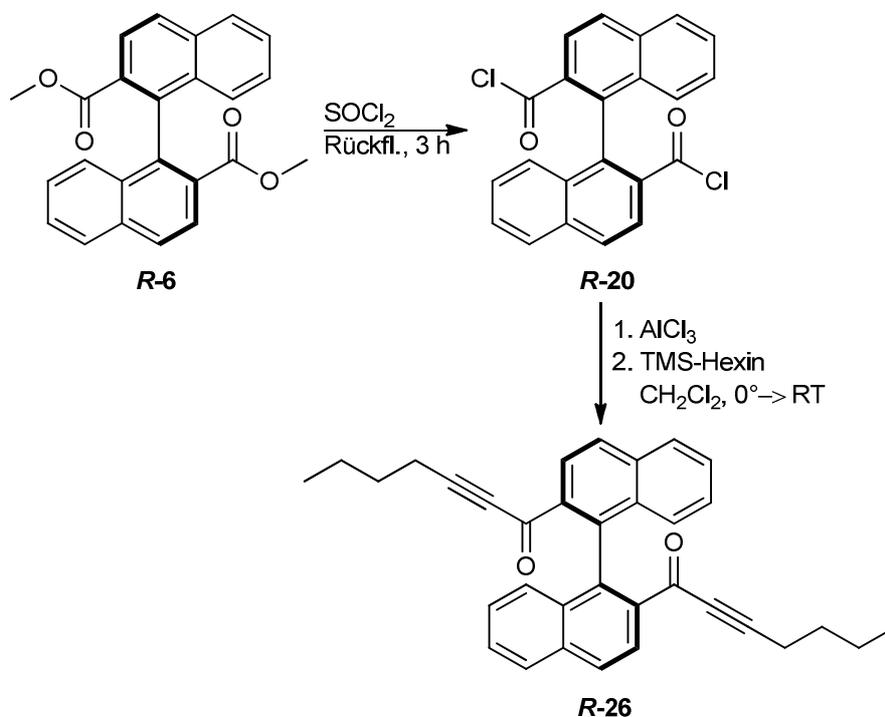


**Abb. 3.39:** <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von (*R*)-2,2-Bis4-[pyrimidin-2-amin]-1,1-binaphthyl **R-25**, gemessen in CDCl<sub>3</sub>.

Im aufgenommenen <sup>13</sup>C-NMR Spektrum zeigen die Pyrimidin-Kohlenstoffatome Resonanzen bei  $\delta = 166.9$  (C2<sub>pm</sub>, C4<sub>pm</sub>), 163.2 (C4<sub>pm</sub>, C2<sub>pm</sub>), 157.1 (C6<sub>pm</sub>) sowie bei 110.7 ppm (C5<sub>pm</sub>). Für die Naphthyl-Kohlenstoffatome können weitere zehn Signale im Bereich von 137.7–126.8 ppm beobachtet werden. Die NH<sub>2</sub>-Gruppe kann ebenfalls im IR Spektrum durch das typische Pattern der NH<sub>2</sub>-Valenzschwingung bei einer Wellenzahl von 3402 cm<sup>-1</sup> nachgewiesen werden. Zudem können im Bereich von 1623–1568 cm<sup>-1</sup> die Banden der C=N Schwingungen beobachtet werden.

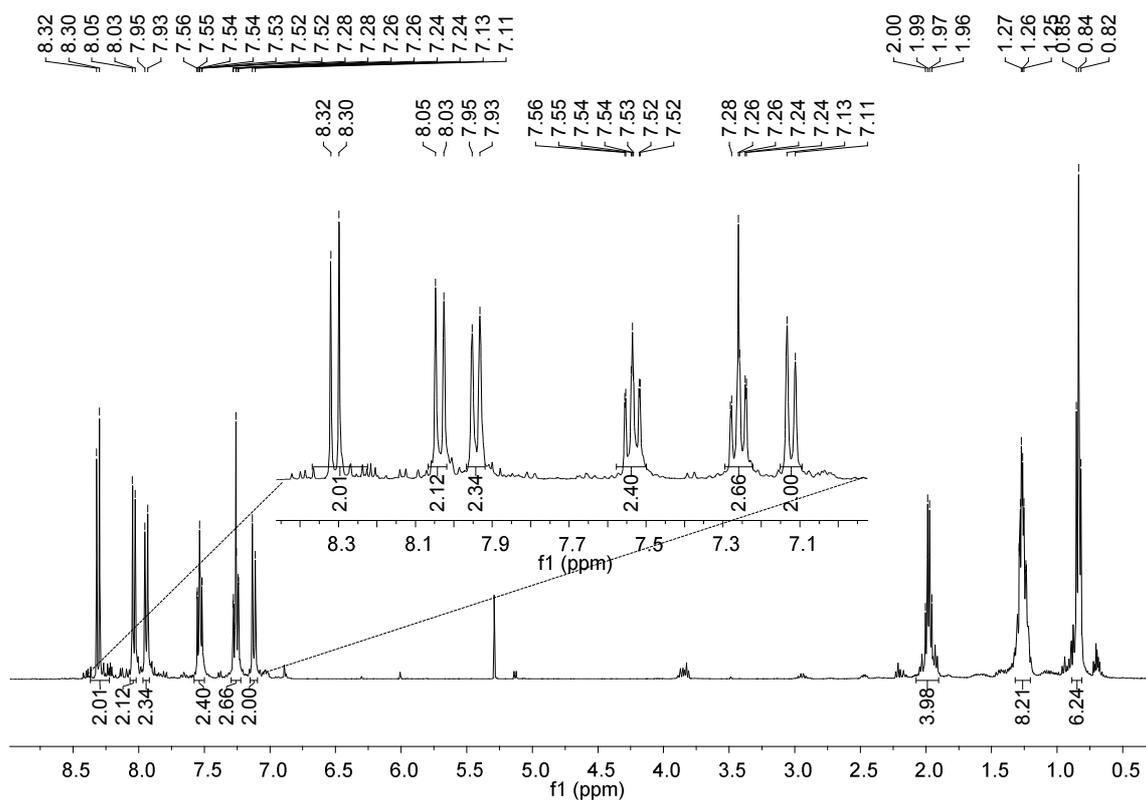
### 3.1.1.7 Synthese von (*R*)-2,2'-Bis(5-butyl-pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl (*R*-27) und *rac*-2,2'-Bis(5-butyl-pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl (*rac*-27)

Durch eine Abwandlung der in Absatz 3.1.1.2 vorgestellten Pyrazolsyntheseroute ist es möglich Pyrazole herzustellen die in Position 5 Alkylketten besitzen und dadurch eine verbesserte Löslichkeit aufweisen. Dies gelingt ausgehend von dem enantiomerenreinen Diester **6**, welcher mit Thionylchlorid zum Säurechlorid **20** reagiert (Abb. 3.40). Bei der Reaktion wurde ein quantitativer Umsatz angenommen. Anschließend erfolgte ohne weitere Aufarbeitung die Umsetzung des Säurechlorids mit Aluminiumtrichlorid und anschließender Zugabe von TMS-Hexin<sup>[45]</sup>. Nach saurer Aufarbeitung konnte das gewünschte Produkt **26** in einer Ausbeute von 82% erhalten werden.



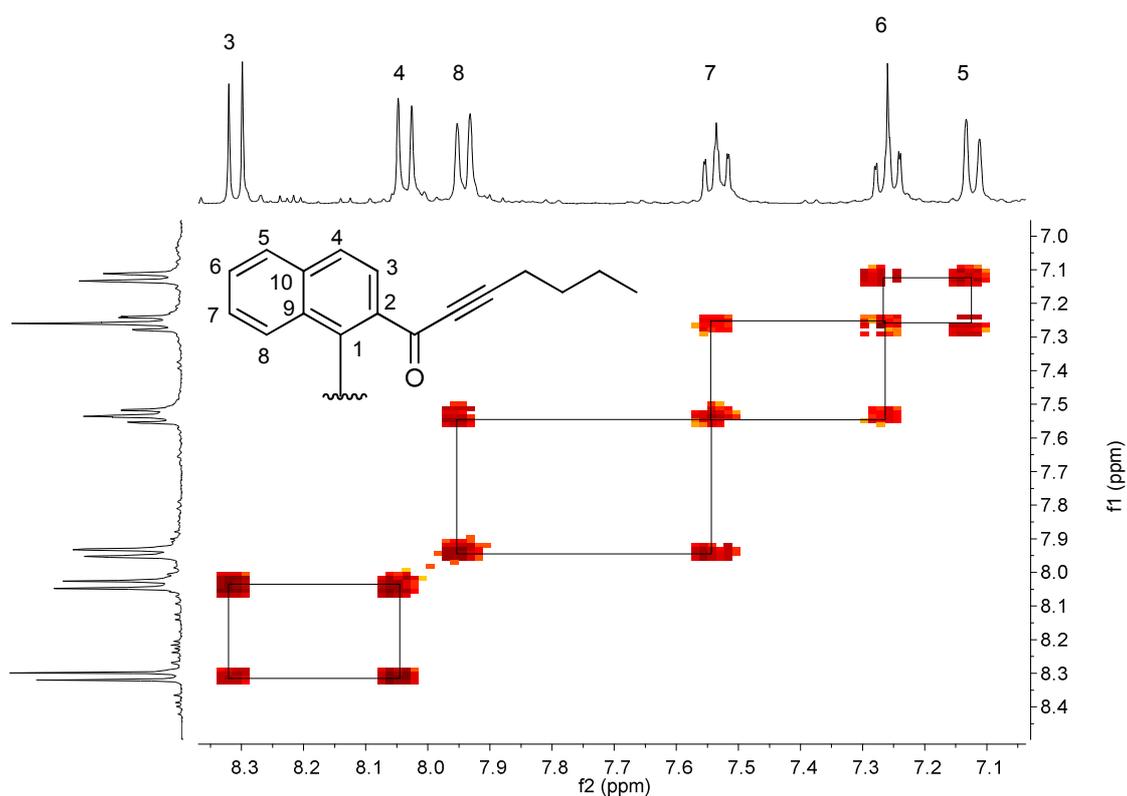
**Abb. 3.40:** Synthese von 2,2'-Bis(5-butyl-pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl (**26**) ausgehend vom Diester **6**, am Beispiel des *R*-Enantiomers.

Die Naphthylprotonen zeigen im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum vier Dublett- und zwei Triplet-Signale im Bereich von 8.32–7.11 ppm. Die Protonen der Propylgruppe treten bei einem Verschiebungsbereich von 2.00–0.82 ppm mit typischen Aufspaltungsmustern in Resonanz (Abb. 3.41).



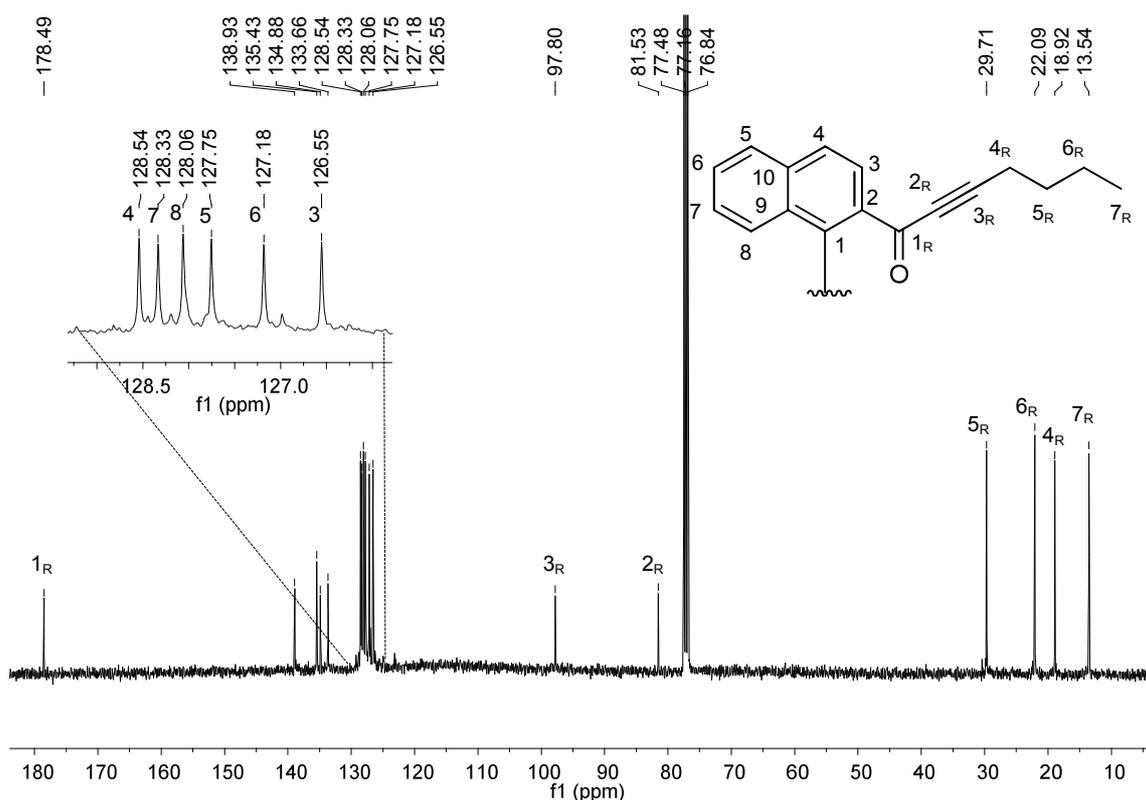
**Abb. 3.41:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung **26**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Die Zuordnung der Naphthylprotonen gelang mittels einer H,H-COSY (Abb. 3.42) sowie einer NOESY Messung. Den beiden Dubletts bei 8.31 und 8.04 ppm können die aromatischen Protonen in H3 und H4 Position zugeordnet werden. Das Proton in H7 Position (2.04–1.92 ppm) koppelt mit den Protonen H8 (7.94 ppm) und H6 (7.29–7.22 ppm). H6 wechselwirkt zudem mit dem Proton in H5 Position.



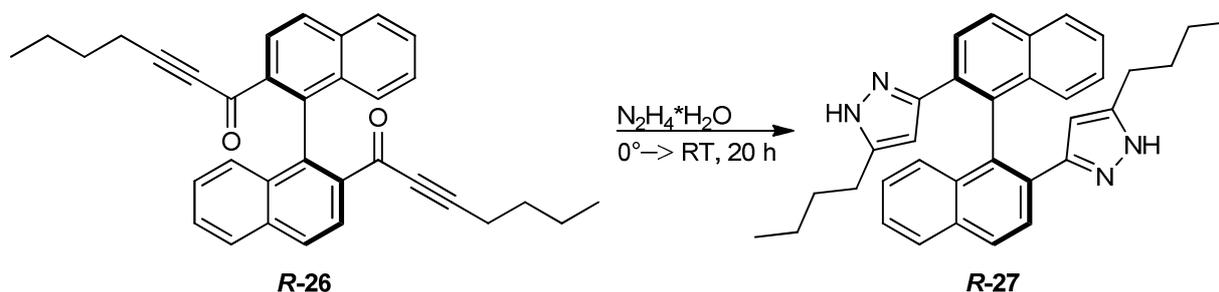
**Abb. 3.42:** H,H-COSY-NMR Spektrum des Ketoalkins **26**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ . Gezeigt ist ein Ausschnitt des Aromatenbereichs.

Die Signale des  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrums (Abb. 3.43) konnten durch ein CH-HMQC Experiment den entsprechenden Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Das Carbonylkohlenstoffatom zeigt eine Resonanz bei von 178.5 ppm. Die Signale im Bereich von 128.5–126.5 ppm werden, wie in Abb. 3.43 gezeigt, den Naphthylkohlenstoffen zugeordnet. Die vier quartären Kohlenstoffatome der Naphthyleinheit zeigen Resonanzen im Bereich von 138.9–133.6 ppm auf. Diese konnten jedoch nicht den entsprechenden Kohlenstoffen zugewiesen werden. Die beiden Alkinkohlenstoffatome treten bei einer Verschiebung von 97.8 und 81.5 ppm in Resonanz. Die Butylkohlenstoffatome weisen Signale im Bereich von 29.7–13.5 ppm auf.



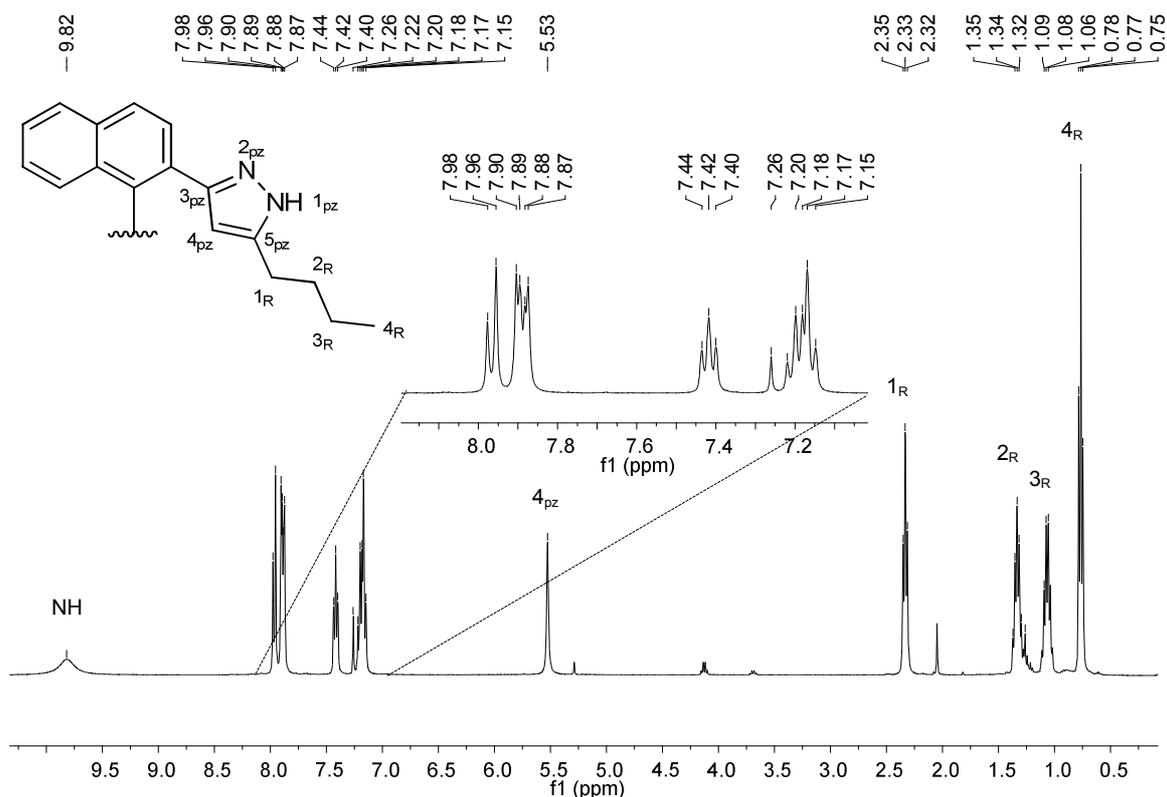
**Abb. 3.43:**  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Ligandenvorstufe **26**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Für die Ringschlussreaktion zum Pyrazol **27** wurde das Ketoalkin **26** in Ethanol gelöst, auf  $0^\circ\text{C}$  abkühlt und Hydrazin in Überschuss hinzugegeben (Abb. 3.44). Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur und anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung konnte das gewünschte Produkt **27** in einer Ausbeute von 71% als beigefarbener Feststoff erhalten werden.



**Abb. 3.44:** Ringschlussreaktion zu dem gewünschten Bispyrazol **27** am Beispiel des *R*-Enantiomers.

Das Bispyrazolyl **27** sollte durch die sterisch anspruchsvolle Butylgruppe keine Trimerstruktur wie der unsubstituierte Pyrazolyligand **19** ausbilden. In Abb. 3.45 ist das in  $\text{CDCl}_3$  gemessene  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum dargestellt.



**Abb. 3.45:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des (*R*)-2,2'-Bis(5-butyl-pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyls **27** gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Sehr interessant sind hierbei die Resonanzen der Pyrazolprotonen: Im Vergleich zu dem unsubstituierten Liganden **19** gemessen in  $\text{CDCl}_3$  sind die  $\text{H}_{4\text{pz}}$  Protonen mit  $\Delta\delta = 0.74$  ppm stark tieffeldverschoben. Das NH Proton wird dagegen um  $\Delta\delta = 4.58$  ppm zu höherem Feld verschoben. Die Verschiebungen entsprechen auch nicht den Werten vom Ligand **19** gemessen in  $\text{DMSO-d}_6$ . Zur Übersicht sind in Tabelle 4 die wichtigsten Resonanzen der beiden Verbindungen **19** und **27** und deren optischen Rotationen angegeben.

**Tabelle 4:** Vergleich der Resonanzen der Pyrazolprotonen und der optischen Drehwerte des unsubstituierten Liganden **R-19** und dem buthlyierten Liganden **R-27**.

	Verbindung <b>R-19</b> in CDCl <sub>3</sub> [ppm]	Verbindung <b>R-19</b> in DMSO d <sub>6</sub> [ppm]	Verbindung <b>R-27</b> in CDCl <sub>3</sub> [ppm]
H5 <sub>pz</sub>	7.19	5.00	
H4 <sub>pz</sub>	6.26	4.79	5.53
NH	14.42	12.71	9.82
	Drehwerte in CHCl <sub>3</sub> [°]	Drehwerte in DMSO [°]	Drehwerte in CHCl <sub>3</sub> [°]
	+ 365	−46	+ 31

Anhand der <sup>1</sup>H-NMR Daten und der gemessenen Drehwerte kann davon ausgegangen werden, dass der Butylpyrazolyligand aus sterischen Gründen keine Trimerstruktur ausbildet. Desweiteren wurde eine <sup>13</sup>C-NMR Messung durchgeführt (Abb. 3.46) Die drei Kohlenstoffatome des Pyrazols können den Resonanzen bei einer Verschiebung von 149.5 (C5<sub>pz</sub>), 146.7 (C3<sub>pz</sub>) und 103.9 (C4<sub>pz</sub>) ppm zugeordnet werden. Die Naphthyl-Kohlenstoffatome zeigen typische Signale im Aromatenbereich (134.0–126.4 ppm). Die Resonanzen im Bereich von δ = 31.2–13.8 ppm können den Alkylkohlenstoffatomen zugeordnet werden.

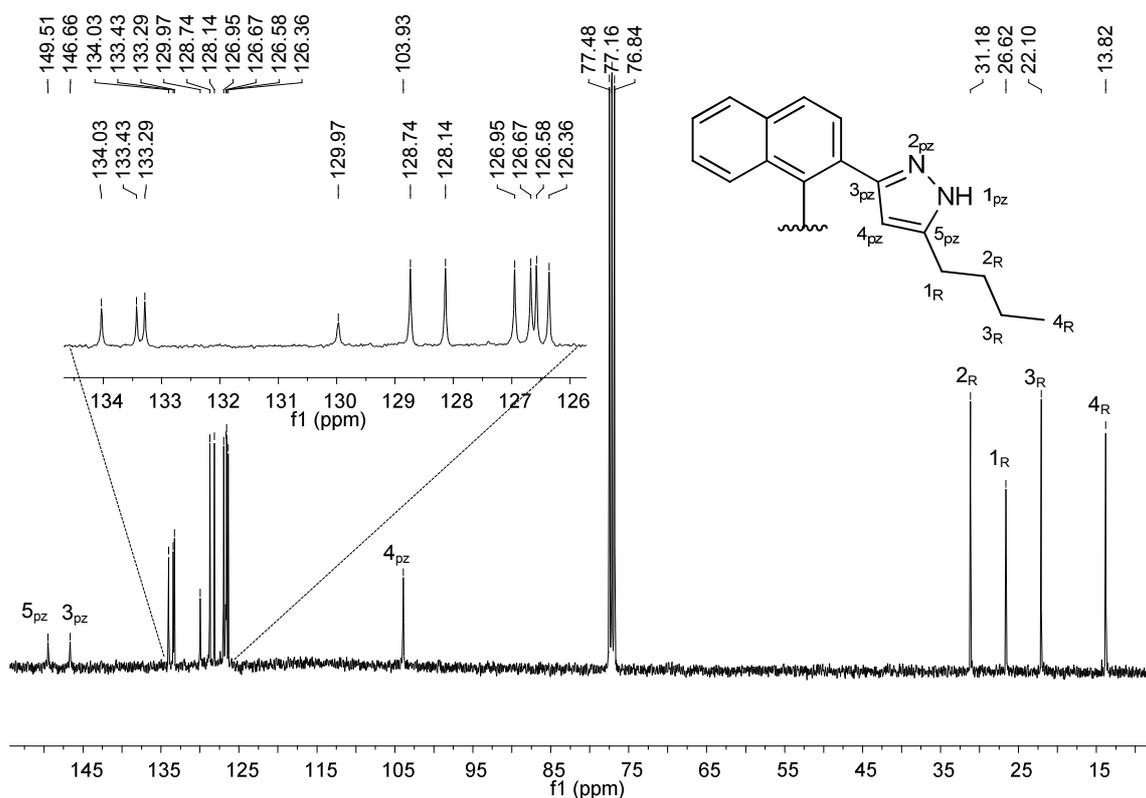


Abb. 3.46:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum des Bispyrazols 27.

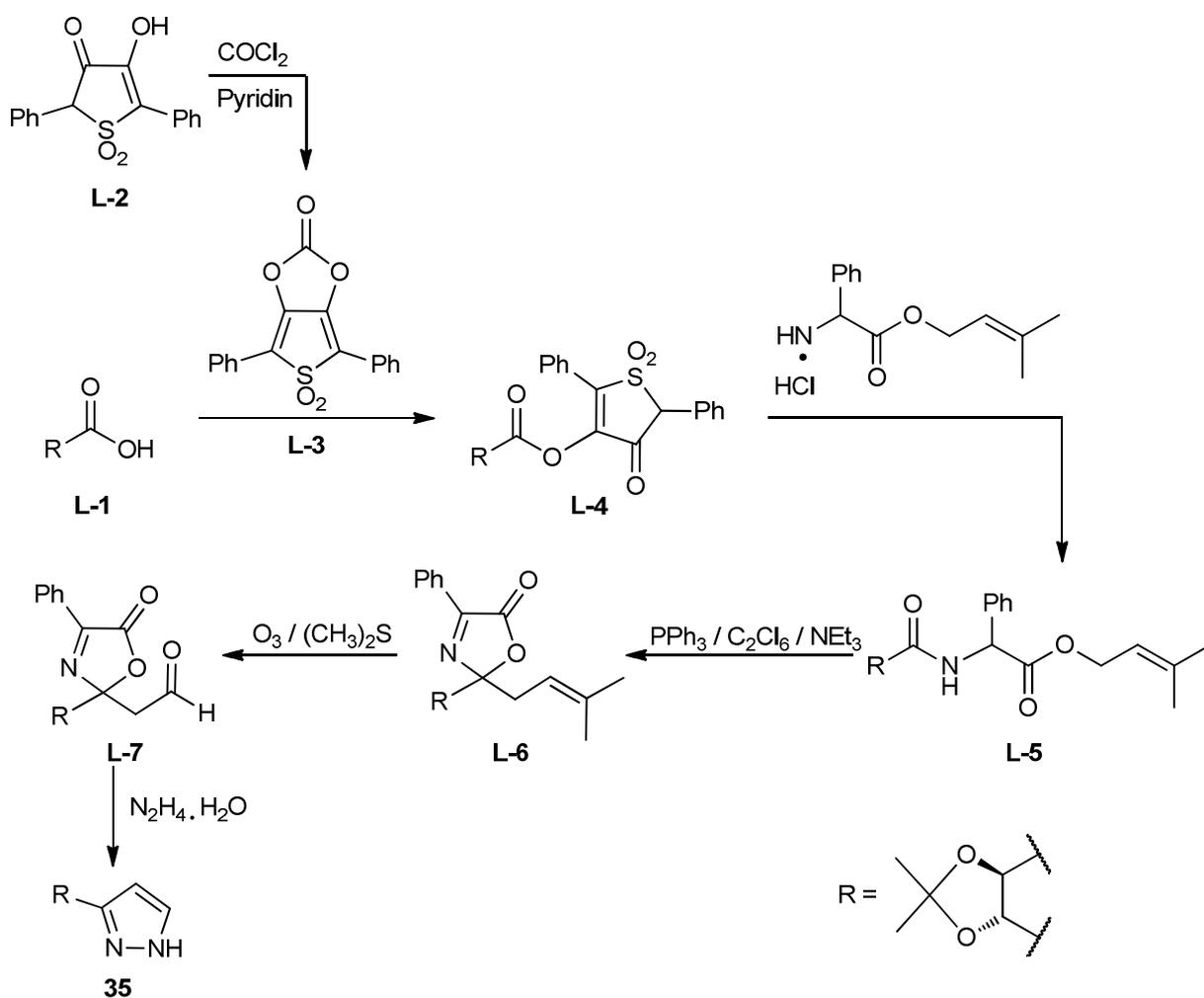
### 3.1.2 Synthese von enantiomerenreinen Liganden basierend auf einem Dioxolanrückgrat

Chirale Dioxolan-Derivate können ausgehend von der kommerziell erhältlichen enantiomerenreinen Weinsäure, die als Naturstoff im „*chiral pool*“ vorliegt, synthetisiert werden. Dadurch entfällt eine aufwendige und teure Racematspaltung.

#### 3.1.2.1 Synthese von 3,3'-((4*S*,5*S*)-2,2'-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(1*H*-pyrazol) (35)

Die Synthese von 3,3'-((4*S*,5*S*)-2,2'-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(1*H*-pyrazol) (**35**) wurde erstmals von *Steglich et al.* erfolgreich durchgeführt<sup>[49]</sup> (Abb. 3.47). Ausgehend von der Dicarbonsäure **L-1**, die mittels 2-Oxo-4,6-diphenylthieno[3,4-*d*]-1,3-dioxol-5,5-dioxid zu **L-4** aktiviert wurde, kann nach Umsetzung mit einem Phenylglycin-Derivat das [(4*R*,5*R*)-2,2'-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl]dicarbonyl]bis-(*DL*-2-phenylglycin-3-methyl-2-butenylester) (**L-5**) erhalten werden. Es ist jedoch zu beachten, dass die verwendete Verbindung **L3** nicht

kommerziell erhältlich ist. Diese kann durch Umsetzung des teuren 4-Hydroxy-2,5 diphenyl 3(2*H*)-thiophenon-1,1'-dioxids (**L-2**) mit hoch giftigem Phosgen hergestellt werden. Mit Hilfe von Triphenylphosphan, Hexachlorethan und Triethylamin wird der isolierte Ester **L-5** zu 5-(Allyloxy)oxazolen zyklisiert, welches sich durch zweifache [3.3]-sigmatrope Umlagerung zu 5(2*H*)-Oxazolone **L-6** stabilisiert. Die selektive Spaltung der Allyldoppelbindung kann durch Umsetzung mit Ozon und reduktiver Aufarbeitung mit Dimethylsulfid erreicht werden. Im letzten Reaktionsschritt reagiert das erhaltene 2-(2-Oxoethyl)-5(2*H*)oxazolone (**L-7**) mit Hydrazin unter einer Ringschlussreaktion zu dem gewünschten Bispyrazol **35** in einer Ausbeute von 40% über alle Reaktionsstufen.

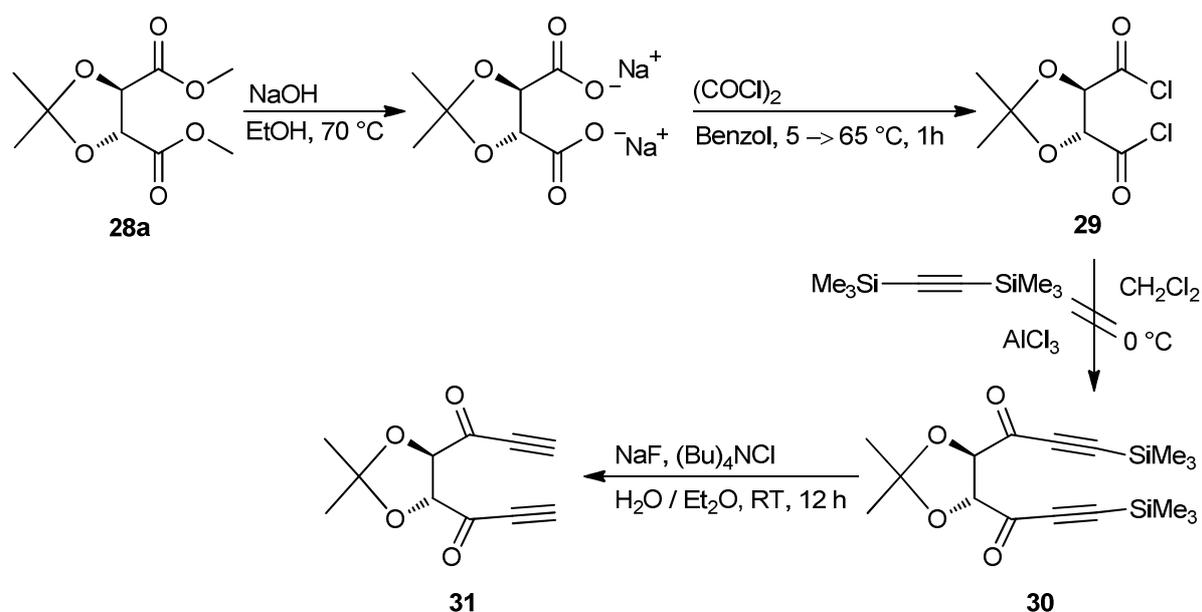


**Abb. 3.47:** Syntheseroute für die Darstellung von 3,3'-((4*S*,5*S*)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(1*H*-pyrazol) (**35**) nach *Steglich et al.*<sup>[49]</sup>.

Es wird deutlich, dass die Synthese des Pyrazols **35** recht aufwendig und auch teuer ist. Was zudem beachtet werden muss, ist der Einsatz hochgiftiger Komponenten wie das Phosgen.

Aber auch das verwendete Ozon sollte mit Vorsicht gehandhabt werden. Desweiteren wird die Ozonolyse in nur einem 1 mmol Maßstab mit einer 57%iger Ausbeute durchgeführt. Dies entspricht einer Menge von nur 133.5 mg des Bispyrazols.

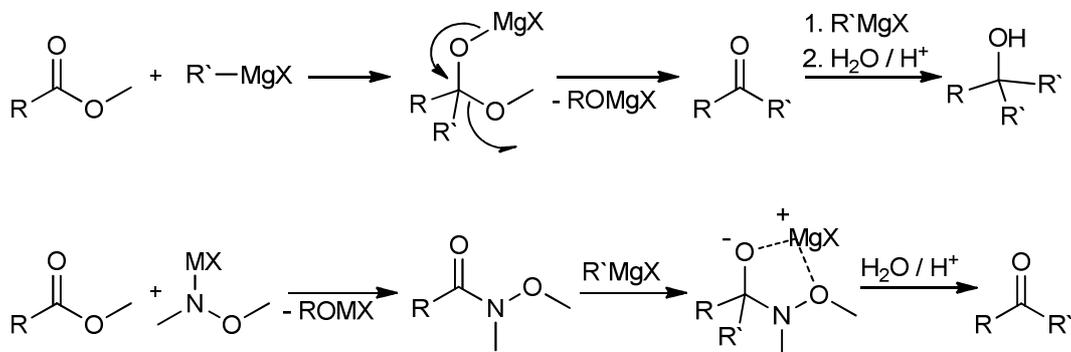
Um eine größere Charge von 3,3'-((4*S*,5*S*)-2,2'-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(1*H*-pyrazol) (**35**) erhalten zu können, sollte eine neue Syntheseroute entwickelt werden. Im ersten Versuch sollte das Pyrazol über ein Alkinon synthetisiert werden. Dazu wurde im ersten Schritt der Diester **28a** nach literaturbekannter Methode zum Säurechlorid **29** umgesetzt<sup>[50]</sup>, welches mit 1,2-Bis-(TMS)-Acetylen und anschließender Abspaltung der Trimethylsilylgruppe zu dem gewünschten Alkinon **31** umgesetzt wird (Abb. 3.48). Jedoch konnte im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Zwischenstufe **30** die für die TMS-Gruppe typische Resonanzen nicht beobachtet werden. Es ist zudem noch nicht gelungen die einzelnen Reaktionsprodukte zu isolieren und zu bestimmen.



**Abb. 3.48:** Versuchte Synthese des Ketoalkins **31**.

Wie schon bei dem Binaphthylsystem wäre es auch möglich, über die Acetylverbindung des Dioxolansystems zu dem gewünschten Pyrazol zu gelangen. Es ist bekannt, dass die Synthese von Ketonen aus Säurechloriden oder Estern mit Grignard Verbindungen nicht selektiv ist, da die entstandenen Ketone durch eine weitere Umsetzung mit noch vorhandenem Grignard zu den entsprechenden Alkoholen reagieren (Abb. 3.49) können. Aus diesem Grund wurde der Syntheseweg über ein Dicarboxamid gewählt. Dieser hat den Vorteil, dass Weinreb-Amide im Gegensatz zu einer Umsetzung des Esters mit Magnesium-Organen schlechte Abgangsgruppen liefern. Zudem bildet sich bei der Reaktion des

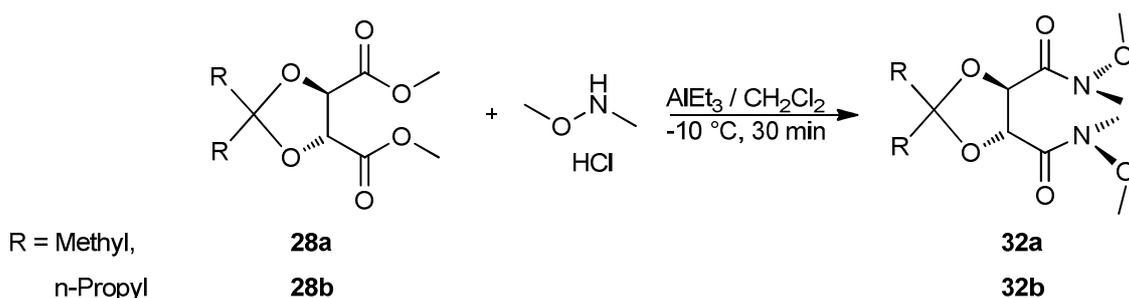
Dicarboxamids mit einem Grignard-Reagenz intermediär ein stabiler Chelatkomplex<sup>[51]</sup>. Dabei wird erst durch Hydrolyse das Keton aus dem Halbaminol freigesetzt, der unerwünschte Alkohol kann somit nicht gebildet werden.



X = Cl, Br M = Mg, Metallorganyl

**Abb. 3.49:** Mögliche Synthese einer Acetylverbindung.

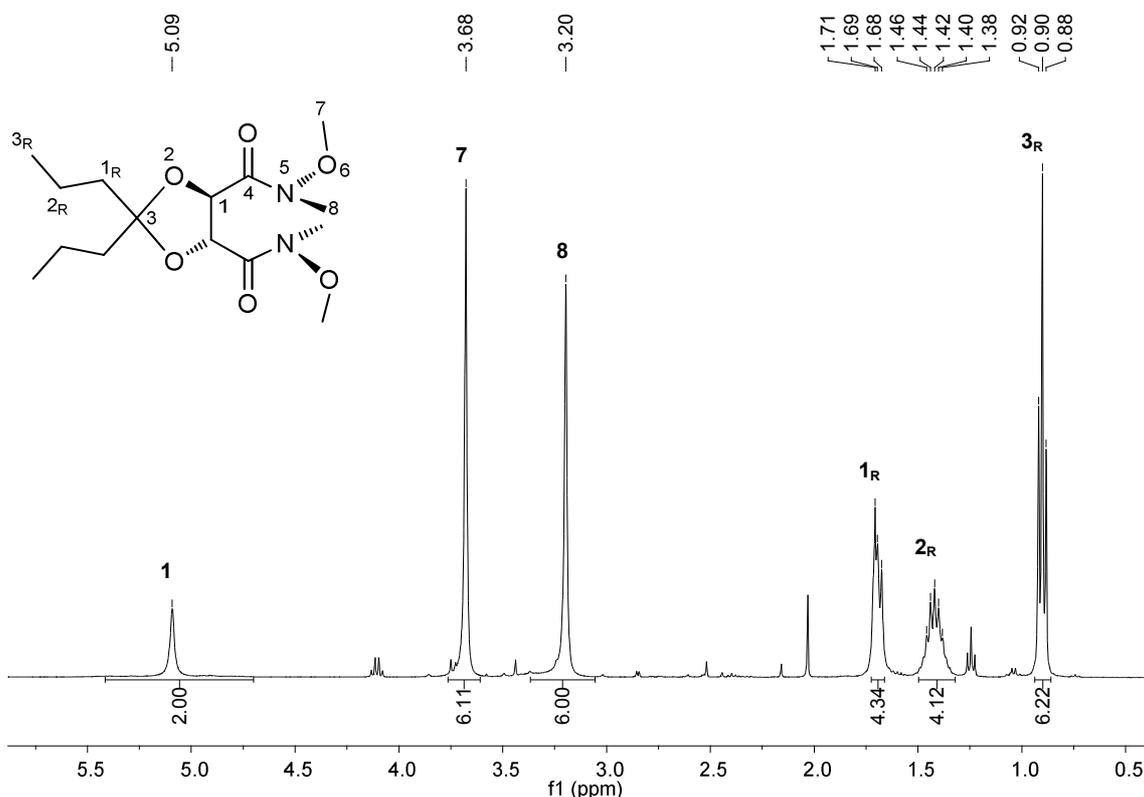
Analog zu der in der Literatur<sup>[52]</sup> bekannten Synthesevorschrift, wurden die beiden Dicarboxamide **32a** und **32b** aus den Diestern **28a** und **28b** hergestellt (Abb. 3.50). Im ersten Schritt wurde *N,O*-Dimethylhydroxylaminhydrochlorid in Dichlormethan gelöst und anschließend Trimethylaluminium-THF-Lösung hinzu getropft. Das dabei entstandene Aluminiumorganyl wurde mit in Dichlormethan gelöstem *L*-Tartrat **28a** oder **28b** umgesetzt. Nach saurer Aufarbeitung konnten die gewünschten Produkte **32a** und **32b** als farblose Öle in Ausbeuten von 88%, beziehungsweise 68% isoliert werden.



**Abb. 3.50:** Synthese der (4*R*,5*R*)-*N,N*-Dimethoxy-*N,N*-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxamide **32a** und **32b**.

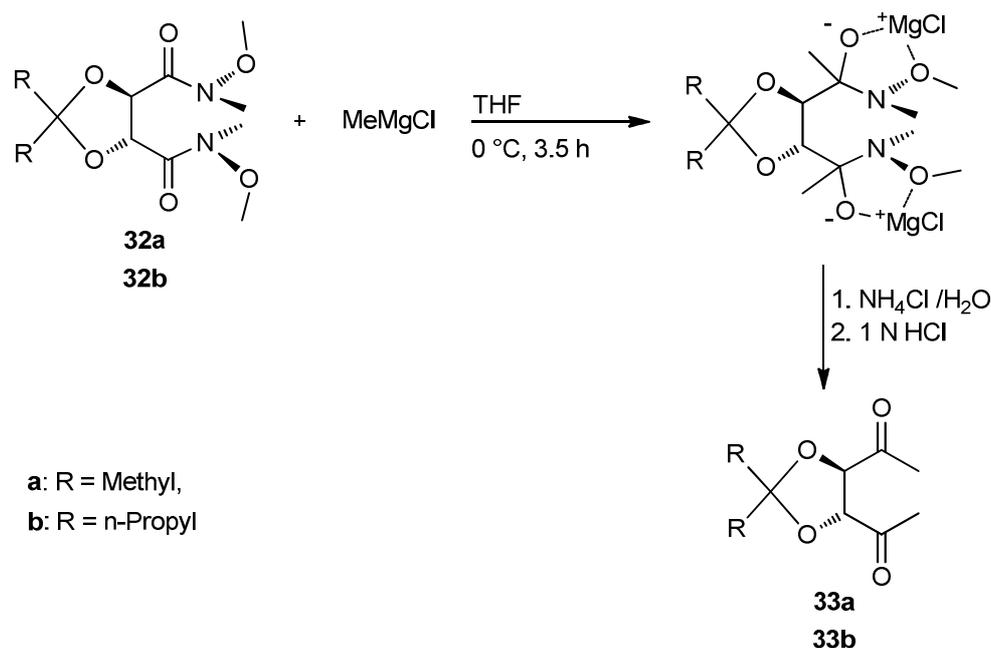
Da die Verbindung **32a** literaturbekannt ist, wurde nur Verbindung **32b** vollständig charakterisiert. Die <sup>1</sup>H-NMR Spektren der beiden Dicarboxamide weisen ein breites Singulett bei Verschiebungen von 5.14 ppm (Verbindung **32a**) bzw. 5.09 ppm (Verbindung **32b**) (Abb. **3.51**) für die beiden H1-Protonen auf. Ebenfalls können die Protonen der Methoxy- sowie der

Methylgruppen der Amide den Signalen bei 3.67 ppm und 3.20 ppm für Verbindung **32a** und 3.68 ppm und 3.20 ppm für Verbindung **32b** zugeordnet werden. Die Propyleinheiten der Verbindung **32b** können dem Triplett bei 1.69, dem pseudo Hextett bei 1.44 und dem Triplett bei 0.90 ppm zugewiesen werden.



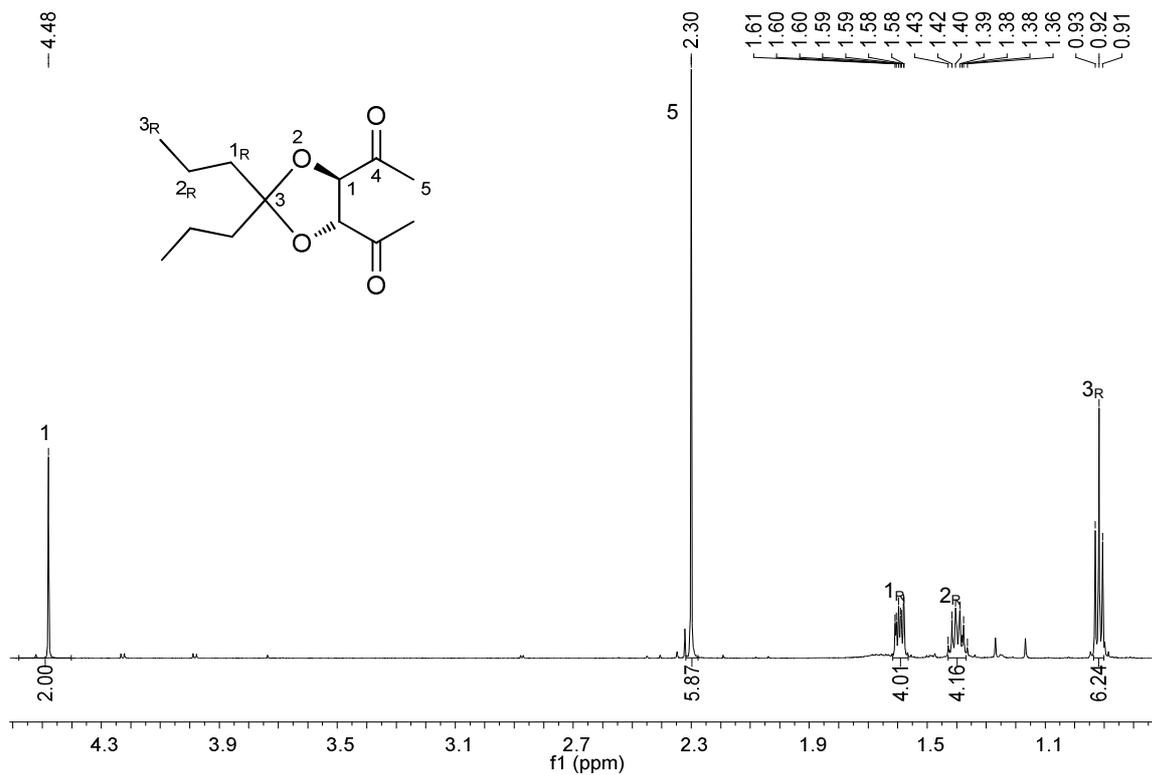
**Abb. 3.51:** <sup>1</sup>H NMR Spektrum für (4R,5R)-N,N-dimethoxy-N,N-dimethyl-2,2'-dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxamid (**32b**) gemessen in CDCl<sub>3</sub>.

Durch ein CH-HMQC Spektrum konnten auch die Signale des <sup>13</sup>C-NMR Spektrums den entsprechenden Kohlenstoffatomen wie folgt zugeordnet werden: Das Carbonyl-Kohlenstoffatom C4 tritt bei 169.9 ppm in Resonanz, das quartäre C3-Kohlenstoffatom zeigt eine Verschiebung von 116.2 ppm. Die Kohlenstoffatome der Methoxy- (C7) und der Methylgruppe (C8) des Amids können den Signalen bei 61.8 und 32.5 ppm zugeordnet werden. Die beobachteten Signale bei einer Verschiebung von 74.9 ppm sind dem C1, die drei weiteren den Propylkohlenstoffatomen C1<sub>R</sub> (39.5 ppm), C2<sub>R</sub> (17.1 ppm) und C3<sub>R</sub> (14.4 ppm) zuzuordnen. Wie schon beschrieben, werden das Dicarboxamid **32a** bzw. **32b** mit Methylgrignard bei 0 °C in THF zu dem intermediären Chelatkomplex umgesetzt (Abb. 3.52). Nach saurer Aufarbeitung konnten die Ketone **33a** bzw. **33b** als gelbe Öle in Ausbeuten von 86%, beziehungsweise 88% erhalten werden.

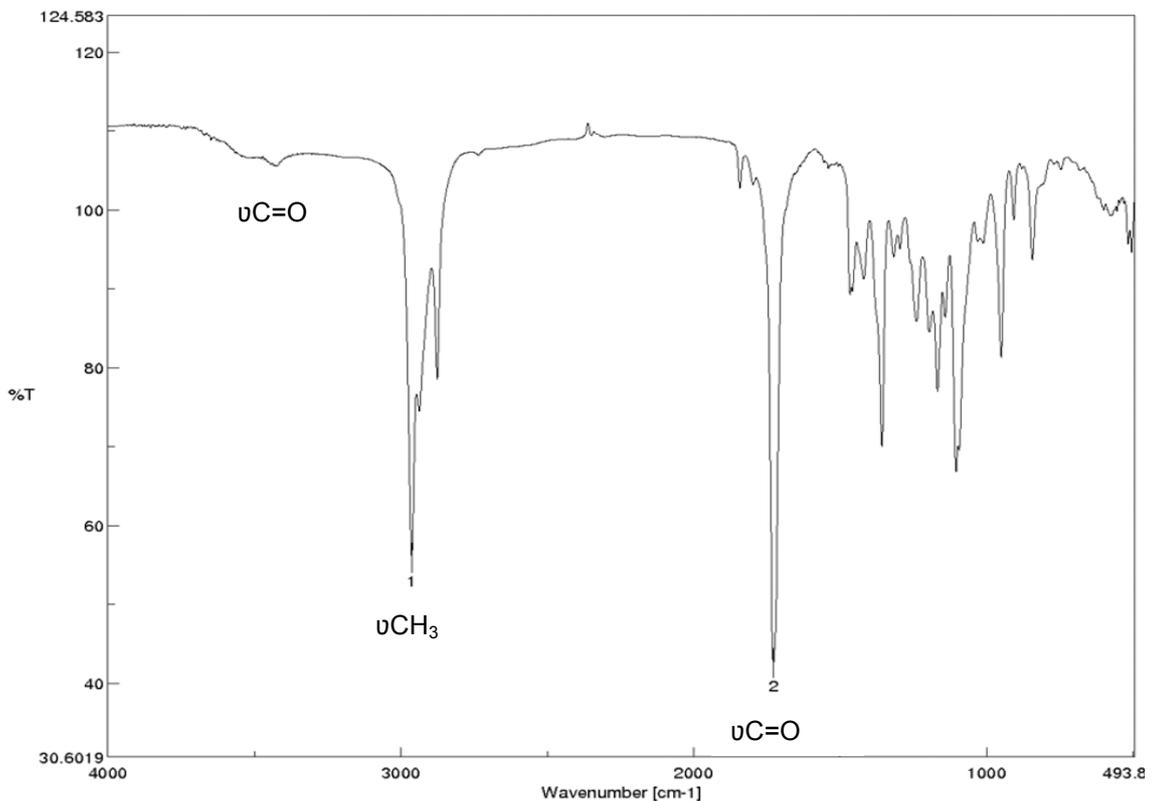


**Abb. 3.52:** Synthese der Acetylverbindungen **33a** und **33b**.

Die Diketone **33a** und **33b** konnten durch NMR spektroskopische Methoden nachgewiesen werden. Die NMR Daten sollen im vorliegendem Fall am Beispiel der neuen Verbindung **33b** erläutert werden (Abb. 3.53). Die H1-Protonen zeigen ein breites Singulett bei einer Verschiebung von 4.48 ppm, die Methylprotonen der Acetylgruppe ein scharfes Singulett bei 2.30 ppm. Zudem können den Propylprotonen die Resonanzen mit den Aufspaltungsmustern Multipllett bei 1.59 ppm (H1<sub>R</sub>), pseudo-Hextett bei 1.40 ppm (H2<sub>R</sub>) und Tripllett mit der Verschiebung von 0.92 ppm (H3<sub>R</sub>) zugeordnet werden. Das Carbonylkohlenstoffatom kann im <sup>13</sup>C-NMR dem Signal bei  $\delta = 206.5$  ppm, das Kohlenstoffatom der neuen Methylgruppe der Acetyleinheit (C5) der Resonanz bei  $\delta = 26.9$  ppm zugeordnet werden. Das IR Spektrum der Verbindung **33b** weist die typische Valenzschwingung von C=O bei  $\tilde{\nu} = 1727$  cm<sup>-1</sup> und die dazugehörige erste Oberschwingung bei  $\tilde{\nu} = 3424$  cm<sup>-1</sup> auf (Abb. 3.54). Im Vergleich mit dem IR Spektrum des Dicarboxamids verschieben sich beide Signale um 57 beziehungsweise 84 cm<sup>-1</sup>. Desweiteren wird die Deformationsschwingung der Methylgruppe der Acetyleinheit bei einer Wellenzahl von 2962 cm<sup>-1</sup> sichtbar

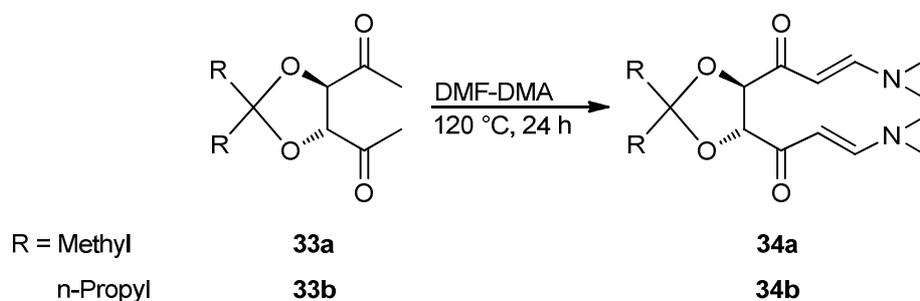


**Abb. 3.53:** <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung **33b** gemessen in CDCl<sub>3</sub>.



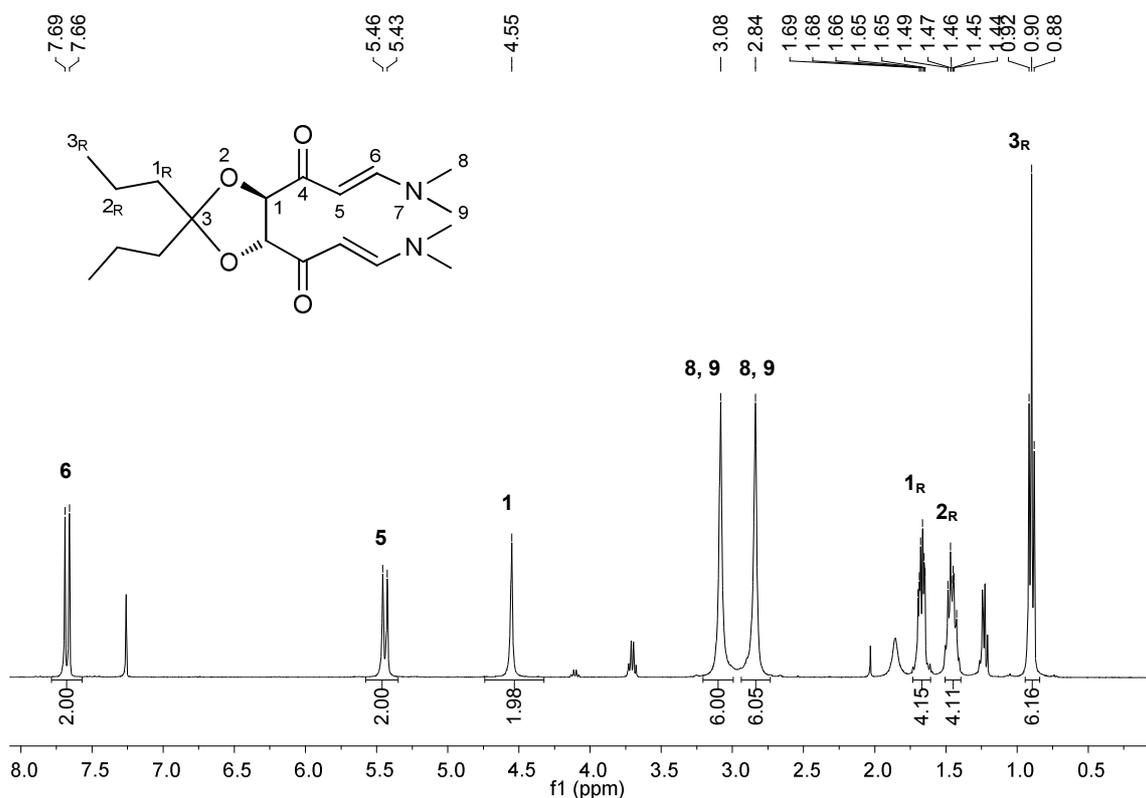
**Abb. 3.54:** IR Spektrum von (4*R*,5*R*)-*N,N*-Dimethoxy-*N,N*-dimethyl-2,2'-dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxamid (**33b**).

Analog zu einer bekannten Literaturvorschrift<sup>[48]</sup> wurden die Diketone **33a** bzw. **33b** mit DMF-DMA bei 120 °C (Abb. 3.55) umgesetzt. Die Produkte **34a** bzw. **34b** konnten nach säulenchromatischer Aufreinigung in Ausbeuten von 88% bzw. 68% als orange-rote Öle erhalten werden.



**Abb. 3.55:** Synthese der Aminopropenone **34a** und **34b**.

In Abb. 3.56 ist das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum gemessen in CDCl<sub>3</sub> des Aminopropenons **34b** abgebildet. Die Protonen der Propenoneinheit können Resonanzen bei einer Verschiebung von 7.67 (H<sub>6</sub>) und 5.44 ppm (H<sub>5</sub>) mit einer Kopplungskonstante von <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz zugeordnet werden. Das breite Singulett bei δ = 4.55 ppm ist den beiden Protonen H<sub>1</sub> im Dioxolanrückgrat zuzuweisen. Die Methylgruppen der Amineinheit zeigen die typischen Resonanzen bei Verschiebungen von 3.08 und 2.84 ppm. Die Protonen der Propylgruppe können dem Triplett bei δ = 1.66 (H<sub>1R</sub>), dem pseudo Hextett bei 1.46 (H<sub>2R</sub>) und dem Triplett bei 0.90 ppm (H<sub>3R</sub>) zugeordnet werden.



**Abb. 3.56:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des 1,1'-((4*R*,5*R*)-2,2'-Dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(3-(dimethylamino)prop-2-en-1-ons) (**34b**).

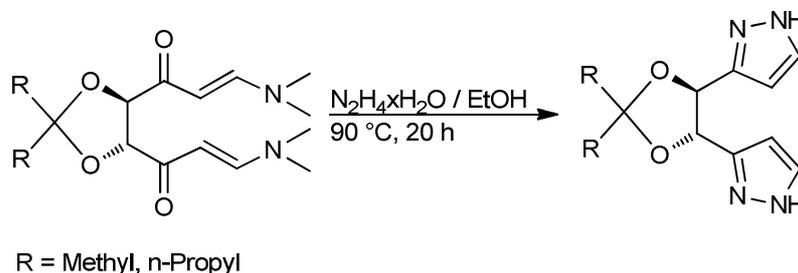
Durch CH-HMQC Messungen konnten ebenfalls die Signale der Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum vollständig zugeordnet werden. Das Carbonylkohlenstoffatom C4 weist wie erwartet eine Verschiebung bei 194.1 ppm. Das quartäre Kohlenstoffatom C3 zeigt eine Resonanz zu  $\delta = 114.9$  ppm. Die beiden Kohlenstoffatome der Alkeneinheit zeigen Signale bei 153.8 (C6) und bei 92.0 ppm (C5). Das Kohlenstoffatom C1 im Oxolanrückrad kann dem Signal bei 82.7 ppm, die Kohlenstoffatome der Methylgruppe der Amineinheit sowie der Propylgruppe können Signalen im Bereich von 45.0–14.5 ppm zugeordnet werden. In Tabelle 1 sind die NMR-Daten der Verbindungen **34a** und **34b** gemessen in  $\text{CDCl}_3$  dargestellt.

**Tabelle 5:** Vergleich der NMR-Daten der Aminopropenone **34a** und **34b**.

		Verbindung <b>34a</b> [ppm]		Verbindung <b>34b</b> [ppm]	
H1,	(C1)	4.53,	(82.3)	4.55,	(82.7)
	(C3)		(111.4)		(114.9)
	(C4)		(193.9)		(194.1)
H5,	(C5)	5.33,	(91.5)	5.44,	(92.0)
H6,	(C6)	7.58,	(153.6)	7.67,	(153.8)
H8; H9,	(C8; C9)	3.00; 2.75,	(44.8; 37.0)	3.08; 2.84,	(45.0; 37.2)
H1 <sub>R</sub> ,	(C1 <sub>R</sub> )	1.38,	(26.6)	1.66,	(39.7)
H2 <sub>R</sub> ,	(C2 <sub>R</sub> )			1.45,	(17.3)
H3 <sub>R</sub> ,	(C3 <sub>R</sub> )			0.90,	(14.5)

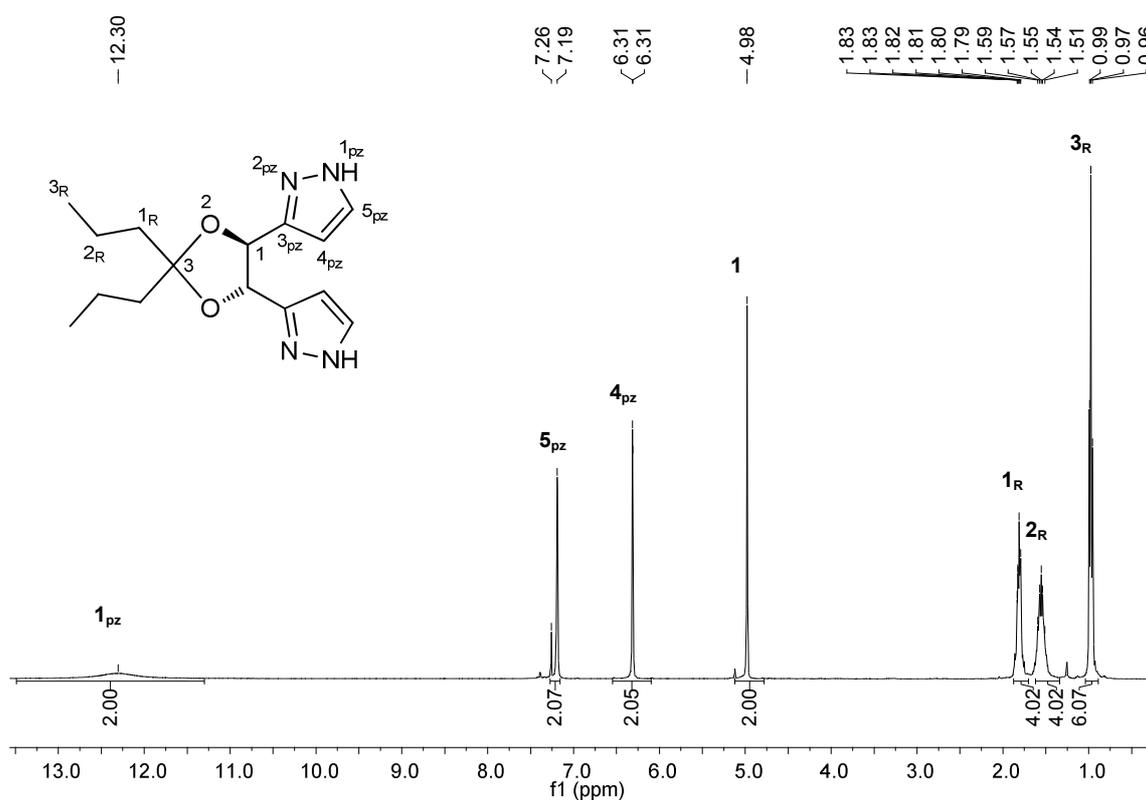
Das IR Spektrum zeigt eine typische N-CH<sub>2</sub> Bande bei 2808 cm<sup>-1</sup> sowie auch eine Carbonylbande, welche im Vergleich zu der Acetylverbindung **33** um 80 cm<sup>-1</sup> auf 1647 cm<sup>-1</sup> verschoben ist.

Die anschließende Ringschlussreaktion der Aminopropenone **34a** oder **34b** erfolgte durch Kondensation mit Hydrazinhydrat in Ethanol (Abb. 3.57). Die Lösung wurde für 20 h auf 90 °C erwärmt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Die Aufarbeitung des Bispyrazols **35a** gelang durch Waschen mit Chloroform. Der dabei entstandene beigefarbene Feststoff konnte in einer Ausbeute von 64% isoliert werden. Da das Aminopropenon **34b** vor der Umsetzung durch Säulenchromatographie aufgereinigt wurde, konnte das Bispyrazol **35b** nach Waschen mit Wasser in einer Ausbeute von 88% rein erhalten werden.

**Abb. 3.57:** Synthese der Pyrazole **35a** und **35b** durch Ringschlussreaktion der entsprechenden Aminopropenone mit Hydrazin.

In Abb. 3.58 ist das <sup>1</sup>H-NMR des Bispyrazols **35b** gemessen in CDCl<sub>3</sub> dargestellt. Anhand der Verschiebungen der Pyrazolprotonen lässt sich bereits erahnen, dass sich bei dieser

Verbindung keine Trimerstruktur wie bei der Binaphthylpyrazolylverbindung **19** ausbildet. Wie schon beim Aminopropenon **34** werden auch hier nur die NMR Daten der Verbindung **35b** diskutiert. Die Pyrazolprotonen N-H, H<sub>5pz</sub> und H<sub>4pz</sub> zeigen typische Verschiebungen bei 12.30, 7.26 und 6.31 ppm auf. Das H1 Proton kann den Singulett bei 4.98 ppm zugeordnet werden. Die Propyleinheiten werden den Multipllett-Signalen im Bereich von 1.86–1.77 (H<sub>1R</sub>) und 1.63–1.48 ppm (H<sub>2R</sub>) sowie wie das Tripletts bei einer Verschiebung von 0.97 ppm (H<sub>3R</sub>) zugewiesen.



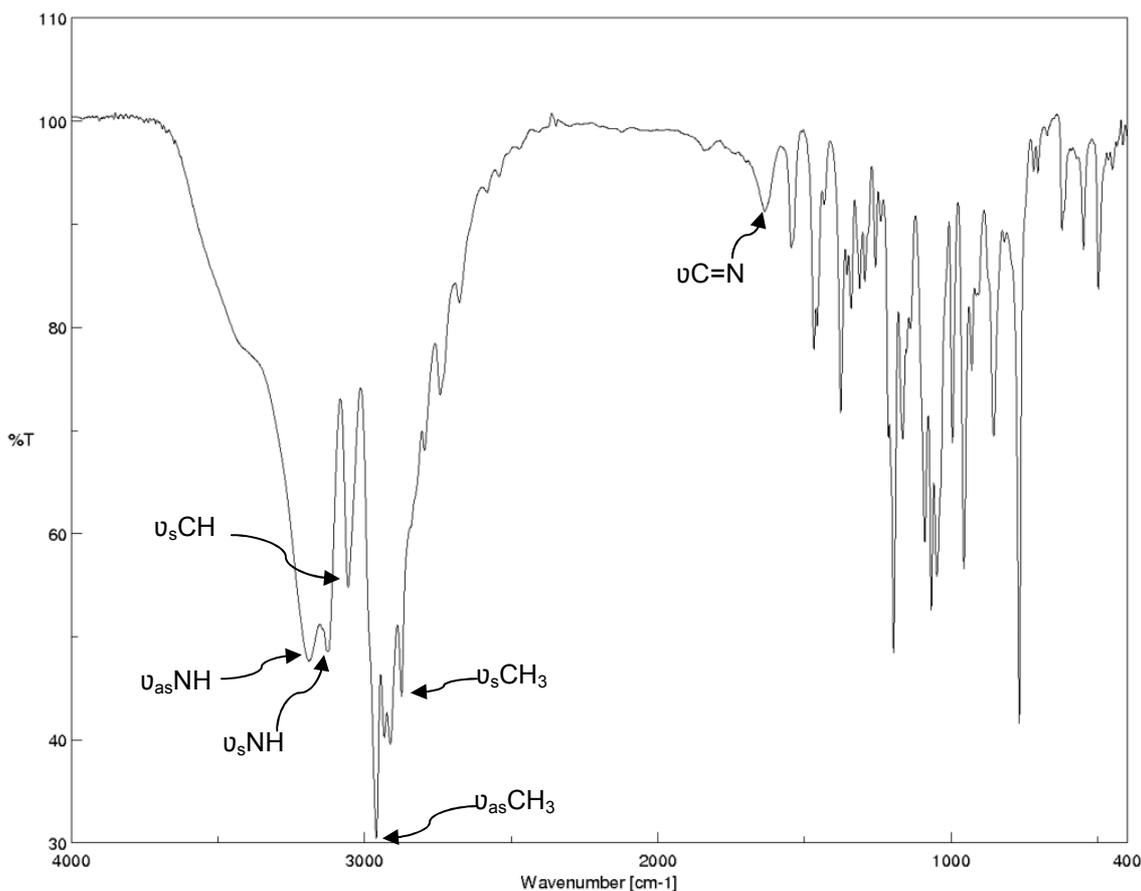
**Abb. 3.58:** <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des 3,3'-((4S,5S)-2,2'-Dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(pyrazols) **35b**, gemessen in CDCl<sub>3</sub>.

Die <sup>13</sup>C-NMR Daten werden der Einfachheit wegen nicht weiter erläutert und können ebenfalls in Tabelle 6 nachgelesen werden. Diese zeigt die NMR Verschiebungen beider Bispyrazolyloxolan-Verbindungen **35a** und **35b**. Die Verbindung **35a** wurde wegen ihrer Schwerlöslichkeit in deuteriertem Methanol gemessen, weshalb keine Resonanz der N-H Protonen beobachtet werden kann. In Tabelle 6 sind die NMR-Daten der Verbindungen **35a** und **35b** wiedergegeben.

**Tabelle 6:** NMR Daten der beiden Bispyrazole **35a** (gemessen in MeOD) und **35b** (gemessen in CDCl<sub>3</sub>).

		Verbindung <b>35a</b> [ppm]		Verbindung <b>35a</b> [ppm]	
H1,	(C1)	5.13,	(79.1)	4.98,	(79.2)
	(C3)		(111.1)		(113.2)
NH1 <sub>pz</sub>		kein Signal		12.30	
	(C3 <sub>pz</sub> )		(149.9)		(147.9)
H4 <sub>pz</sub> ,	(C4 <sub>pz</sub> )	6.37,	(104.4)	6.31,	(102.4)
H5 <sub>pz</sub> ,	(C5 <sub>pz</sub> )	7.58,	(130.7)	7.19,	(130.7)
H1 <sub>R</sub> ,	(C1 <sub>R</sub> )	1.56,	(27.31)	1.81,	(40.7)
H2 <sub>R</sub> ,	(C2 <sub>R</sub> )			1.56,	(17.3)
H3 <sub>R</sub> ,	(C3 <sub>R</sub> )			0.97,	(14.6)

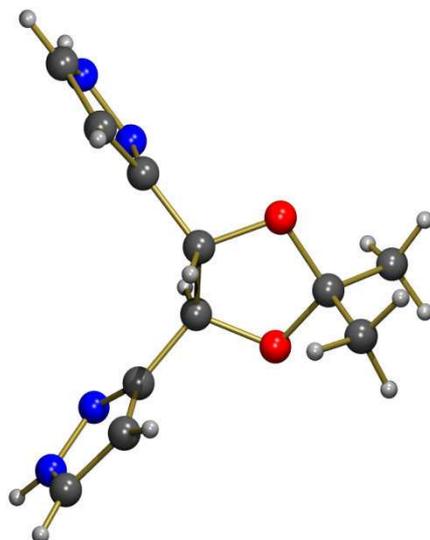
Die IR Spektren beider Verbindungen zeigen die typische asymmetrische sowie symmetrische Valenzschwingung der NH Gruppe. Für die Verbindung **35a** liegen diese bei  $\tilde{\nu} = 3292 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 3189 \text{ cm}^{-1}$ . Für **35b** sind die Banden zu kleineren Wellenzahlen verschoben: Sie liegen bei  $\tilde{\nu} = 3190 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 3122 \text{ cm}^{-1}$ . Die CH Valenzschwingungen der Pyrazole zeigen für beide Verbindungen ähnliche Wellenzahlen (**35a**,  $\tilde{\nu} = 3062 \text{ cm}^{-1}$  und **35b**,  $\tilde{\nu} = 3055 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Methylgruppen erzeugen zwei intensive Banden der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung bei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu} = 2985 \text{ cm}^{-1}$  (**35a**),  $\tilde{\nu} = 2960 \text{ cm}^{-1}$  (**35b**) und  $\tilde{\nu} = 2920 \text{ cm}^{-1}$  (**35a**),  $\tilde{\nu} = 2879 \text{ cm}^{-1}$  (**35b**). Die C=N Streckschwingungen liegen für beide Verbindungen bei  $\tilde{\nu} = 1635 \text{ cm}^{-1}$ . Auf Grund der hohen Ähnlichkeit beider Spektren wurde nur das IR Spektrum der Verbindung **35b** abgebildet (Abb. 3.59).



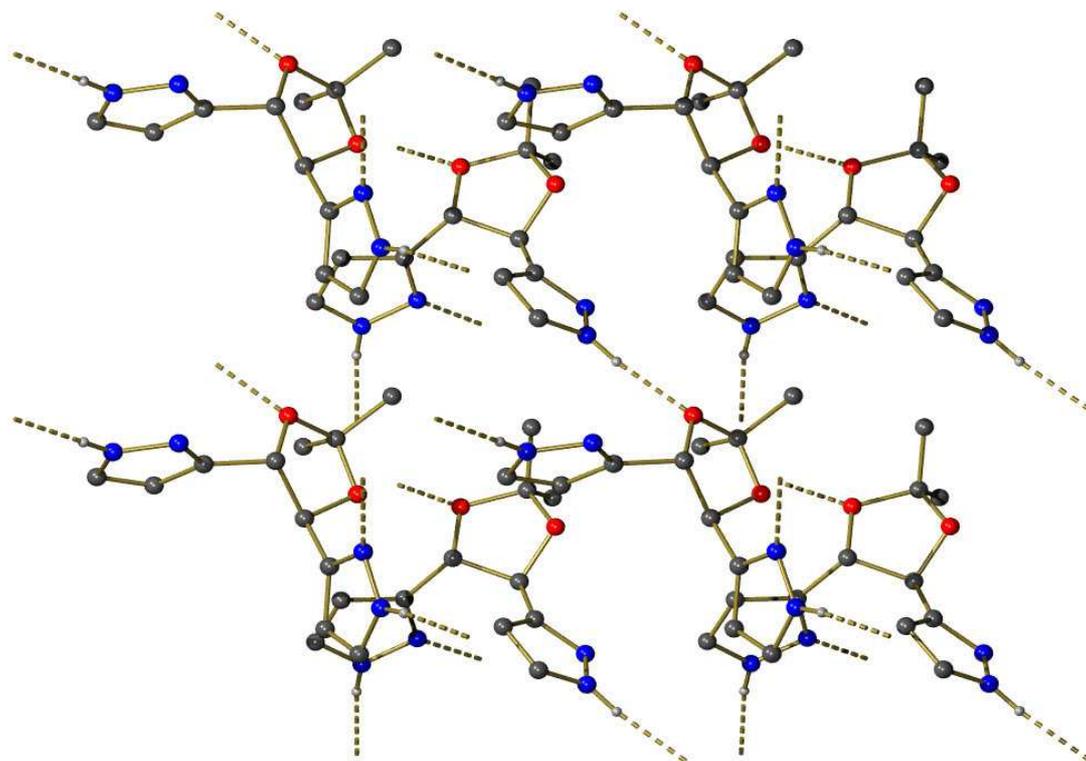
**Abb. 3.59:** IR Spektrum der Verbindung **35b**.

Durch Abdampfen einer Lösung der Verbindung **35a** in Acetonitril gelang es, Einkristalle zu erhalten, die für die röntgenspektroskopischen Untersuchungen geeignet waren. Das triklin Kristallsystem besitzt die Raumgruppe P1, dessen Elementarzelle folgende Abmessungen aufweist:  $a = 7.7765(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.3430(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.3377(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91.7^\circ$ ,  $\beta = 106.3^\circ$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$ . In Abb. 3.60 ist nur eines der beiden unabhängigen Moleküle, welche sich in der Elementarzelle befinden, dargestellt. Diese weisen die typischen N–N und C–O Bindungslängen von 1.343–1.361 Å und 1.413–1.469 Å auf (Tabelle 7). Die beiden Moleküle unterscheiden sich vor allem durch den N–C–C–O Diederwinkel. Während dieser bei einem der sich in der Elementarzelle befindenden Moleküle für beide Sauerstoffatome nahezu identisch ist (85.3°, 85.8°), ist der Diederwinkel des zweiten Moleküls für beide Sauerstoffatome stark verschieden (75.1°, 109.7°). Dies ist vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen. Durch die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen einerseits zwischen dem NH Proton eines Pyrazols und einem Sauerstoffatom im Oxolanrückgrat des benachbarten Moleküls, andererseits zwischen den NH Proton und dem

Stickstoffatom zweier benachbarter Pyrazolliganden, wird ein dreidimensionales Netzwerk generiert (Abb. 3.61).



**Abb. 3.60:** Draufsicht auf eines der beiden unabhängigen Moleküle der Verbindung **35a** in der Elementarzelle.



**Abb. 3.61:** Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks durch Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 7: Wichtige Bindungslängen und Torsionswinkel der Verbindung **35a**

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N(1)-N(2)	1.361(4)	N(2)-C(1)-C(4)-O(1)	75.1
N(3)-N(4)	1.343(4)	N(4)-C(6)-C(5)-O(2)	109.2
N(5)-N(6)	1.344(5)	N(6)-C(12)-C(15)-O(3)	85.3
N(7)-N(8)	1.352(4)	N(8)-C(17)-C(16)-O(4)	85.8
C(4)-O(1)	1.435(4)	O(1)-C(4)-C(5)-O(2)	32.1
C(5)-O(2)	1.443(4)	O(3)-C(15)-C(16)-O(4)	37.7
C(9)-O(1)	1.427(4)		
C(9)-O(2)	1.444(4)		
C(15)-O(3)	1.458(4)		
C(16)-O(4)	1.457(5)		
C(20)-O(3)	1.413(4)		
C(20)-O(4)	1.469(5)		

### 3.1.2.2 Synthese von 3,3'-((4*S*,5*S*)-2,2'-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(5-methyl-pyrazol) (**37**)

Die Pyrazolchemie bietet viele Möglichkeiten durch Substitution der Protonen in 1<sub>pz</sub>, 4<sub>pz</sub> und 5<sub>pz</sub> Position sowohl die elektronischen als auch die Löslichkeit bestimmenden Eigenschaften zu verändern. Es soll hier gezeigt werden, dass durch kleine Abwandlungen der Pyrazol-Syntheseroute die Einführung einer Methylgruppe in Position 5<sub>pz</sub> realisiert werden kann. Ausgehend von dem schon im Absatz 3.1.2.1 vorgestellten Diester **28a**, kann mit Natriummethanolat und Aceton über eine Claisen-Kondensation das entsprechende Natriumsalz hergestellt werden, das nach wässriger Aufarbeitung das gewünschte Tetraketon **36** in einer Rohausbeute von 48% liefert. Dabei verläuft die Synthese über das Carbanion des Acetons, das dann am Carbonylkohlenstoffatom des Esters angreift (Abb. 3.62).

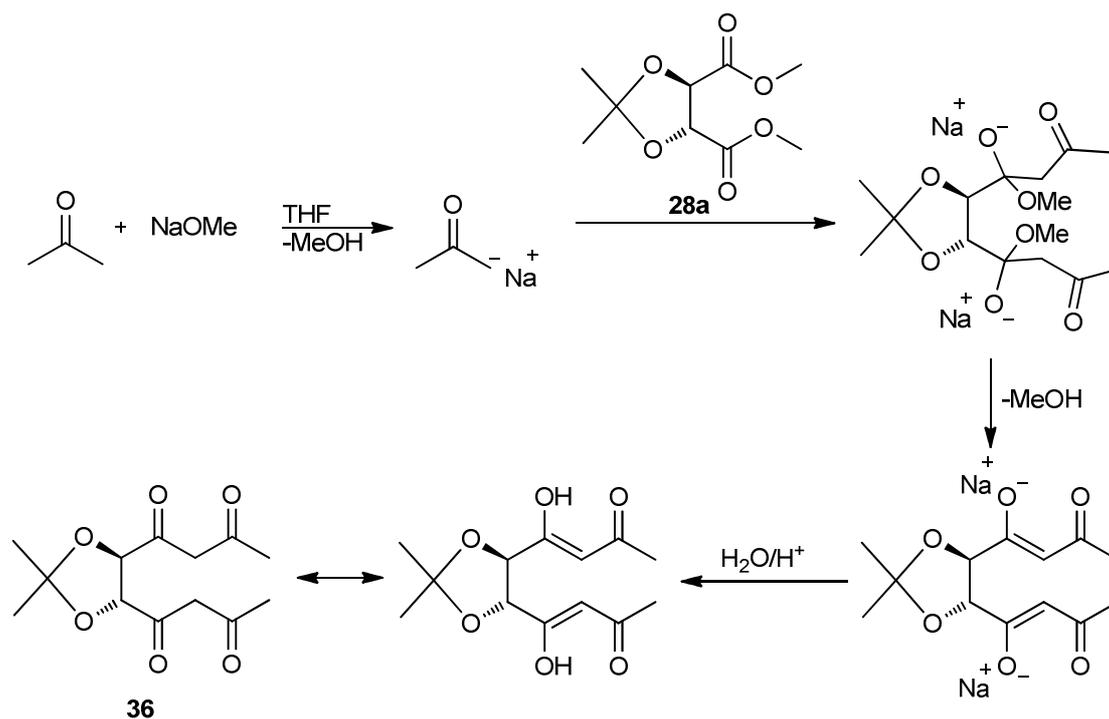


Abb. 3.62: Umsetzung des Diesters **28a** zu der Tetraketon-Verbindung **36**.

Das Tetraketon **36** wurde ohne weitere Aufarbeitung in der anschließenden Reaktion eingesetzt. Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum weist Signale von den in Abb. 3.62 gezeigten Keto- und Enol-Formen auf. Das Gleichgewicht liegt jedoch mit etwa 80% auf der Seite des Enols. Dies liegt vor allem an der konjugierten Doppelbindung. Außerdem wird das System durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert<sup>[53]</sup> (Abb. 3.63).

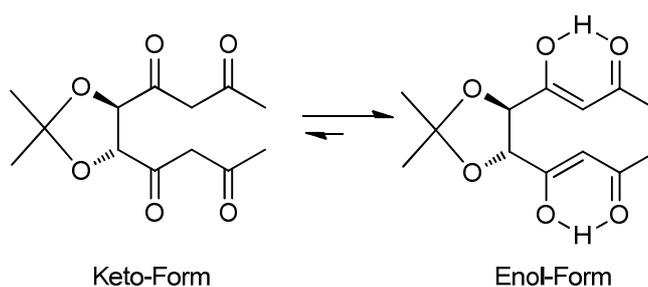
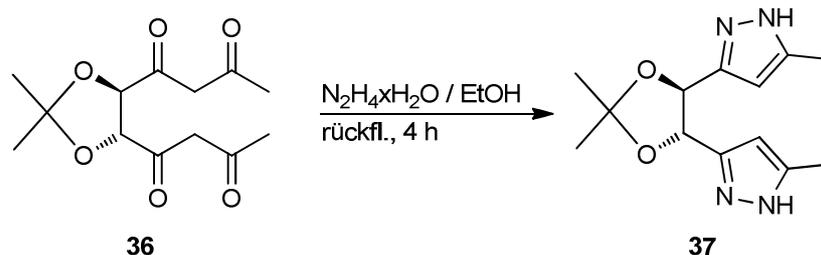


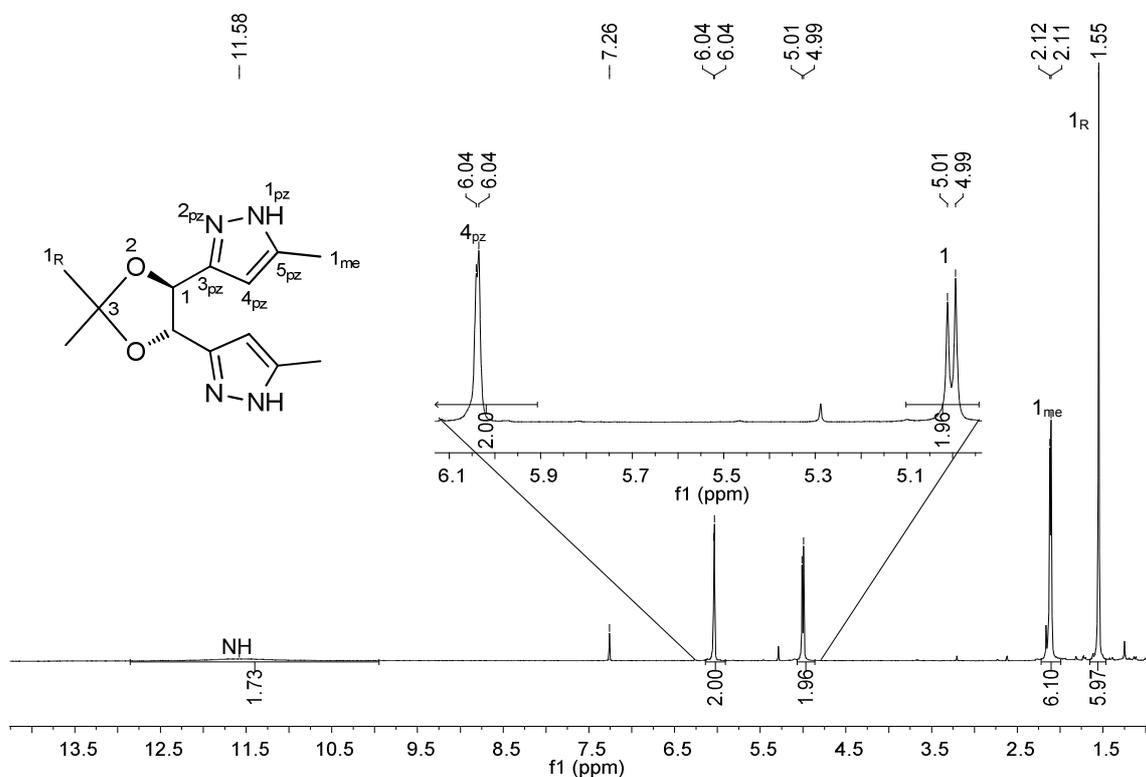
Abb. 3.63: Mögliche Keto-Enol-Tautomerie des Tetraketons **36**.

Die Umsetzung des Tetraketons **36** mit Hydrazinhydrat erfolgte in Ethanol (Abb. 3.64). Nach Erhitzen unter Rückfluss und Entfernen des Lösungsmittels konnte das Bispyrazol **37** nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 69% erhalten werden.

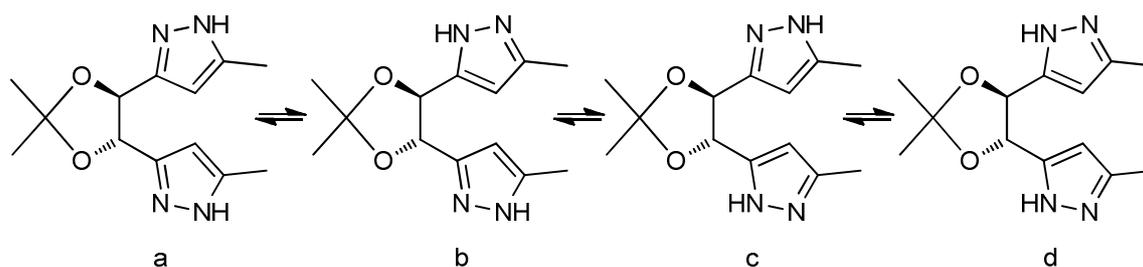


**Abb. 3.64:** Ringschlussreaktion des Tetraketons **36** mit Hydrazinhydrat zum entsprechenden Bispyrazol **37**.

Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum zeigt, im Gegensatz zur unsubstituierten Verbindung **35a**, Aufspaltungen der Protonen in Position  $\text{H}_{4_{\text{pz}}}$  (6.04 ppm),  $\text{H}_1$  (5.00 ppm) und der Methylpyrazol-Protonen  $\text{H}_{1_{\text{me}}}$  (2.11 ppm) (Abb. 3.65). Ein Grund für diese Aufspaltung kann die Ausbildung von insgesamt vier Tautomeren sein, die in (Abb. 3.66) dargestellt sind. Das  $\text{H}_1$ -Proton wandert dabei zwischen den beiden Stickstoffen der Pyrazoleinheit. Die Umwandlung von einem Tautomer in das andere Tautomer muss im Vergleich zur NMR Zeitskala langsam verlaufen<sup>[54]</sup>. Dabei sind die Isomere b und c identisch und können auch nicht im NMR beobachtet werden, da die Verschiebungen der Pyrazolprotonen und Kohlenstoff-atome ähnlich der Verschiebungen der anderen beiden Isomere a und d sein sollten.

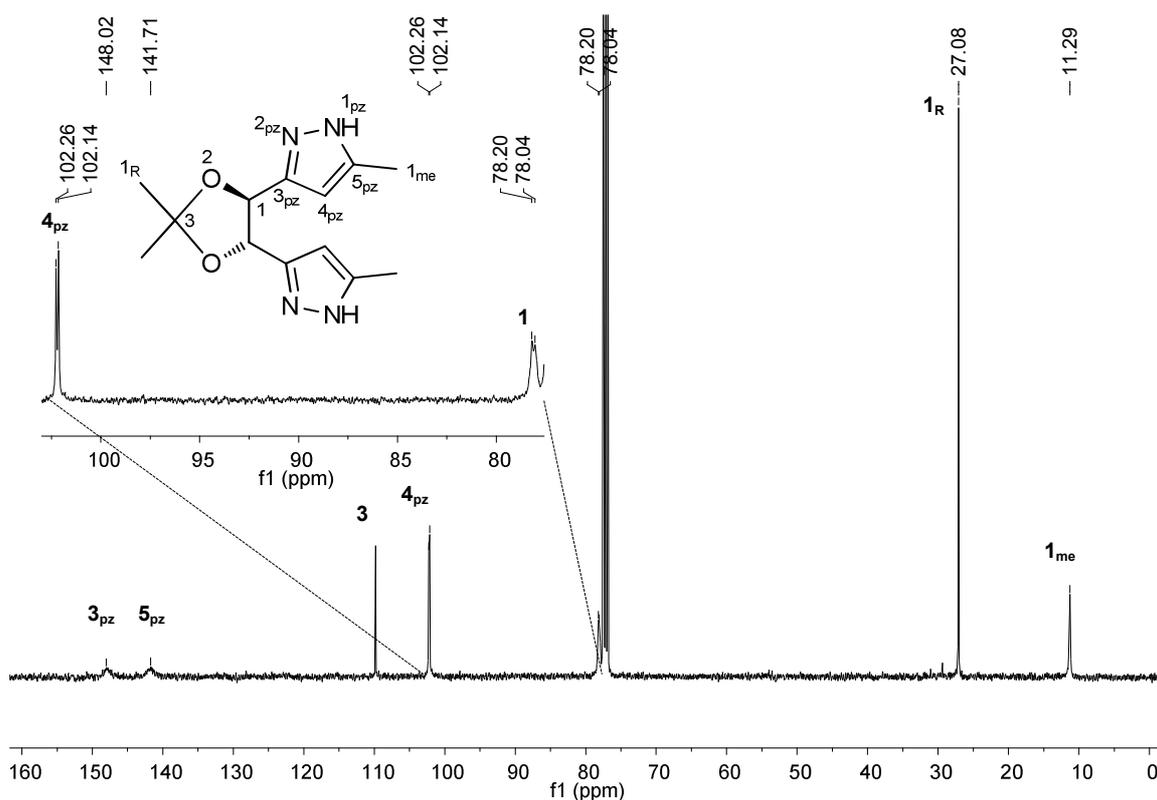


**Abb. 3.65:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des enantiomerenreinen Bispyrazols **37** gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .



**Abb. 3.66:** Mögliche Tautomere der Verbindung **37**.

Die Ausbildung von Tautomeren erklärt auch die starke Aufspaltung der  $C_{4_{pz}}$  und  $C1$  Signale im  $^{13}C$ -NMR Spektrum bei Verschiebungen von 102.26, 102.14 und 78.20, 77.04 ppm (Abb. 3.67). Das Signal des Kohlenstoffatoms in Position  $C1_{me}$  (11.3 ppm) ist stark verbreitert. Die beiden quartären Pyrazolkohlenstoffatome  $C3_{pz}$  (148.0 ppm) und  $C5_{pz}$  (141.7 ppm) zeigen ebenfalls eine starke Verbreiterung der Signale auf. Neben den NMR spektroskopischen Untersuchungen wurde auch ein IR Spektrum aufgenommen. Dieses zeigt die typische asymmetrische sowie symmetrische Valenzschwingung der N–H Gruppe bei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 3208 \text{ cm}^{-1}$ . Bei  $\tilde{\nu} = 3047 \text{ cm}^{-1}$  wird die C–H Valenzschwingung der Pyrazole sichtbar. Die Methylgruppen erzeugen zwei intensive Banden der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung bei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu} = 2986 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 2895 \text{ cm}^{-1}$ . Die C=N Streckschwingungen liegen für beide Verbindungen bei  $\tilde{\nu} = 1637 \text{ cm}^{-1}$ .

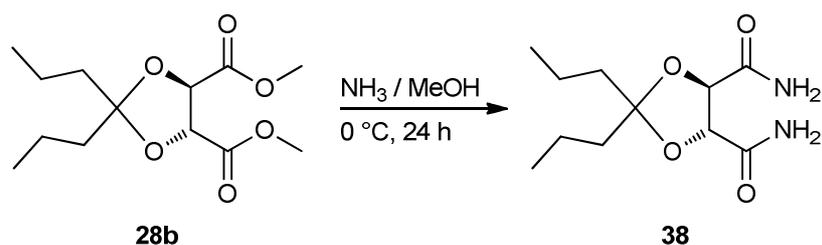


**Abb. 3.67:**  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von 3,3'-((4*S*,5*S*)-2,2'-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(5-methylpyrazols) (**37**).

### 3.1.2.3 Synthese von 3,3'-((4*S*,5*S*)-2,2'-Dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(1*H*-1,2,4-triazol) (**40**)

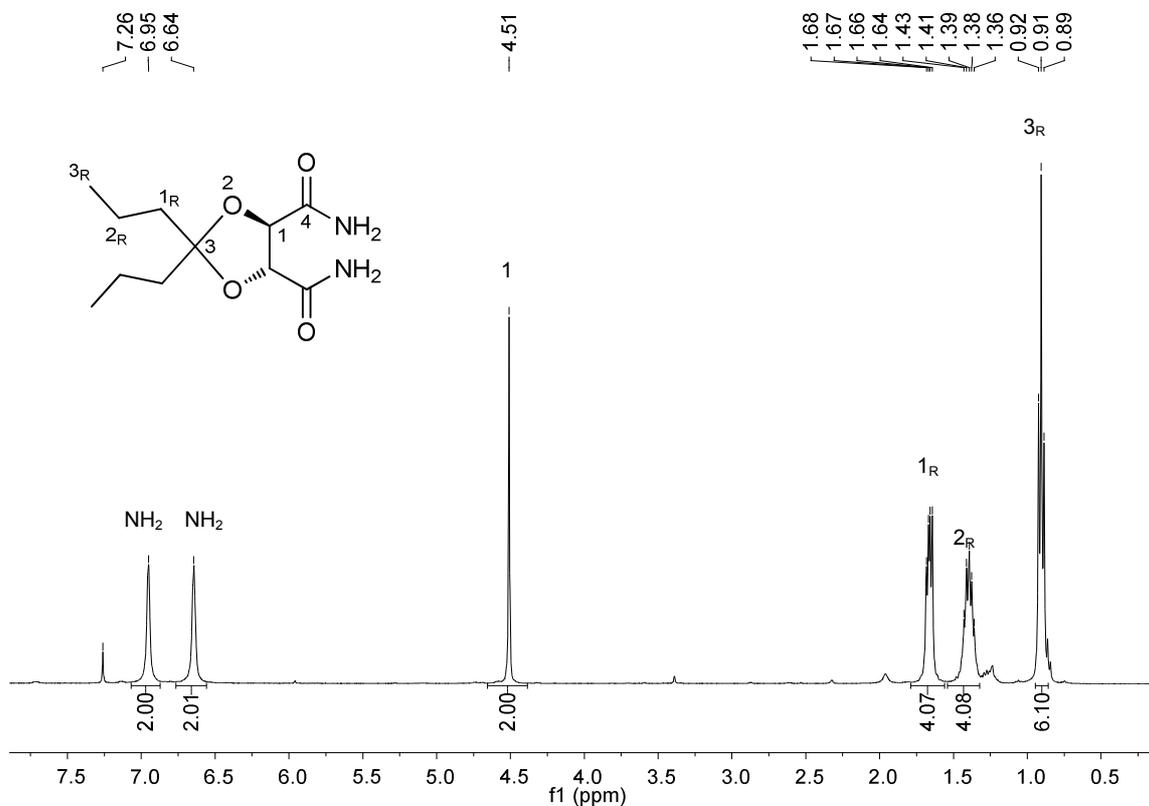
Triazole stellen eine wichtige Klasse der heterozyklischen Aromaten dar. Sie sind nicht nur als strukturgebende Komponente wichtig, sondern zeigen auch eine Vielfalt biologischer Aktivitäten. So können Triazole, verwendet als Amid-Isostere, die Pharmakokinetik von Rezeptorliganden enorm erhöhen<sup>[55]</sup>. Aber auch als Liganden in verschiedensten Katalysen, wie die Transferhydrierung von Ketonen<sup>[56]</sup> oder der Acyl-Transfer<sup>[57]</sup>, besitzen Triazole ein großes Potential.

Im Arbeitskreis Thiel konnte schon das (*R*)-2,2'-Di(1,2,4-triazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl ausgehend vom literaturbekanntem 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarboxamid erfolgreich synthetisiert<sup>[28]</sup> werden. Um dieser Syntheseroute zu folgen, wurde der Diester **28b**, gelöst in Methanol mit Ammoniakgas bei 0 °C zu dem entsprechendem Dicarboxamid **38** umgesetzt<sup>[58]</sup> (Abb. 3.68). Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels konnte (4*R*,5*R*)-2,2'-Dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxamid (**38**) als farbloser, zäher Feststoff in quantitativer Ausbeute isoliert werden.



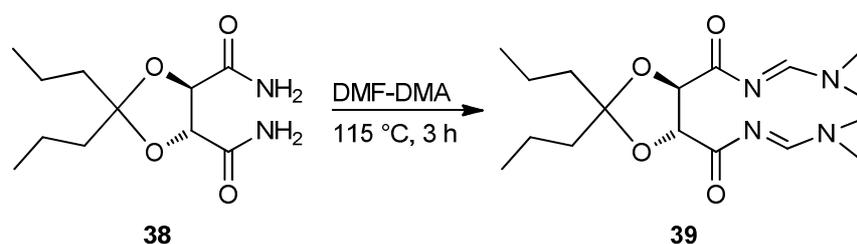
**Abb. 3.68:** Synthese des Dicarboxamid **38** ausgehend vom Diester **28b**.

In Abb. 3.69 ist das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung **38** dargestellt. Es sind zwei breite Singulets der Amidprotonen bei  $\delta = 6.95$  und  $6.64$  ppm zu beobachten. Das H1-Proton zeigt Resonanz zu  $\delta = 4.51$  ppm. Die Propylprotonen weisen typische Verschiebungen im Bereich zwischen  $1.68$ – $0.89$  ppm auf. Der Nachweis für das Carbonylkohlenstoffatom erfolgte mittels eines  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrums, welches eine Resonanz bei  $172.6$  ppm aufweist. Ebenso konnte das quartäre C3-Kohlenstoffatom dem Signal bei  $\delta = 116.1$  ppm zugeordnet werden. Zudem können im IR Spektrum die typischen Banden der Valenzschwingung für die NH- und CO-Gruppen bei Wellenlängen von  $3416\text{ cm}^{-1}$  und  $1650\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.



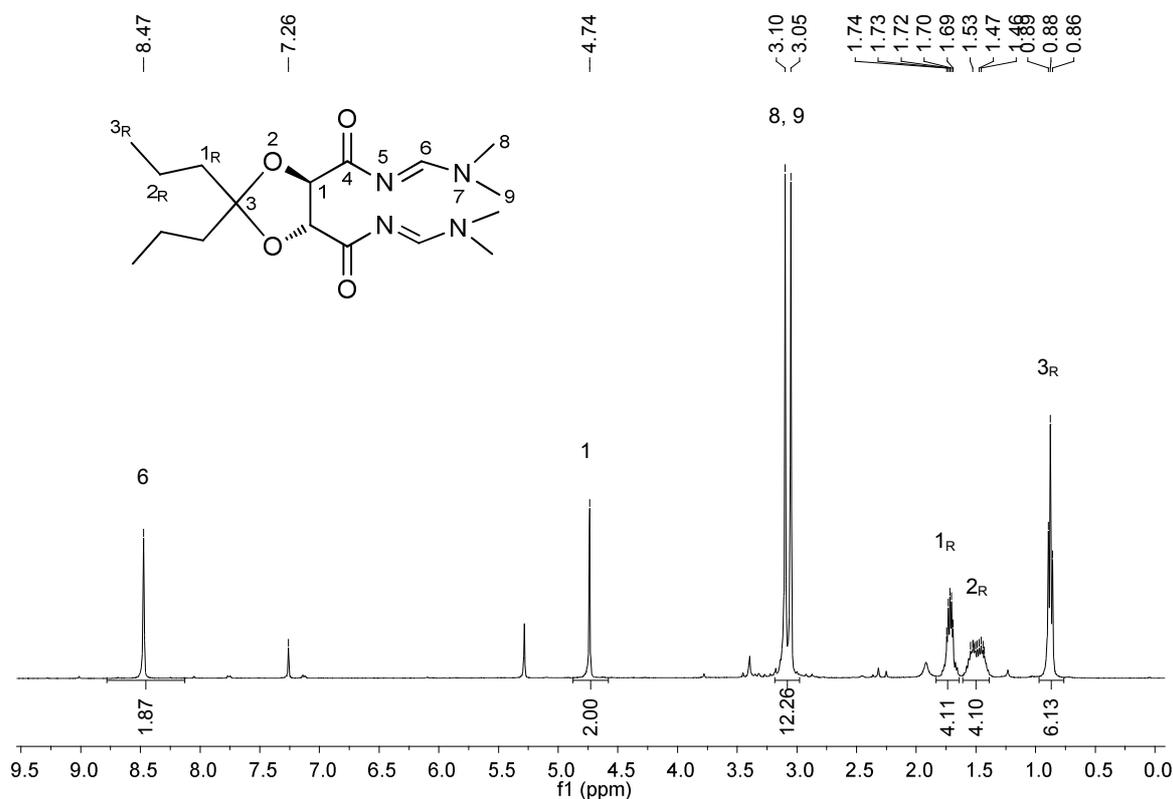
**Abb. 3.69:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des  $(4R,5R)$ -2,2'-Dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxamid (**38**), gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Die Umsetzung des Dicarboxamids **38** zum Bis[(dimethylamino)methylen]diamid **39** erfolgte mittels DMF-DMA bei 115 °C (Abb. 3.70). Um entstehendes Methanol zu entfernen, welches mit dem gebildeten Methyldiamid **39** weiter zu dem Diester **28b** reagieren würde, wurde die Reaktion bei offenem Reaktionskolben durchgeführt. Das gewünschte Produkt konnte nach Aufarbeitung in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden. Die Reaktion ist momentan jedoch noch nicht reproduzierbar. Zwei von drei Ansätzen führten zu einem nicht definierbaren Produktgemisch. Eventuell konnte das Methanol nicht schnell genug ausgetrieben werden.



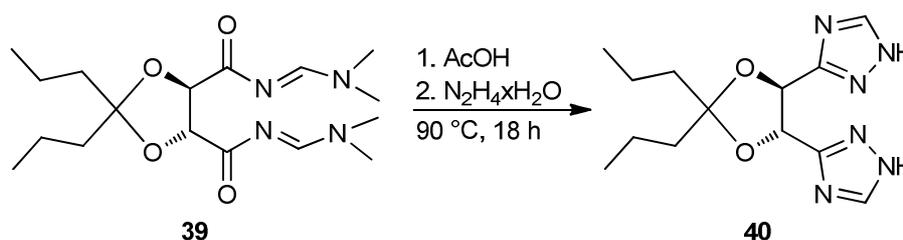
**Abb. 3.70:** Synthese des Methyldiamids **39**.

Das isolierte Bis[(dimethylamino)methylen]diamid **39** wurde durch NMR spektroskopische Methoden charakterisiert. Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum kann die Resonanz des Methinprotons H6 bei  $\delta = 8.47$  ppm beobachtet werden (Abb. 3.71). Aufgrund der  $\pi$ -Donoreigenschaften der  $\text{NMe}_2$ -Gruppe ist die Rotation um die C– $\text{NMe}_2$  Bindung gehindert<sup>[28]</sup>. Dadurch sind die Methylgruppen chemisch nicht äquivalent und zeigen zwei Resonanzen bei einer Verschiebung von 3.10 und 3.05 ppm. Die Propylprotonen zeigen typische Signale im Bereich zwischen 1.74–0.86 ppm. Im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum zeigen die chemisch inäquivalenten Methylkohlenstoffatome zwei Resonanzen bei  $\delta = 41.4$  und 40.3 ppm. Das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms wird zu  $\delta = 182.4$  ppm und das des C6-Kohlenstoffatoms zu  $\delta = 160.5$  ppm verschoben. Die erfolgreiche Umsetzung kann ebenfalls mittels IR Spektroskopie nachgewiesen werden. Die bei der Verbindung **38** beobachtete NH-Bande bei einer Wellenlänge von  $3416\text{ cm}^{-1}$  ist dem Methyldiamid **39** nicht mehr sichtbar. Zudem zeigt die Valenzschwingung der Carbonylgruppe eine Bandenverschiebung um  $26\text{ cm}^{-1}$  zu  $1676\text{ cm}^{-1}$ .



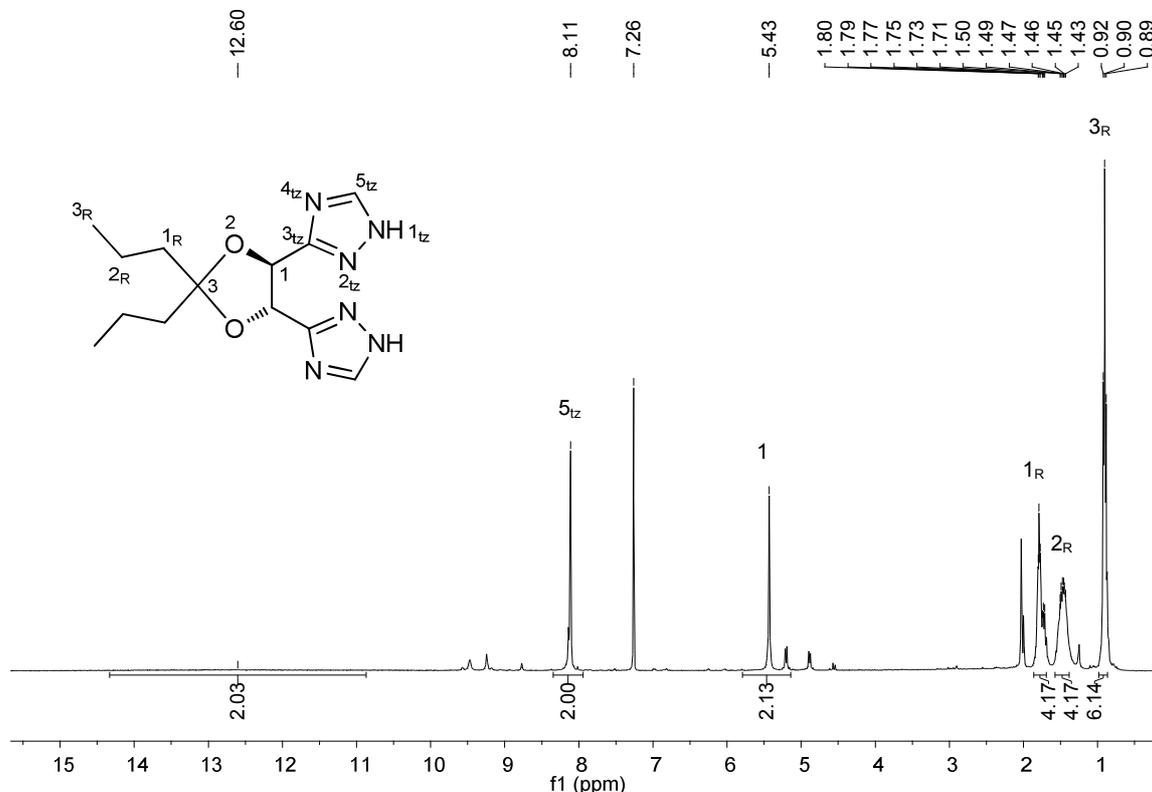
**Abb. 3.71:** <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des 1,1'-((4*R*,5*R*)-2,2'-Dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(3-(dimethylamino)prop-2-en-1-ons) (**39**) gemessen in CDCl<sub>3</sub>.

Die Ringschlussreaktion der Verbindung **39** durch Kondensation von Hydrazin führt zum gewünschtem Triazol **40**. Dazu wurde die erhaltene Verbindung **39** in Essigsäure gegeben und mit Hydrazin versetzt. Nach Erhitzen für 18 h auf 90 °C konnte das 3,3'-((4*S*,5*S*)-2,2'-Dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(1*H*-1,2,4-triazol) (**40**) in einer Ausbeute von 55% durch säulenchromatographische Aufreinigung isoliert werden (Abb. 3.72). Jedoch zeigt die Verbindung **40** nach Aufbringung auf eine DC-Platte mit Fluoreszenzindikator weder Lumineszenzminderung noch Fluoreszenz. Auch der Versuch mit Joddämpfen anzufärben misslang. Diese Umstände erschwerten die Aufreinigung des Triazols immens und sind auch der Grund für die noch vorhandenen Verunreinigungen.



**Abb. 3.72:** Synthese des Triazols **40** durch eine Ringschlussreaktion des Methylendiamids **39** mit Hydrazin.

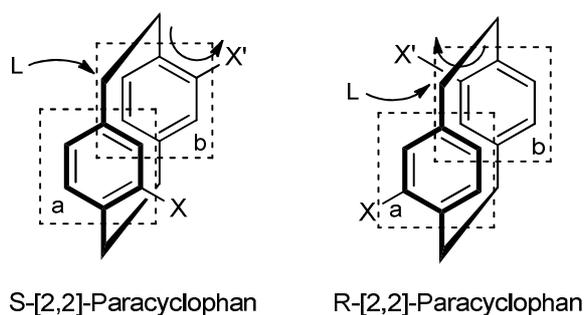
Das in Abb. 3.73 dargestellte  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum zeigt ein stark verbreitertes Signal für die NH-Protonen bei  $\delta = 12.60$  ppm und ein Singulett bei einer Verschiebung von 8.11 ppm, welches den  $\text{H}_{5_{\text{tz}}}$ -Protonen zugeordnet werden. Das  $\text{H}_{1}$ -Proton wird im Vergleich zur Bispyrazolyl-Verbindung **35b** um  $\Delta\delta = 0.45$  ppm tieffeld verschoben. Im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum können die quartären Kohlenstoffatome bei Verschiebungen von 157.5 ( $\text{C}_{3_{\text{tz}}}$ ) und 115.5 ( $\text{C}_3$ ) ppm beobachtet werden. Das IR Spektrum zeigt eine breite Bande bei  $3402 \text{ cm}^{-1}$  die der NH-Gruppe zugeordnet werden kann. Im Vergleich zu der Ausgangsverbindung **39** wird keine Carbonylbande beobachtet, was den Erfolg der Reaktion bestätigt.



**Abb. 3.73:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des Bistriazols **40** gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

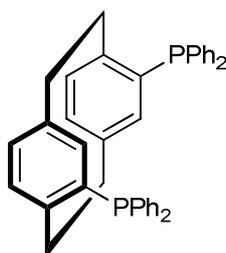
### 3.1.3 Synthese eines racemischen Liganden basierend auf einem Paracyclophanrückgrat

[2,2]-Paracyclophan konnte erstmals von *Brown* und *Farthing* in den Pyrolyseprodukten des *p*-Xylols nachgewiesen werden<sup>[59]</sup>. Ähnlich dem Ferrocen kann [2,2]-Paracyclophan eine planare Chiralität aufweisen. Für die Bestimmung der Absolutkonfiguration planar-chiraler [2,2]-Paracyclophane werden die in Abb. 3.74 gezeigten Ebenen a und b als Chiralitätsebenen definiert. Die Blickrichtung wird durch das Leitatom L, welches die höchste Priorität (das Atom welches nicht in der Ebene (b) und zu X' am nächsten liegt) aufweist und direkt an ein Atom der Chiralitätsebene (a) gebunden ist, bestimmt.



**Abb. 3.74:** Bestimmung der Absolutkonfiguration von [2,2]-Paracyclophan.

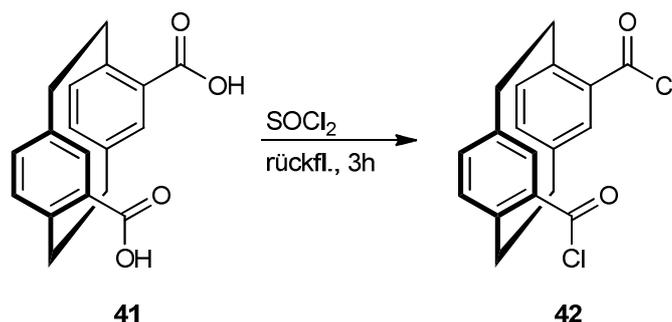
Ein Beispiel stellt hier den von *Rossen* und *Pye* entwickelten Diphosphanliganden dar<sup>[60]</sup> (Abb. 3.75). Dieser erwies sich, komplexiert an Ruthenium(II) und Rhodium(I), in der asymmetrischen Hydrierung von Dehydroaminosäuren, Tetrahydropyrazin-Derivaten,  $\beta$ -Ketoestern<sup>[61]</sup> und Arylketonen<sup>[19]</sup> als hoch selektiv.



**Abb. 3.75:** Von *Rossen* und *Pye* entwickelte S-PHANEPHOS.

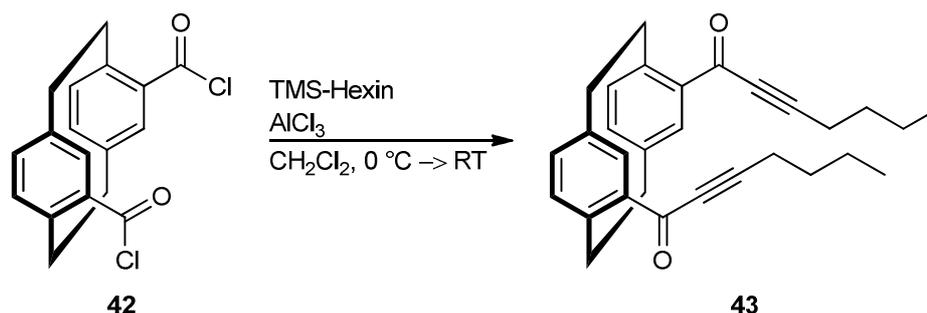
#### 3.1.3.1 *rac*-3,11-(Bis-(5-buthyl-pyrazol-3-yl))-[2,2]-paracyclophan (44)

Die Synthese des *rac*-Säurechlorids **42** erfolgte ausgehend von der *rac*-Dicarbonsäure **41**, welche von Dr. Jan Paradies zur Verfügung gestellt wurde. Dazu wurde unter Stickstoffatmosphäre die *rac*-Dicarbonsäure **41** in Thionylchlorid gelöst und unter Rückfluss erhitzt (Abb. 3.76). Es wurde eine quantitative Ausbeute angenommen.



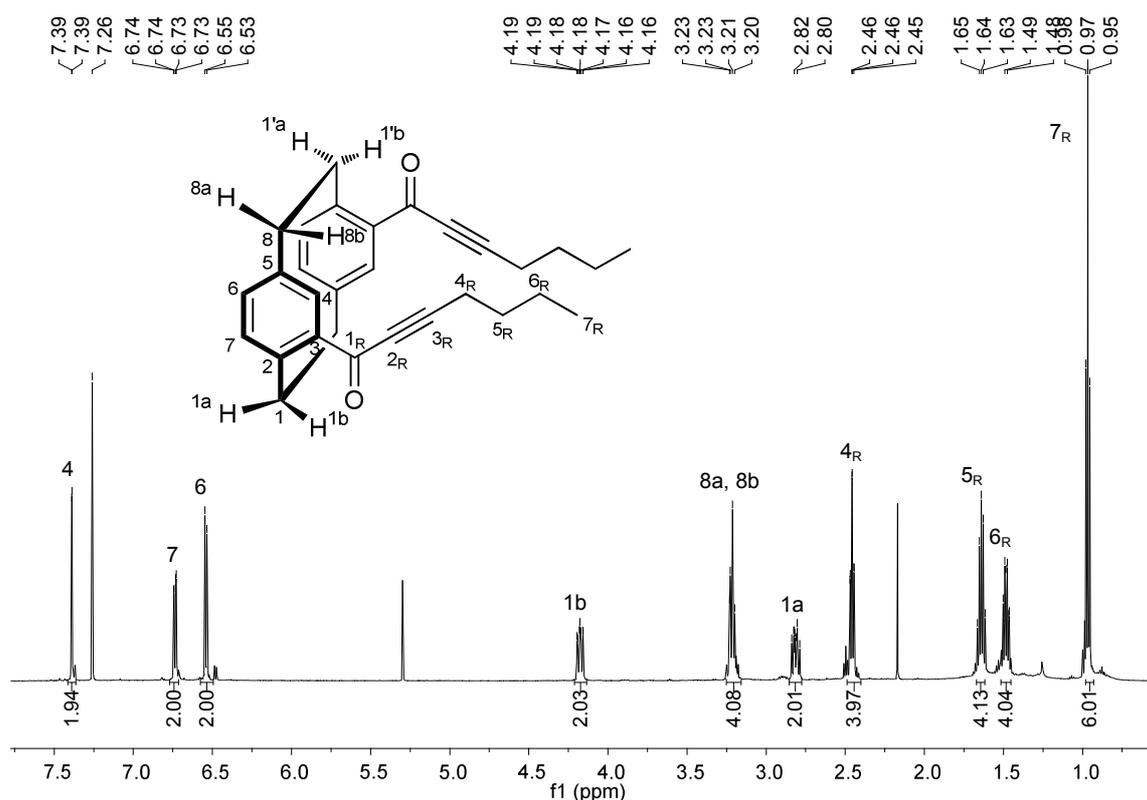
**Abb. 3.76:** Umsetzung der racemischen Dicarbonsäure **41** zum Säurechlorid **42** mittels Thionylchlorid.

Die Umsetzung zum Ketoalkin verläuft nach einem Friedel-Crafts-analogen Mechanismus. Das erhaltene Säurechlorid wurde durch eine Aluminiumtrichlorid katalysierte Reaktion mit TMS-Hexin zu dem entsprechenden Ketoalkin **43** umgesetzt (Abb. 3.77). Nach saurer Aufarbeitung konnte das gewünschte Produkt als gelbes Öl in einer Ausbeute von 86% isoliert werden.



**Abb. 3.77:** Synthese des Ketoalkins **43**, welche über einen Friedel-Crafts-analogen Mechanismus verläuft.

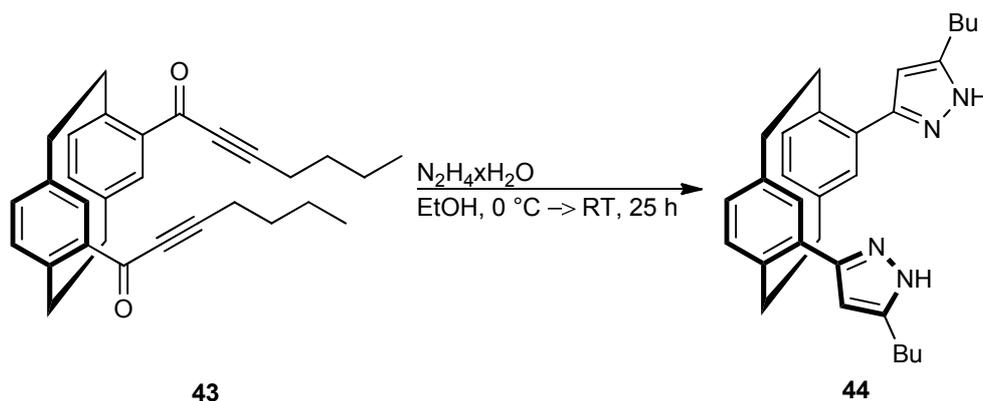
Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum zeigen die aromatischen Protonen ein Dublett bei  $\delta = 7.39$  ( $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$  Hz), ein Dublett vom Dublett bei 6.74 ( $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz) und ein weiteres Dublett bei 6.54 ppm ( $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz) (Abb. 3.78). Die Protonen der Butylgruppe weisen typische Signale im Bereich zwischen 2.46–0.95 ppm auf. Die acht Protonen der Alkyleinheit des Paracyclophans zeigen stark unterschiedliche Verschiebungen auf. Dabei zeigten die beiden Protonen bei einer Verschiebung von 4.18 ppm ein Dublett vom Dublett vom Dublett mit einer geminalen Kopplung von  $^2J_{\text{H,H}} = 11.2$  Hz und zwei vicinalen Kopplungen mit  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  und 2.1 Hz.



**Abb. 3.78:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des Ketoalkins **43** gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

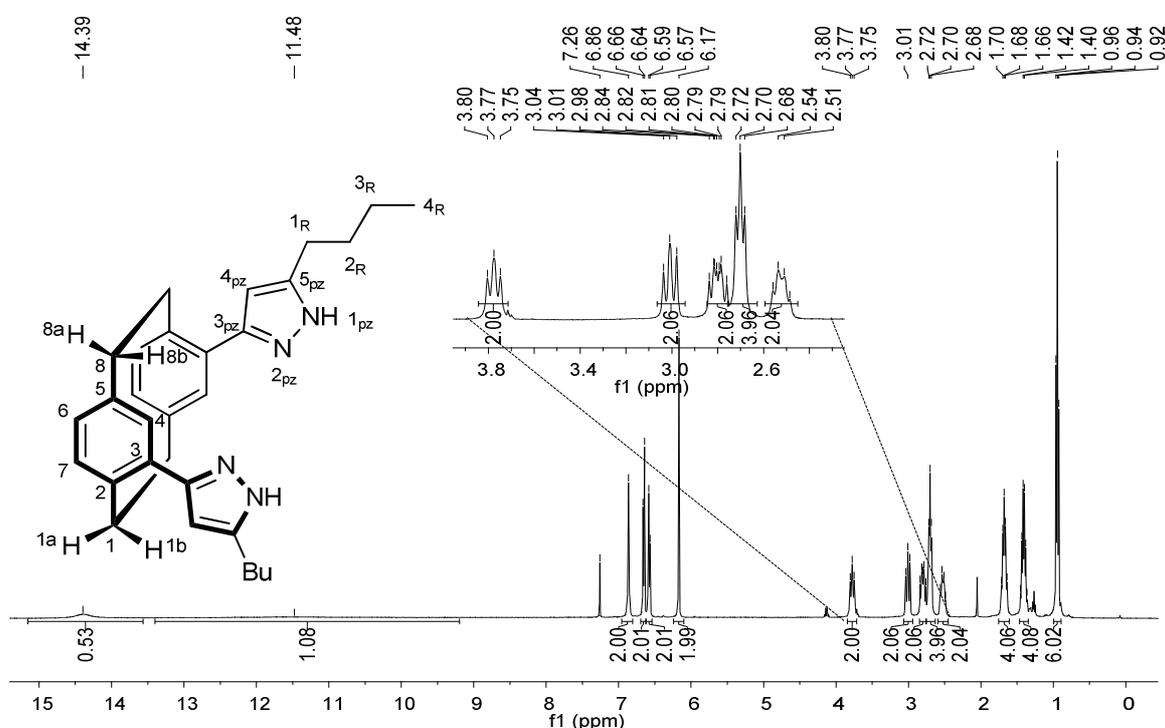
Vier Protonen der Alkyleinheiten weisen ein Multiplett bei  $\delta = 3.23\text{--}3.20$  ppm und zwei weitere Signale zwischen  $\delta = 2.84\text{--}2.79$  ppm auf. Die Zuordnung der acht Protonen gelang weitestgehend durch die Messung von  $\text{H,H-COSY-NMR}$  sowie  $\text{C,H-HMQC-NMR}$  Spektren. Die vier Protonen bei einer Verschiebung von  $3.23\text{--}3.20$  ppm zeigen eine Resonanz zu einem Kohlenstoffatom ( $34.1$  ppm), zudem wechselwirken diese mit den Protonen bei einer Verschiebung von  $4.18$  und  $2.84\text{--}2.79$  ppm, die wiederum nur eine Resonanz zu einem Kohlenstoffatom ( $35.9$  ppm) zeigen. Die Protonen, die tieffeldverschoben sind, liegen vermutlich im Anisotropiekegel der Alkineinheit des Alkinons. Damit ergibt sich die angegebene Zuordnung in Abb. 3.78.

Die Ringschlussreaktion zum Pyrazol **44** erfolgte über eine Kondensation von Hydrazin an das Ketoalkin **43** (Abb. 3.79). Dieses wurde in Ethanol vorgelegt, auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und Hydrazinhydrat hinzugegeben. Nach Erhitzen unter Rückfluss und anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung konnte das Bispyrazol **44** als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von  $46\%$  isoliert werden.



**Abb. 3.79:** Synthese des Pyrazols **44** durch eine Kondensationsreaktion von Hydrazin und dem Ketoalkin **43**.

Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (Abb. 3.80) zeigt typische Verschiebungen der aromatischen Protonen im Bereich zwischen 6.86–6.57 ppm. Das Pyrazol-Proton  $\text{H}_{4\text{pz}}$  weist ein Singulett bei  $\delta = 6.17$  ppm und die Butyl-Protonen weisen Signale im Bereich zwischen  $\delta = 2.71$ –0.92 ppm auf. Auffällig sind die Resonanzen die durch die NH-Protonen hervorgerufen werden. Es werden zwei breite Singulettts bei  $\delta = 14.36$  und 11.48 ppm beobachtet. Zudem sind die Resonanzen der Pyrazol-Kohlenstoffatome  $\text{C}_{3\text{pz}}$  und  $\text{C}_{5\text{pz}}$  sowie das  $\text{C}_{1\text{R}}$ -Kohlenstoffatom der Butylgruppe extrem verbreitert.



**Abb. 3.80:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des *rac*-3,11-(Bis-(5-butyl-pyrazol-3-yl))- [2,2]-paracyclophan (**44**) gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Diese Beobachtungen können durch die Bildung von Tautomeren erklärt werden (Abb. 3.81). Das H1-Proton wandert dabei zwischen den beiden Stickstoffen der Pyrazoleinheit. Die Umwandlung von einem Tautomer in das andere Tautomer muss zeitlich zur NMR Zeitskala langsam verlaufen<sup>[54]</sup>

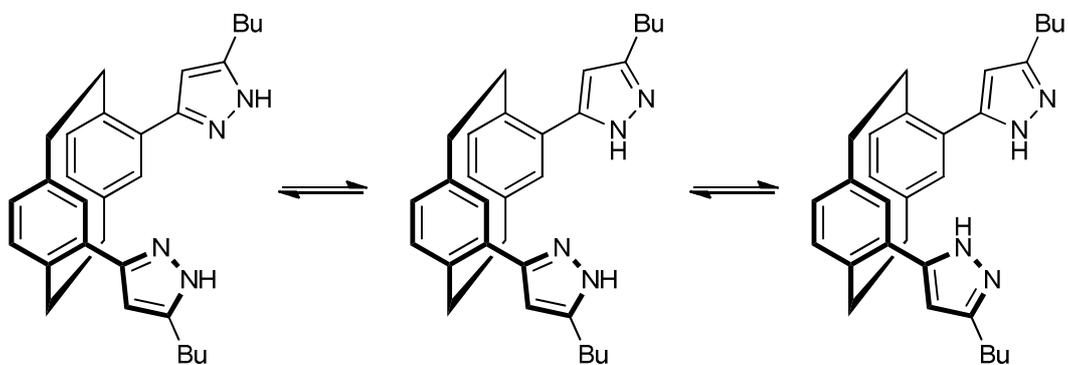


Abb. 3.81: Mögliche Tautomere der Verbindung 44.

## 3.2 Synthese der Komplexe

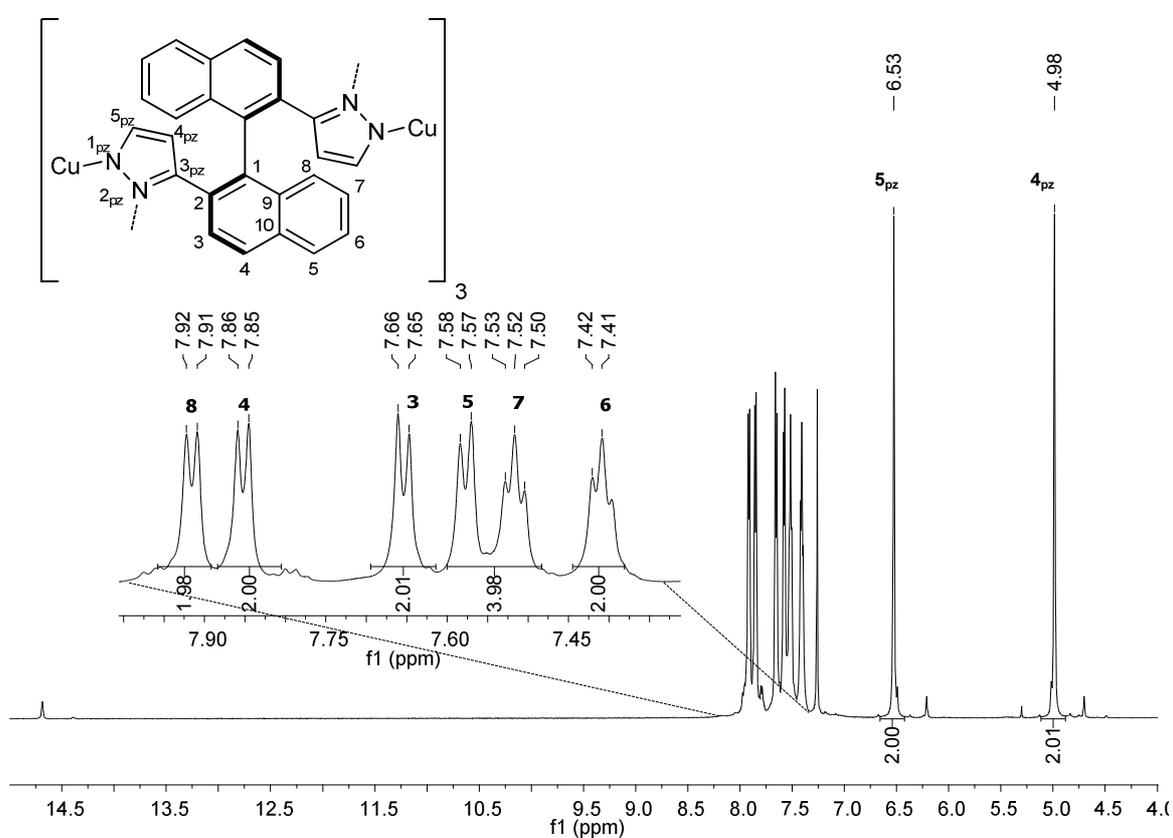
### 3.2.1 Umsetzung zu Cu(I), Ag(I) und Au(I) Komplexen

Es ist bekannt, dass Pyrazolylkomplexe mit monovalenten, linearkoordinierenden Gruppe 11 Metallen [Cu(I), Ag(I) und Au(I)] Trimer- oder auch, bei entsprechendem sterischen Aufwand der Pyrazolliganden, Tetramer-Strukturen ausbilden können. Die Trimere weisen häufig intertrimere M...M Kontakte auf, so dass sich prismatische, sternenförmige, sesselförmige oder auch kettenförmige supramolekulare Strukturen ausbilden können. Neben dieser Strukturvielfalt wurden trimere Pyrazolkomplexe hinsichtlich der metallischen Wechselwirkung zwischen closed-shell  $d^{10}$ -Metallsystemen<sup>[62]</sup>, Säure-Base Chemie sowie Wirt-Gast Chemie untersucht<sup>[63]</sup>. Aufgrund der thermischen und oxidativen Beständigkeit von fluorierten Pyrazol-Metallazyklen konnten *Dias et al.* photochemische Untersuchungen durchführen<sup>[64-66]</sup>. Dabei zeigte sich, dass die häufig planaren bis leicht verzerrten neunatomigen  $M_3N_6$ -Metallazyklen erstaunliche photophysikalische Eigenschaften (Lumineszenz) aufweisen. In unserem Interesse lag es nun, einen solchen Metallazyklus mit dem schon vorgestellten chiralen Bispyrazolylbinaphthylliganden **19** zu synthetisieren. Die Besonderheit liegt in der zwangsläufigen Ausbildung eines hexanuklearen Metallsystems.

#### 3.2.1.1 Komplexierung von **19** mit $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$

Die Umsetzung des Liganden **19** mit  $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ <sup>[67]</sup> erfolgte in absolutem Acetonitril. Nach Zugabe von Triethylamin konnte ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 68% isoliert werden, welcher durch mehrere Messmethoden charakterisiert wurde. Schon die NMR-Spektren zeigten, dass der gewünschte Kupferkomplex entstanden ist. Im  $^1H$ -NMR Spektrum (Abb. 3.82) verschieben sich die zwei Pyrazolsignale um 0.22 ppm ( $H_{4_{pz}}$ , 4.98 ppm) bzw. 0.28 ppm ( $H_{5_{pz}}$ , 6.53 ppm) gegenüber den Resonanzen im freien Liganden, gemessen in  $CDCl_3$ , zu tieferen Feld. Zudem wird kein charakteristisches Signal bei 14.40 ppm im  $^1H$ -NMR Spektrum des Kupferkomplexes beobachtet, das dem N-H Proton im freiem Liganden zugewiesen werden könnte. Durch H,H-COSY- sowie NOESY- Spektren konnten zudem auch die Protonen der Naphthyleinheiten vollständig zugeordnet werden. Die Protonen H6 und H7 zeigen, wie zu erwarten, zwei pseudo Triplets bei 7.41 und 7.52 ppm. Die vier Dubletts im Bereich 7.57–7.92 ppm sind den Protonen H3 (7.65 ppm), H4 (7.85 ppm), H5 (7.57 ppm) und H8 (7.91 ppm) zuzuordnen. Mittels einer CH-HMQC-NMR Messung konnten die Signale des  $^{13}C$ -NMR Spektrums den entsprechenden Kohlenstoff-

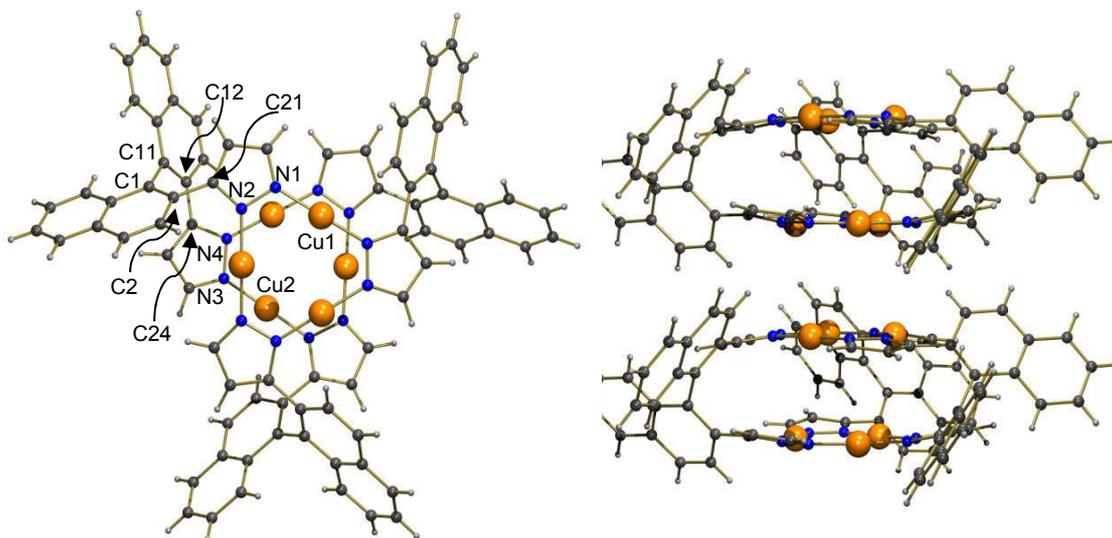
atomen der Verbindung **45** zugeordnet werden. Die Pyrazolkohlenstoffatome zeigen Resonanzen bei Verschiebungen von 139.8 ppm ( $C_{5_{pz}}$ ) und 104.1 ppm ( $C_{4_{pz}}$ ). Die Resonanzen der Naphthylkohlenstoffatome können bei  $\delta = 126.1$  (C7), 126.9 (C6), 127.1 (C3), 127.4 (C5), 127.9 (C4), 128.4 ppm (C8) beobachtet werden. Die fünf quartären Kohlenstoffatome der Naphthyl- und Pyrazol-Einheiten treten bei Verschiebungen von 132.4, 132.7, 134.5, 136.5 und 151.2 ppm ( $C_{3_{pz}}$ ) in Resonanz. Neben den NMR spektroskopischen Untersuchungen wurde von dem hexanuklearen Kupferkomplex auch ein IR-Spektrum aufgenommen. Im Vergleich zum freien Bispyrazolylbinaphthyl-Liganden **19** weist das Spektrum des Komplexes keine N–H Schwingung bei  $3159\text{ cm}^{-1}$  auf.



**Abb. 3.82:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des Kupferkomplex **45**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Es gelang durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanolösung von **S-45** Einkristalle zu erhalten, welche für die Untersuchung mittels Röntgenbeugung geeignet waren. Das hexagonale Kristallsystem besitzt die chirale Raumgruppe  $R3$ , die Elementarzelle weist folgende Abmessungen auf:  $a = 29.9330(4)\text{ \AA}$ ,  $b = 29.9330(4)\text{ \AA}$ ,  $c = 7.46320(10)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Analog zum freien Liganden bilden auch hier drei Untereinheiten ein Trimer aus, welches eine propellerartige Struktur einnimmt (Abb. 3.83). Die zwei neunatomigen  $\text{Cu}_3\text{N}_6$ -Metallozyklen sind nicht planar aufgebaut. Diese

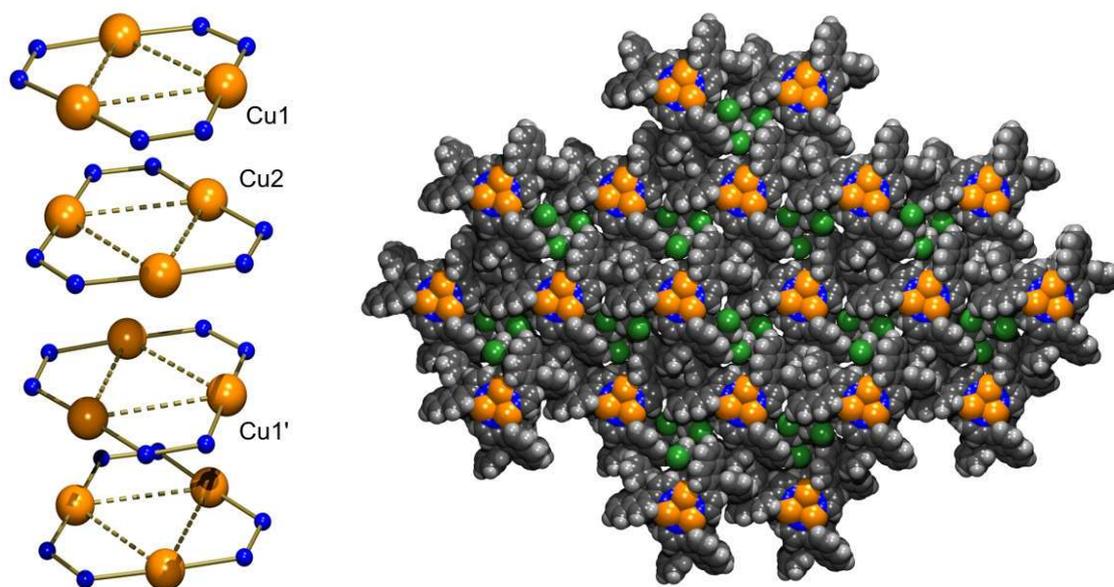
Deformation wird durch den Torsionswinkel von  $74.3^\circ$  der Binaphthylrückgrate hervorgerufen. In der Seitenansicht lässt sich zudem erkennen, dass sich zwischen den beiden Metallzyklen ein Hohlraum ausbildet.



**Abb. 3.83:** Auf- und Seitenansicht des (S)-Kupferkomplexes **S-45**.

Durch die unterschiedlichen Bindungslängen Cu1–N1 (1.858) und Cu1–N2 (1.843) entsteht eine leicht verzerrte Struktur. Die sechs Kupferatome bilden zwei Dreiecke, die um ca.  $60^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Dabei betragen die intramolekularen Cu...Cu Abstände innerhalb des Dreiecks im Mittel 3.231 Å (Literaturwerte liegen bei 3.195–3.520 Å)<sup>[66]</sup>. Zwischen den Dreiecken liegen die intramolekularen Cu...Cu Abstände in einem Bereich von 4.030 und 4.127 Å. Analog zum freien Liganden lagern sich die hexanuklearen Kupfer(I)-Einheiten von **S-45** ebenfalls entlang der kristallographischen c-Achse an. Die intermolekularen Cu...Cu Abstände betragen 5.3488(7), 4.2198(7) und 4.3128(7) Å (Abb. 3.84). Diese sind um ca. 1 Å länger als die meisten in der Literatur beobachteten intermolekularen Cu...Cu Abstände (2.905–3.069 Å), bei denen  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkungen postuliert werden<sup>[66, 68]</sup>. Alle Cu...Cu Abstände der Verbindung **S-45** sind im Vergleich zur Summe der van der Waals Radien von zwei Kupferatomen (2.80 Å) oder der Cu...Cu Abstände von metallischen Kupfer (2.556 Å)<sup>[69]</sup> wesentlich länger. Somit ist eine Interaktion der einzelnen Kupferatome auszuschließen<sup>[70]</sup>. Interessant ist auch der Vergleich der N...N Abstände der Pyrazolstickstoffatome die über ein Kupferatom oder im freien Ligand über eine Wasserstoffbrücke miteinander verbrückt sind: Wie zu erwarten, ist der Abstand im Komplex mit 3.711 Å um 0.854 Å größer als im freien Liganden. Das System wird durch die

Koordination an die Kupfer(I)atome vergrößert. Im Kristallgitter werden die entstandenen Lücken von je einem Molekül Dichlormethan vollständig ausgefüllt (Abb. 3.84). Zur Vervollständigung der analytischen Untersuchung wurde eine Elementaranalyse durchgeführt, welche die Reinheit des Komplexes bestätigt.

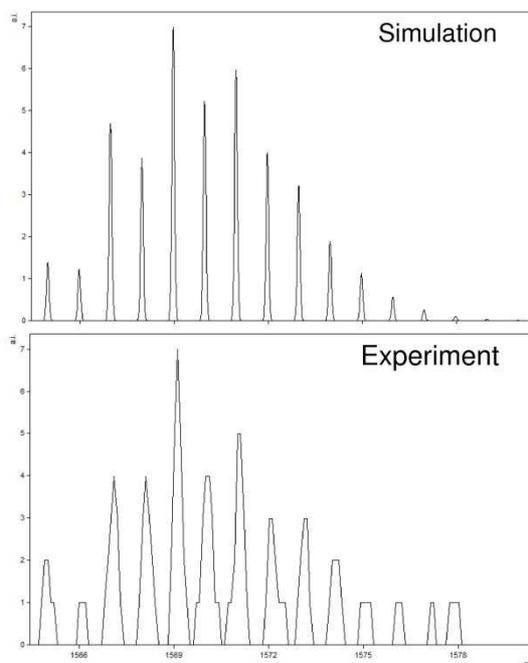


**Abb. 3.84:** Links: Anordnung entlang der Kristallographischen c-Achse. Rechts: Spacefilling-Modell mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Molekülen.

**Tabelle 8:** Wichtige Bindungslängen, Winkel und Torsionswinkel der Verbindung **S-45**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
N(1)-N(2)	1.375(5)	N(2)-Cu(1)-N(1)	177.21(17)
N(3)-N(4)	1.385(5)	N(4)-Cu(2)-N(3)	177.46(16)
Cu(1)-N(1)	1.858(4)	N(2)-N(1)-Cu(1)	119.1(3)
Cu(1)-N(2)	1.843(3)	N(4)-N(3)-Cu(2)	119.1(2)
Cu(2)-N(3)	1.856(3)	C(2)-C(1)-C(11)-C(12)	74.3
Cu(2)-N(4)	1.855(3)		

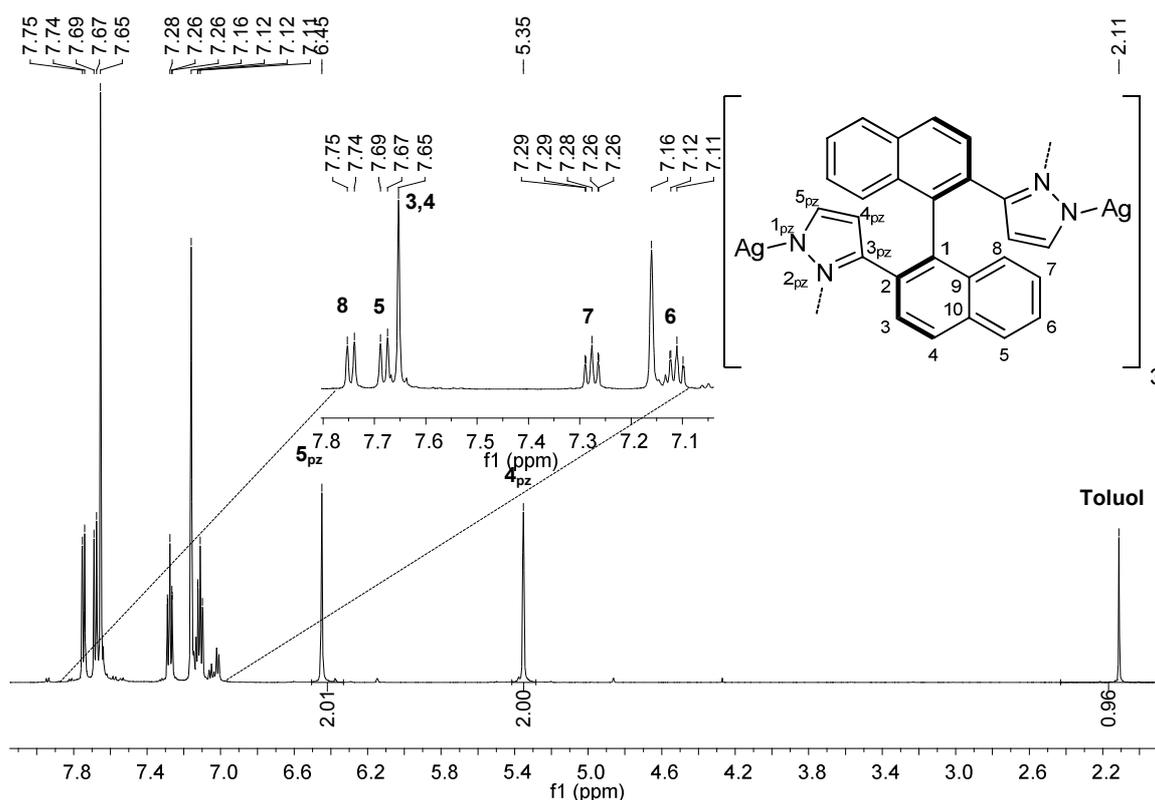
Untersuchungen des Kupferkomplexes mittels ESI-TOF Massenspektroskopie zeigte im Positiv-Modus nicht das zu erwartende Kupfer-Pattern bei 1536 ( $[\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{Cu}_6 + \text{H}^+]$ ). Im Negativmodus jedoch konnte ein Addukt aus dem hexanuklearen Kupferkomplex und einem Chloridion ( $[\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{Cu}_6 + \text{Cl}^-]$ ) beobachtet werden (Abb.3.85).



**Abb.3.85:** ESI-TOF Massenspektren des Kupferkomplexes **S-45** ( $[\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{Cu}_6 + \text{Cl}^-]$ ), oben: simuliertes Spektrum, unten: gemessenes Spektrum.

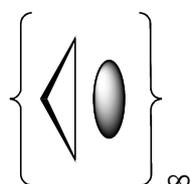
### 3.2.1.2 Komplexierung von **19** mit $\text{Ag}_2\text{O}$

Die Umsetzung des Liganden **19** mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  erfolgte unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss in trockenem Toluol. Nach Erhitzen unter Rückfluss wurde die Suspension über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es konnte ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 68% erhalten werden. Aufgrund der Ergebnisse der NMR-Analyse wird auch hier eine trimere Struktur angenommen. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) sind keine N–H Protonen bei 14.40 ppm zu erkennen (Abb. 3.86), die Pyrazol-Protonen  $\text{H}_{4\text{pz}}$  und  $\text{H}_{5\text{pz}}$  sind im Vergleich zum freien Liganden um 0.56 ppm beziehungsweise um 0.17 ppm tieffeldverschoben. Die Naphthylprotonen H3 und H4 sind im Vergleich zu dem Kupferkomplex (gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ) stark verschoben und zeigen nur ein breites Singulett bei 7.65 ppm. Die pseudo Triplets können durch H,H-COSY und NOESY Messungen eindeutig den H6 (7.11 ppm) und H7 (7.26 ppm) Protonen und die beiden Dubletts bei 7.68 und 7.74 ppm den Protonen H5 und H8 zugeordnet werden.



**Abb. 3.86:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung **46** gemessen in Benzol  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Durch Integration der Protonen-Resonanzen kann zudem festgestellt werden, dass je Trimereinheit ein Molekül Toluol vorhanden ist. Dies spiegelt sich ebenso in der Elementaranalyse wieder. Auch nach mehrmaligem Trocknen im Vakuum konnte das Verhältnis nicht verändert werden. Diese Beobachtung wird in der Literatur von *Dias et al.* beschrieben<sup>[65]</sup>. Pyrazol-Silber-Komplexe, welche eine Trimerstruktur aufweisen sind gute  $\pi$ -Säuren und können über  $\text{Ag}\cdots\pi$  Wechselwirkungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen eine stabile Halbsandwich-Struktur ausbilden (Abb. 3.87).

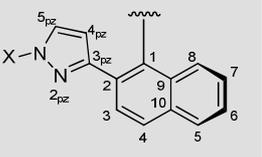


**Abb. 3.87:** Ausbildung einer Sandwichstruktur über  $\text{Ag}\cdots\pi$  Wechselwirkungen.

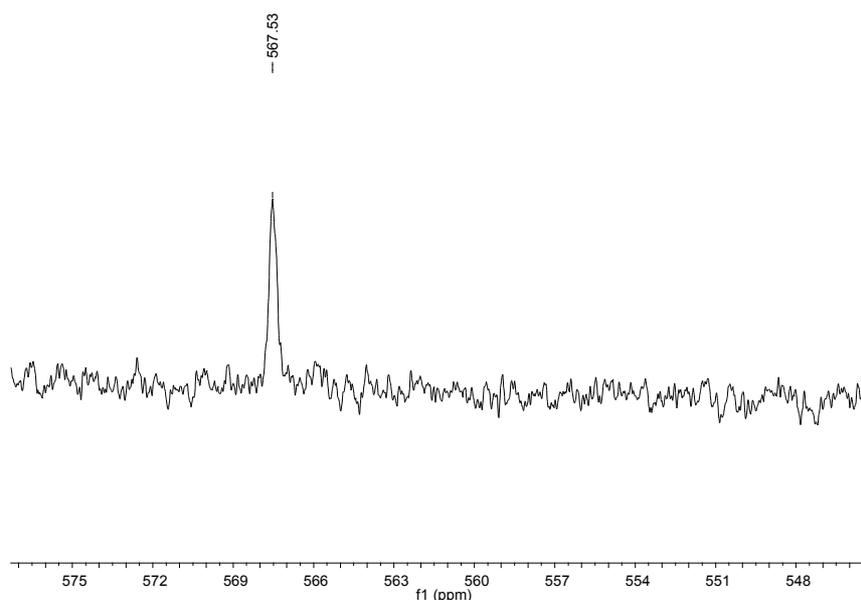
Im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum von **46** (gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) treten die Kohlenstoffatome  $\text{C}_{3\text{pz}}$  (152.1 ppm) und  $\text{C}_{5\text{pz}}$  (141.5 ppm) mit  $^{107}\text{Ag}$  und  $^{109}\text{Ag}$  in Resonanz und erzeugen eine Triplett-Aufspaltung mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{Ag,C}} = 7.1$  Hz. Dies ist ein weiterer

Hinweis für die Stabilität des Komplexes in Lösung. Einige Signale der Naphthylkohlenstoffatome werden vom Lösungsmittel  $C_6D_6$  überlagert. Die übrigen konnten vollständig zugeordnet werden. In Tabelle 9 sind die NMR-Daten der Pyrazol-Einheit des freien Liganden des Kupfer- sowie des Silberkomplexes zur besseren Übersicht dargestellt. Die Verschiebungen der Komplexe sind mit den Verschiebungen des freien Liganden gemessen in  $CDCl_3$  sehr ähnlich, so dass angenommen werden kann, dass die Komplexe auch in Lösung als Trimere vorliegen.

**Tabelle 9:** NMR-Verschiebungen des Liganden **19** und der Komplexe **45** sowie **46**

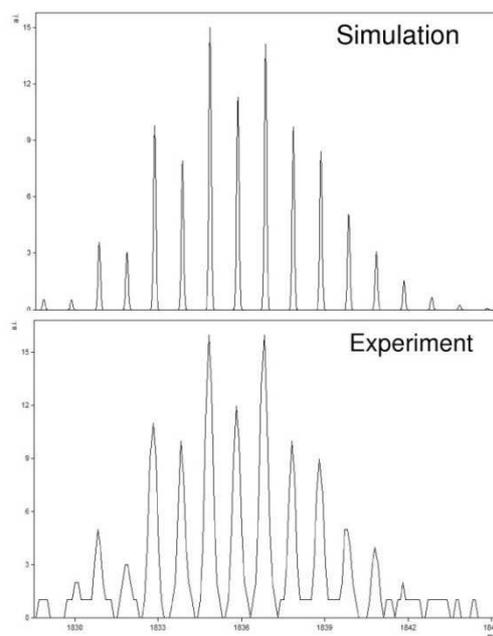
	Ligand ( <b>19</b> ) (in $CDCl_3$ , [ppm])	Kupferkomplex ( <b>45</b> ) (in $CDCl_3$ , [ppm])	Silberkomplex ( <b>46</b> ) in $(C_6D_6)$ , [ppm]
H4 <sub>pz</sub>	4.79 (DMSO, 5.00)	4.98	5.35
H5 <sub>pz</sub>	6.28 (DMSO, 7.19)	6.53	6.45
C3 <sub>pz</sub>	149.3	151.2	152.1
C4 <sub>pz</sub>	103.3	104.2	104.2
C5 <sub>pz</sub>	135.8	139.8	141.5

Neben den  $^1H$ -NMR und  $^{13}C$ -NMR Spektren wurde auch ein  $^{109}Ag$ -NMR Spektrum aufgenommen, welches ein scharfes Singulett bei  $\delta = 567.5$  ppm aufweist (Abb. 3.88). Dies ist ein weiterer Beleg für eine definierte Koordinationsgeometrie der Silber-Kationen. Die Verschiebung des Signals entspricht weitestgehend dem in der Literatur gefundenen Wertebereich von 618–470 ppm für trimere Pyrazolyl-Silber-Komplexe<sup>[71]</sup>.



**Abb. 3.88:**  $^{109}\text{Ag}$ -NMR Spektrum des Silberkomplexes **46**. Als Standard wird eine gesättigte  $\text{D}_2\text{O}/\text{AgNO}_3$ -Lösung verwendet.

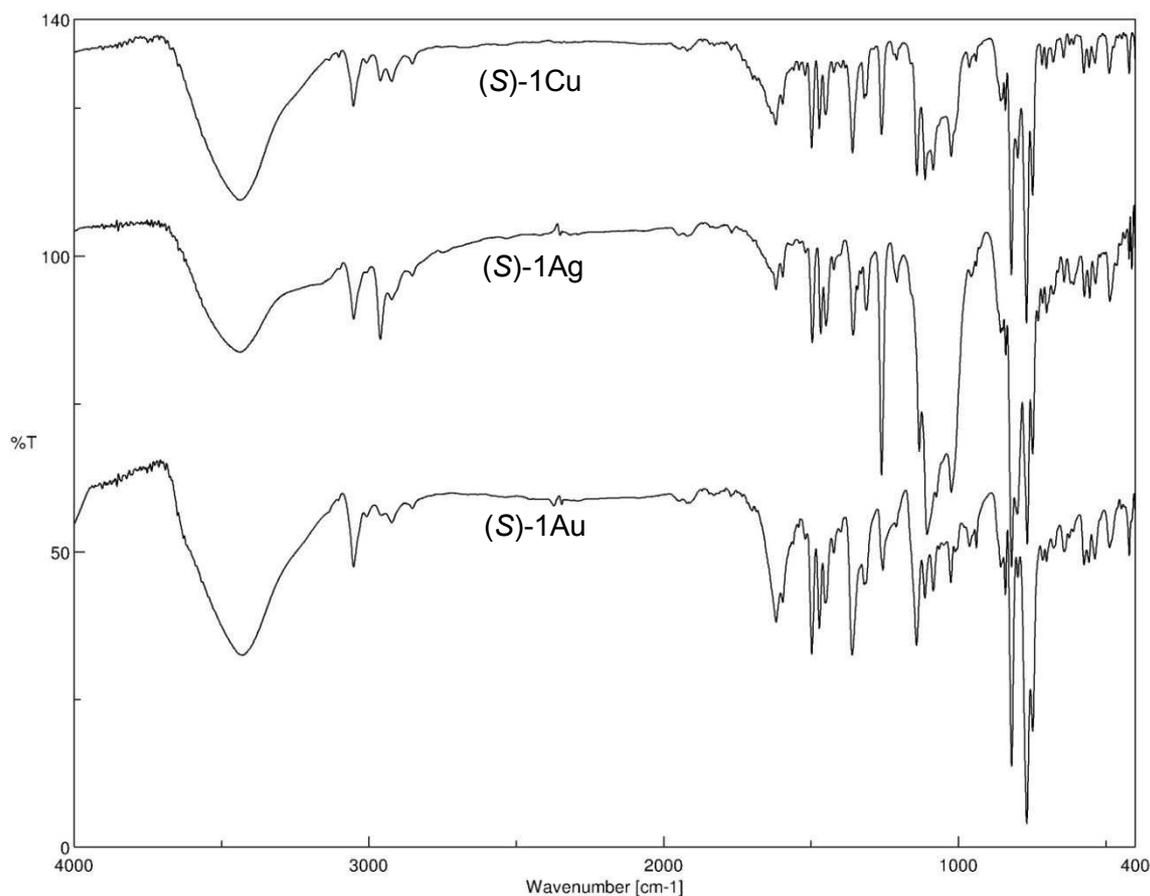
Analog zum Kupferkomplex wurde auch für den Silberkomplex ein ESI-TOF Massenspektrum im Negativ-Modus aufgenommen. Auch hier wird ein Addukt aus dem hexanuklearen Silberkomplex und einem Chloridion gebildet ( $[\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{Ag}_6 + \text{Cl}^-]$ ). In Abb. 3.89 ist das typische Silberpattern bei einer Masse von 1836 zu erkennen.



**Abb. 3.89:** ESI-TOF Massenspektren des Silberkomplexes **46** ( $[\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{Ag}_6 + \text{Cl}^-]$ ), oben: simuliertes Spektrum, unten: gemessenes Spektrum.

### 3.2.1.3 Komplexierung von **19** mit [Au(tht)Cl]

Neben der Synthese der Kupfer(I) und Silber(I) Komplexe wurde der Ligand **19** auch mit der Komplexvorstufe [Au(tht)Cl]<sup>[72]</sup> umgesetzt<sup>[73]</sup>. Für die Synthese wurde eine 0.38 N KOH/Methanol Lösung zu einer Lösung aus **19** in Aceton getropft. Dieses Gemisch wurde anschließend zu einer Suspension von [Au(tht)Cl] in Aceton gegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann ein leicht beige-farbener Feststoff erhalten werden. Dieser ist jedoch in keinem Lösungsmittel löslich und konnte nur durch IR-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht werden. Es kann jedoch anhand des IR Spektrums die erfolgreiche Deprotonierung und somit eine Komplexierung an das Gold(I) festgestellt werden. Die IR Spektren der Kupfer- und Gold-Komplexe stimmen wie erwartet größtenteils überein (Abb. 3.90). Über die Struktur kann jedoch keine exakte Aussage getroffen werden, vermutlich wird aber ebenfalls eine Trimerstruktur gebildet. Zudem könnte die abnehmende Löslichkeit der Komplexe von Cu > Ag >> Au mit der Zunahme der Interaktion von d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup> Zentren in der Reihenfolge Cu < Ag << Au zusammenhängen<sup>[74]</sup>, da diese eine Verkürzung des inter- und intramolekularen Abstands zwischen den Metallatomen bewirkt.

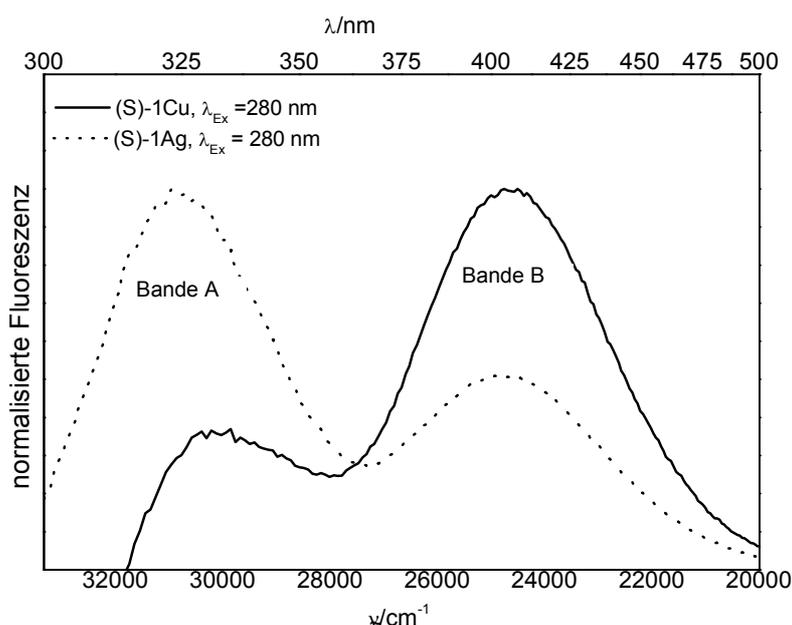


**Abb. 3.90:** Vergleich der gemessenen IR Spektren von den Komplexen **45**, **46** und **47**.

Wie bereits anfangs erwähnt, zeigen Pyrazol-Metallazyklen intensive Fluoreszenz. Auch die neuartigen hexanuklearen Kupfer- und Silber-Komplexe **S-45** und **S-46** wurden hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften untersucht. Die im folgenden Abschnitt besprochenen Photolumineszenzmessungen in Lösung führte Frau Dipl.-Chem. Yvonne Schmitt aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Markus Gerhards (Kaiserslautern) durch.

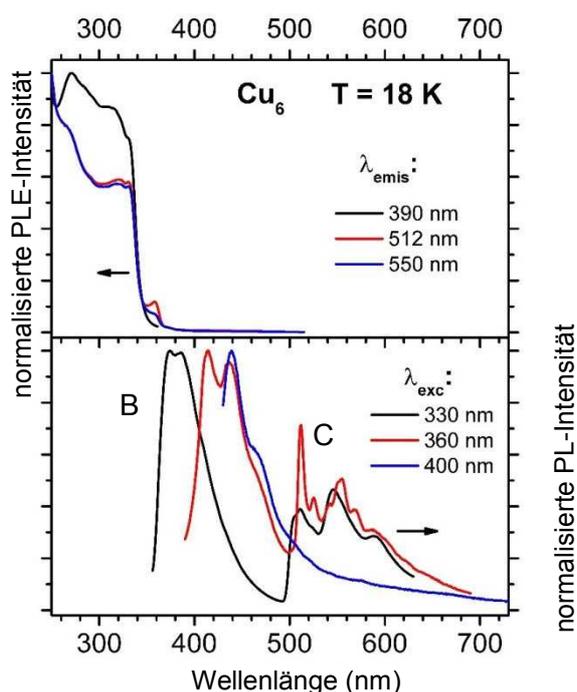
#### 3.2.1.4 Fluoreszenzspektroskopische Messungen

Für die Bestimmung elektronischer Übergänge und Lebensdauern der angeregten Zustände der beiden Komplexe **S-45** und **S-46** sowie des freien Liganden **S-19** (in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität) wurden UV-absorptions- und fluoreszenzspektroskopische Messungen durchgeführt. In Abb. 3.91 sind die resultierenden Fluoreszenzspektren des Kupfer(I)- **S-45** und des Silber(I)-Komplexes **S-46** dargestellt. Es werden bei beiden Verbindungen zwei ausgeprägte Banden sichtbar, wobei Bande B auch bei dem freien Liganden beobachtet wird und dem Naphthalin-Chromophor zugeordnet werden kann<sup>[75]</sup>. Der charakteristische Übergang A der hexanuklearen Metallkomplexe deutet auf einen Charge-Transfer-Übergang zwischen den Metallatomen und dem Pyrazolat-Chromophor hin. Diese Annahme wird durch die starke Verschiebung des Übergangs A um etwa  $4000\text{ cm}^{-1}$  beim Wechsel von unpolarem Toluol zu dem polareren Lösungsmittel Acetonitril gestützt. Im Gegensatz dazu verschiebt sich Bande B nur um etwa  $300\text{ cm}^{-1}$ . Eine weitere photophysikalische Charakterisierung des Liganden **S-19** und der Komplexe **S-45** und **S-46** kann durch Messungen der Lebensdauer des Übergangs B erhalten werden. Der Ligand **S-19** wurde in unterschiedlichen Lösungsmitteln vermessen. In Toluol, DMSO und Acetonitril konnten dabei Lebensdauern von  $\tau = 5.7 \pm 0.15\text{ ns}$ ,  $\tau = 1.8 \pm 0.1\text{ ns}$  und  $\tau = 0.5 \pm 0.12\text{ ns}$  beobachtet werden. Untersuchungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigten ein biexponentiellen Zerfall mit Lebensdauern von  $\tau = 1.0 \pm 0.5\text{ ns}$  und  $\tau = 5.7 \pm 0.3\text{ ns}$ . Dies deutet darauf hin, dass die Lebensdauer des angeregten Zustands für das gebildete Trimer ca. 3-4 mal länger ist als die Lebensdauer für das Monomer. Ein Grund für das Vorhandensein von monomeren Einheiten könnte die geringe Konzentration des Liganden während der Experimente sein. Die Lebensdauer des Kupfer- und auch des Silber-Komplexes **S-45** und **S-46** sind mit  $\tau = 0.35 \pm 0.1\text{ ns}$  bzw.  $\tau = 0.2 \pm 0.15\text{ ns}$  um einen Faktor 15-30 kürzer als die des Liganden **S-19**. Da aber die NMR- und ESI-TOF-MS-Daten eindeutig die Ausbildung von Trimerstrukturen belegen, kann die Beobachtung der kurzen Lebensdauern nicht durch Dissoziation in monomere Spezies interpretiert werden, sondern muss als ein wesentliches Merkmal dieser Verbindungen verstanden werden.



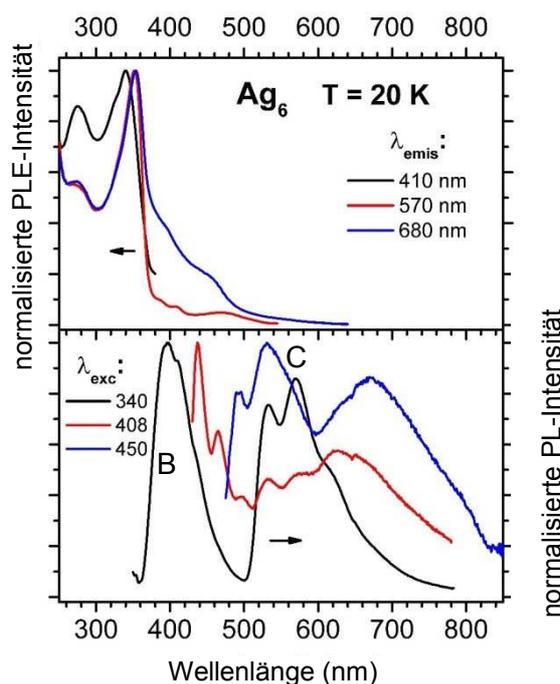
**Abb. 3.91:** Emissionsspektrum von **S-45** und **S-46** in Toluol, für beide Spektren wurde eine Anregungswellenlänge von 280 nm gewählt.

Die Feststoff-Fluoreszenzeigenschaften der beiden Komplexe **S-45** und **S-46** (polykristallin) wurden von Herrn Dr. Sergei Lebedkin aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Manfred Kappes (Karlsruhe) gemessen. Beide Verbindungen zeigen bemerkenswerte Photolumineszenz (PL). Die PL-Anregungs- und PL-Emissionsspektren sind für Cu(I) in Abb. 3.92 und für Ag(I) in Abb. 3.93 dargestellt. Die Messungen wurden bei 18 K mit unterschiedlichen Anregungs- und Emissionswellenlängen durchgeführt. Wie in den vorangegangenen Messungen kann auch hier die Bande B bei ca. 380 nm, beobachtet und dem Liganden zugeordnet werden.



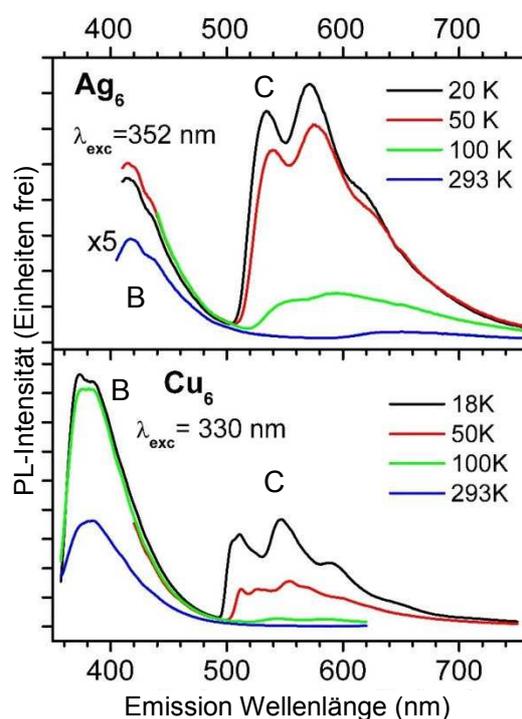
**Abb. 3.92:** Die PL-Anregungs- und PL-Emissionsspektren des Kupfer(I)komplexes **S-45**.

Wird bei einer Temperatur unterhalb von 50 K eingestrahlt, dann emittieren beide Komplexe ein helles weißes Licht, das durch mehrere Emissionsbanden im Bereich von ca. 360 und 600 nm hervorgerufen wird. Die entsprechenden PL-Spektren von **S-45** und **S-46** sind unter Berücksichtigung einer 20–25 nm Rotverschiebung der PL-Bande von **S-45** gegenüber **S-46** sehr ähnlich. Das strukturierte Profil der sichtbaren Emission beruht wahrscheinlich auf einer Abfolge von vibronischen Übergängen. Die Subbänder in den Emissionsspektren der Komplexe **S-45** und **S-46** bei  $T \sim 20$  K zeigen eine Energieseparation von ca.  $1250 \text{ cm}^{-1}$ . Beim Einstrahlen oberhalb von 350 nm unterliegt die sichtbare Emission überraschenderweise einer starken Veränderung. Im PL-Spektrum von **S-46** (Abb. 3.93) erscheinen anstatt der zentrierten Bande bei 560 nm bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{exc}} \leq 350$  nm, bei einer Anregungswellenlänge von 408 nm strukturierte Banden bei Wellenlängen von 438 und 466 nm und eine breite Bande bei 630 nm.



**Abb. 3.93:** Die PL-Anregungs- und PL-Emissionsspektren des Silber(I)komplexes **S-46**.

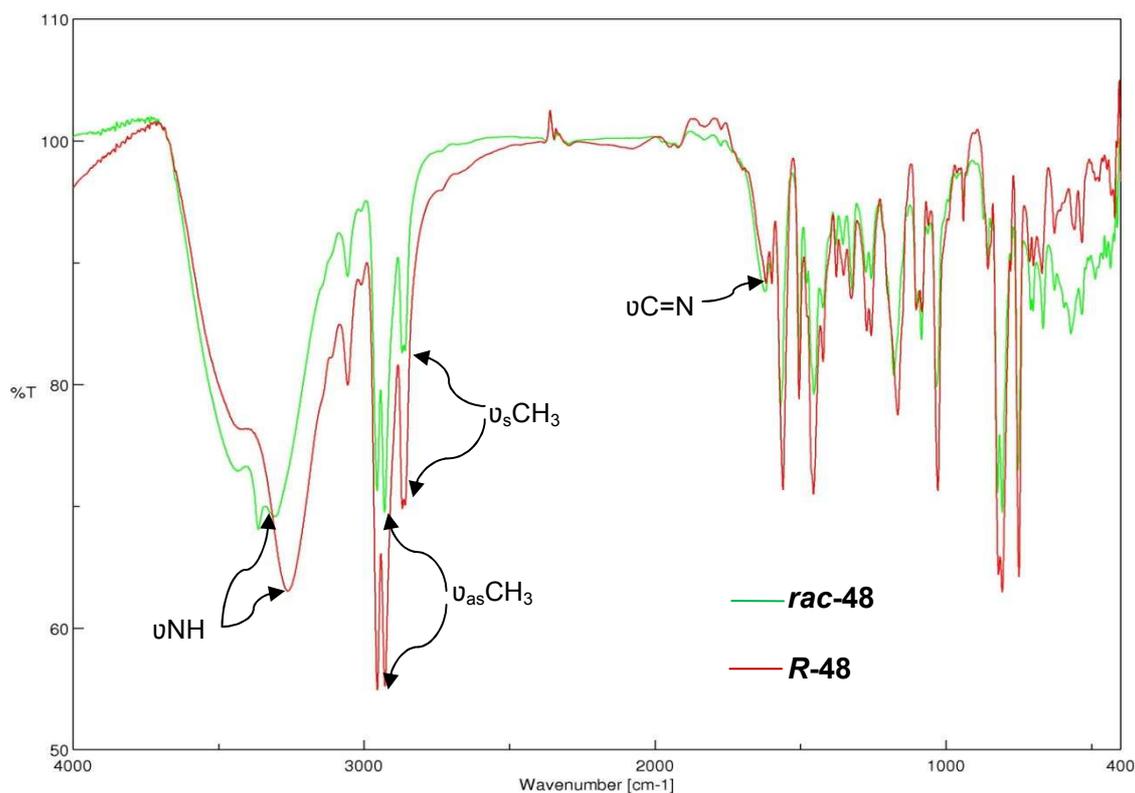
Durch Anheben der Temperatur über  $\sim 100$  K verringert sich die Intensität der sichtbaren Emission schnell. Bei Raumtemperatur verschwindet die Bande C für **S-45** und ist für **S-46** sehr schwach und zu 600–700 nm verschoben (Abb. 3.94). Emissions-Lebensdauern von weniger als 5 ns (unabhängig von der Temperatur) konnten für die Banden B und C durch gepulste Anregung mit einem  $N_2$ -Laser bei 337 nm ermittelt werden. Anhand dieser Messung wird der Emission C ein Anregungszustand mit Singulett-Charakter zugewiesen. Dies bedeutet, dass Fluoreszenz vorliegt. Der Ursprung der sichtbaren Fluoreszenz in polykristallinem **S-45** und **S-46** ist im Moment nicht klar. Vermutet wird, dass die entsprechenden angeregten Zustände über mehrere Metallatome delokalisiert werden können und durch eine Metall-Metall-Wechselwirkungen hervorgerufen werden<sup>[76]</sup>. Die in der Literatur berichteten sichtbaren Emissionen von Ag(I)- und Cu(I)-Komplexen besitzen typisch Lebensdauern von Mikrosekunden und sind somit angeregte Triplett-Zustände (Phosphoreszenz)<sup>[63, 77]</sup>. Da bis heute zwar eine große Anzahl solcher Trimerkomplexe synthetisiert und auch strukturell charakterisiert worden sind, jedoch ihre PL-Eigenschaften vor allem als Feststoff und als Funktion der Temperatur noch nicht ausreichend untersucht worden sind, ist es schwer eine Erklärung für diese unterschiedlichen Lebensdauern zu finden.



**Abb. 3.94:** Temperaturabhängige PL-Emissionsspektren des Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexes **S-45** und **S-46**.

### 3.2.2 Komplexierung von *rac*-19 und *R*-19 mit Cu(II)Cl<sub>2</sub>

Um zusätzliche Erkenntnisse über die koordinierenden Eigenschaften des chiralen Liganden **27** zu erhalten, wurde zum einen die enantiomerenreine Verbindung **R-27** und zum anderen die racemische Verbindung **rac-127** mit Cu(II)Cl<sub>2</sub> in Acetonitril umgesetzt. Da Cu(II)-Komplexe paramagnetisch sind, wurden die Untersuchungen der beiden erhaltenen Verbindungen mittels IR Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgenkristallographie durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion konnten die Verbindungen **R-48** und **rac-48** in guten Ausbeuten isoliert werden. Interessant sind die unterschiedliche Farben beider Feststoffe, während die racemische Verbindung ein sattes Grün aufweist, ist die enantiomerenreine Verbindung leuchtend rot. Die IR Spektren der beiden Komplexe, welche in Abb. 3.95 dargestellt sind, zeigen keine großen Unterschiede zueinander. Beide Verbindungen zeigen die typische N–H Schwingungsbande bei 3307 beziehungsweise 3262 cm<sup>-1</sup> Wellenzahlen auf. Zudem kann die C=N Streckschwingung den Banden bei 1620 (**rac-48**) und 1618 cm<sup>-1</sup> (**R-48**) zugeordnet werden.



**Abb. 3.95:** Vergleich der IR Spektren der racemischen und enantiomerenreinen Kupferkomplexe **R-48** und **rac-48**.

Durch Diffusion von Pentan in eine Lösung von **rac-48** in Chloroform konnten Einkristalle erhalten werden die für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet waren. Das triklinische Kristallsystem besitzt die Raumgruppe P-1, dessen Elementarzelle folgende Abmessungen aufweist:  $a = 11.0559(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.1592(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.6428(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 112.008(4)^\circ$ ,  $\beta = 94.353(3)^\circ$ ,  $\gamma = 107.899(4)^\circ$ . Je Komplexeinheit wird ein Molekül Chloroform eingebaut. Die beiden Cu(II)-Atome des Binuklearen Metallkomplexes werden durch die zwei koordinierenden Bispyrazole **S-27**, **R-27** und zwei Chloro-Liganden verbrückt, sodass der Cu(II)···Cu(II) Abstand  $3.975 \text{ \AA}$  beträgt (Abb. 3.96). Zusätzlich koordiniert je Kupferatom ein Chloroligand. Die N–Cu Bindungen liegen mit  $1.949\text{--}1.960 \text{ \AA}$  im Bereich von literaturbekannten Verbindungen<sup>[78]</sup>. Die axial ständigen Pyrazole koordinieren mit einem Winkel von  $163.86^\circ$  zueinander. Die verbrückenden Chloratome weisen einen Winkel von  $85.70^\circ$  und zu dem nicht verbrückenden Chloratom einen Winkel von  $142.00^\circ$  bzw.  $132.22^\circ$  auf. Die  $\mu$ -Cl-Atome ( $2.3985 \text{ \AA}$ ) bilden zu den Kupferatomen eine um  $15.14 \text{ pm}$  längere Bindung als die nicht verbrückenden Chloratome ( $2.2471 \text{ \AA}$ ). Der Torsionswinkel des Binaphthylrückgrats ( $72.8^\circ$ ) ist mit dem Torsionswinkel des freien Liganden vergleichbar. Die NH-Protonen bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den verbrückenden  $\mu$ -Chloratome aus.

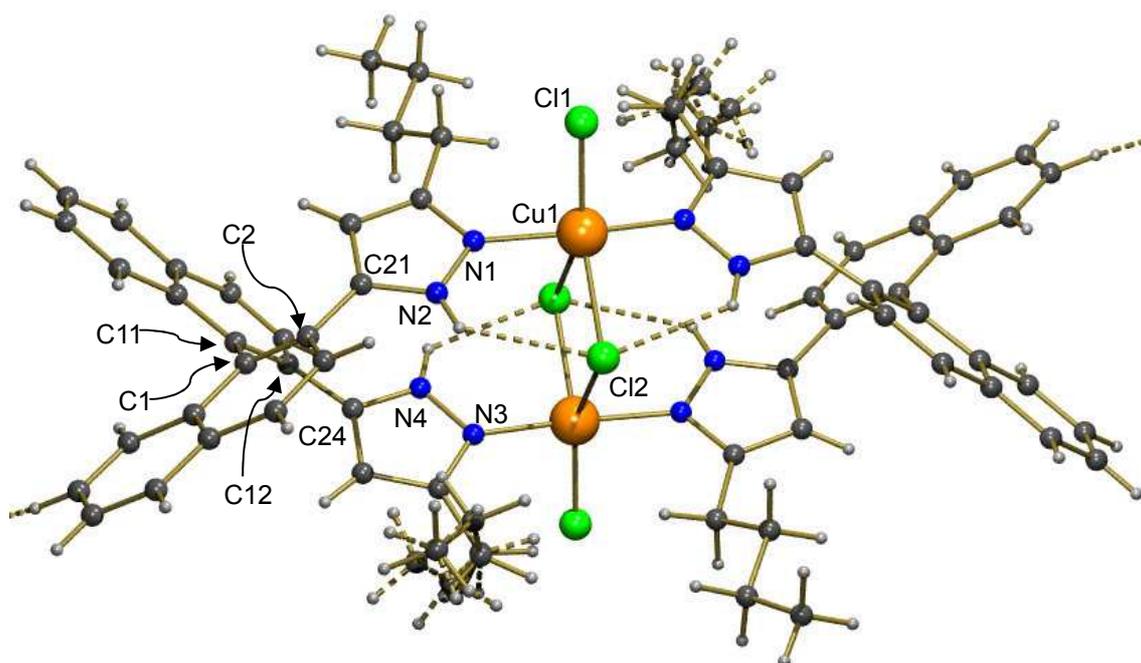


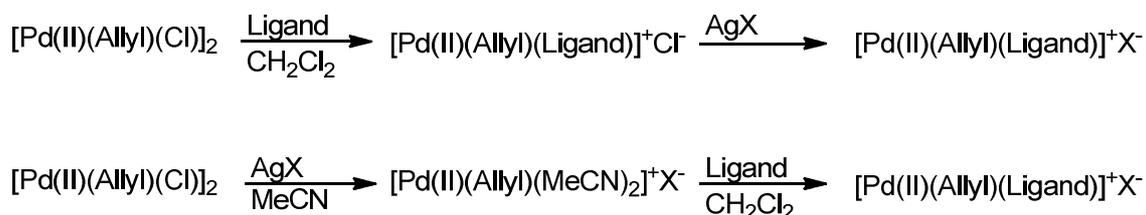
Abb. 3.96: Seitenansicht des Kupferkomplexes *rac*-48.

**Tabelle 10:** Wichtige Bindungslängen, Winkel und Torsionswinkel der Verbindung *rac*-48. Die identischen Winkel und Längen, die durch die Spiegelebene hervorgerufen werden sind nicht angegeben.

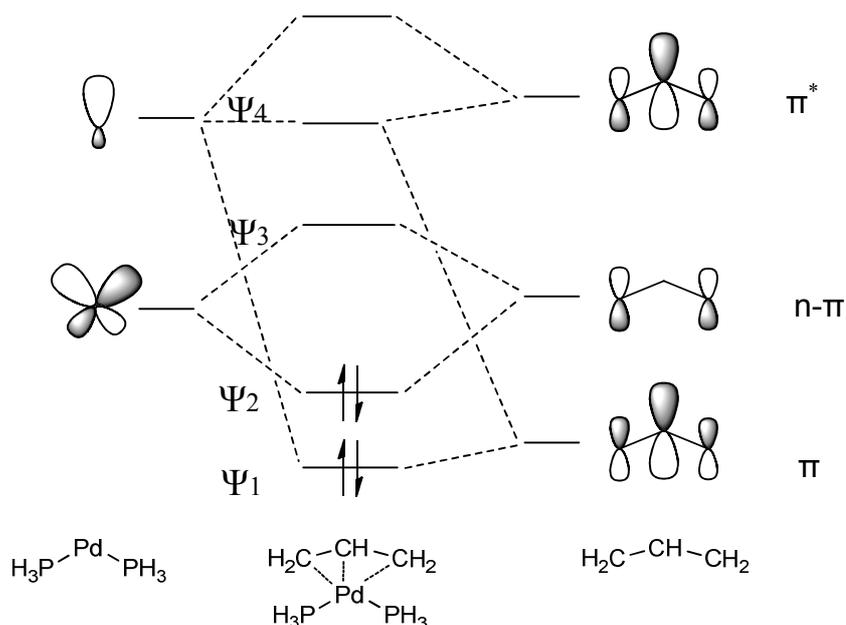
Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
N(1)-N(2)	1.352(3)	N(1)-Cu(1)-N(5)	163.86(9)
N(3)-N(4)	1.362(3)	N(2)-N(1)-Cu(1)	120.50(16)
Cu(1)-N(1)	1.960(2)	N(4)-N(3)-Cu(2)	123.40(17)
Cu(2)-N(3)	1.949(2)	Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)	132.22(3)
Cl(1)-Cu(1)	2.398(8)	C(2)-C(1)-C(11)-C(12)	72.8
Cl(2)-Cu(1)	2.247(8)		

### 3.2.3 Komplexierung von 35a mit $[\text{Pd}(\text{II})(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})]_2$

Für die Synthese des Allylkomplexes wurde käuflich erworbene  $[\text{Pd}(\text{II})(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  in Dichlormethan gelöst und anschließend der Ligand hinzugegeben. Für den Austausch des Gegenions werden Silbersalze verwendet. Im vorliegenden Fall wurde Silberhexafluorophosphat eingesetzt. Nach Zugabe des Salzes fiel augenblicklich Silberchlorid aus, welches abfiltriert wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte der farblose Komplex quantitativ isoliert werden. Eine weitere Möglichkeit derartige Palladiumallylkomplexe herzustellen ist der vorangestellte Austausch des Gegenions. Hierzu wird der Ausgangskomplex  $[\text{Pd}(\text{II})(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  in Acetonitril zu den Solvenskomplexen des Typs  $[\text{Pd}(\text{II})(\eta^3\text{-Allyl})(\text{MeCN})_2]^+\text{X}^-$  umgesetzt<sup>[79]</sup>. Der anschließende Austausch der Solvensmoleküle gegen die Liganden erfolgt ebenfalls quantitativ.

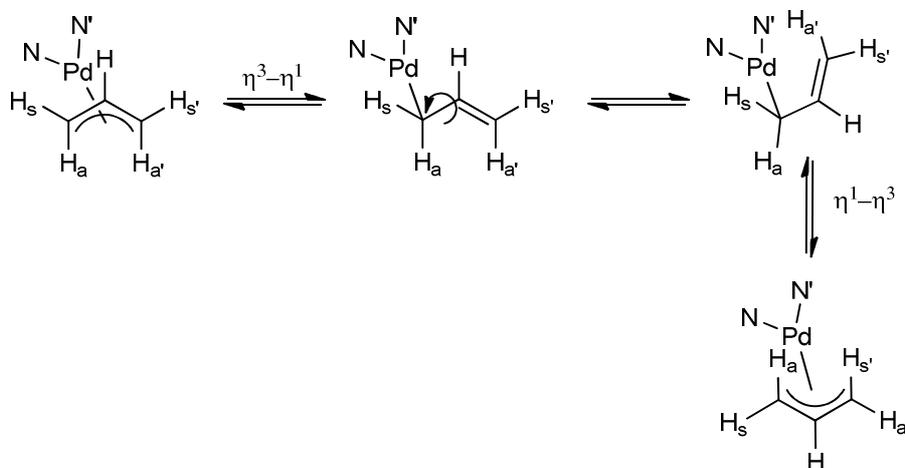


Um die NMR Spektren interpretieren zu können, sollen hier die Bindungsverhältnisse im Allylkomplex genauer erläutert werden. Der Allylligand kann mit den doppelt besetzten  $\pi$ -Orbital und dem nicht besetzten  $\pi^*$ -Orbital, mit den leeren und besetzten s-, p- und d-Orbitalen des Metallatoms überlappen<sup>[80]</sup> (**Abb. 3.97**). Dadurch ergeben sich eine  $\sigma$ - (Hin)Bindung sowie eine  $\pi$ - (Rück)Bindung vom Liganden zum Zentralatom. Ein Palladiumallylkomplex besitzt somit eine elektronische Rotationbarriere<sup>[81]</sup>.



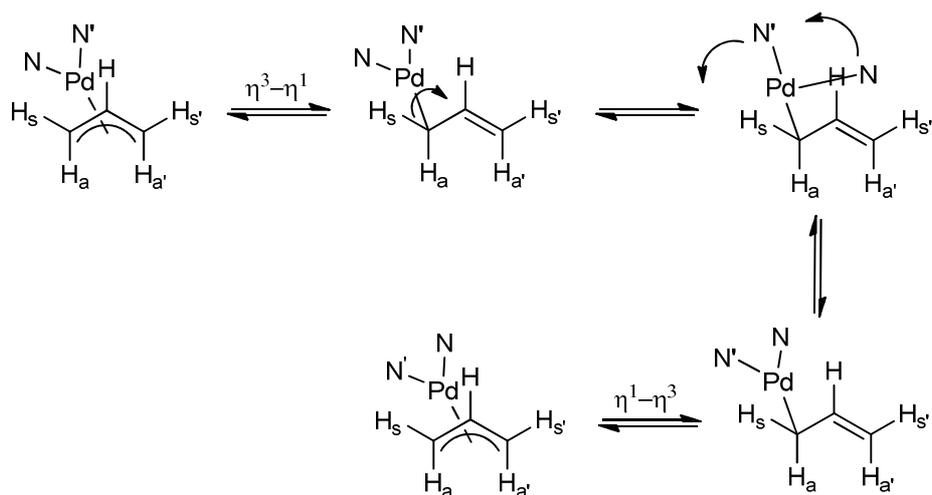
**Abb. 3.97:** Vereinfachtes Bindungsmodell eines Palladium-Allylkomplexes gezeigt am Beispiel von (Diphosphino)( $\eta^3$ -allyl)palladium.

Es ist durch unzählige Struktur-Untersuchungen bekannt, dass Palladiumallyl-Komplexe bei moderaten Konditionen Isomerisierungs-Reaktionen durchlaufen. Vor allem zwei Arten der Isomerisierung sind von mechanistischer Bedeutung. Als Erstes wäre die *syn/anti*-Isomerisierung zu erwähnen (Abb. 3.98). Bei der  $\eta^3$ - $\eta^1$ - $\eta^3$  ( $\pi$ - $\delta$ - $\pi$ ) Umlagerung findet kein Austausch der beiden Methylkohlenstoffatome der Allylgruppe statt. Die *syn*- und *anti*-Protonen die an dem Kohlenstoffatom gebunden sind, das während der Umlagerung nicht die  $\delta$ -Bindung ausbildet, tauschen durch die Rotation um die C1-C2 Achse ihre Position. Das  $H_{\text{syn}}$ -Proton nimmt die Position des  $H_{\text{anti}}$  ein und umgekehrt<sup>[79]</sup>.



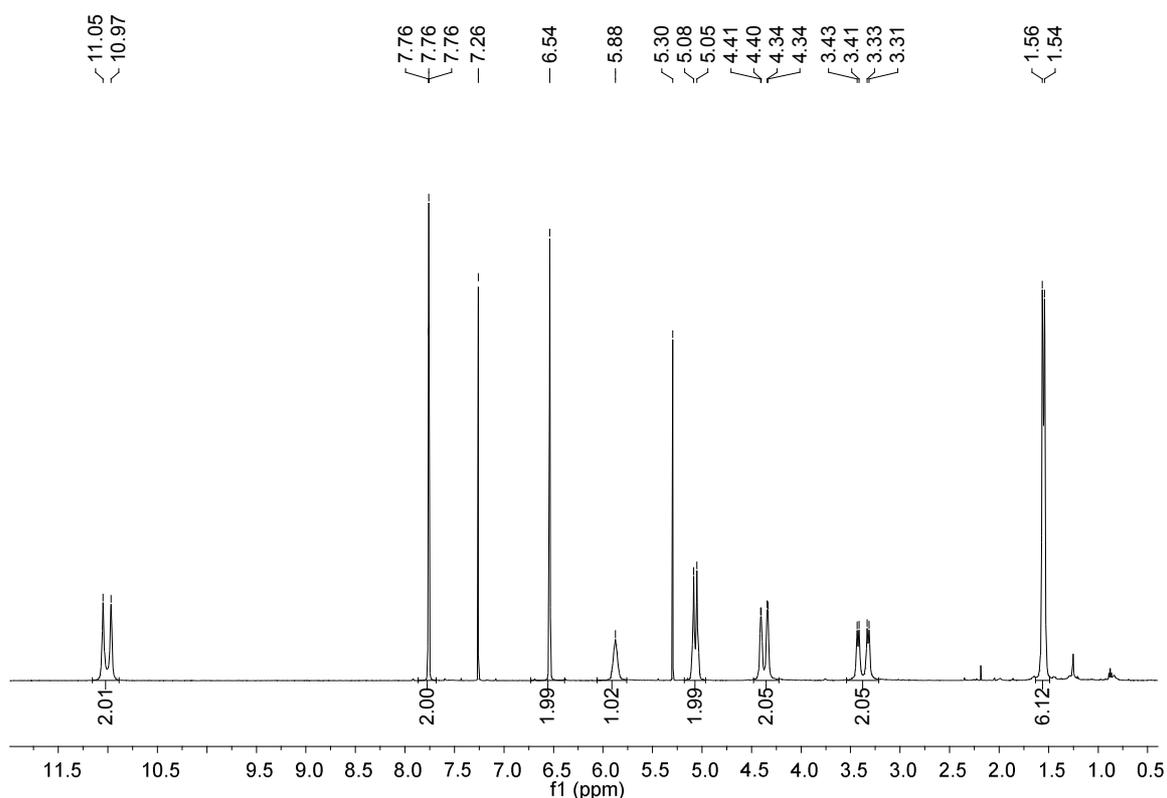
**Abb. 3.98:** Mechanismus der *syn/anti*-Isomerisierung von Palladiumallylkomplexen.

Der zweite Typ von Isomerisierung ist die „scheinbare“ Rotation der Allylgruppe. Es wird der in Abb. 3.99 gezeigte Mechanismus postuliert. Auch hier wechselt die Allylgruppe von der Haptizität  $\eta^3$  zu  $\eta^1$  die Rotation findet aber um die Kohlenstoff-Metall Bindung statt. Während bzw. nach der Rotation muss der quadratisch planare Komplex seine Geometrie ändern, um eine freie Koordinationsstelle, welche die Reorganisation der  $\pi$ -Bindung erlaubt, zu schaffen. Ein *syn/anti*-Austausch wie bei der *syn/anti*-Isomerisierung findet nicht statt.



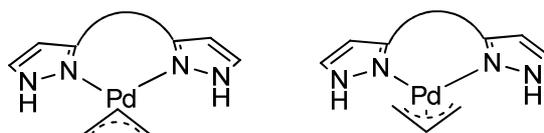
**Abb. 3.99:** Mechanismus der „scheinbare“ Rotation der Allylgruppe.

Durch die Kenntnis der Bindungseigenschaften von Palladiumallylkomplexen können nun die NMR-Spektren der Verbindung **49** interpretiert werden. Das  $^1H$ -NMR Spektrum zeigt einen doppelten Signalsatz für die Liganden- und die endständigen Allylprotonen (Abb. 3.100). Das bedeutet, dass der Ligand nicht unter Symmetriehalt an das Palladium koordiniert. Viel mehr muss eine Symmetrierniedrigung zu  $C_1$  stattfinden. Dies wird in der Literatur ebenfalls an  $C_2$ -symmetrischen Bisoxazolinen beobachtet<sup>[82]</sup>. Die beiden Isomere, die entstehen können, sind dadurch diastereotop zueinander. Da für jedes der Protonen  $H_{syn}$  und  $H_{anti}$  der Allyleinheit ein Dublett-Signal zu beobachten ist, muss die Rotation schon bei Raumtemperatur eingeschränkt beziehungsweise langsam gegenüber der NMR Zeitskala sein. *Montoya et al.* beschreibt dies auch schon für Pyrazolylpyridin-Systeme, jedoch ist die „scheinbare“ (pseudo) Rotation entweder erst bei tiefer Temperatur oder durch Deprotonierung des Pyrazols eingeschränkt<sup>[83]</sup>.



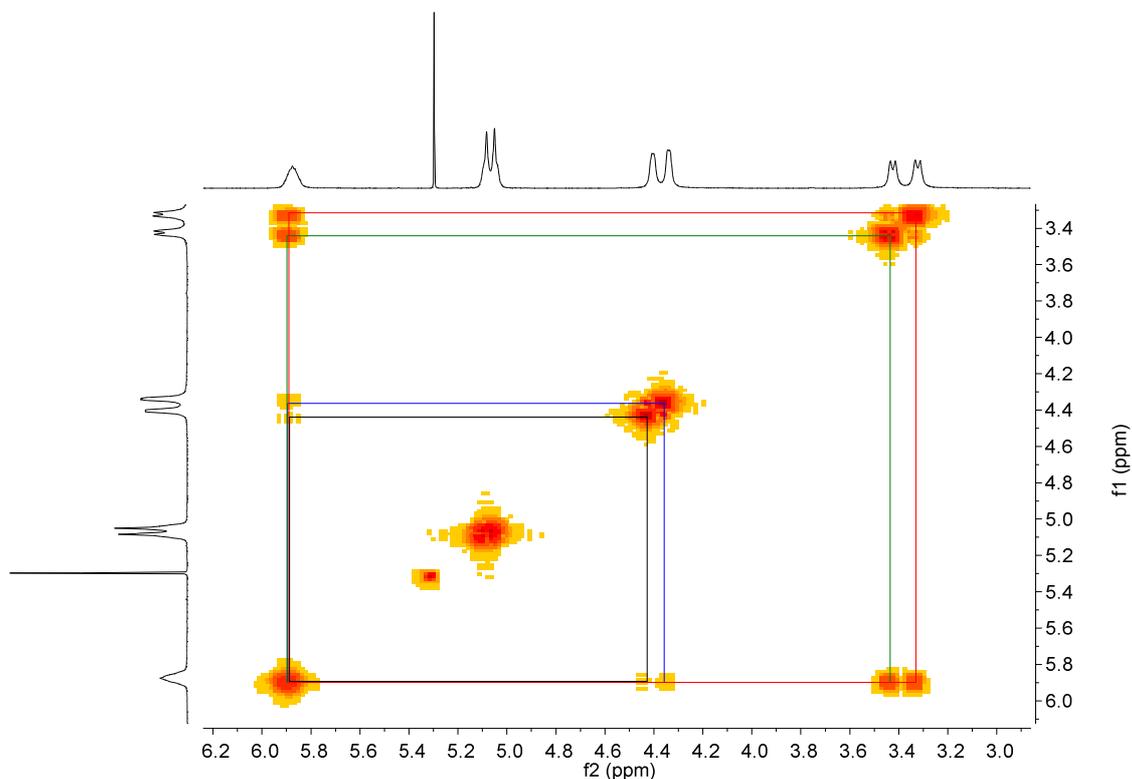
**Abb. 3.100:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Palladium-Allyl-Komplexes **49**.

In Abb. 3.101 sind beide zu erwartenden Isomere in vereinfachter Darstellung gezeigt. Der Bispyrazolyl-Ligand koordiniert unter Verlust seiner  $C_2$ -Symmetrie. Beide Pyrazole bilden eine Seite eines Dreiecks, je nach Stellung der Allylgruppe, „Spitze“ nach oben oder unten, weisen die Ligandenprotonen, Signale bei unterschiedlichen Verschiebungen auf. Die beiden Singulett-Signale bei 11.05 und 10.97 ppm sind den NH und den beiden Multipllett-Signalen im Bereich von 7.77–7.75 und 5.55–5.52 den  $\text{H}_{5\text{py}}$  bzw.  $\text{H}_{4\text{pz}}$  Pyrazolprotonen zuzuordnen. Wie schon erwähnt zeigen die  $\text{H}_{\text{syn}}$ -Protonen je ein Dublett bei 4.40 und 4.34 ppm mit je einer Kopplungskonstante von 4.8 Hz. Die beiden Dublett-Signale der  $\text{H}_{\text{anti}}$ -Protonen zeigen Verschiebungen von 3.42 und 3.32 ppm und die erwarteten größeren Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{HH}} = 12.1$  bzw.  $^3J_{\text{HH}} = 11.8$  Hz. In der Literatur werden ähnliche Verschiebungen der Allylprotonen bei einem unsymmetrischen, deprotonierten Pyrazolylpyridin-Liganden beobachtet<sup>[83]</sup>.



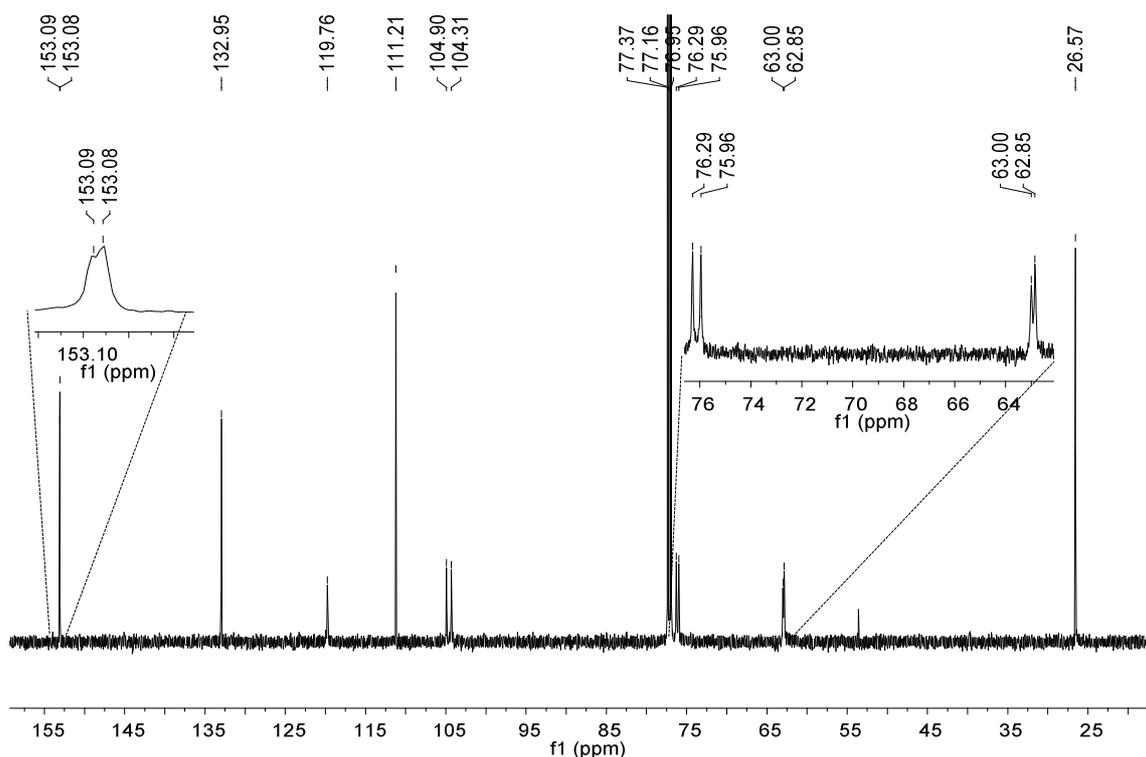
**Abb. 3.101:** Mögliche Isomere der Verbindung **49**.

Die H,H-COSY Messung bestätigt die Bildung beider Isomere (Abb. 3.102). Es können ausgehend von dem Methinwasserstoffatom der Allylgruppe die vier Kopplungen zu den entsprechenden vier Dubletts der benachbarten Protonen beobachtet werden. Die  $^2J$ -Kopplungen der jeweiligen *syn*- und *anti*-Protonen werden jedoch nicht beobachtet.



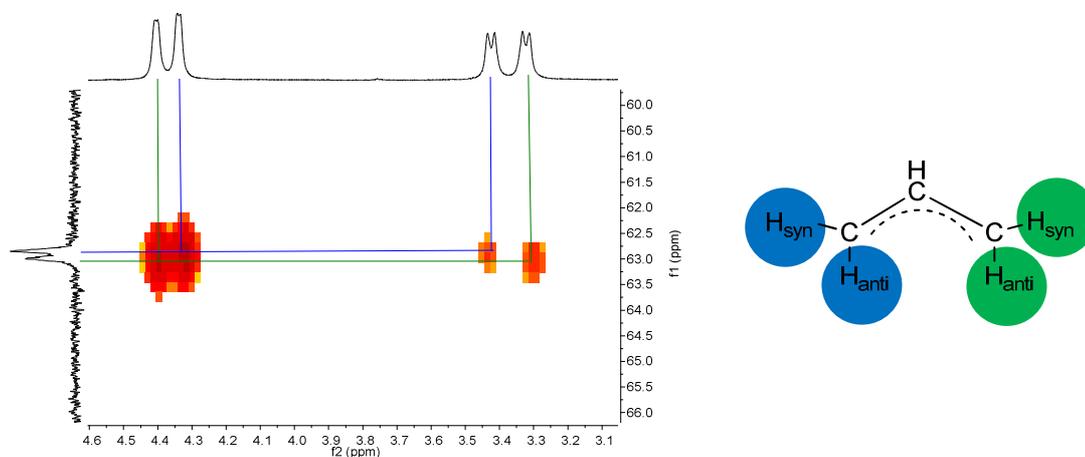
**Abb. 3.102:** Ausschnitt der H,H-COSY Messung der Verbindung **49**. Dargestellt sind die Resonanzen, hervorgerufen durch die Wechselwirkung der Allylprotonen.

Bei Betrachtung des  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrums fällt vor allem die Dopplung der Signale der beiden Pyrazolkohlenstoffatome  $\text{C}_{3_{\text{pz}}}$  (153.09, 153.08 ppm) und  $\text{C}_{4_{\text{pz}}}$  (104.90, 104.31 ppm) und der Allylkohlenstoffatome  $\text{C}_{1_{\text{all}}}$ ,  $\text{C}_{3_{\text{all}}}$  (63.00, 62.85 ppm) auf (Abb. 3.103). Das stark verbreiterte Signal bei einer Verschiebung von 119.7 ppm kann dem  $\text{C}_{2_{\text{all}}}$  der Allylgruppe zugeordnet werden. Gegenüber dem freien Liganden verschiebt sich das koordinierte Pyrazolkohlenstoffatom  $\text{C}_{5_{\text{pz}}}$  (153.1 ppm) zu tieferem Feld um  $\Delta\delta = 3.2$  ppm und die Methylgruppe ( $\text{C}_{1_{\text{R}}}$ , 26.5 ppm), welche durch die Koordinierung kaum beeinflusst wird, zeigt eine Verschiebungsdifferenz von  $\Delta\delta = 0.7$  ppm.



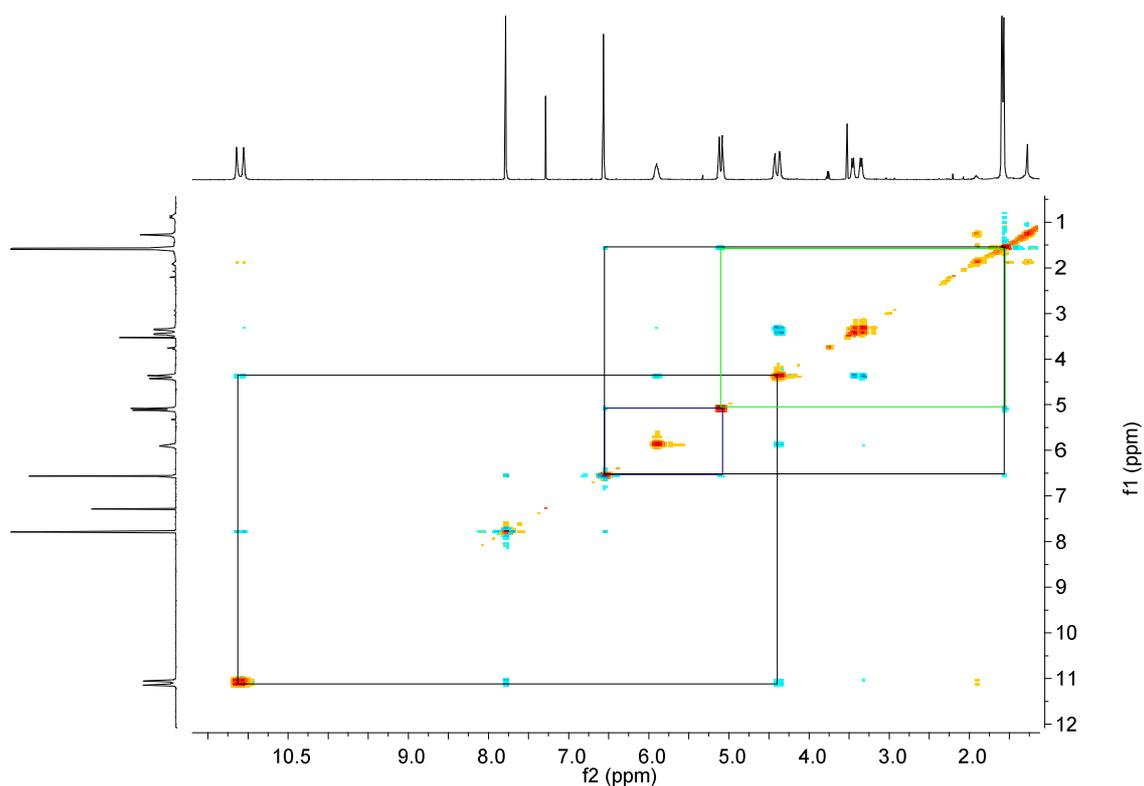
**Abb. 3.103:**  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung **49** gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

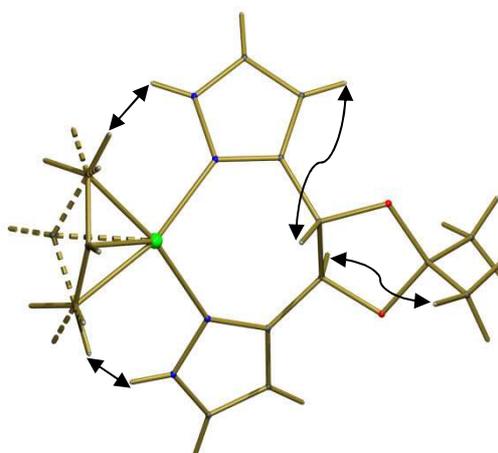
Durch die CH-HMQC Messung konnten nicht nur den Kohlenstoffatomen die entsprechenden Protonen zugewiesen werden, sondern auch eindeutig die zusammengehörigen  $\text{H}_{\text{syn}}$ - und  $\text{H}_{\text{anti}}$ -Protonen ermittelt werden (Abb. 3.104). Die Protonen  $\text{H}_{\text{syn}}$  und  $\text{H}_{\text{anti}}$  mit den Verschiebungen 4.40 und 3.32 ppm treten mit dem Kohlenstoffatom bei einer Verschiebung von 63.0 ppm in Resonanz. Die beiden anderen *syn*- und *anti*-ständigen Protonen bei Verschiebungen von 4.34 und 3.43 ppm wechselwirken mit dem Kohlenstoffatom bei einer Verschiebung von 62.8 ppm.



**Abb. 3.104:** Ausschnitt des CH-HMQC Spektrum des Palladiumkomplexes **49**.

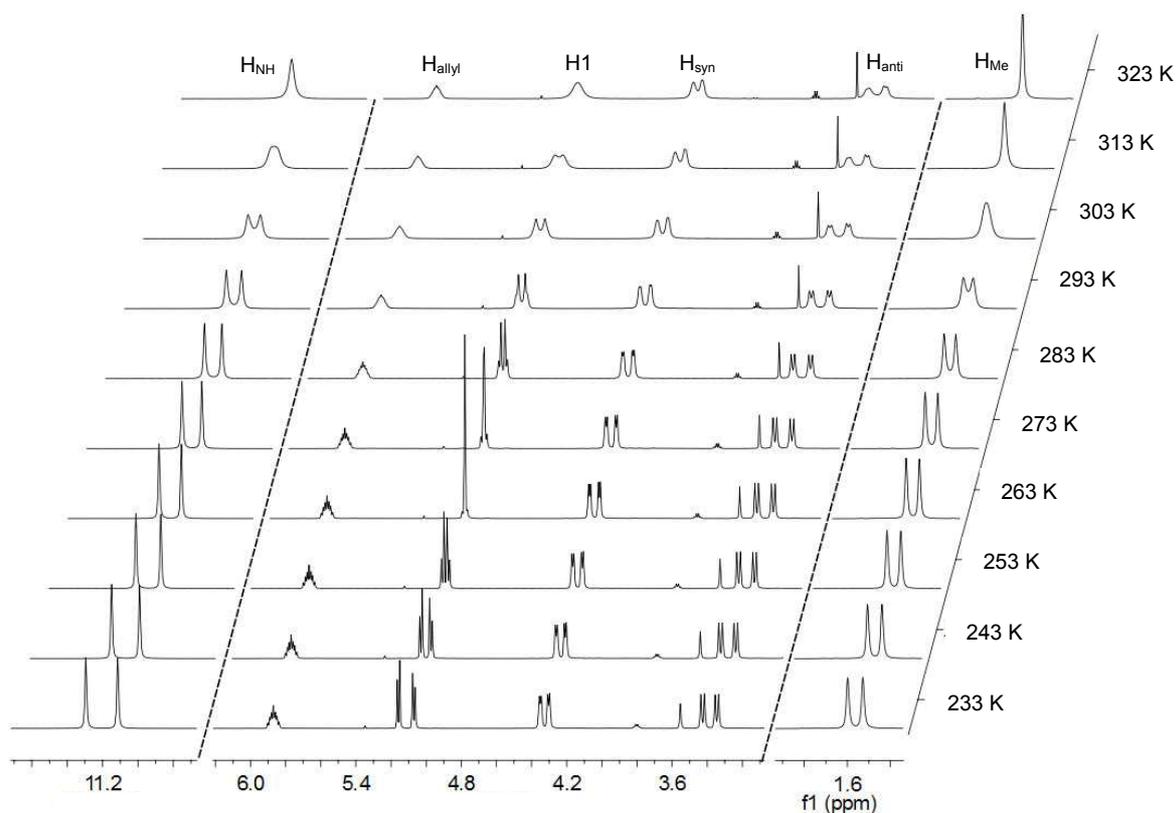
Für die Strukturaufklärung des Palladiumkomplexes in Lösung sowie für die Untersuchung von eventuell auftretenden dynamischen Effekte wurde ein gs-NOESY-NMR Experiment in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur und einer Mischzeit von 2.0 s durchgeführt (Abb. 3.105). Im vorliegenden Fall werden nur die Wechselwirkungen diskutiert, welche zur Strukturaufklärung beitragen. Interessant ist die starke NOE-Korrelation zwischen den NH-Protonen des Pyrazolyliganden und den  $\text{H}_{\text{syn}}$ -Protonen der Allylgruppe. Desweiteren können zu den H1-Proton im Oxolanrückgrat zwei NOE-Korrelationen beobachtet werden. Eine schwaches Signal zu den Pyrazolproton  $\text{H}_{4\text{pz}}$  und ein etwas stärkeres zu den Protonen der Methylgruppe. Austauschsignale der *syn* und *anti*-ständigen Protonen die auf eine pseudo-Rotation hinweisen sind nicht zu beobachten. Dieses Ergebnis korreliert mit den im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum scharfen Signale für die Allylprotonen und der vermuteten langsamen Rotation bei Raumtemperatur.





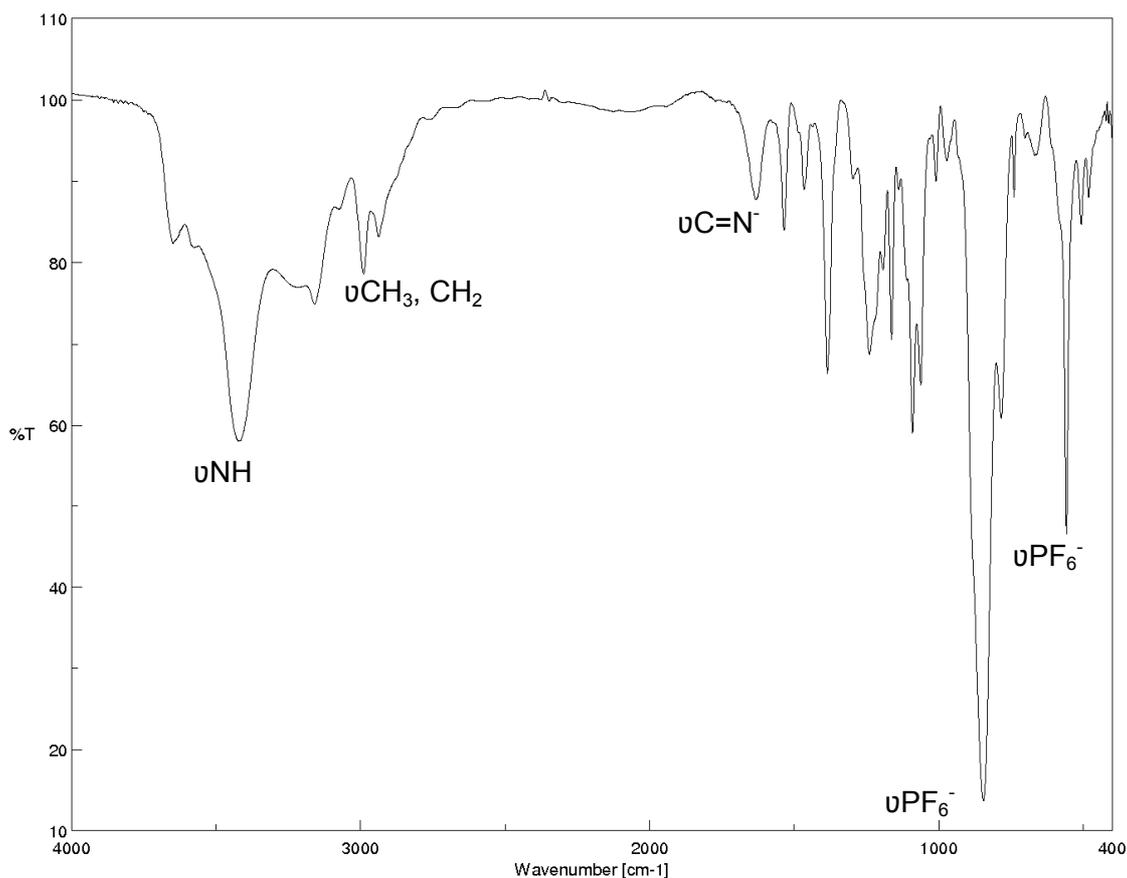
**Abb. 3.105:** gs-NOESY-NMR Spektrum von **49**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ . Die NOE-Korrelationen sind teilweise graphisch zugeordnet.

Um eine Dynamik des Systems beobachten zu können wurde eine Temperaturreihe der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren gemessen in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen (Abb. 3.106). Zur besseren Übersicht wurden drei Bereiche aus dem Gesamtspektrum hervorgehoben. Die Verhältnisse der Intensitäten der Teilstücke untereinander wurden verändert. Wie zu erwarten war zeigten die Pyrazol- und Allyl-Protonen bei tiefer Temperatur schärfere Resonanzen, aber keine zusätzlichen Aufspaltung der Signale, was nochmals die verlangsamte Rotation des Allylliganden schon bei Raumtemperatur belegt. Erst durch Erhöhen der Temperatur auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  wird eine Koaleszenz der NH-, H1- sowie der Methylprotonen beobachtet. Die *syn* und *anti*-ständigen Protonen zeigen bei dieser Temperatur noch keine vollständige Koaleszenz, eine Erhöhung der Temperatur war jedoch wegen des gewählten Lösungsmittels nicht möglich. Interessant ist auch das beobachtete Verhalten der H1-Protonen Signalen, welche bei tiefen Temperaturen ( $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ) zwei Dubletts aufweisen, die bei Temperaturerhöhung aufeinander zuwandern und bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  ein pseudo Singulett ausbilden. Bei Raumtemperatur zeigen diese wiederum ein verbreitertes pseudo Dublett welches bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  koalesziert. Für die Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie der Rotationsbarriere wurde die Eyring-Gleichung auf die Koaleszenztemperatur der Methylgruppe angewendet. Daraus ergibt sich für  $\Delta G^\ddagger$  ein Wert von  $64.5 \pm 2.2\text{ kJ/mol}$ . Dieser liegt in der Größenordnung von literaturbekannten Rotationsbarrieren (ca.  $45\text{-}67\text{ kJ/mol}$ ) für *N,N*-donorhaltige Palladium-Allyl-Komplexe<sup>[83-85]</sup>.



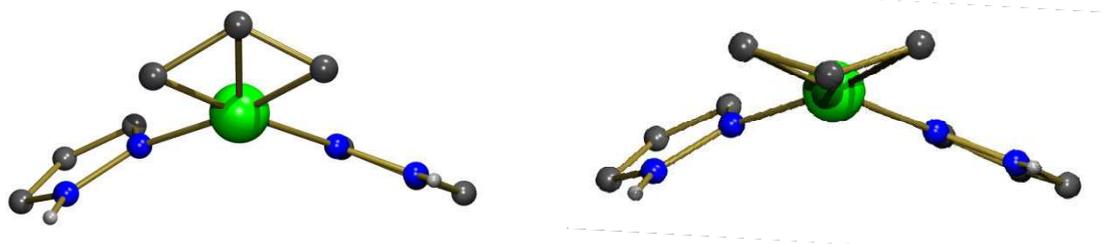
**Abb. 3.106:**  $^1\text{H}$ -NMR Temperaturreihe gemessen in  $\text{CDCl}_3$ . Die drei Ausschnitte sind zur besseren Übersicht nicht mit gleicher Intensität abgebildet.

Das Infrarotspektrum des Palladiumkomplexes **49** (Abb. 3.107) zeigt die typischen intensiven Banden der P–F Streckschwingung des  $\text{PF}_6^-$  Anions bei  $\tilde{\nu} = 845$  und  $\tilde{\nu} = 558 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[86]</sup>. Gegenüber dem freien Liganden sind vor allem die NH Valenzschwingungen ( $3421 \text{ cm}^{-1}$ ) stark zu höherer Wellenzahl verschoben. Die C=N Bande verschiebt sich dagegen nicht. Eine Zuordnung der intensivschwachen Banden des Allylliganden ist nicht möglich, da sie durch Banden des Bispyrazollyliganden überdeckt werden.



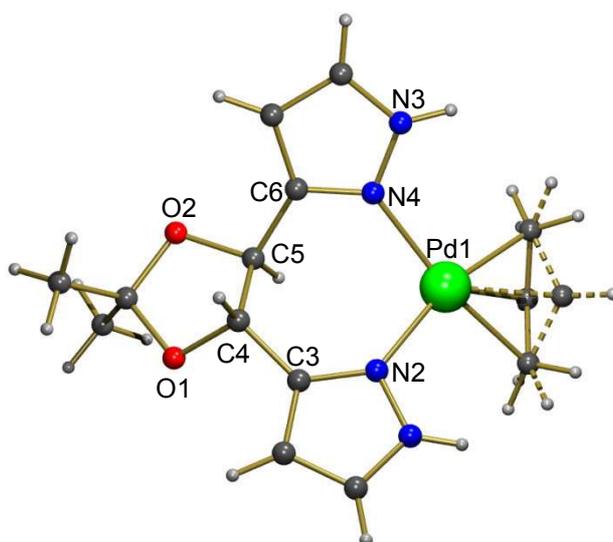
**Abb. 3.107:** IR Spektrum Palladium-Allyl-Komplexes **49**.

Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Palladiumkomplexes **49** in Chloroform, konnten Einkristalle erhalten werden, die für die röntgenkristallographischen Untersuchungen geeignet waren. Das monokline Kristallsystem besitzt die Raumgruppe  $P2_1$ , mit folgende Abmessungen der Elementarzelle:  $a = 9.8264(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.8915(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.8036(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 100.5^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Wie schon durch die NMR spektroskopischen Messungen vermutet, koordiniert der Ligand auch im Festkörper unter Verlust seiner  $C_2$ -Symmetrie an das Palladium (Abb. 3.108). Deutlich kann die Ausbildung des „Dachs“ durch die beiden koordinierenden Pyrazole beobachtet werden. Die Stellung der Allylgruppe ist nicht statistisch verteilt, dies spiegelt sich in der Fehlordnung der Atome  $C2_{\text{all}}$ ,  $H2_{\text{all}}$  sowie der Methylenprotonen  $H1_{\text{all}}$  und  $H3_{\text{all}}$  wieder.



**Abb. 3.108:** Vereinfachte Darstellung der in der Festkörperstruktur vorliegenden Isomere.

In Abb. 3.109 ist die Aufsicht des Palladiumkomplexes dargestellt. Das Gegenion sowie die zweite Komplexeinheit wurden nicht mit abgebildet. Die N-Pd Abstände liegen im Bereich von 2.078(6) und 2.152(5) Å, der Bisswinkel des Liganden beträgt für N2-Pd1-N4 93.15(19)°. Die koordinierenden Stickstoffatome bilden mit den sich pseudo-*trans*-ständigen Kohlenstoffatomen der Allylgruppe einen Winkel von 164.8(2)° beziehungsweise 170.1(1)° und mit den *cis*-ständigen einen Winkel von 96.5°(3) bzw. 102.1(2)° aus. Die Bindungslängen des Palladiums sind annähernd identisch mit literaturbekannten Verbindungen<sup>[83, 85, 87]</sup>. Die Pd1-N2 Bindung ist im Vergleich zu den Pd2-N6 und Pd2-N8 Bindungen um rund 4 pm verkürzt, diese Deformation wird durch Packungseffekte hervorgerufen. Dadurch weisen auch die Palladium-Allylkohlenstoffbindungen unterschiedliche Längen im Bereich von 2.105-2.161 Å auf.



**Abb. 3.109:** Aufsicht auf eine der beiden unabhängigen Moleküle des Palladiumallylkomplexes **49**.

Tabelle 11: Wichtige Bindungslängen, Winkel und Torsionswinkel der Verbindung **49**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
Pd(1)-N(2)	2.078(6)	N(2)-Pd(1)-N(4)	93.15(19)
Pd(1)-N(4)	2.152(5)	N(8)-Pd(2)-N(6)	93.91(19)
Pd(2)-N(6)	2.121(5)	N(1)-N(2)-Pd(1)	126.3(4)
Pd(2)-N(8)	2.118(5)	N(3)-N(4)-Pd(1)	117.6(4)
Pd(1)-C(12)	2.105(7)	N(5)-N(6)-Pd(2)	123.2(4)
Pd(1)-C(13)	2.121(9)	N(7)-N(8)-Pd(2)	120.4(4)
Pd(1)-C(14)	2.161(7)	O(1)-C(4)-C(5)-O(2)	38.3
Pd(2)-C(26)	2.120(6)	O(3)-C(18)-C(19)-O(4)	45.2
Pd(2)-C(27)	2.153(13)		
Pd(2)-C(28)	2.114(9)		

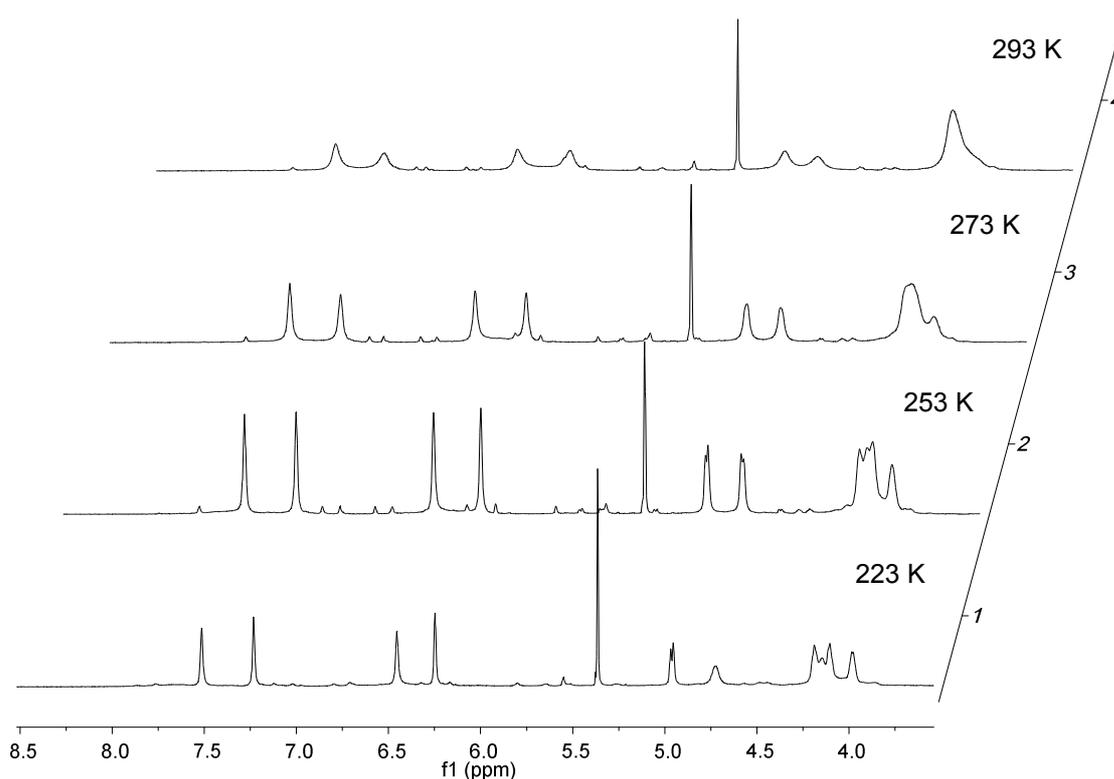
### 3.2.4 Rhodium(I)-Komplexe

Rhodium(I)-Komplexe, die (chirale) bidentate *N,N*-Liganden komplexieren, zeigen nicht nur sehr interessante Koordinationschemie, sondern weisen in verschiedensten Katalysen wie Hydroformylierungs-<sup>[88]</sup>, Hydroaminierungs-<sup>[89]</sup> und Hydrierungsreaktionen<sup>[90]</sup> hohe Aktivitäten auf. Zudem entstehen bei der Umsetzung von Pyrazolen mit Rhodium(I)-Komplexen in Anwesenheit von Base häufig Rhodium-Dimerkomplexe die über Pyrazole verbrückt werden<sup>[91-93]</sup>. Die so erhaltenen Dimerkomplexe können neben Methyljodid<sup>[94]</sup> auch Chloroform und *gem*-Dichloralkane<sup>[95, 96]</sup> oxidativ addieren. Dies stellt den ersten Schritt der Aktivierung von halogenierten Kohlenwasserstoffen für eine Übertragung auf organische Moleküle dar<sup>[95]</sup>.

#### 3.2.4.1 Synthese von [Rh(COD)Pz]PF<sub>6</sub>

Die Umsetzung des Bispyrazolyliganden **35a** bzw. **35a** mit [ClRhCOD]<sub>2</sub> erfolgte nach dem das Chlorid in trockenem Acetonitril gegen PF<sub>6</sub><sup>-</sup> ausgetauscht wurde. Nach Aufarbeitung konnten die Komplex **50a** und **50b** als gelbe Feststoffe in einer Ausbeute von 76% erhalten

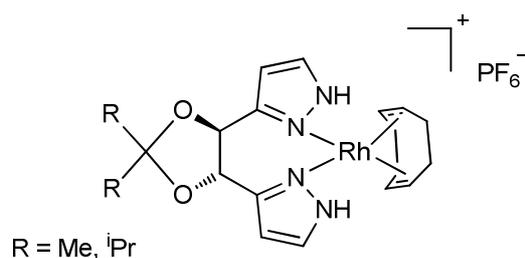
werden. Durch Integration der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum konnten noch etwa 10% Verunreinigungen beobachtet werden die jedoch nicht spezifiziert werden konnten. In Abb. 3.110 sind die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen  $^1\text{H}$ -NMR Spektren dargestellt. Zur besseren Übersicht wurde nur der Bereich zwischen 3.5 und 8.5 ppm ausgewählt. Bei einer Temperatur von 293 K sind die Signale des Pyrazol- und COD-Liganden stark verbreitert. Zudem wird für den Pyrazolliganden eine Verdopplung des Signalsatzes beobachtet. Die vier Methinprotonen des COD-Liganden zeigen nur ein sehr breites Singulett mit einer leichten Schulter. Die Pseudorotation ist somit bei Raumtemperatur sehr schnell. Kühlt man die NMR Probe ab, so wird die Rotation im Vergleich zur NMR Zeitskala immer langsamer. Die Signale werden schärfer und das Singulett der Olefinprotonen spaltet zu einem Multipllett auf. Des Weiteren nimmt die Verschiebungsdifferenz der beiden diastereotopen H1-Wasserstoffatome von 223 K ( $\Delta\delta = 0.24$  ppm) zu 293 K ( $\Delta\delta = 0.18$  ppm) ab.



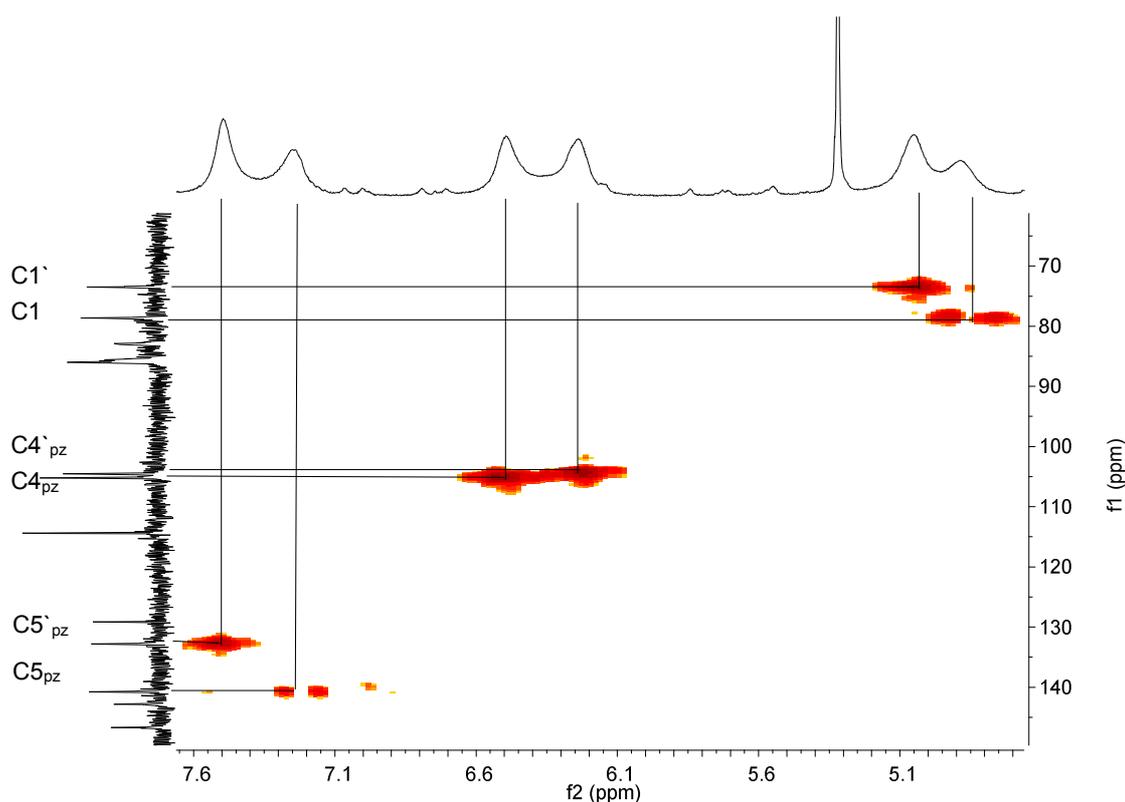
**Abb. 3.110:** Temperaturreihe der Verbindung **50a**.

Im Vergleich zum freien Liganden werden die Protonen des komplexierten Liganden zu tieferen Feld verschoben. Diese Verschiebung nimmt von  $\text{NH} > \text{H5}_{\text{pz}} > \text{H4}_{\text{pz}}$  bis zu H1 ab. Durch eine CH-HMQC-NMR Messung konnten die Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum den

entsprechenden Kohlenstoffatomen zugeordnet werden (Abb. 3.112). Auch die Pyrazolkohlenstoffatome weisen einen doppelten Signalsatz auf. Vor allem die Verschiebungsdifferenzen der C5<sub>pz</sub>- und C1-Kohlenstoffatome sind mit  $\Delta\delta = 8.0$  ppm beziehungsweise  $\Delta\delta = 5.2$  ppm extrem groß. Im Vergleich dazu ist  $\Delta\delta$  für die C4<sub>pz</sub>-Kohlenstoffatome mit einem Wert von 0.7 ppm klein. Werden nun Rückschlüsse gezogen, wie der Ligand koordiniert ist, kann vermutet werden, dass wie beim Palladiumkomplex **49** auch hier die C<sub>2</sub>-Symmetrie verloren geht und eine C<sub>1</sub>-Symmetrie vorliegt (Abb. 3.111).



**Abb. 3.111:** Anhand spektroskopischer Methoden vermutete Struktur für **50a** und **50b**.



**Abb. 3.112:** Ausschnitt aus dem CH-HMBC-NMR Spektrum der Verbindung **50a**.

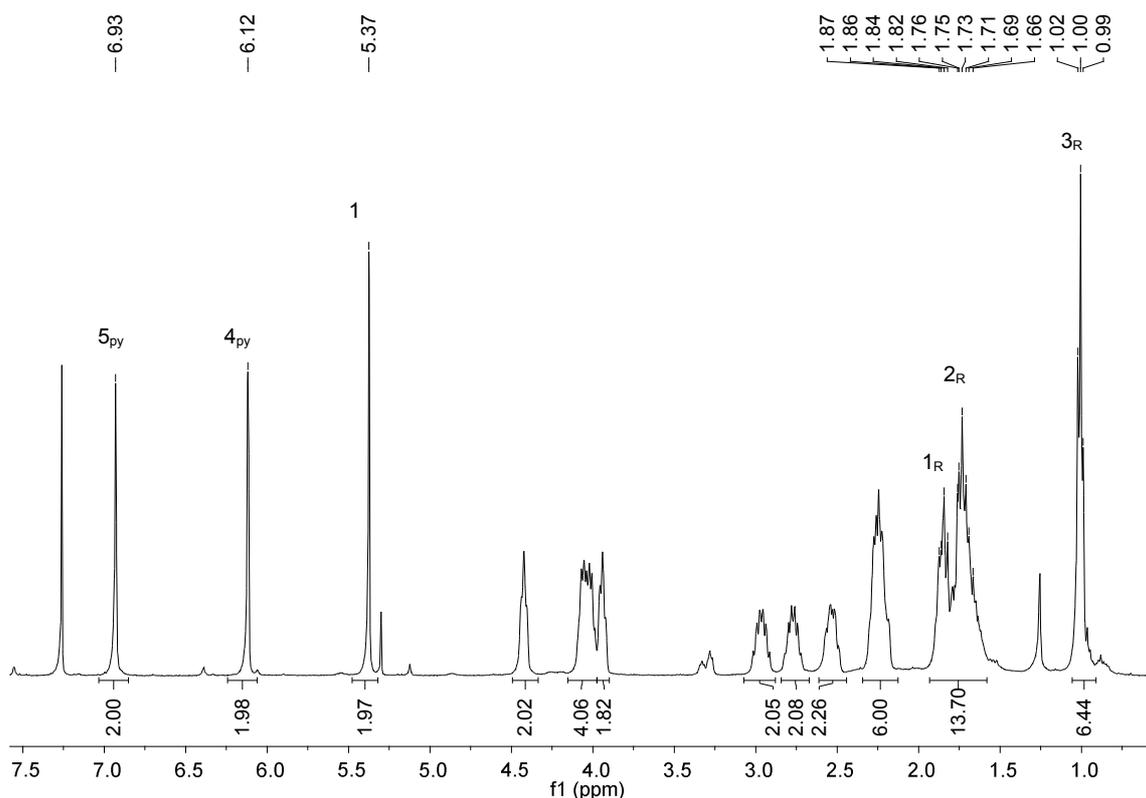
Im <sup>31</sup>P-NMR wurde neben dem PF<sub>6</sub><sup>-</sup> Signal bei  $\delta = -143.66$  ppm auch eine hydrolysierte Form des Anions (PF<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>) bei einer Verschiebung von -15.55 ppm beobachtet. Das gemessene IR

Spektrum zeigt eine breite NH-Bande bei einer Wellenzahl von  $3142\text{ cm}^{-1}$ . Die C-H Valenzschwingung der Pyrazole sind bei einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 3059\text{ cm}^{-1}$  zuerkennen. Die Methylgruppen erzeugen zwei intensive Banden der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung bei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu} = 2959\text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 2874\text{ cm}^{-1}$ . Die C=N Streckschwingung liegen für die Verbindungen **50a** und **50b** bei  $\tilde{\nu} = 1636\text{ cm}^{-1}$ . Zudem zeigt das IR Spektrum die typischen intensiven Banden der P-F Streckschwingung des  $\text{PF}_6^-$  Anion bei  $\tilde{\nu} = 843$  und  $\tilde{\nu} = 504\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.4.2 Synthese von $(\text{RhCOD})_4\text{Pz}_2$

Es ist bekannt das Pyrazole, die mittels einer Base deprotoniert wurden, Rhodiumatome verbrücken können<sup>[92, 93, 97]</sup>. Auch ist die Bildung eines  $[\text{PyRhCOD}]_2$  durch einen vorangestellten Zerfall des Ligandensystems eines Rhodiummonomers und anschließender Dimerbildung beschrieben. Mit dem vorgestellten chiralen Bispyrazolyliganden **35b** ist zu erwarten, dass sich ebenfalls ein mehrkerniger Rhodiumkomplex ausbildet.

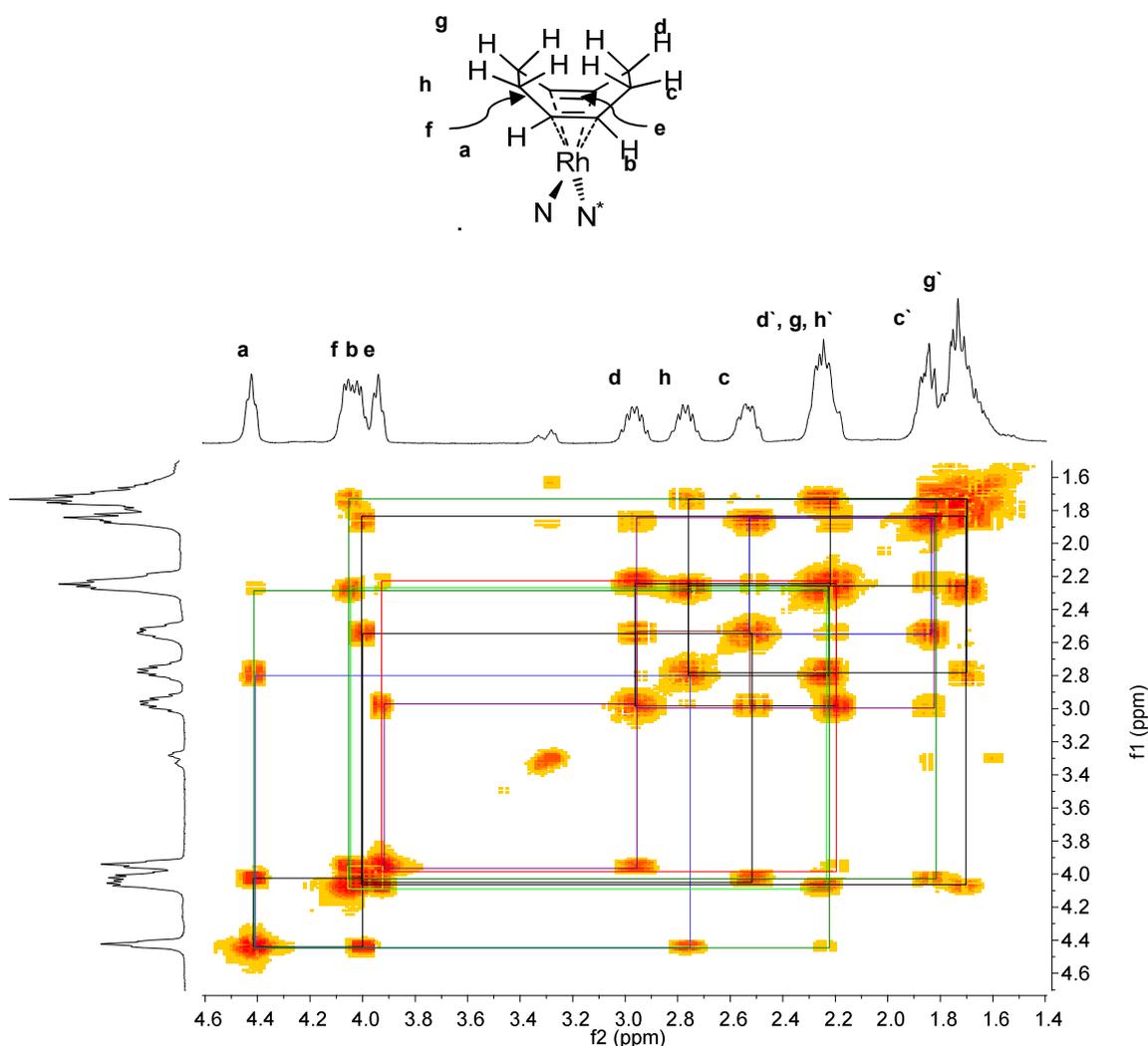
Die Deprotonierung des Bispyrazolyliganden **35b** mit DBU erfolgt unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Acetonitril. Durch die anschließende Umsetzung mit  $[\text{ClRhCOD}]_2$  kann nach Aufreinigung ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 86% erhalten werden. Trotz des Einsatzes von zuerst äquimolaren Mengen an Rhodium und Ligand, wurde im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ein Verhältnis von Ligandprotonen zu COD-Protonen von 1:2 festgestellt (Abb. 3.113). Daher liegt die Vermutung nahe, dass sich ein mehrkerniger Komplex ausgebildet hat. Neben den drei verbreiterten Singulets der Pyrazol-Protonen  $\text{H}_{5,\text{pz}}$  (6.93 ppm),  $\text{H}_{4,\text{pz}}$  (6.12 ppm) und der Protonen in H1-Position (5.37 ppm) können die Propylprotonen den Signalen im Bereich von 2.27–0.99 ppm zugeordnet werden. Da kein NH-Signal beobachtet werden kann, war die vollständige Deprotonierung des Stickstoffatoms erfolgreich.



**Abb. 3.113:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Rhodium-Komplexes **51**, mit Zuordnung der Signalen des Bispyrazolyliganden.

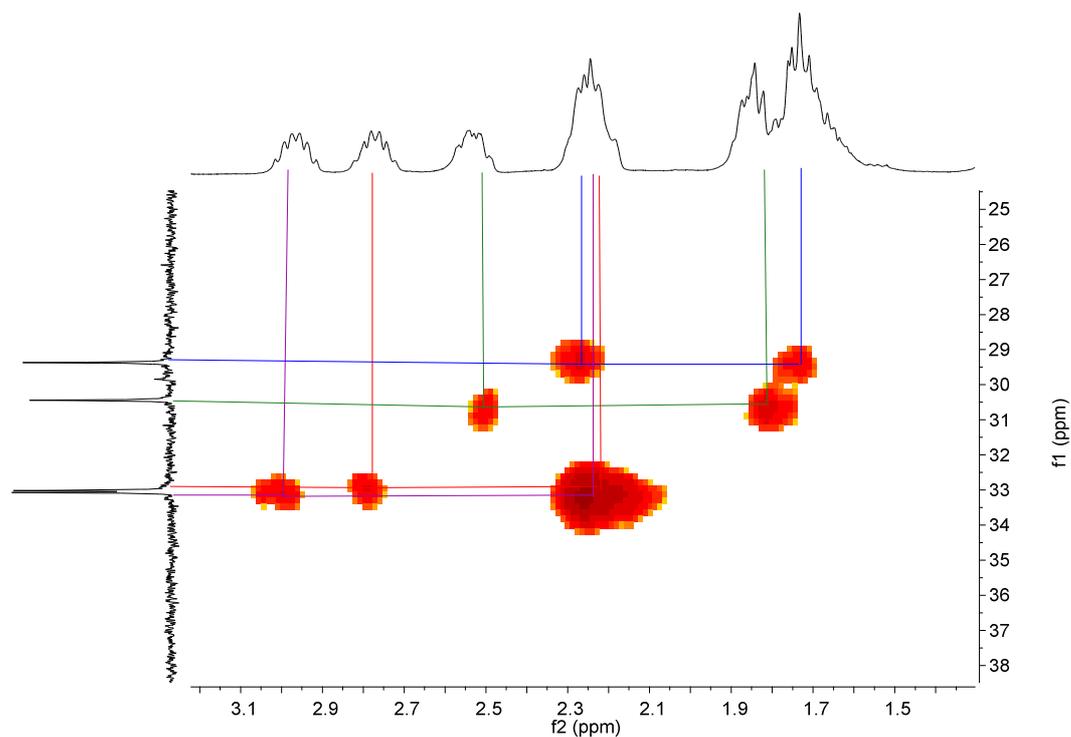
Mit Hilfe eines H,H-COSY- und HMQC-NMR Spektrums konnten die restlichen Signale weitestgehend zugeordnet werden. Es ist auffällig, dass die Protonen der Cyclooctadien-Liganden bei den gemessenen NMR Spektren vollständig aufspalten. Zudem zeigen die Signale kaum Verbreiterungen. Es liegt deshalb nahe, dass die Pseudorotation, genauer die "turnstile rotation" des COD-Liganden auch bei Raumtemperatur eingefroren, beziehungsweise sehr langsam gegenüber der NMR Messung ist. Es wird außerdem angenommen, dass die Koordinationssphäre, wie in der noch folgenden Festkörperstruktur auch in Lösung verzerrt quadratisch planar ist. Dabei stehen die N1- und N2-Stickstoffatome der Pyrazoleinheiten jeweils *pseudotrans* zu den beiden Olefingruppen des COD-Liganden. Die daraus resultierenden vier diastereotopen Protonen an den koordinierenden Olefineinheiten zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR vier Signale, von denen sich zwei fast vollständig überlagern. Es konnte noch nicht geklärt werden, weshalb das Proton  $\text{H}_a$  (4.42 ppm) eine größere Tieffeldverschiebung aufweist, als die Olefinprotonen  $\text{H}_f$  (4.05 ppm),  $\text{H}_b$  (4.02 ppm) und  $\text{H}_e$  (3.94 ppm). Somit kann die Zuordnung welches Proton *trans*-ständig zu N1 oder N2 steht nicht getroffen werden. Jedoch gelang es, die Reihenfolge der weiteren acht Methylenprotonen des COD-Liganden den Signalen im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum durch eine H,H-Cosy

Messung zuzuordnen (Abb. 3.114). Dabei ist zu beachten, dass die *exo*- und *endo*-ständigen Protonen, Signale bei unterschiedlichen Verschiebungen zeigen. So weist das Proton  $H_a$  Kopplungen zu den schon erwähnten  $H_b$  und zu den *exo*-ständigen  $H_h$  (2.78 ppm) und dem *endo*-ständigen  $H_h$ -Protonen (2.18–2.27 ppm) auf.  $H_b$  zeigt Resonanz zu den Protonen  $H_c$  (*exo*, 2.53 ppm) und dem  $H_c$  (1.82–1.87). Diese stehen beide in Resonanz mit den Protonen  $H_d$  (*exo*, 2.97 ppm) und  $H_d$  (*endo*, 2.18–2.27 ppm). Darauf folgen die schon zugeordneten Protonen der Olefineinheiten bei  $H_e$  (3.94 ppm) und  $H_f$  (4.05 ppm). Zur Vervollständigung sind noch die beiden Kopplungssignale zu den Protonen  $H_g$  (*exo*, 2.18–2.27 ppm) und  $H_g$  (1.64–1.79 ppm) zuzuordnen, die ebenfalls auch mit den  $H_h$  und  $H_h$  Protonen in Resonanz treten



**Abb. 3.114:** Ausschnitt des H,H-COSY-NMR Spektrums des Komplexes **51**, markiert sind die Kopplungen der COD-Protonen untereinander. Dabei stehen „x“ für *exo*- und „x“ für *endo*-ständige Protonen.

Die zusammengehörigen *exo*- und *endo*-ständigen Protonen konnten ebenfalls durch die CH-HMQC Messung bestätigt werden (Abb. 3.115). Die vier Kohlenstoffatome der Methylengruppe, bei der Verschiebung von 33.1, 33.0, 30.4 und 29.3 ppm, weisen jeweils zwei Resonanzen zu den gebundenen Protonen auf. Zum einen zu den *exo*- zum anderen zu den entsprechenden *endo*-ständigen Protonen.



**Abb. 3.115:** Ausschnitt des HC-HMQC-NMR Spektrums des Rhodiumkomplexes **51**. Zugeordnet sind die *exo*- und *endo*-ständigen Protonen der Kohlenstoffatome der Methyleneinheiten des COD-Liganden.

In Abb. 3.116 ist die Zuordnung der Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung **51** dargestellt. Neben den Pyrazolkohlenstoffatomen, die Verschiebungen von 145.8 ( $\text{C}_{3_{\text{pz}}}$ ), 138.7 ( $\text{C}_{5_{\text{pz}}}$ ) und 102.5 ppm ( $\text{C}_{4_{\text{pz}}}$ ) aufweisen, können den beiden Kohlenstoffatomen im Oxolanrückgrat Signale bei 112.1 ( $\text{C}_2$ ) und 79.9 ppm ( $\text{C}_1$ ) zugewiesen werden. Die Propyleinheit zeigt die typischen Verschiebungen bei 41.9 ( $\text{C}_{1_{\text{R}}}$ ), 17.2 ( $\text{C}_{2_{\text{R}}}$ ) und 14.6 ppm ( $\text{C}_{3_{\text{R}}}$ ) auf. Desweiteren können vier Dubletts bei 83.6 ( $^1J_{\text{Rh-C}} = 11.2$  Hz,  $\text{C}_e$ ), 82.8 ( $^1J_{\text{Rh-C}} = 13.0$  Hz,  $\text{C}_a$ ), 79.3 ( $^1J_{\text{Rh-C}} = 12.1$  Hz,  $\text{C}_f$ ) und 77.6 ppm ( $^1J_{\text{Rh-C}} = 12.0$  Hz,  $\text{C}_b$ ) beobachtet werden, die den Olefinkohlenstoffen zuzuordnen sind. Wie zu erwarten war, nehmen die Kopplungskonstanten von  $\text{C}_a$ , über  $\text{C}_f$  und  $\text{C}_b$  bis hin zu  $\text{C}_e$  stetig ab. Dies beruht wieder auf dem unterschiedlichen *trans*-Einfluss der beiden N1- und N2-Stickstoffatome, der bis jetzt noch nicht zufriedenstellend geklärt werden konnte.

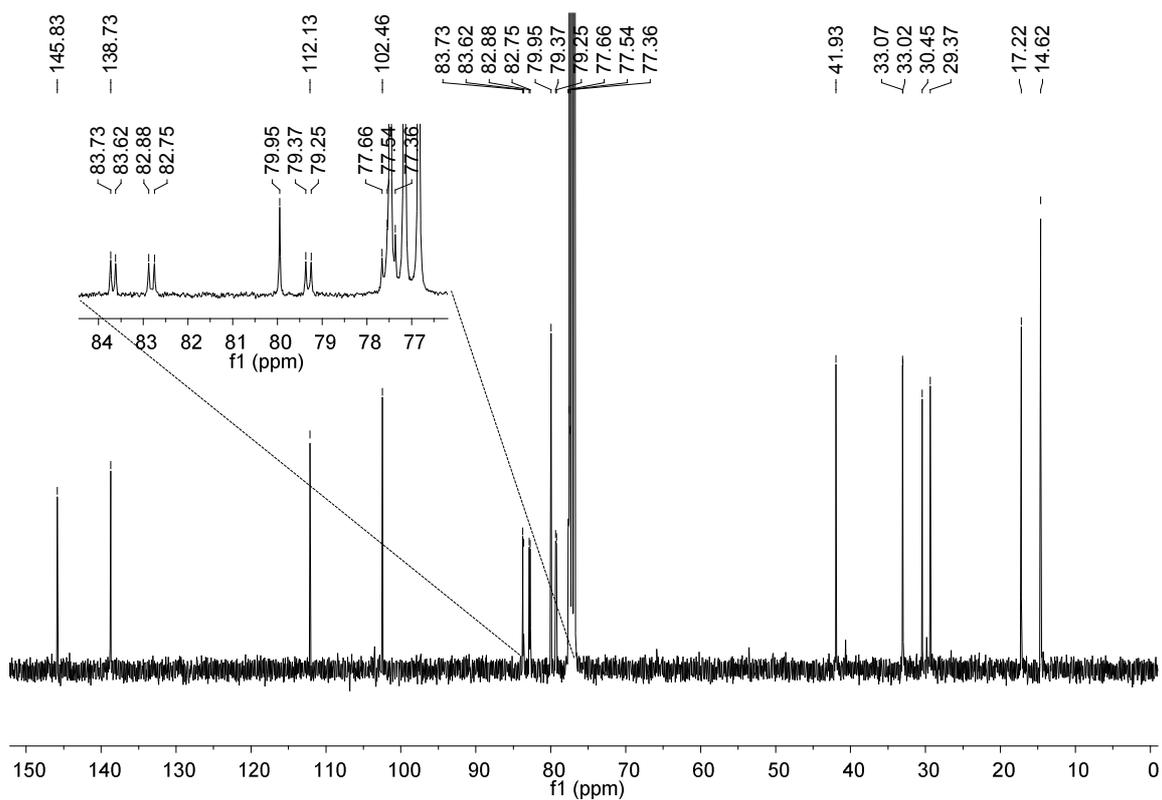


Abb. 3.116:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum des Rhodiumkomplexes **51**.

In Abb. 3.117 sind die IR Spektren der Rhodiumkomplexe **50b** und **51** zum Vergleich abgebildet. Der vierkernige Rhodiumkomplex **51** zeigt keine NH-Bande bei  $3.142\text{ cm}^{-1}$ . Auch die  $\text{PF}_6$ -Streckschwingungen, welche bei dem Rhodiumkomplex **50b** zu beobachten sind, fehlen. Die C=N Streckschwingung liegen für beide Verbindungen bei  $\tilde{\nu} = 1636\text{ cm}^{-1}$ .

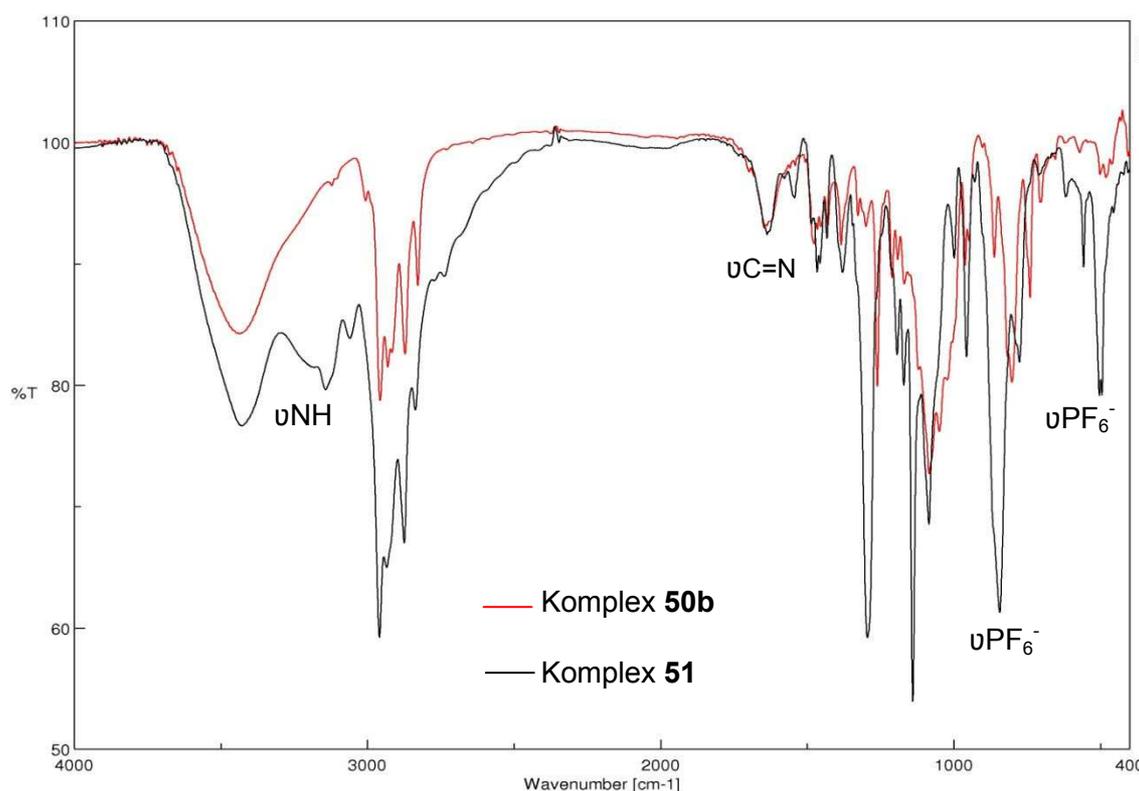
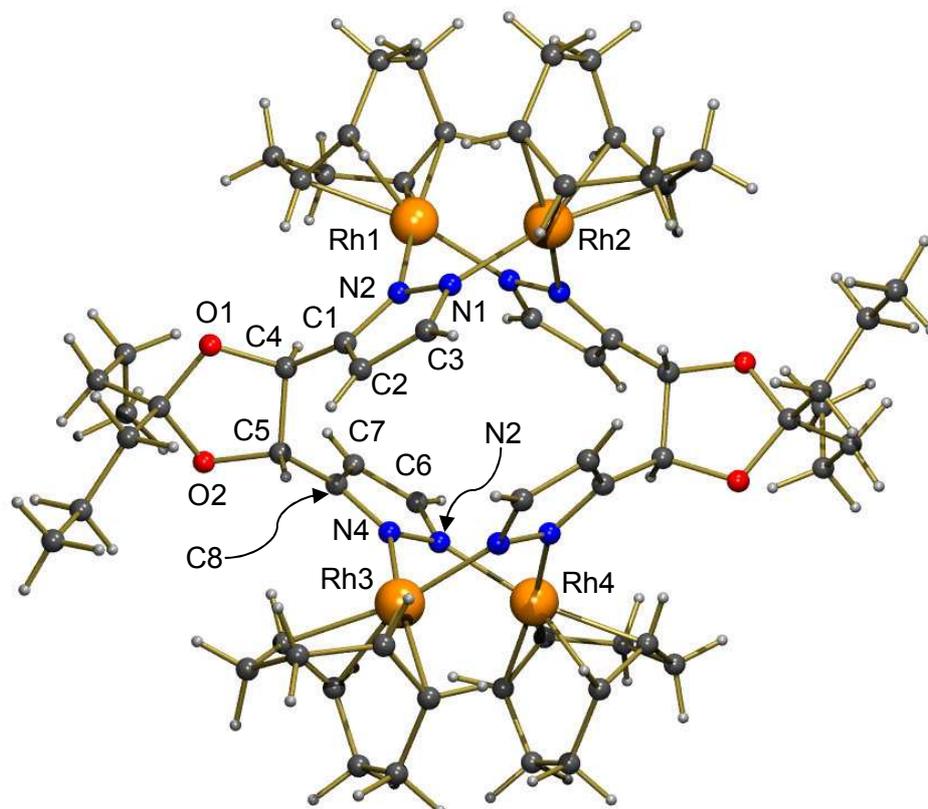


Abb. 3.117: IR Spektren der Komplexe **50b** und **51**.

Der Rhodium-Komplex **51** ist wasser- und luftstabil. Daher konnten gelb-orange Einkristalle durch einfaches Abdampfen einer Dichlormethan/Hexan-Lösung des Komplexes erhalten werden, welche für die röntgenspektroskopische Untersuchung geeignet waren. Bedingt durch die NMR spektroskopischen Messungen wurde ein Rhodium-Mehrkerner erwartet und auch bestätigt (Abb. 3.118). Dabei verbrücken zwei Liganden vier Rhodium-COD Einheiten. Das tetragonale Kristallsystem besitzt die Raumgruppe  $P4_32_12$ , dessen Elementarzelle folgende Abmessungen aufweist:  $a = 12.4072(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.4072(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 39.0374(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Jedes Rhodiumatom ist durch einen COD-Liganden, ein N2-Stickstoffatom eines Pyrazolliganden und ein deprotoniertes N1-Stickstoffatom eines zweiten Pyrazolliganden koordiniert. Die Bindung N1-Rh liegen im Bereich bekannter binuklearer Rhodiumkomplexe (N1-Rh = N2-Rh 2.060–2.081 Å)<sup>[91, 93]</sup>. Jedoch ist die Bindung N2-Rh um etwa 20 pm länger, was auf einer Lokalisierung der negativen Ladung beruhen könnte. Die vier Kohlenstoff-Rhodium-Bindungen weisen leicht unterschiedliche Bindungslängen im Bereich von 2.120 Å und 2.152 Å auf. Dieser Sachverhalt bestätigt nochmals die schon in den NMR-Spektren beobachteten Unterschiede der vier Olefinkohlenstoffatome. Die Rhodiumatome sind nicht quadratisch zueinander angeordnet, sondern es liegen viel mehr je zwei Rhodiumatome annähernd in einer Ebene und sind zu dem gegenüberliegenden

Rhodiumpaar um  $90^\circ$  verdreht (wie bei einem Tetraeder, der entlang seiner  $C_2$ -Achse gestreckt wurde). Die intramolekularen Metall-Metall-Abstände betragen für Rh1...Rh2 3.263 Å, die sich gegenüberliegenden Rhodiumatome zeigen Abstände im Bereich von 7.136–7.212 Å. Der Torsionswinkel O-C-C-O im Dioxolanrückgrat liegt ähnlich wie im freiem Liganden bei  $33.7^\circ$ .



**Abb. 3.118:** Ausbildung eines vierkernigen Rhodiumkomplexes **51**, verbrückt durch zwei Bispyrazolyl-liganden.

**Tabelle 12:** Wichtige Bindungslängen, Winkel und Torsionswinkel der Verbindung **51**.

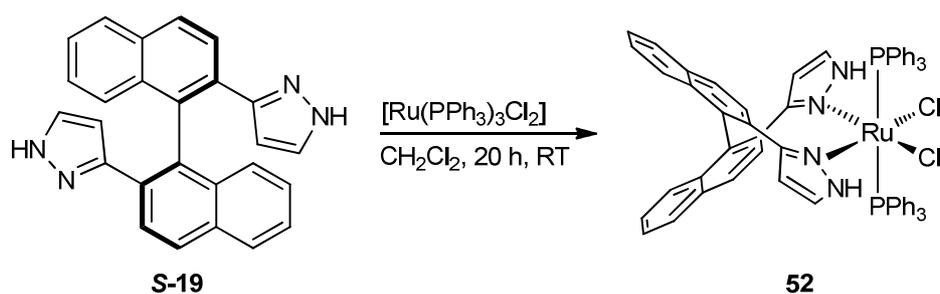
Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
Rh(1)-N(1)	2.060(3)	N(1)-Rh(1)-N(8)	87.58(10)
Rh(2)-N(2)	2.107(2)	N(2)-Rh(2)-N(7)	87.84(9)
Rh(3)-N(4)	2.104(2)	N(1)-Rh(1)-C(16)	156.72(11)
Rh(4)-N(3)	2.069(2)	N(1)-Rh(1)-C(17)	165.29(11)
C(16)-Rh(1)	2.120(3)	N(1)-Rh(1)-C(20)	93.01(11)
C(17)-Rh(1)	2.152(3)	N(1)-Rh(1)-C(21)	92.84(12)
C(20)-Rh(1)	2.126(3)	O(1)-C(4)-C(5)-O(2)	33.7
C(21)-Rh(1)	2.141(3)	Rh(1)-N(1)-N(2)-Rh(2)	15.5

### 3.2.5 Ruthenium(II)-Komplexe

Im Arbeitskreis Thiel konnte schon vor einigen Jahren gezeigt werden das Bispyrazole, eingesetzt als Liganden in der Ruthenium vermittelten Transfer- sowie Direkthydrierung großes Potential besitzen<sup>[29, 30]</sup>. Aus diesem Grund sollten die synthetisierten Bispyrazollyligandnen **19**, **35a** sowie **35b** mit Ruthenium-Vorstufen umgesetzt werden. Im folgenden Abschnitt werden die erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

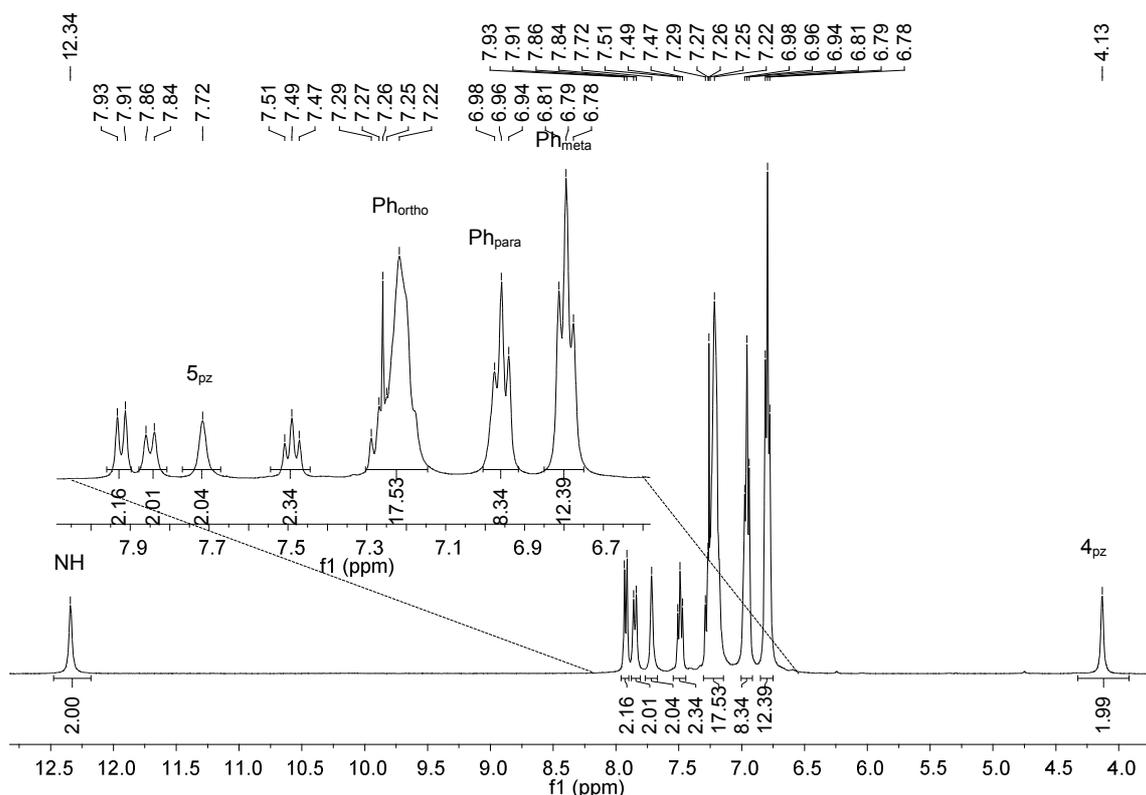
#### 3.2.5.1 Synthese von [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(S-Pz)Cl<sub>2</sub>]

Für die Synthese des Rutheniumkomplexes **52** wurde (S)-2,2-Bis[3,(5)-pyrazolyl]-1,1-binaphthyl **S-19** und Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> in absolutem Dichlormethan suspendiert und für 20 h bei RT gerührt (Abb. 3.119). Nach Entfernen des Lösungsmittel wurde das entstandene freie Triphenylphosphan durch waschen mit einem Diethylether/Pentan 2:1 Gemisch entfernt. Der Rutheniumkomplex **52** konnte nach Trocknen in einer Ausbeute von 76% isoliert werden.



**Abb. 3.119:** Komplexierung des Bispyrazolylnaphthyl-Liganden **S-19** an  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ .

Durch NMR spektroskopisch Methoden, wie auch durch die Elementaranalyse konnte die erfolgreiche Komplexierung des Liganden **S-19** an das Ruthenium nachgewiesen werden. Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des Komplexes **52** zeigen die Pyrazolprotonen extreme Verschiebungen (Abb. 3.120). Das  $\text{H}_{4_{\text{pz}}}$ -Proton zeigt eine Resonanz bei  $\delta = 4.13$  ppm auf, was einer Verschiebungsdifferenz von 0.66 ppm zu höherem Feld gegenüber den freien Liganden **S-19** (gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ) entspricht. Diese starke Hochfeldverschiebung könnte durch den Ringstromeffekt einer Phenylgruppe vom Phosphanliganden hervorgerufen werden. Das  $\text{H}_{5_{\text{pz}}}$ -Proton zeigt dagegen eine Tieffeldverschiebung um  $\Delta\delta = 0.53$  ppm. Das NH-Proton weist eine Resonanz bei einer Verschiebung von 12.34 ppm auf. Die nicht durch die Triphenylphosphan-Protonen überlagerten Naphthyl-Protonen zeigen im Bereich von 7.93–7.47 ppm ein typisches Aufspaltungsmuster. Die Triphenylphosphan-Protonen der koordinierenden Phosphan-Liganden sind gegenüber des freien Triphenylphosphans in einem Multipllett und zwei Triplets bei  $\delta = 7.22$  ( $\text{H}_{\text{ortho}}$ ), 6.96 ( $^3J_{\text{HH}} 7.2$  Hz,  $\text{H}_{\text{para}}$ ) und 6.82 ppm ( $^3J_{\text{HH}} 7.3$  Hz,  $\text{H}_{\text{meta}}$ ) Aufgespalten. Durch Integration der Signale kann das Verhältnis von koordinierenden Pyrazol-Liganden zu Triphenylphosphan mit 1:2 festgelegt werden.



**Abb. 3.120:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{BIPZ})\text{Cl}_2]$  **52**.

Durch CH-HMQC Messungen konnten die Resonanzen im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum der Pyrazol- sowie Phenyl-Kohlenstoffatome zugeordnet werden. Die Phenyl-Kohlenstoffatome zeigen Signale bei Verschiebungen von 134.8 ( $\text{C}_{\text{ortho}}$ ), 128.2 ( $\text{C}_{\text{para}}$ ) und 126.5 ppm ( $\text{C}_{\text{meta}}$ ). Die Resonanzen bei  $\delta = 132.3$  und 106.4 ppm werden den Pyrazol-Kohlenstoffatomen  $\text{C}_{5_{\text{pz}}}$  und  $\text{C}_{4_{\text{pz}}}$  zugeordnet.

Das  $^{31}\text{P-NMR}$  Spektrum des Rutheniumkomplexes **52** zeigt ein Singulett bei einer Verschiebung von 40.38 ppm. Dieses Ergebnis bestätigt die Koordination des Phosphan-Liganden an das Ruthenium. Zudem kann über das  $^{31}\text{P-NMR}$  Spektrum nachgewiesen werden, dass die Aufreinigung durch das Fehlen des Signals für freies Triphenylphosphan bei  $\delta = -4.8$  ppm<sup>[98]</sup> erfolgreich war (Abb. 3.121). Beide Phosphoratome sind chemisch identisch und müssen somit *trans*-ständig zum gleichen Liganden stehen. Es sind somit zwei Komplexstrukturen möglich. Die erste Möglichkeit ist die *trans*-Stellung beider Phosphane zu je einem Pyrazol. Die zweite Möglichkeit ist, dass beide Phosphan-Liganden *trans*-ständig zueinander stehen. Hier hilft ein Vergleich ähnlicher Komplexe, die ich in meiner Diplomarbeit mit achiralen Liganden synthetisieren konnte. Bei diesen Komplexen stehen die Triphenylphosphane *trans* zueinander<sup>[30]</sup>. Die angesprochene Verschiebung von 40.38 ppm

ist ähnlich der Verschiebungen der achiralen Komplexe (43.9–46.3 ppm). Somit liegt nahe, dass die Struktur wie schon in Abb. 3.119 gezeigt ausgebildet wurde. Das IR-Spektrum weist die typischen Banden der NH ( $3222\text{ cm}^{-1}$ ) und C=N ( $1619\text{ cm}^{-1}$ ) Valenzschwingungen auf.

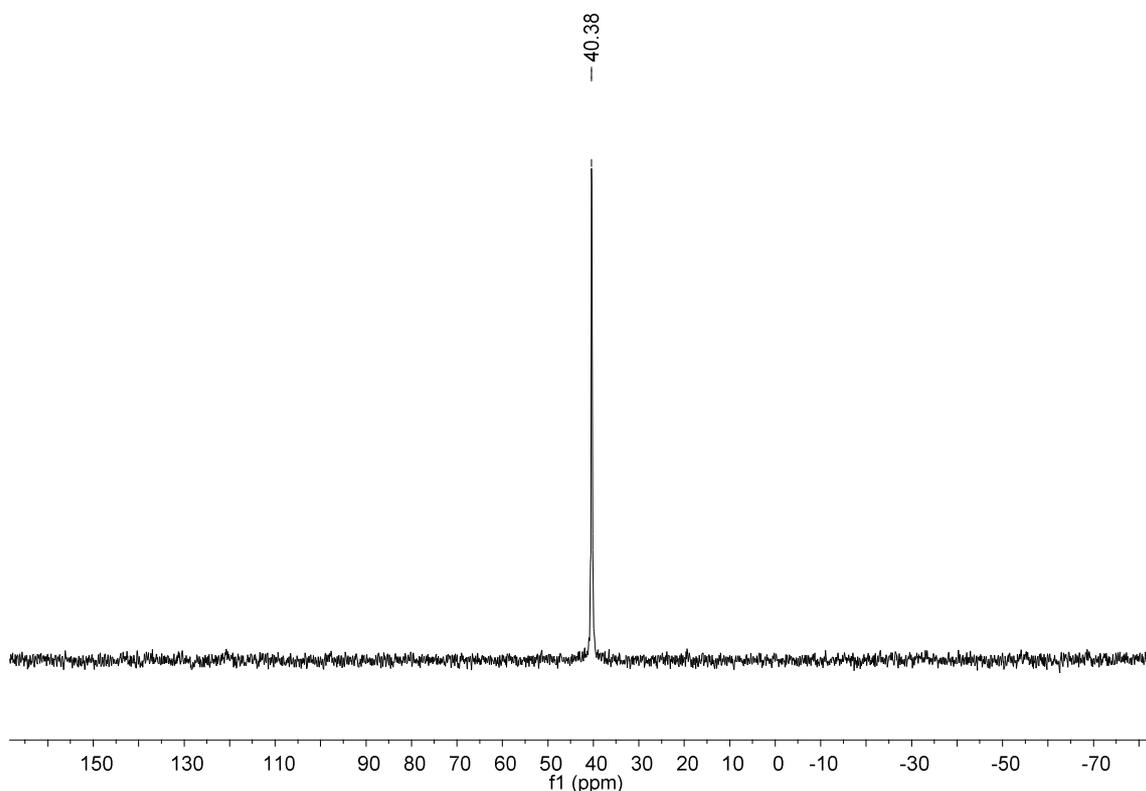
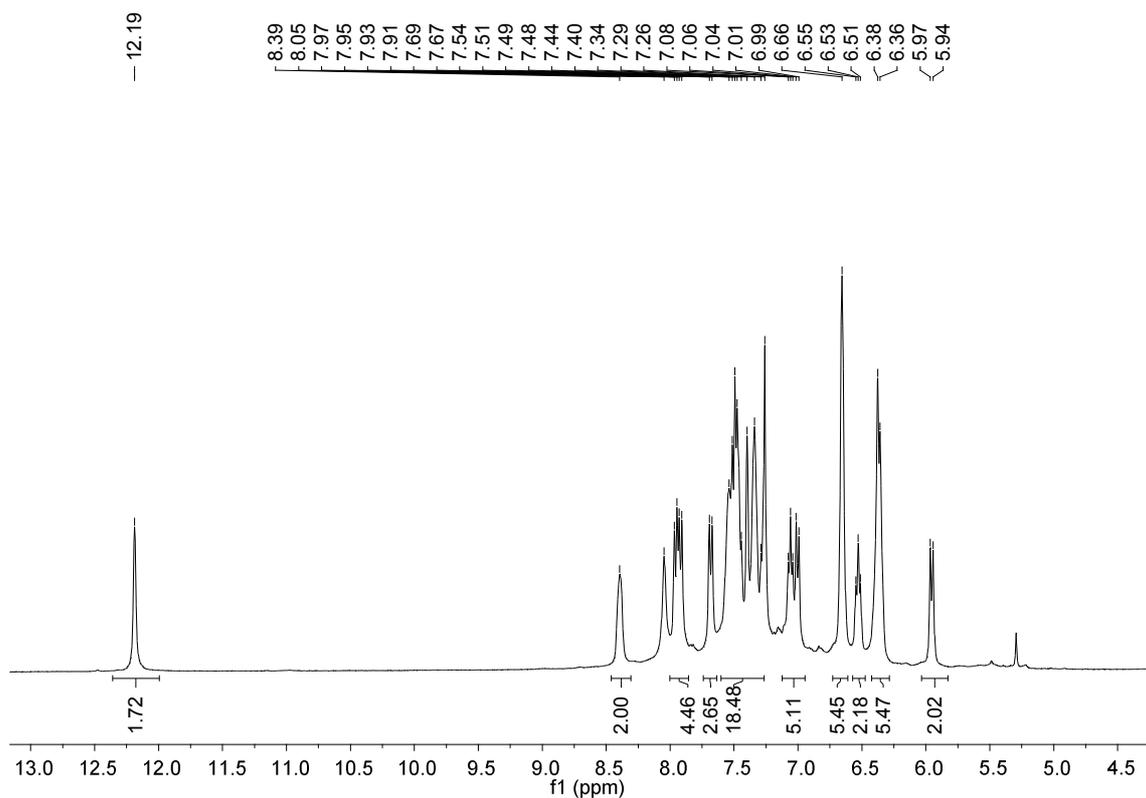


Abb. 3.121:  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Rutheniumkomplexes **52**.

### 3.2.5.2 Synthese von $[\text{Ru}(\text{BINAP})(\text{S-Pz})\text{Cl}_2]$

Analog den von *Noyori et al.* entwickelten (*S*)-BINAP-Ru(II)-(*S*)-diamin Komplex, welcher in Hydrierungsreaktionen hoch selektiv sowie aktiv ist<sup>[99]</sup>, konnte durch Umsetzung von  $[\text{Ru}(\text{BenzylCl}_2)_2]$  mit *R*-BINAP und anschließender Reaktion mit Bispyrazol **R-19** der Komplex **53** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 82% isoliert werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ , zeigt die Resonanz des NH Protons bei einer Verschiebung von 12.19 ppm. Im Vergleich zum freien Liganden wird das Protonensignal um 2.2 ppm zu höherem Feld verschoben. Eine exakte Zuordnung der Wasserstoffatome ist nicht möglich, jedoch konnte die Anzahl der Protonen durch Integration bestimmt werden. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR weist stark verbreiterte Signale im Bereich von 141–106 ppm auf, so dass angenommen wird, dass sich einige Kohlenstoffsignale überlagern.



**Abb. 3.122:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Verbindung **53**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (**Abb. 3.123**) von Komplex **53** zeigt ein Singulett bei einer Verschiebung von 41.15 ppm. Dieses Ergebnis bestätigt die Koordination des *P,P*-Liganden an das Ruthenium, da man für freies BINAP ein Signal bei  $\delta = -13.8$  ppm erwarten würde<sup>[37]</sup>. Beide Phosphoratome sind chemisch identisch und müssen somit *trans*-ständig zum gleichen Liganden stehen. Da durch die Elementaranalyse ebenfalls die Zusammensetzung von je einem BINAP- und BIPZ-Ligand sowie zwei Chloratomen und einem Rutheniumatom bestätigt wurde, wird die Struktur des Komplexes wie in Abb. 3.124 gezeigt angenommen.

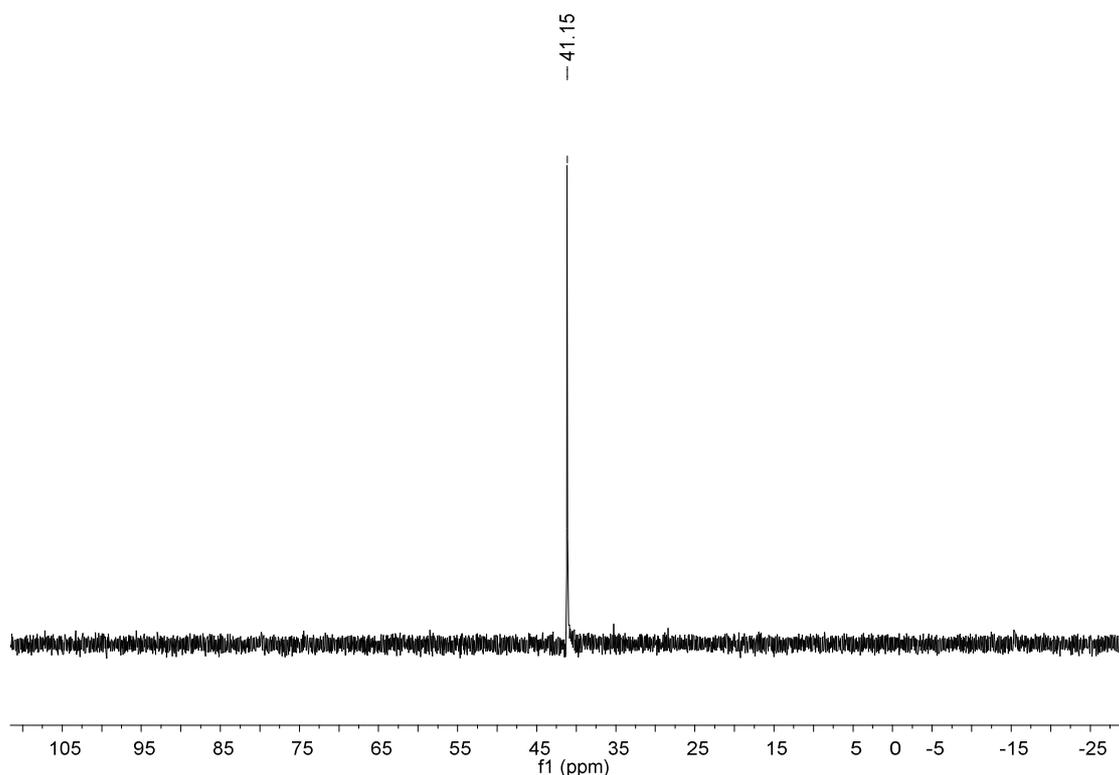


Abb. 3.123:  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum der Verbindung **53**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

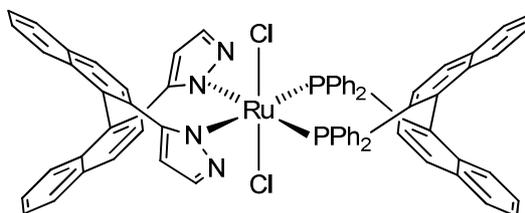
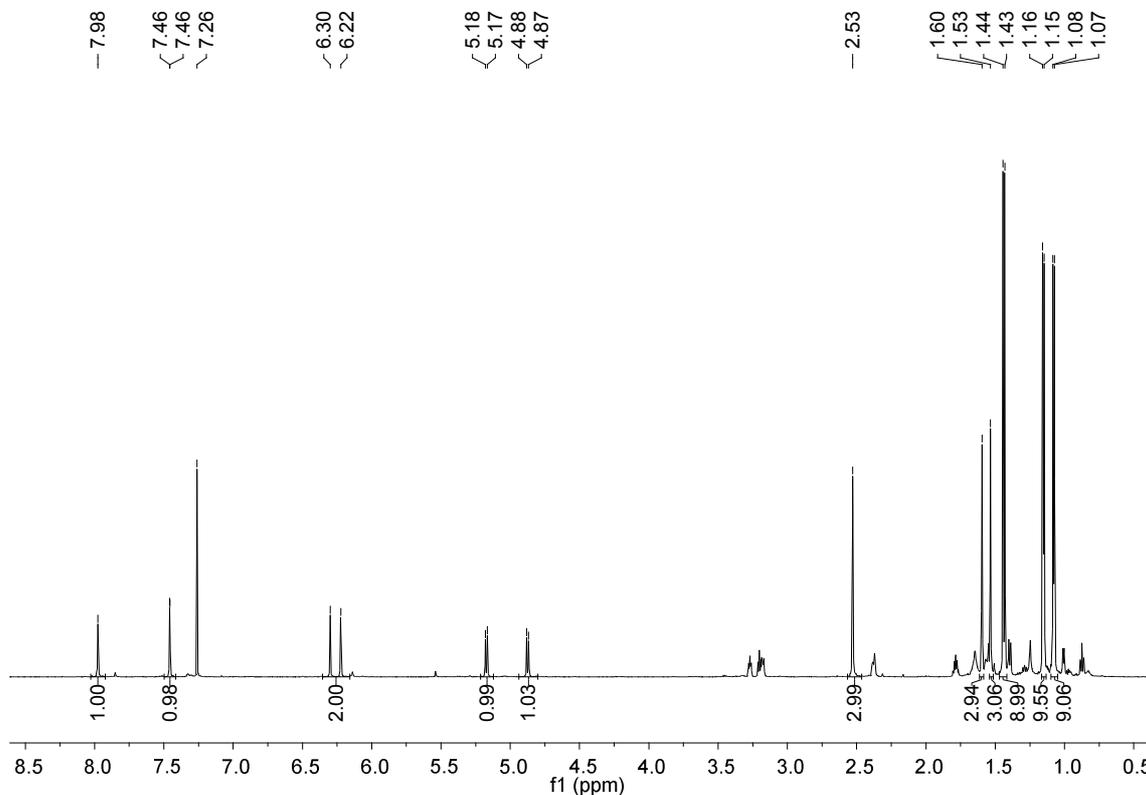


Abb. 3.124: Vermutete Struktur des Rutheniumkomplexes **53**, die durch NMR spektroskopische Methoden belegt werden konnte.

### 3.2.5.3 Komplexierung von **35a** mit $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_2]$

Durch Deprotonierung des Bispyrazolyligand **35a** mittels DBU und anschließender Umsetzung mit  $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$  in Acetonitril konnte ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 79% isoliert werden. Betrachtet man das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum fällt der doppelte Signalsatz der Liganden-Protonen  $\text{H}_{5_{\text{pz}}}$  (7.98, 7.46),  $\text{H}_{4_{\text{pz}}}$  (6.30, 6.22), 1H (5.17, 4.87) und  $\text{H}_{1_{\text{R}}}$  (1.60, 1.53 ppm) auf (Abb. 3.125). Dieses ist jedoch nicht mit dem erwarteten symmetrischen Komplex  $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4(\text{L})]$  vereinbar. Zudem erscheint ein weiteres Singulett bei 2.53 ppm, welches einem koordinierenden Acetonitril zugewiesen wird. Die Methylgruppen der Trimethylphosphaneinheiten zeigen drei Dublett-Signale bei Verschiebungen von 1.44 (d,

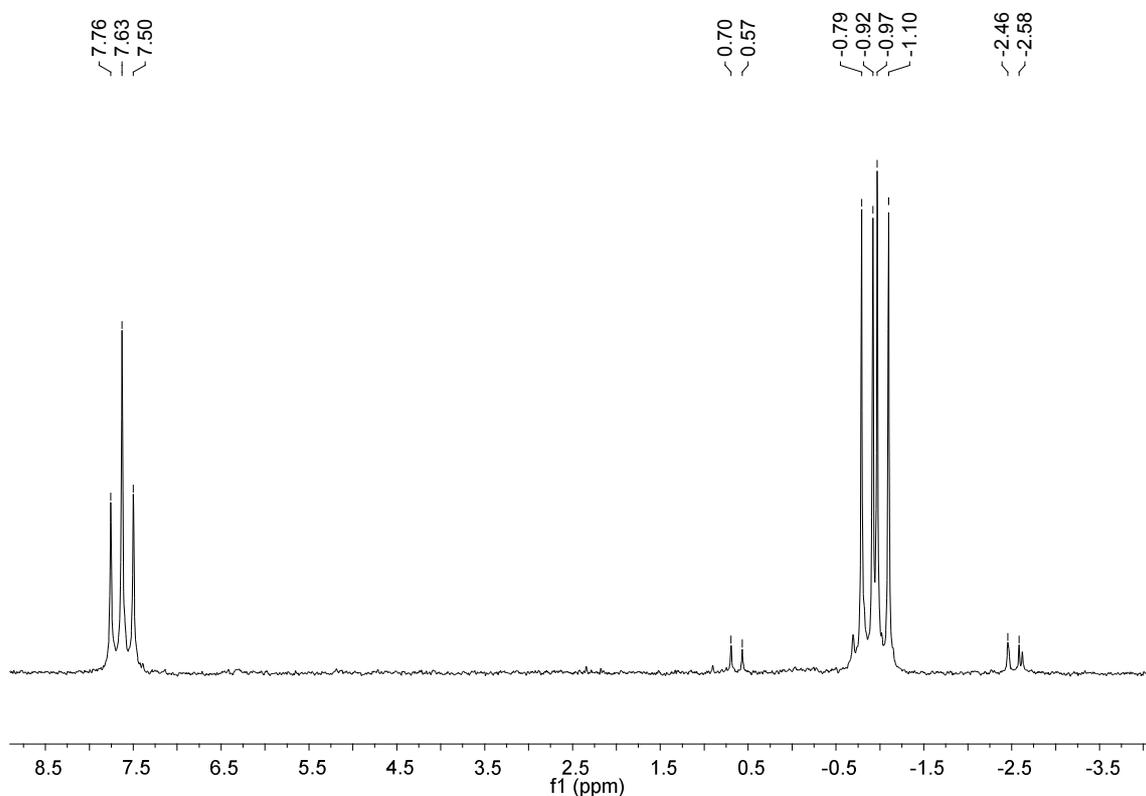
$^2J_{\text{PH}} = 8.0 \text{ Hz}$ , 9H), 1.15 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 5.8 \text{ Hz}$ , 9H) und 1.08 ppm (d,  $^2J_{\text{PH}} = 5.8 \text{ Hz}$ , 9H). Anhand der Integration der Signale zeigt sich, dass nur drei Trimethylphosphangruppen am Ruthenium koordiniert sind.



**Abb. 3.125:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Rutheniumkomplexes **54**.

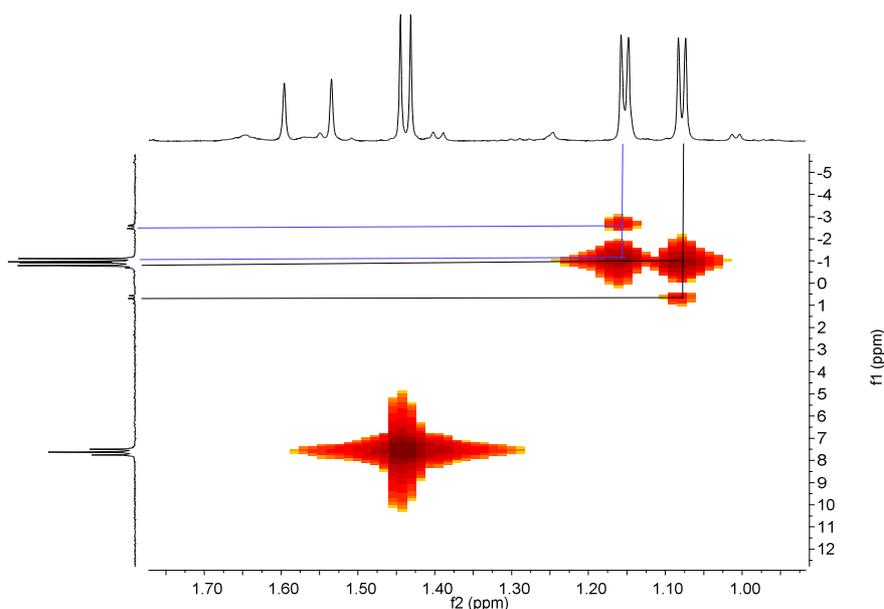
Diese Tatsache wird auch durch das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum bestätigt. Die Koordinationssphäre des Rutheniums ist somit durch den bidentaten *N,N*-Stickstoffdonorliganden **35a**, drei Trimethylphosphaneinheiten und einer Acetonitrilgruppe abgesättigt. Interessant ist nun die Anordnung der Liganden: Da bis jetzt kein Einkristall erhalten werden konnte, der für die röntgenkristallographischen Untersuchungen geeignet war, wird die Strukturanalyse anhand verschiedener NMR spektroskopischen Untersuchungen diskutiert. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (Abb. 3.126) zeigt ein Triplett-Signal und zwei duplizierte Dublett-Signale bei Verschiebungen von 7.63 (t,  $^2J_{\text{PP}} = 31.2 \text{ Hz}$ ),  $-0.11$  (dd,  $^2J_{\text{PP}(\text{trans})} = 361.0$ ,  $^2J_{\text{PP}(\text{cis})} = 31.1 \text{ Hz}$ ) und  $-1.78$  ppm (dd,  $^2J_{\text{PP}(\text{trans})} = 361.1$ ,  $^2J_{\text{PP}(\text{cis})} = 31.3 \text{ Hz}$ ). Die genaue Zuordnung wird im Verlaufe noch diskutiert. Aus dem Aufspaltungsmuster der einzelnen Signale können Rückschlüsse auf die Koordinationsgeometrie der drei Phosphanliganden gezogen werden. Da das Signal bei 7.63 ppm als Triplett mit einer Kopplungskonstante von 31.2 Hz aufspaltet, müssen zwei weitere Phosphanliganden in *cis*-Position gebunden sein. Diese zeigen ebenfalls eine Kopplungskonstante von ca. 31.2 Hz, aber auch eine große Kopplungskonstante von je

361 Hz, die durch eine *trans*-Kopplung untereinander hervorgerufen wird. Beide *cis*-ständigen  $\text{PMe}_3$  Liganden sind somit diastereotop.



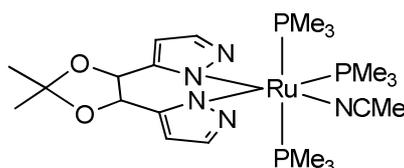
**Abb. 3.126:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Rutheniumkomplexes **54**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Die Frage welche, Signale den beiden *trans*-ständigen Trimethylphosphaneinheiten zuzuordnen sind, konnte durch ein PH-HMQC-NMR Experiment geklärt werden. In Abb. 3.127 ist das entsprechende Spektrum dargestellt. Die dublettierten Dublett-Signale bei einer Verschiebung von  $-0.11$  ppm zeigten eine Resonanz zu dem Protonensignal im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum bei  $\delta = 1.08$  ppm. Das Hochfeld verschobenen dublettierte Dublett bei  $\delta = -1.78$  ppm wechselwirken mit dem Wasserstoffsignal bei einer Verschiebung von  $1.15$  ppm. Den Methylprotonen des *cis*-ständigen Phosphanliganden können im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum die Resonanz bei  $1.44$  ppm zugeordnet werden. Somit sind die Positionen, welche die drei Trimethylphosphaneinheiten bei einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie einnehmen, eindeutig geklärt. Zwei koordinieren in der axialen Position und der dritte Phosphanligand nimmt eine äquatoriale Position ein.



**Abb. 3.127:** Ausschnitt eines PH-HMOC-NMR Spektrum der Verbindung **54**. Zugeordnet sind die Resonanzen der *trans*-ständigen Phosphane den Resonanzen der entsprechenden Methyleinheiten.

Der Bispyrazolyligand und die Acetonitrilgruppe nehmen ebenfalls eine äquatoriale Position ein. Dabei stehen den beiden Pyrazoleneinheiten zum Einen ein Phosphanligand und zum Anderen eine Acetonitrilgruppe gegenüber. Die unterschiedlichen *trans*-Effekte dieser beiden Gruppen erklärt auch den doppelten Signalsatz des Pyrazolliganden im  $^1\text{H}$ -NMR und im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum. In Abb. 3.128 ist die Struktur des Rutheniumkomplexes, welche über die NMR spektroskopischen Untersuchungen hergeleitet werden konnte, dargestellt.

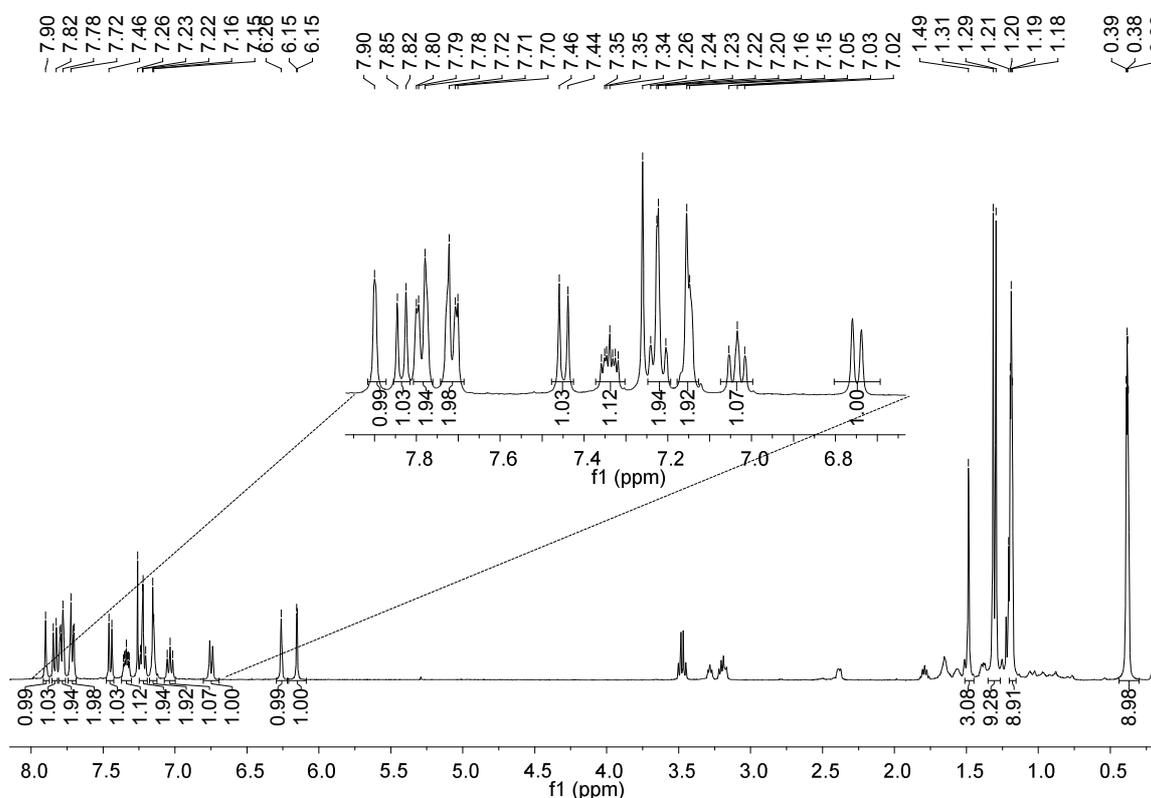


**Abb. 3.128:** Vermutete Struktur des Rutheniumkomplexes **54**, die durch NMR spektroskopische Methoden belegt werden konnte.

### 3.2.5.4 Komplexierung von **R-19** mit $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_2]$

Durch Deprotonierung des Bispyrazolyligand **R-19** mittels DBU und anschließender Umsetzung mit  $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$  in Acetonitril konnte nach Aufarbeitung ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 70% isoliert werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (Abb. 3.129) der Verbindung **55** zeigt, wie bei dem Komplex **54** einen doppelte Signalsatz der Pyrazol-Protonen  $\text{H}_{5\text{pz}}$  (7.90, 7.22) und  $\text{H}_{4\text{pz}}$  (6.26, 6.15). Auch hier ist dies nicht mit dem erwarteten

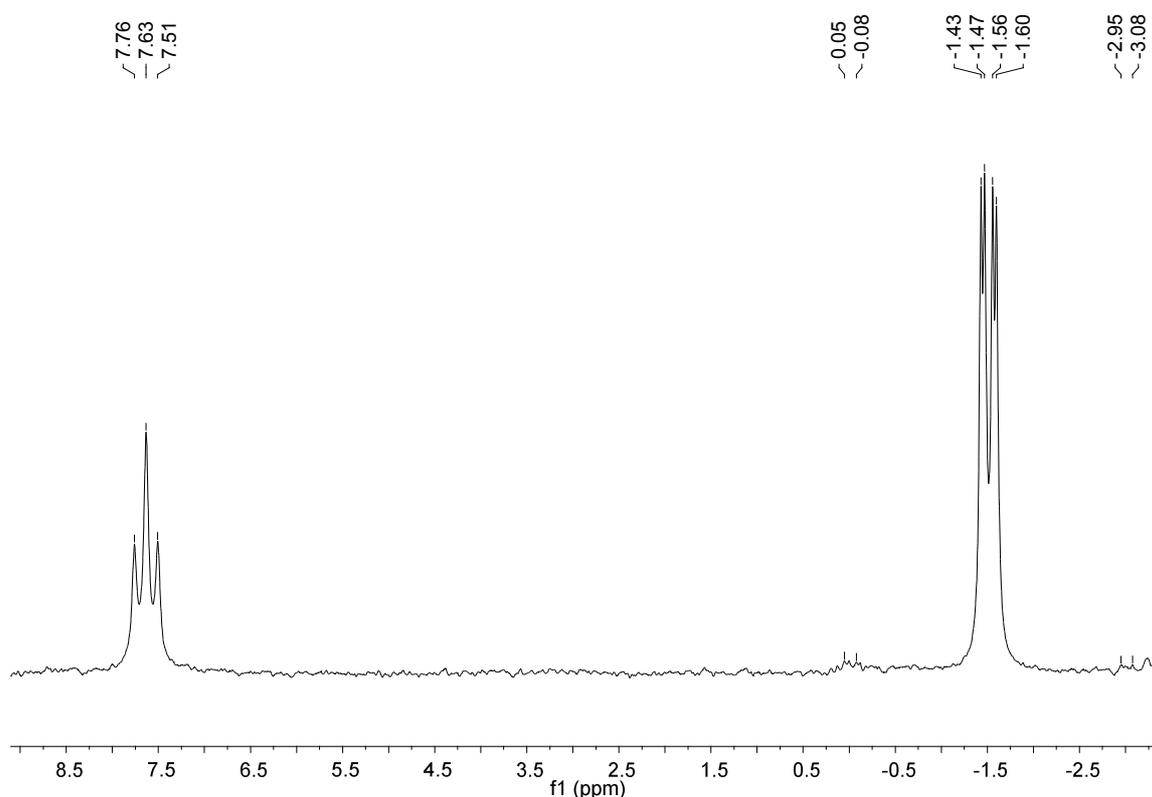
symmetrischen Komplex  $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4(\text{L})]$  vereinbar. Ebenfalls erscheint ein weiteres Singulett bei 1.49 ppm, welches einem koordinierenden Acetonitril zugewiesen wird. Es ist zu beachten, dass das Signal des gebundenen Acetonitrils dieses Mal hochfeldverschoben und nicht wie im Komplex **54** tieffeldverschoben gegenüber dem freien Acetonitril wird. Die Methylgruppen der Trimethylphosphaneinheiten zeigen ein Dublett und zwei Dublett von Dubletts bei Verschiebungen von 1.30 ( $^2J_{\text{PH}} = 8.0 \text{ Hz}$ ), 1.19 ( $^2J_{\text{PH}} = 4.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 1.9 \text{ Hz}$ ) und 0.38 ppm ( $^2J_{\text{PH}} = 4.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 1.9 \text{ Hz}$ ). Anhand der Integration der Signale zeigt sich, dass nur drei Trimethylphosphangruppen am Ruthenium koordiniert sind.



**Abb. 3.129:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des Komplexes **55** gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Diese Tatsache wird auch durch das  $^{31}\text{P-NMR}$  Spektrum bestätigt. Die Koordinationssphäre des Rutheniums ist somit durch den bidentaten  $N,N$ -Stickstoffdonorliganden **R-19**, drei Trimethylphosphaneinheiten und einer Acetonitrilgruppe abgesättigt. Interessant ist nun die Anordnung der Liganden: da auch von diesem Komplex kein Einkristall erhalten werden konnte, der für die röntgenkristallographischen Untersuchungen geeignet war, wird die Strukturanalyse anhand verschiedener NMR spektroskopischen Untersuchungen diskutiert. Das  $^{31}\text{P-NMR}$  Spektrum (Abb. 3.130) zeigt ein Triplett und zwei Dublett von Dubletts bei Verschiebungen von 7.63 (t,  $^2J_{\text{PP}} = 30.7 \text{ Hz}$ ),  $-0.75$  (dd,  $^2J_{\text{PP}(\text{trans})} = 359.7$ ,  $^2J_{\text{PP}(\text{cis})} = 30.6 \text{ Hz}$ )

und  $-2.27$  ppm (dd,  ${}^2J_{\text{PP}(\text{trans})} = 359.4$ ,  ${}^2J_{\text{PP}(\text{cis})} = 30.8$  Hz). Aus dem Aufspaltungsmuster der einzelnen Signale können Rückschlüsse auf die Koordinationsgeometrie der drei Phosphanliganden gezogen werden. Da das Signal bei  $7.63$  ppm als Triplett mit einer Kopplungskonstante von  $30.7$  Hz aufspaltet, müssen zwei weitere Phosphanliganden in *cis*-Position gebunden sein. Diese zeigen ebenfalls eine Kopplungskonstante von rund  $30.7$  Hz auf, aber auch eine große Kopplungskonstante von je  $359.4$  Hz, die durch eine *trans*-Kopplung untereinander hervorgerufen wird. Die Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind nahezu identisch zu den erhaltenen Werten für den Komplex **54**.



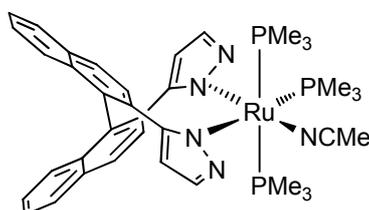
**Abb. 3.130:**  ${}^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Rutheniumkomplexes **55** gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

In Tabelle 13 sind die NMR-Daten der beiden Rutheniumkomplexe **54** und **55** gegenübergestellt. Durch die nahezu identischen Verschiebungen der Pyrazol-Protonen und der Phosphoratome wird die gleich Koordinationsgeometrie angenommen. Auffällig ist jedoch die starke Hochfeldverschiebung der Protonen von einer Trimethylphosphan-Einheit sowie die der Acetonitrilprotonen. Dies könnte von dem sterischen Aufwand des Binaphthylliganden hervorgerufen werden.

**Tabelle 13:** Vergleich der NMR-Daten der beiden Rutheniumkomplexe **54** und **55**.

	Komplex <b>54</b>	Komplex <b>55</b>
H5 <sub>pz</sub> (C5 <sub>pz</sub> )	7.98, 7.46 (139.4, 139.2)	7.90, 7.22 (139.1, 139.0)
H4 <sub>pz</sub> (C4 <sub>pz</sub> )	6.30, 6.22 (101.9, 99.5)	6.26, 6.15 (103.7, 103.3)
NCMe (NCCH <sub>3</sub> )	2.53 (5.0)	1.49 (2.3)
PMe <sub>trans</sub> (P-CH <sub>3</sub> ) [ <i>P</i> -CH <sub>3</sub> ]	1.44 (19.5) [7.63]	1.39 (19.2) [7.63]
<sup>a</sup> PMe <sub>cis</sub> (P-CH <sub>3</sub> ) [ <i>P</i> -CH <sub>3</sub> ]	1.15 (15.0) [-1.78]	1.19 (15.2) [-2.27]
<sup>b</sup> PMe <sub>cis</sub> (P-CH <sub>3</sub> ) [ <i>P</i> -CH <sub>3</sub> ]	1.08 (14.9) [-0.11]	0.38 (13.9) [-0.75]

Der Bispyrazolyligand und die Acetonitrilgruppe nehmen ebenfalls eine äquatoriale Position ein. Dabei stehen den beiden Pyrazoleneinheiten einmal ein Phosphanligand und einmal eine Acetonitrilgruppe gegenüber. Die unterschiedlichen *trans*-Effekte dieser beiden Gruppen würde auch für diesen Komplex **55** den doppelten Signalsatz des Pyrazolliganden im <sup>1</sup>H-NMR und im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum erklären. In Abb. 3.131 ist die Struktur des Rutheniumkomplexes, welche über die NMR spektroskopischen Untersuchungen hergeleitet werden konnte, dargestellt.

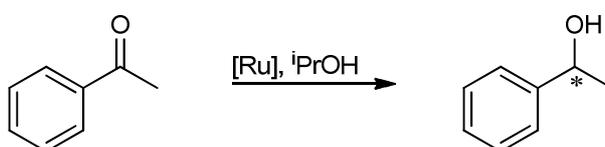


**Abb. 3.131:** Vermutete Struktur des Rutheniumkomplexes **55**, die durch NMR spektroskopische Methoden belegt werden konnte.

### 3.3 Katalyseexperimente

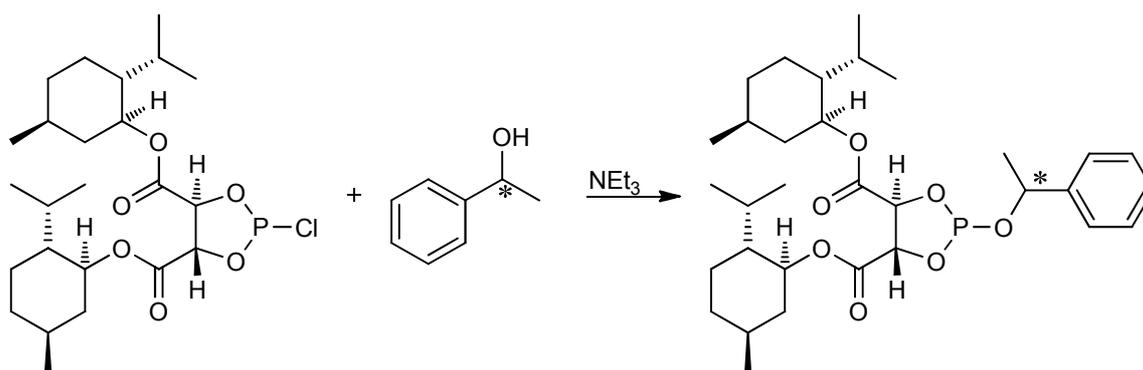
#### 3.3.1 Transferhydrierung

Ruthenium- sowie Rhodiumkomplexe werden häufig als effiziente Katalysatoren in Hydrogen-Transfer-Reaktionen zwischen Alkoholen und Ketonen eingesetzt<sup>[4, 6, 9, 13, 99, 100]</sup>. 2007 konnte im Arbeitskreis Thiel die Reaktivität achiraler Bispyrazolyliganden für die Transferhydrierung anhand der Testreaktion von Acetophenon zum 1-Phenylethanol (Abb. 3.132) erfolgreich nachgewiesen werden<sup>[29, 30]</sup>.



**Abb. 3.132:** Katalysierte Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol.

Daher sollten die in dieser Arbeit synthetisierten Rutheniumkomplexe auf ihre katalytische Aktivität und Enantioselektivität hinsichtlich der Transferhydrierung untersucht werden. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wurde durch das Fehlen eines chiralen GC-MS oder einer HPLC extrem erschwert. Jedoch konnte dieser durch eine vom Arbeitskreis Hartung entwickelte Methode, über NMR spektroskopische Messungen bestimmt werden<sup>[101]</sup>. Dazu wird das chirale Hilfsreagens 2-Chloro-(4*R*,5*R*)-bis[(1*R*,2*S*,5*R*)-(menth-1-yloxy-carbonyl)]-1,3,2-dioxaphospholan benötigt, das durch Umsetzung von  $\text{PCl}_3$  und Bis[(1*R*,2*S*,5*R*)-menth-1-yl] tartrat synthetisiert werden kann. Das durch Transferhydrierung hergestellte 1-Phenylethanol muss vor der Bestimmung des Enantiomerenüberschusses aufgereinigt werden. Vor allem das 2-Propanol, welches während der Katalyse als Hydrierungsmittel dient, muss mittels Vakuum vollständig entfernt werden. Anschließend wird durch Säulenchromatographie vorhandene Katalysatorreste abgetrennt. Der so gereinigte Alkohol kann nun im NMR-Experiment mit dem chiralen Phospholan-Derivat umgesetzt werden. Dabei ist die Reihenfolge der Komponenten zu beachten: Das chirale Hilfsreagenz wird in THF vorgelegt, Triethylamin hinzugegeben, gut durchmischt und zu einer Lösung des Alkohols in  $\text{CDCl}_3$  gegeben (Abb. 3.133). Die durch diese Umsetzung entstandenen Diastereomere zeigen im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum Resonanzen mit unterschiedlichen Verschiebungen bei 145.5 (*R*-Alkohol) und 144.1 (*S*-Alkohol) ppm. Nach Integration der Peakflächen kann der Enantiomerenüberschuss mit einem Fehler von nur  $\pm 0.4\%$  errechnet werden.

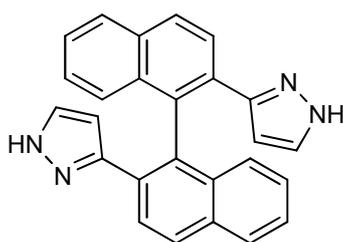


**Abb. 3.133:** Bildung von Diastereomeren zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden die Durchführung und Einwaagen der Edukte und Katalysatoren standardisiert. Einzig die Temperatur und Zeit der Reaktion wurden variiert. Bei einigen Umsetzungen konnte der Enantiomerenüberschuss nicht bestimmt werden, da zu dem Zeitpunkt noch kein geeignetes Verfahren zur Bestimmung des *ee*-Wertes vorlag oder der Umsatz zu gering war. Neben den isolierten Komplexen wurden auch *insitu* hergestellte Komplexe eingesetzt. Dabei wurden verschiedene käuflich erworbene Ausgangskomplexe verwendet.

Für die Transferhydrierung wurden unter Stickstoffatmosphäre 0.01 mmol Komplex in 8 ml Isopropanol gelöst, 0.25 mmol Kalium-*tert*-butanolat hinzugegeben und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Erwärmen auf die gewünschte Temperatur wurden 5 mmol Acetophenon hinzugegeben. Für die Katalysen, welche mit *in situ* hergestellten Komplexen durchgeführt wurden, wurde der Ausgangskomplex in Isopropanol gelöst und der Ligand hinzugegeben. Nach 1 h bei 60 °C und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die beschriebene Vorschrift für die Transferhydrierung ausgeführt.

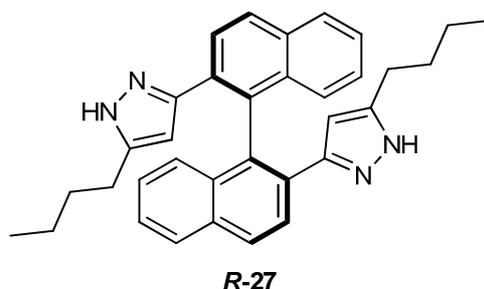
In Tabelle 14 sind die Katalyseversuche, die mit den Liganden (*R*)- beziehungsweise (*S*)-**19** durchgeführt wurden, zusammengestellt. Es konnte zu der Zeit noch kein Enantiomerenüberschuss bestimmt werden. Die Katalysen 1–5, die zum einen mit dem *in situ* hergestellten und zum andern mit dem isolierten  $\text{LRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  Komplex **52** erhalten wurden, zeigen dass bei gleicher Temperatur und Zeit ähnliche Ausbeuten erzielt werden. Werden diese Umsätze mit denen der Katalysen 6 und 7 verglichen, lässt sich eindeutig erkennen, dass die Rutheniumkomplexe, die einen Cymen-Coliganden aufweisen, erheblich inaktiver sind. Der zuvor aufwendig synthetisierte  $\text{Ru}(\text{BINAP})(\text{BIPZ})\text{Cl}_2$  Komplex **53** zeigt keinen Umsatz, was an dem sterischen Aufwand liegen könnte.

**(R)-19****(S)-19****Tabelle 14:** Katalyseergebnisse der Transferhydrierung von Acetophenon.

Katalyse	Katalysator	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%]	ee [%]
1		RT	22	0	n.b.
2	<i>in situ</i> <b>(R-19)</b>	80 °C	4	38	n.b.
3	Ru(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	80 °C	22	53	n.b.
4	Komplex <b>52</b>	80 °C	4	45	n.b.
5		80 °C	22	56	n.b.
6	<i>in situ</i> <b>(S-19)</b>	80 °C	2	5	n.b.
7	[Ru(Cymol)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	80 °C	22	12	n.b.
8	Komplex <b>53</b>	80 °C	6	0	n.b.
9		80 °C	20	0	n.b.

Neben dem unsubstituierten Liganden **19** wurde auch der butylsubstituierte Bispyrazolylbinaphthyl-Ligand **R-27** auf seine katalytischen Eigenschaften hinsichtlich der Transferhydrierung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 wiedergegeben. Neben den Umsätzen wurde hier zum Ersten mal die durch *Hartung et al.* entwickelte Methode der Bestimmung des Enantiomerenüberschusses eingesetzt. Bei den Katalysen 10–14 wurde der Ligand **R-27** *in situ* mit dem Ausgangskomplex Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt. Bei niedrigen Temperaturen (Raumtemperatur und 55 °C) fand kein oder nur ein geringer Umsatz statt. Bei einer Temperaturerhöhung konnte eine Umsatzsteigerung beobachtet werden (20h, 87%). Dieser Umsatz ist, obwohl nur eine Temperatur von 65 °C eingestellt wurde, wesentlich höher als bei dem Umsatz der schon besprochenen Katalyse 3 (22h, 53%), die bei 80 °C durchgeführt wurde. Ein Grund für die größere Aktivität könnte mit der besseren Löslichkeit des butylierten Liganden und die daraus resultierende verbesserte Löslichkeit des

Komplexes sein. Des Weiteren konnte ein Enantiomerenüberschuss des (*S*)-1-Phenylethanol von 2% erhalten werden. Auch der Cymen-Komplex umgesetzt mit dem Liganden **R-27** (Katalyse 16) zeigte trotz der niedrigeren Temperatur eine um 4.5 fach höhere Aktivität gegenüber der Katalyse 7. Ebenfalls konnte ein ee von 3% ermittelt werden.

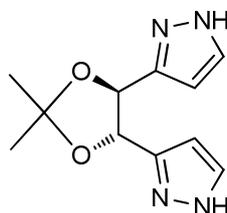


**Tabelle 15:** Katalyseergebnisse der Transferhydrierung von Acetophenon.

Katalyse	Katalysator	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%]	ee [%]
10		RT	4	0	n.b.
11	<i>in situ</i> ( <b>R-27</b> ) Ru(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	55 °C	1	~1	n.b.
12		55 °C	3	4	n.b.
13		65 °C	1	2	n.b.
14		65 °C	20	87	2. ( <i>S</i> )
15	<i>in situ</i> ( <b>R-27</b> )	65 °C	1	3	n.b.
16	[Ru(Cymol)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	65 °C	20	56	3. ( <i>S</i> )
17	<i>in situ</i> ( <b>R-27</b> )	80 °C	6	11	n.b.
18	[Ir(Cymol)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	80 °C	20	29	3 ( <i>S</i> )
19	<i>in situ</i> ( <b>R-27</b> )	80 °C	20	18	n.b.
20	HRu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl	80 °C	72	81	4 ( <i>S</i> )

Auch 3,3'-((4*S*,5*S*)-2,2'-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(pyrazol) **35a** wurde auf seine Aktivität in der Transferhydrierung überprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 wiedergegeben. Im Gegensatz zu dem (*R*)-Binaphthylsystem lieferte der (*S,S*)-Oxolan-Ligand einen leichten Überschuss des (*R*)-1-Phenylethanol. Als Präkatalysator wurde dieses Mal der nicht so sterisch aufwendige RuCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> Komplex gewählt. Dieser zeigt gute Ausbeuten ab 60 °C. Jedoch verhält sich die Enantioselektivität nicht wie erwartet. Bei 80 °C

wird ein ee von 9% und bei 60 °C nur noch ein ee von 2% erhalten. Ein Grund könnte in der wesentlich längeren Reaktionszeit von 20 h und der damit verbundenen Komplexstabilität liegen.



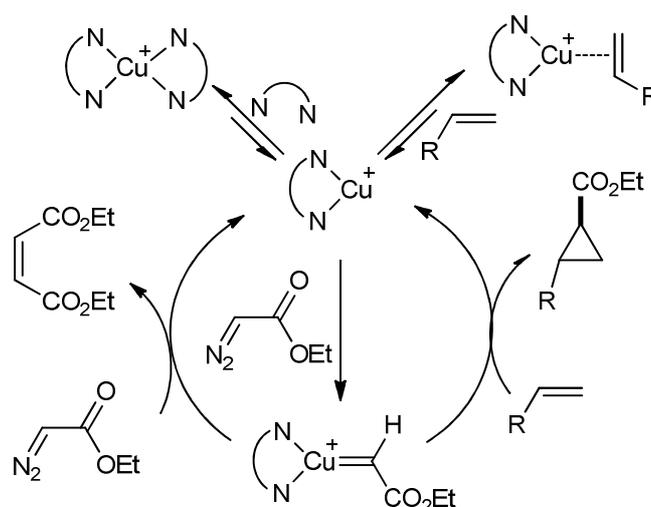
35

**Tabelle 16:** Katalyseergebnisse der Transferhydrierung von Acetophenon.

Katalyse	Katalysator	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%]	ee [%]
21	<i>in situ</i> ( <b>35a</b> )	RT	20	0	n.b.
22	RuCl <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	80 °C	20	61	5 (R).
23		80°C	1	14	n.b.
24	Komplex <b>54</b>	80 °C	2	31	n.b.
25		80 °C	3	43	9 (R)
26		60 °C	20	50	2 (R)

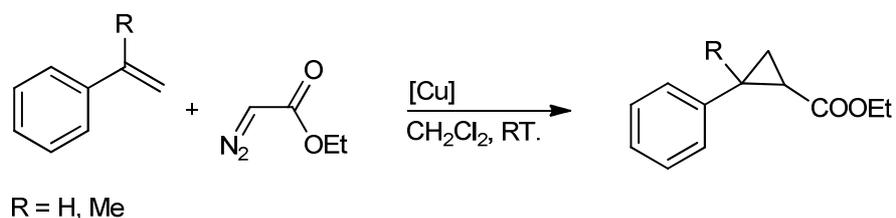
### 3.3.2 Cyclopropanierung

Die stereoselektive Addition von Carbenoid-Reagenzien an Alkenen stellt eine wichtige Reaktion zur Synthese von optisch aktiven Cyclopropan-Derivaten dar. Als Katalysatoren werden neben Ruthenium- und Rhodium auch Kupfer-komplexe eingesetzt. Dabei zeigen enantiomerenreine stickstoffhaltige Liganden, komplexiert an Kupfer(I) gute Ausbeuten mit hohen Stereoselektivitäten. Untersucht wurden vor allem die Aktivitäten von Bisoxazolin<sup>[102]</sup>, Bispyridine<sup>[103, 104]</sup> und Semicorrine<sup>[105]</sup>, dagegen wurden Pyrazole<sup>[106]</sup> bisher weitestgehend vernachlässigt. Der Allgemein akzeptierte Reaktionsmechanismus der Cyclopropanierung ist in Abb. 3.134 dargestellt<sup>[104, 107]</sup>. Die genauen Details des Mechanismus konnten noch nicht zufriedenstellend geklärt werden. Durch NMR- und röntgenkristallographische-Studien konnte jedoch das Carben-Kupfer-Intermediat nachgewiesen werden<sup>[108]</sup>.



**Abb. 3.134:** Akzeptierter Mechanismus der kupferkatalysierten Cyclopropanierung.

Auch der in dieser Arbeit synthetisierte Kupferkomplex **45** sollte hinsichtlich seiner Aktivität in der Cyclopropanierung von Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol mit EDA untersucht werden (Abb. 3.135).



**Abb. 3.135:** Cyclopropanierung von Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol.

Dazu wurde der Kupferkomplex **45** unter Schutzgasatmosphäre in absoluten Dichlormethan suspendiert und anschließend das Olefin sowie das EDA hinzugegeben. Da wie im Katalysezyklus gezeigt sich auch Diethylmaleat und Diethylfumerat als Nebenprodukte bilden können, wurde ein Überschuss an Substrat eingesetzt (Cu:EDA:Substrat, 1:100:200). Nach 48 h rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktion abgebrochen und aufgearbeitet. Die Ausbeute sowie die Stereoselektivität wurde mittels GC/MS-Messungen bestimmt. Der Versuch den Enantiomerenüberschuss nach Umesterung und säulenchromatographischer Aufreinigung mittels eines chiralem Schifftreagens zu bestimmen misslang. In Tabelle 17 sind die Umsätze und das *cis-trans*-Verhältnis angegeben. Es konnten für Styrol (30:70) wesentlich höhere *cis-trans*-Verhältnisse erzielt werden als für  $\alpha$ -Methylstyrol (44:56). Die Ausbeute an gewünschtem Produkt war jedoch bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Methylstyrol um

13% höher. Der Grund ist die Bildung von Diethylmaleat und Diethylfumerat, was vor allem bei der Umsetzung von Styrol beobachtet wurde.

**Tabelle 17:** Katalyseergebnisse der Cyclopropanierung von Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol.

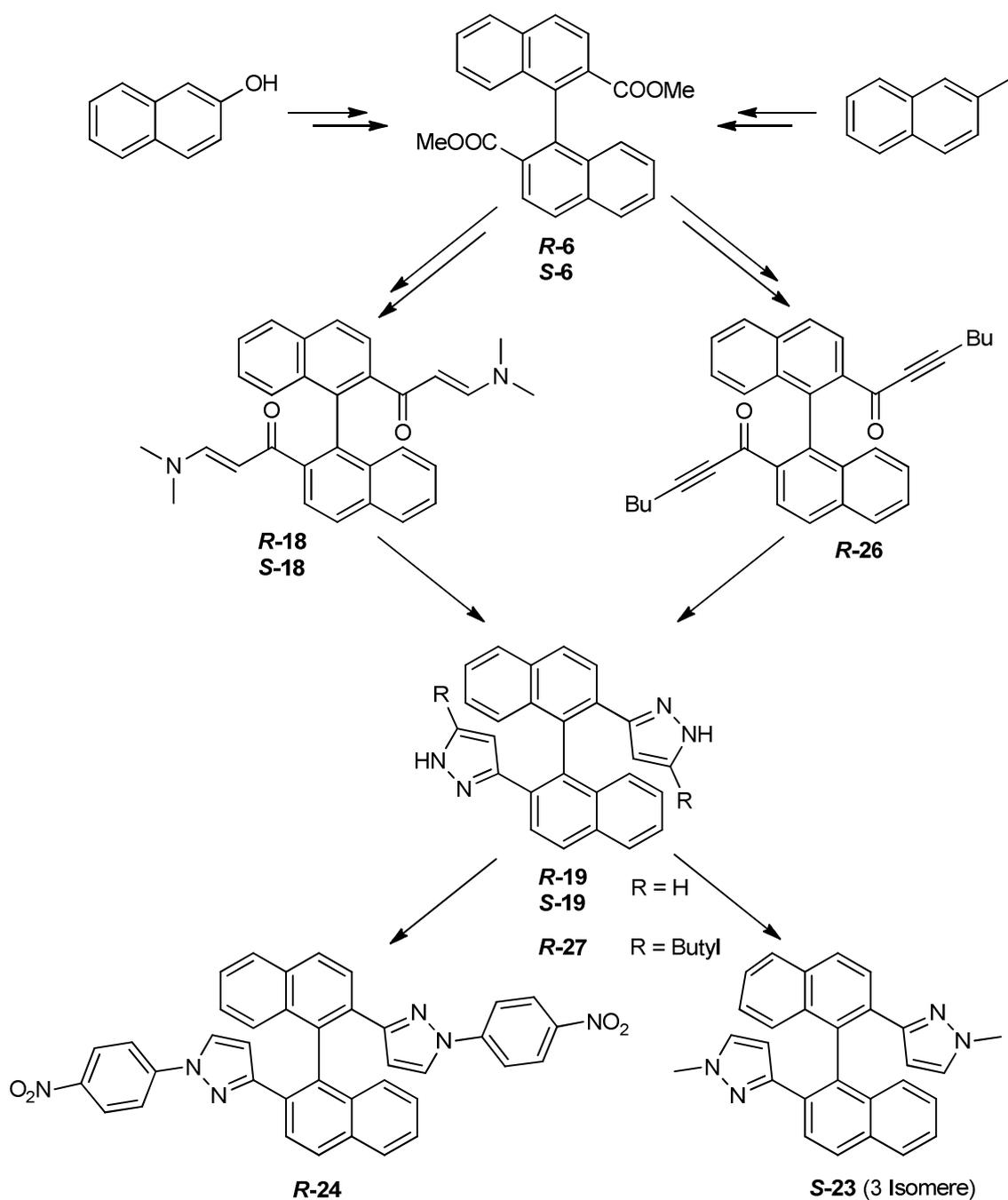
Katalysator	Substrat	Ausbeute	<i>cis:trans</i>
<b>45</b>	$\alpha$ -Methylstyrol	82%	44:56
<b>45</b>	Styrol	69%	30:70

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1 Zusammenfassung

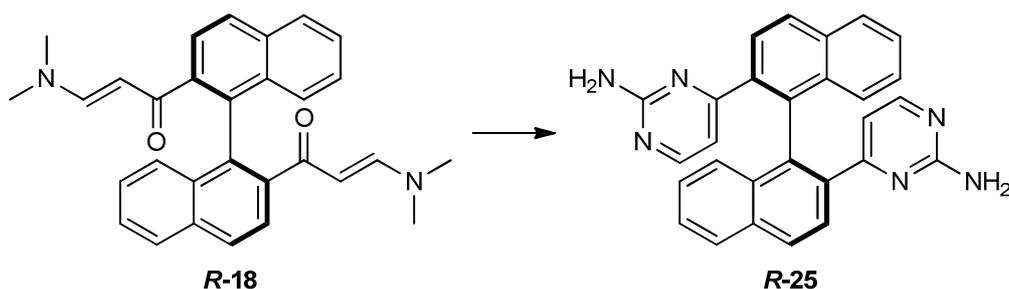
Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer  $C_2$ -symmetrischer  $N,N$ -Donorliganden mit dem Schwerpunkt auf der Darstellung chiraler Bispyrazole. Dazu wurden drei verschiedene Ligandenrückgrate verwendet. Zum einen das enantiomerenreine (*S*)- und (*R*)-Binaphthylrückgrat, das eine axiale Chiralität aufweist. Das dazu benötigte (*R,S*)-Dimethyl[1,1'-binaphthyl]-2,2'-dicarboxylat **6** konnte auf zwei unterschiedlichen Syntheserouten hergestellt werden: Durch oxidative Kupplung von 2-Naphthol mit anschließender Racematspaltung mittels *N*-Benzylcinchonidiniumchlorid. Nach Umsetzung des BINOLs **2** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid und anschließender Carbonylierung gelang die Darstellung des gewünschten enantiomerenreinen Diesters **6**. Nachteil dieses Syntheseweges sind die hohen Kosten der einzelnen Stufen. Alternativ konnte ausgehend von 2-Methylnaphthalin durch Bromierung und anschließender Oxidation sowie Veresterung, das 1-Brom-2-naphthoesäuremethylester **10** gewonnen werden. Dieses lieferte nach einer kupferkatalysierter Kupplung und Racematspaltung ebenfalls den enantiomerenreinen Diester **6**. Ausgehend vom (*R,S*)-Dimethyl[1,1'-binaphthyl]-2,2'-dicarboxylat **6** konnten nun je nach Reaktionsweg, unsubstituierte sowie substituierte Bispyrazole synthetisiert werden (Abb. 4.1). Der Diester **6** wurde mit Methylsulfinyl-Carbanion umgesetzt und das erhaltene Sulfoxid **16** anschließend zu dem (*R,S*)-2,2'-Diacetyl-1,1'-binaphthyl **17** reduziert. Durch Kondensation der Acetylverbindung mit *N,N*-Dimethylformamidmethylacetal sowie der anschließenden Zyklisierung mit Hydrazinhydrat gelang es, das unsubstituierte Bispyrazol **19** zu generieren. Die Synthese der an  $C5_{pz}$  substituierten Bispyrazole erfolgte über das (*R*)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäurechlorid **R-20**, welches mit TMS-Alkinen und anschließender Zyklisierung zu den entsprechenden Bispyrazolen **R-27** umgesetzt werden konnte. Es zeigte sich, dass das Bispyrazol **19** auch in Lösung über Wasserstoffbrücken stabile Trimerstrukturen ausbildet, die erst durch stark polare Lösungsmittel zerstört werden.

Um die Vielfältigkeit der möglichen Modifikationen des erhaltenen Bispyrazols **19** zu demonstrieren, wurden die NH-Protonen erfolgreich durch Methyl- (**S-23**) sowie Nitrobenzolgruppen (**R-24**) substituiert.



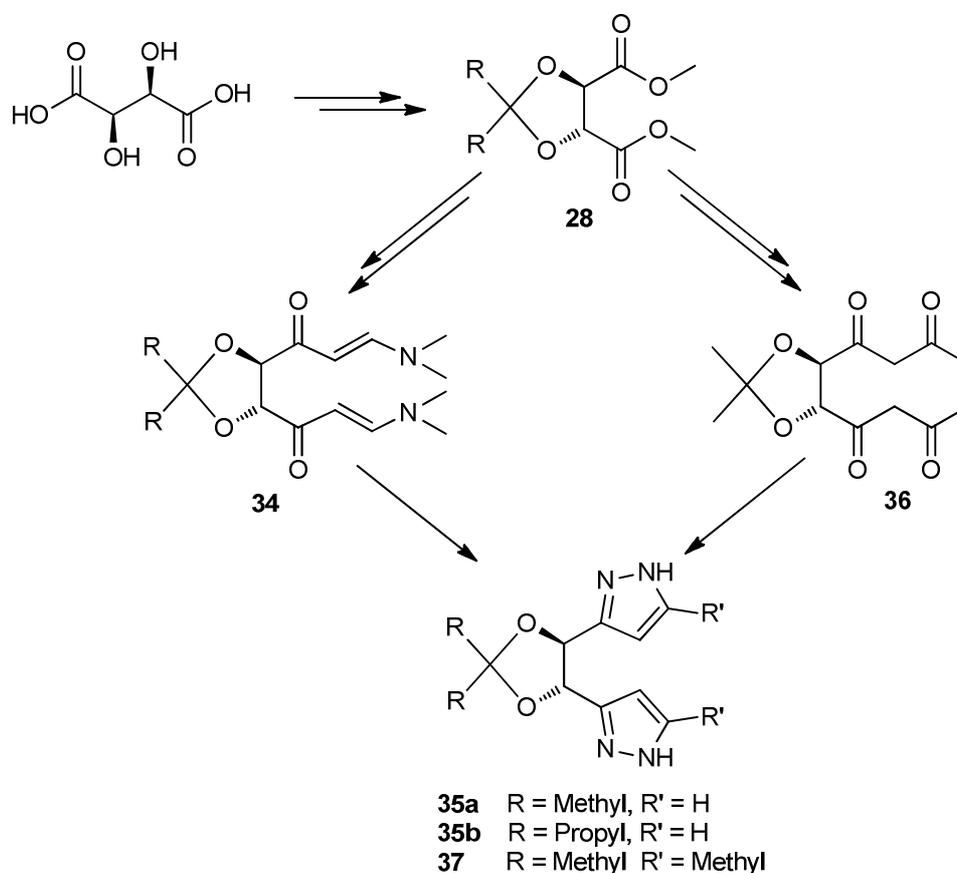
**Abb. 4.1:** Syntheseroute der unsubstituierten und substituierten 2,2'-Bis[3,5-pyrazolyl]-1,1'-binaphthyle.

Ein weiterer interessanter chiraler *N,N*-Donorligand, der ausgehend vom Aminopropenon **R-18** durch Zyklisierung mit Guanidin-Carbonat erhalten werden konnte, ist das (*R*)-2,2'-Bis-4-[pyrimidin-2-amin]-1,1'-binaphthyl **R-25** (Abb. 4.2).



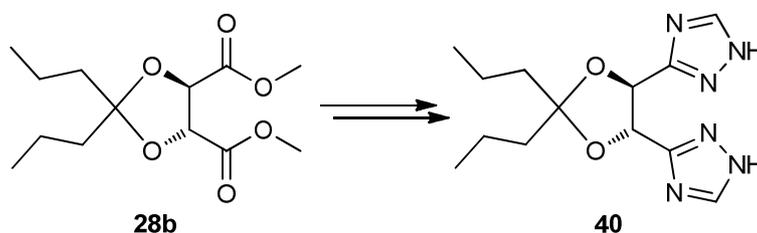
**Abb. 4.2:** Ausgehend vom Aminopropenon **R-18** erhaltenes chirales Bispyrimidin-2-amin **R-25**.

Neben dem Binaphthylrückgrat wurde auch das Dioxolanrückgrat, welches zwei Chiralitätszentren aufweist, verwendet. Der benötigte Diester **28** konnte ausgehend von der kommerziell erhältlichen Weinsäure erhalten werden. Es konnte ein substituiertes Bispyrazol **37** über das Tetraketon **36** und anschließender Umsetzung mit Aceton sowie Zyklisierung mit Hydrazinhydrat hergestellt werden. Aber auch unsubstituierte Bispyrazole **35**, welche über die Acetylverbindung **33** und anschließender Kondensation mit Aminopropenon sowie Zyklisierung mit Hydrazinhydrat zugänglich waren, konnten erhalten werden. Hierbei wurde auch das Ligandenrückgrat leicht variiert (Abb. 4.3).



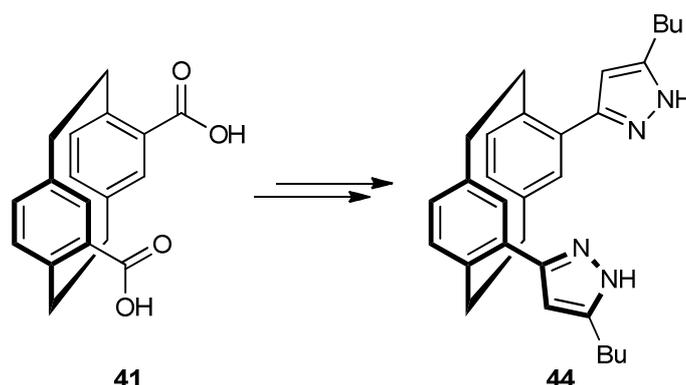
**Abb. 4.3:** Syntheseroute der unsubstituierten und substituierten Dioxolan-Bispyrazole.

Neben den Pyrazolliganden gelang es ausgehend vom Diester **28b**, über die Stufen des Dicarboxamids **38**, welches durch Kondensation mit *N,N*-Dimethylformamiddimethylacetal und anschließender Zyklisierung mittels Hydrazinhydrat, das gewünschte Bistriazol **40** zu erhalten (Abb. 4.4).



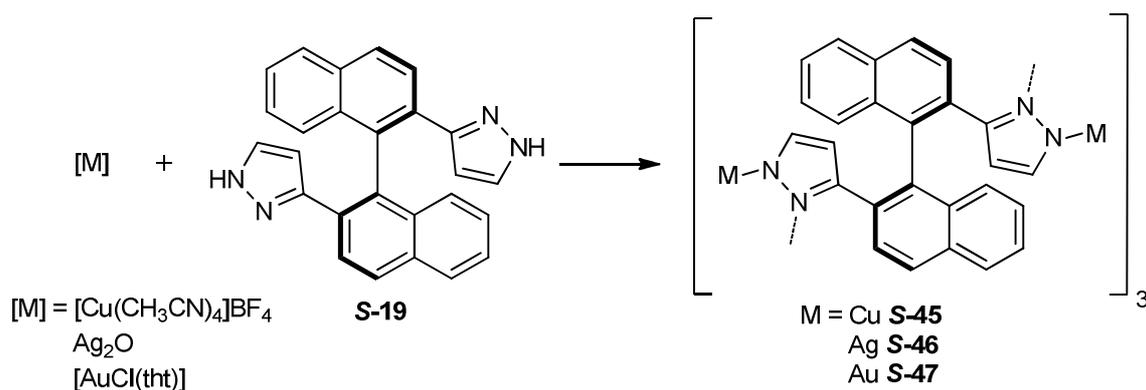
**Abb. 4.4:** Ausgehend vom Diester **28b** erhaltenes chirales Bistriazol **40**.

Zudem konnte ein racemisches Bispyrazol **44**, welches eine planare Chiralität aufweist, ausgehend von [2,2']-Paracyclophan-3,11-dicarbonsäure **41** über die Stufe des Ketoalkins **43** realisiert werden (Abb. 4.5).



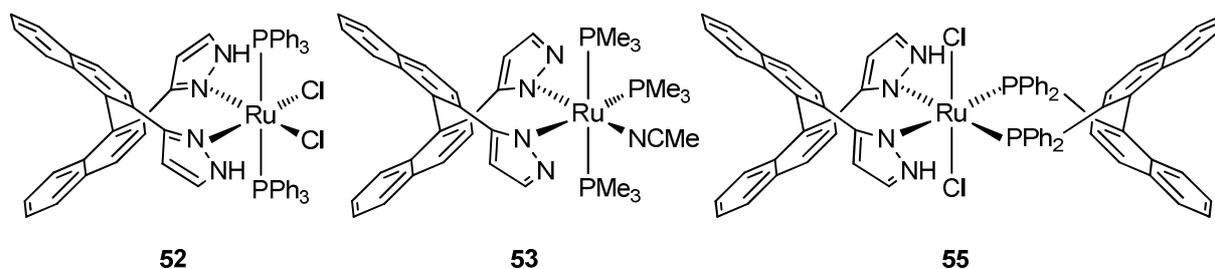
**Abb. 4.5:** Synthetisiertes planar chirales Bispyrazol **44**.

Die Bispyrazolyliganden zeigen nach Komplexierung an verschiedenen Übergangsmetalle interessante Koordinationseigenschaften. So bildet der enantiomerenreine Bispyrazolylbinaphthyl **19** nach Deprotonierung mit Cu(I), Ag(I) und Au(I) Sechskerner aus (Abb. 4.6), welche eine starke Fluoreszenz im Festkörper als auch in Lösung aufweisen. Die racemische Form des Liganden *rac*-**27** bildete mit Cu(II) einen Zweikerner aus, der durch kristallographische Untersuchungen charakterisiert werden konnte.



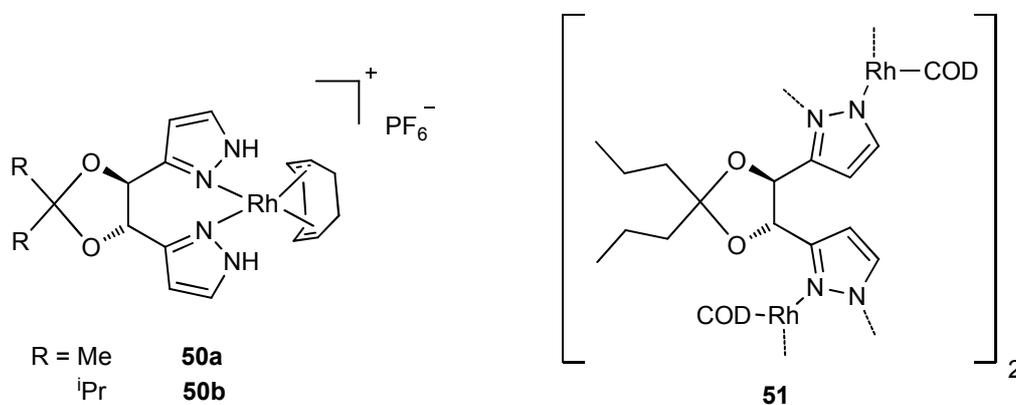
**Abb. 4.6:** Umsetzung von **S-19** mit Gruppe 11 Metallen zu hexanuklearen Metallkomplexen.

Auch konnten einige Ruthenium(II)-Komplexe mit dem enantiomerenreinen Liganden **19** synthetisiert (Abb. 4.7) und mittels spektroskopischer Methoden untersucht werden.



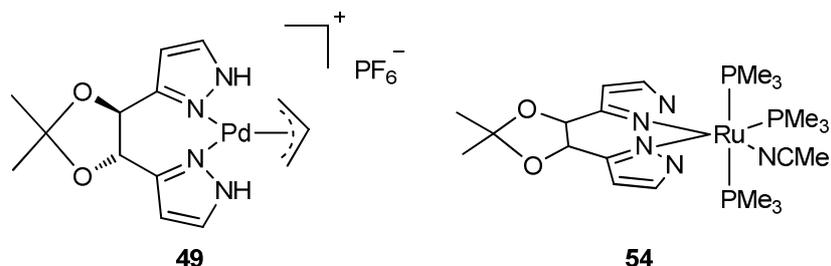
**Abb. 4.7:** Mit dem enantiomerenreinen Liganden **19** erhaltene Ruthenium(II)-Komplexe.

Der Dioxolanligand **35a** und **35b** wurde ebenfalls mit verschiedenen Übergangsmetallen komplexiert. Auch hier konnte die Ausbildung eines Mehrkerners nach Deprotonierung von **35b** und anschließender Umsetzung mit [RhCODCl]<sub>2</sub> beobachtet werden. Werden dagegen die Liganden **35a** und **35b** ohne einer Base mit [RhCODCl]<sub>2</sub> umgesetzt, entstehen einkernige Rhodium-Komplexe.



**Abb. 4.8:** Umsetzung der Liganden **35a** und **35b** mit [RhCODCl]<sub>2</sub> in An- und Abwesenheit einer Base.

Die Umsetzung von **35a** mit Allylpalladium(II)chlorid-Dimer führte zu einem einkernigen Komplex **49** bei dem die Allylgruppe, im Vergleich zu literaturbekannten Komplexen, eine extrem hohe Rotationsbarriere aufweist. Ebenfalls wurde der Ligand **35a** mit  $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_2]$  in Anwesenheit von DBU zu dem Rutheniumkomplex **54** umgesetzt. Die erhaltenen Komplexe (Abb. 4.9) konnte mittels spektroskopischer Methoden charakterisiert werden.

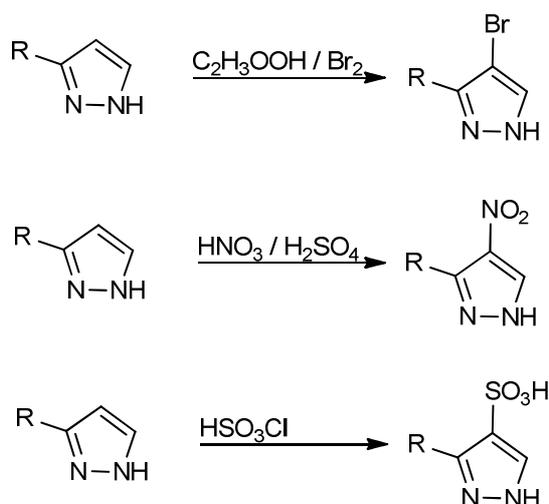


**Abb. 4.9:** Umsetzung des Liganden **35a** mit Palladium- bzw. Ruthenium-Vorstufen.

Die katalytischen Untersuchungen beschränkten sich auf die Transferhydrierung von Acetophenon. Es konnten zwar gute Umsätze erzielt werden, jedoch waren die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse nicht zufriedenstellend.

## 4.2 Ausblick

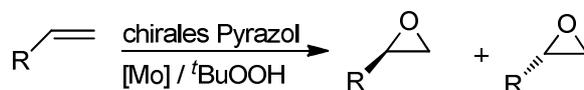
In zukünftigen Arbeiten sollten weitere Untersuchungen zu den Koordinationseigenschaften der in dieser Arbeit entwickelten Ligandensysteme durchgeführt werden. Vor allem Komplexe mit den Übergangsmetallen der Gruppe 8-12 sollten möglichst vollständig synthetisiert und charakterisiert werden, um genaue Kenntnisse über die Eigenschaften der vorgestellten chiralen Bis-*N,N*-Heterozyklen zu erhalten. Erste Versuche Zink(II)- sowie Aluminium(III)-Komplexe mit dem Liganden **19** zu synthetisieren, konnten wegen der Schwerlöslichkeit der erhaltenen Feststoffe nicht ausreichend charakterisiert werden und wurden daher in diese Arbeit nicht aufgenommen. Anschließend könnte das Wasserstoffatom in Position 4 des Pyrazols durch eine Brom-<sup>[109]</sup>, Nitro-<sup>[109, 110]</sup> oder auch Sulfongruppe<sup>[111]</sup> substituiert werden (Abb. 4.10), wodurch sich die elektronischen Eigenschaften des koordinierenden Pyrazols stark ändern würden. Auch hier wurden schon erste Versuche durchgeführt.



**Abb. 4.10:** Möglichkeiten zur Substitution der 4-Position des Pyrazols.

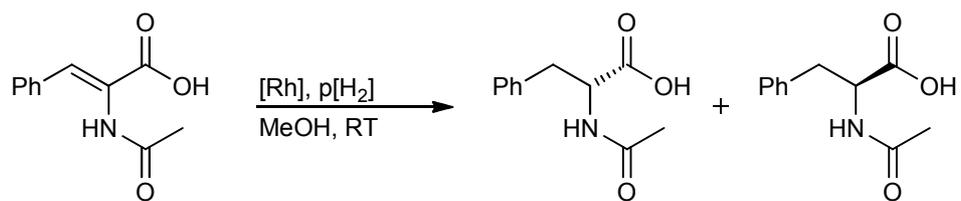
Des Weiteren sollte die Synthese des Bis[(dimethylamino)methylen]diamids **39**, welches als Vorstufe für das Triazol **40** dient, optimiert werden. Im Anschluss könnte dann das Triazol ebenfalls auf dessen Koordinationseigenschaften hin untersucht werden.

Die in Kapitel 3.3 dargestellten Katalyseergebnisse in der Transferhydrierung sowie in der Kupfer(I) katalysierten Cyclopropanierung sollten in weiteren Arbeiten vervollständigt werden. Da die Epoxidierung von Alkenen, insbesondere die asymmetrische Epoxidierung, einen wichtigen Schritt zur Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen darstellt<sup>[112]</sup>, sollten die erhaltenen Liganden (nach eventueller Substitution der N-H-Protonen) auch in der in Abb. 4.11 gezeigte Molybdän(VI) katalysierten Epoxidierung eingesetzt werden. Diese Katalyse wurde schon achiral im Arbeitskreis Thiel mit Pyrazolylpyridinen erfolgreich durchgeführt<sup>[113]</sup>.



**Abb. 4.11:** Molybdän katalysierte Epoxidierung von Alkenen.

Darüber hinaus sollten die in dieser Arbeit synthetisierten Rhodium(I)-Komplexe ebenfalls auf ihre katalytischen Aktivitäten getestet werden. Hierzu bietet sich die Direkthydrierung von Alkenen an. In Abb. 4.12 ist dies am Beispiel der  $\alpha$ -Acetamidozimtsäure zu *N*-Acetylphenylalanin gezeigt<sup>[114]</sup>.



**Abb. 4.12:** Rhodium katalysierte Hydrierung von  $\alpha$ -Acetamidocinnamsäure.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeines zur Durchführung

Käuflich erworbene Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Bei der Säulenchromatographie diente Kieselgel (Merck 60, Korngröße 0.063–0.200 mm) als stationäre Phase.

### 5.2 Verwendete Geräte

#### NMR-Spektroskopie:

- Bruker DPX 200 ( $^1\text{H}$ : 200.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 50.3 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 81.0 MHz)
- Bruker DPX 400 ( $^1\text{H}$ : 400.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 162.0 MHz)
- Bruker AVANCE 600 ( $^1\text{H}$ : 600.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 150.9 MHz)

Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in  $\delta$ -Werten [ppm]. Als interner Standard dienen bei  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die Resonanzsignale der Restprotonen des jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittels bzw. die entsprechenden Kohlenstoffresonanzen bei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nach Gottlieb und Nudelman als internen Standard<sup>[115]</sup>.  
Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett

#### Elementaranalyse:

Die Bestimmung der gewichtsprozentualen Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff wurde im analytischen Labor der TU Kaiserslautern durchgeführt. Dazu wurden folgende Geräte verwendet.

- Perkin Elmer Elemental Analyser 2400 CHN
- Firma Elementar Analysentechnik: vario Micro cube (CHNS)

#### Röntgenstrukturanalyse:

Die Vermessung der Einkristalle wurde von Dr. Yu Sun aus dem Arbeitskreis Thiel durchgeführt. Weitere Angaben zu den einzelnen Röntgenstrukturen befinden sich im Anhang.

- Stoe-IPDS Röntgendiffraktometer
- Oxford Diffraction Gemini S Ultra

#### **Gaschromatographie/Massenspektrometrie:**

GC/MS Messungen wurden an einem Gerät der Firma Varian bestehend aus einem Gaschromatograph vom Typ Varian 3900 kombiniert mit einem Massenspektrometer vom Typ Varian GC/MS Saturn 2100T durchgeführt.

#### **Massenspektroskopie:**

- Bruker MALDI-TOF-Massenspektrometer (Typ Bruker ultraflex TOF/TOF)  
Die Proben wurden zum Messen in einer Matrix aus 2-(4-Hydroxybenzolato)-benzoesäure suspendiert.
- ESI: Bruker Esquire 3000plus  
Von den Proben wurde eine  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  molare Lösung in Acetonitril oder Chloroform hergestellt. Gemessen wurden diese von Dipl.-Chem. Fabian Menges aus dem Arbeitskreis Niedner-Schatteburg

#### **Fluoreszenzmessung:**

- Flüssigfluoreszenzmessung: Die Messung wurde von Dipl.-Chem. Yvonne Schmitt aus dem Arbeitskreis Markus Gerhards durchgeführt.
- Festkörperfluoreszenzmessung: Die Messungen wurden von Dr. Sergei Lebedkin aus dem Arbeitskreis Manfred Kappes durchgeführt.

Für die Bestimmung der Fluoreszenzen und Lebenszeiten wurden folgende Geräte verwendet:

- Perkin-Elmer Lambda 900 double beam UV/Vis/NIR spectrophotometer
- Horiba Jobin-Yvon Fluorolog 3-22 spectrometers

#### **Polarimetrie:**

- Krüss P 3001 RS Polarimeter

Die Messung erfolgte in einer 10-cm-Quarzglasküvette bei den angegebenen Temperaturen und Konzentrationen.

$$\text{Drehwert } [\alpha]_D^T = \frac{\alpha \cdot 100}{d \cdot c} \text{ in } \left[ \frac{^\circ \cdot \text{ml}}{\text{dm} \cdot \text{g}} \right]$$

**IR-Spektroskopie:**

Messung als KBr-Pressling: Es wurden nur charakteristische sowie intensive Banden berücksichtigt und mittels folgender Intensitäten angegeben: s = strong, m = middle, w = weak, br = broad.

- Jasco FT-IR-6100typeA-Spektrometer

**Trocknung von Lösungsmitteln:**

Die Trocknung erfolgte für Tetrahydrofuran, Diethylether, Dichlormethan und Toluol. Alle anderen verwendeten Lösungsmitteln wurden nach allgemeinen Arbeitsmethoden getrocknet.

- Mbraun MB-SPS Lösungsmitteltrocknungsanlage

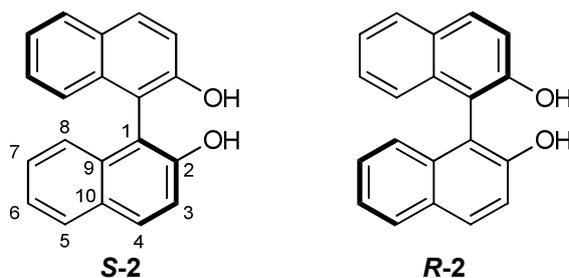
## 5.3 Synthesevorschriften

### 5.3.1 Synthese von *rac*-1,1'-Binaphth-2,2'-ol (*rac*-2)

Zu einer Lösung aus  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (114 g, 0.42 mol) in Wasser (430 ml) wird 2-Naphthol **1** (30.0 g, 0.21 mol) gegeben und für 3 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert und der Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Toluol umkristallisiert. Das Produkt *rac*-**2** kann als beigefarbener kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 70% (21.2 g, 74 mmol) isoliert werden.

#### 5.3.1.1 Racematspaltung

In Acetonitril (400 ml) werden *rac*-BINOL *rac*-**2** (30.0 g, 0.11 mol) und NBCC **4** (24.3 g, 60.0 mmol) suspendiert und für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch für 20 h gerührt und anschließend für 3 h auf 0 °C abgekühlt. Der Feststoff wird abfiltriert, das Filtrat bis zur Trockene eingedunstet und erneut in Ethylacetat gelöst. Die Lösung wird mit 1 N HCl (2 x 100 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (100 ml) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und anschließender Umkristallisation aus Ethylacetat kann die Verbindung **S-2** (12.0 g, 41 mmol, 79%) als beigefarbene Kristalle isoliert werden. Der bei der Filtration erhaltene Feststoff wird mit Acetonitril (50 ml) gewaschen, in Methanol (100 ml) suspendiert und für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch filtriert und der Feststoff mit wenig Methanol gewaschen. In einer Mischung aus Ethylacetat (300 ml) und 1 N HCl (150 ml) wird der erhaltene Feststoff anschließend bis zur vollständigen Auflösung gerührt. Nach Phasentrennung wird die organische Phase mit 1 N HCl (150 ml) und NaCl-Lösung (150 ml) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die Verbindung **R-2** kann nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Ethylacetat als gelbliche Kristalle (13.1 g, 47 mol, 89%) erhalten werden.



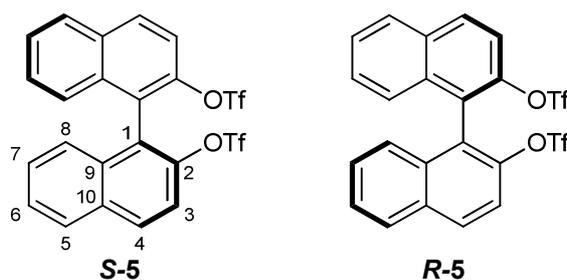
$^1\text{H NMR}$  (600.1 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  = 9.26 (s, 2H, OH), 7.84–7.87 (m, 4H, H5,4), 7.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.9 Hz, 2H, H3), 7.22–7.24 (m, 2H, H7), 7.15–7.17 (m, 2H, H6), 6.96 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.4 Hz, 2H, H8).

$^{13}\text{C-NMR}$  (150.9 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 115.2, 118.4, 122.1, 124.2, 125.7, 127.7, 128.0, 128.5, 134.0, 152.8.

$[\alpha]_{\text{D}}^{21}$  = - 34.5 (**S-2**,  $c$  = 1, THF) ]  $[\alpha]_{\text{D}}^{21}$  = + 34.5 (**R-2**,  $c$  = 1, THF);

### 5.3.2 Synthese von (*R,S*)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-bistrifluormethansulfonat (**5**)

In trockenem Dichlormethan (150 ml) werden unter Stickstoffatmosphäre **R-2** bzw. **S-2** (12.0 g, 41 mmol) gelöst und mit trockenem Pyridin (9.39 g, 118.8 mmol, 9.6 ml) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und langsam Trifluormethansulfonsäureanhydrid (33.50 g, 118.8 mmol, 19.7 ml) hinzugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch 2 h bei RT gerührt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer eingedunstet. Der Rückstand wird mit Diethylether (100 ml) versetzt, erneut filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird durch eine Filtration über Kieselgel ( $\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :n-Hexan, 1:1) aufgereinigt. Bistriflat **R-5** bzw. **S-5** können nach Entfernen der Lösungsmittel und Trocknen im Vakuum als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 86% (19.3 g, 35.2 mmol) isoliert werden.

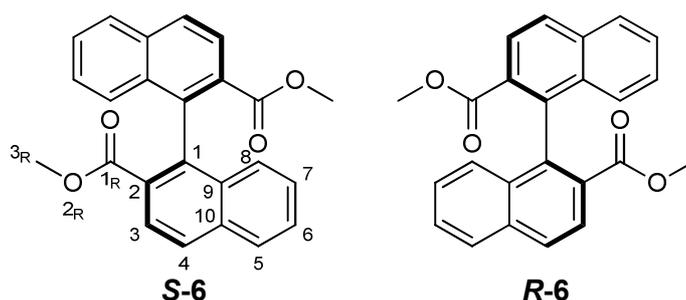


$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.15 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 9.2 Hz, 2H, H4), 8.01 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.4 Hz, 2H, H5), 7.63 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 9.2 Hz, 2H, H3), 7.58–7.61 (m, 2H, H7), 7.40–7.44 (m, 2H, H6), 7.27 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 9.2 Hz, 2H, H8).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 118.3 (q,  $^1J_{\text{C,F}}$  = 320 Hz,  $\text{CF}_3$ ), 119.5, 123.6, 126.9, 127.5, 128.1, 128.5, 132.1, 132.5, 133.3, 145.6.

### 5.3.3 (*R,S*)-Dimethyl[1,1'-binaphthyl]-2,2'-dicarboxylat (**6**)

Unter Stickstoffatmosphäre werden im Schlenkrohr (14.5 Schliff) zu einer Lösung von Bistriflat **R-5** bzw. **S-5** (4.00 g, 7.47 mmol) in trockenem DMSO (40.0 ml), Methanol (14.5 ml) und *N,N*-Diisopropylamin (8.3 ml, 47.5 mmol) gegeben. Anschließend werden noch Palladiumacetat (234 mg, 1.04 mmol) und 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp, 445 mg, 1.05 mmol) hinzugegeben. Das Schlenkrohr wird mehrmals mit CO geflutet und auf 90 °C erhitzt. Nun wird ein CO-Druck von 1.5 bar eingestellt und für 72 h bei 90 °C stark gerührt. Es ist zu beachten, dass der Kohlenstoffmonoxiddruck nicht zu stark abfällt, gegebenenfalls muss nachgefüllt werden. Nach Abkühlen der Lösung auf RT wird diese mehrmals mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt über eine Kieselgelsäule (SiO<sub>2</sub>) mit einem Lösungsmittelgemisch aus Ethylacetat : Hexan 1:5. Nach Entfernen der Lösungsmittel und Trocknen im Vakuum können die Diester **R-6** bzw. **S-6** als farblose Feststoffe in einer Ausbeute von 73% (2.02 g, 5.45 mmol) bzw. 78% (2.16 g, 5.83 mmol) erhalten werden.

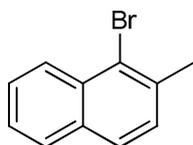


<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.52 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.26-7.22 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 3.50 (s, 6H, H<sub>Me</sub>).

### 5.3.4 Synthese von 2-Brom-1-methylnaphthalin (**8**)

Unter Lichtausschluss werden in einem Dreihalskolben 2-Methylnaphthalin (142.00 g, 1.0 mol) in Chloroform (300 ml) gelöst, jeweils eine Spatelspitze Eisen und Jod hinzugegeben und auf 0 °C abgekühlt. Nun werden innerhalb von 6.5 h über einen Tropftrichter Brom (52 ml, 162.20 g, 1.0 mol) hinzugegeben. Im Anschluss wird die Reaktionslösung 16 h auf dem Eisbad gerührt. Das schwarze Reaktionsgemisch wird 2 mal mit Wasser (150 ml) gewaschen. Die wässrigen Phasen werden mit 150 ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird anschließend 3 mal mit einer 10 %-iger Natronlauge

(150 ml), ein weiteres mal mit Wasser (150 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das erhaltene schwarze im ÖPV destilliert. 1-Brom-2-Methylnaphthalin (**8**) kann als gelbes Öl in einer Ausbeute von 73 % (730 mmol, 161.43 g) erhalten werden.



$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.32 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.6 Hz, 1H), 7.82–7.79 (m, 1H), 7.72 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.4 Hz, 1H), 7.59 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.4, 6.9, 1.2 Hz, 1H), 7.51–7.46 (m, 1H), 7.36 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.4 Hz, 1H), 2.65 (s, 3H).

### 5.3.5 Synthese von 1-Brom-2-naphthoesäure (**9**)

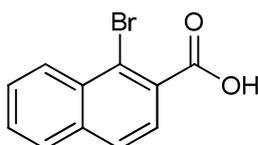
#### 5.3.5.1 Ausgehend von 2-Brom-1-methylnaphthalin (**8**)

Es darf kein Schliffett verwendet werden da es bei der Oxidation als Inhibitor wirken kann. In einem 2-Liter-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 2-Brom-1-methylnaphthalin (**8**) (200.0 g, 904 mmol) in Eisessig (800 ml) gelöst. Anschließend werden Cobaltacetattetrahydrat ( $\text{Co}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ) (46.2 g 186 mmol) sowie 2-Butanon (25 ml, 280 mmol), Natriumbromid (18.6 g, 181 mmol) und als Radikalstarter AIBN (200 mg) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 h auf 95 °C erhitzt und unter starkem Rühren ein konstanter Sauerstoffstrom durchgeleitet. Die Farbe der Lösung schlägt mit der Zeit von rot über violett nach braun um. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegeben. Es fällt ein kristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert und mit 500 ml Wasser gewaschen wird. Durch Umkristallisation des Rohproduktes aus Ethanol/Wasser 5:2 kann das Produkt **9** als hellbrauner, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 82% (186.1 g, 741 mmol) erhalten werden.

#### 5.3.5.2 Ausgehend von 2-Brom-1-methylnaphthaldehyd (**11**)

In einem 2-Liter-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 1-Brom-2-naphthaldehyd (**11**) (102 g, 433 mmol) in Aceton (700 ml) gelöst und langsam eine Lösung von Aminoschwefelsäure (46.98 g, 483 mmol) in Wasser (130 ml) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 0 °C abgekühlt und es wird unter starkem Rühren langsam eine

Lösung von Natriumchlorit ( $\text{NaClO}_2$ ) (56.77 g, 628 mol) in Wasser (190 ml) hinzugegeben. Nach vollendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und eine weitere Stunde gerührt. Um überschüssiges Peroxid zu zerstören wird unter Eisbadkühlung eine wässrige Lösung von Natriumthiosulfat (52.18 g, 330 mmol) zugetropft und nochmals eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird das Aceton entfernt und der erhaltene Feststoff mit Wasser salzfrei gewaschen. Durch Umkristallisation des Rohprodukts aus Ethanol/Wasser 5:2 kann das Produkt **9** in einer Ausbeute von 88% (95.67 g, 381 mmol) isoliert werden.

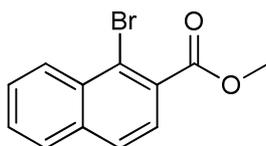


$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 8.32 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.4 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.05 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.3 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.76 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.69 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 168.8 (COOH), 134.9, 133.9, 131.8, 129.1, 128.9, 128.7, 127.8, 125.8, 120.3.

### 5.3.6 Synthese von 1-Brom-2-naphthoesäuremethylester (**10**)

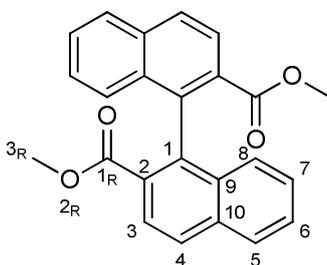
In Methanol (700 ml) wird 1-Brom-2-naphthoesäure (**9**) (186 g, 741 mmol) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird innerhalb von 30 min Thionylchlorid (81 ml, 1.1 mol) hinzugegeben und weitere 30 min bei 0 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird nun für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel so wie überschüssiges Thionylchlorid im Vakuum über eine separate Kühlfalle entfernt. Der erhaltene ölig bis feste Rückstand wird in Toluol (750 ml) aufgenommen und mit je 100 ml einer gesättigten NaCl-Lösung, einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels kann das Produkt **10** als hellbrauner kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 92% (180.7 g, 682 mmol) isoliert werden.



$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.45 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.4 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.84–7.79 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.67 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.5 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.67–7.56 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.01 (s, 3H,  $\text{H}_{\text{me}}$ ).

### 5.3.7 Synthese von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäuredimethylester (*rac-6*)

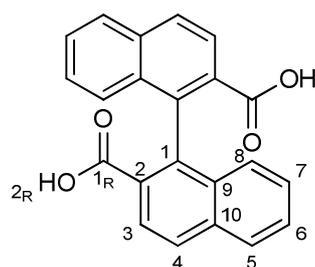
Zu 1-Brom-2-naphthoesäuremethylester (**10**) (180 g, 680 mmol) gelöst in DMF (280 ml) wird Kupferpulver (Korngröße 63  $\mu\text{m}$ , 72.0 g, 1.13 mol) hinzugegeben. Die Suspension wird unter starkem Rühren für 4 h auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Suspension über Celite filtriert und mit DMF (600 ml) gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der braune Rückstand bis zur Farblosigkeit der Waschfraktion mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum kann das Produkt ***rac-6*** in einer Ausbeute von 82% (103.2 g, 278 mmol) isoliert werden.



$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.19 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.7 Hz, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ), 8.01 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.7, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.95 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.2 Hz, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.52 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.4 Hz, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.26–7.22 (m, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.08 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.6 Hz, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ), 3.50 (s, 6H, H).

### 5.3.8 Synthese von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäure (*rac-12*)

In einem Methanol / Wasser-Gemisch (100 ml / 500 ml) werden Dicarbonsäuremethylester ***rac-6*** (51.0 g 138 mmol) und KOH (36.5 g, 642 mmol) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 3.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel im Vakuum auf ca. 50 ml eingengt. Die dunkel braune wässrige Suspension wird in Wasser gelöst und dreimal mit je 100 ml Toluol gewaschen. Unter Eisbadkühlung wird die wässrige Phase mit konzentrierter HCl angesäuert. Die entstandene Suspension wird fünfmal mit je 100 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Umkristallisation aus Toluol kann das Produkt ***rac-12*** als beigefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 96% (45.4 g, 132 mmol) erhalten werden.



$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.10 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.01 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.55 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.28 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

### 5.3.8.1 Enantiomerentrennung durch Ausbildung von Diastereomeren

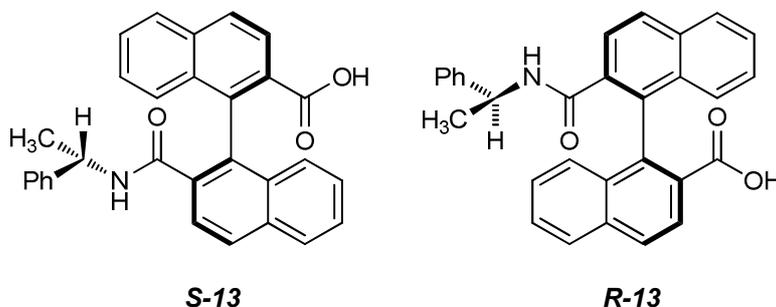
#### 5.3.8.1.1 Synthese vom (R,S)-2'-(((S)-1-phenylethyl)carbamoyl)-[1,1'-binaphthyl]-2-carbonsäure (R-13, S-13)

Unter Stickstoffatmosphäre wird die Dicarbonsäure **rac-12** (15.00 g, 43.8 mmol) in 150 ml absolutem THF gelöst. Anschließend wird unter starkem Rühren bei RT eine Lösung aus *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (9.04 g, 43.8 mmol) in 100 ml trockenem THF im Verlauf einer Stunde zugetropft und weiter 1.5 h bei RT gerührt. Die Lösung wird für 4 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend werden Triethylamin (5 ml) und *L*-(-)- $\alpha$ -Methylbenzylamin (6.37 g, 52.6 mmol) hinzugegeben und weitere 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf RT wird der entstandene *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff abfiltriert und mit wenig THF gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Chloroform (200 ml) gelöst. Die Lösung wird zweimal mit konz. HCl (200 ml) und viermal mit Wasser (200 ml) gewaschen. Die organische Phase wird mit Aktivkohle versetzt und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum kann das *rac*-Amid **rac-13** als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 99% (43.37 mmol, 17.24 g) isoliert werden.

#### Diastereomerentrennung

Das *rac*-Amid **rac-13** wird in Acetonitril (1000 ml) gelöst, anschließend im Vakuum auf etwa 300 ml eingeeengt und über Nacht bei 4 °C aufbewahrt. Es kristallisiert ein beigefarbener Feststoff aus, der mittels Filtration aus der Lösung entfernt wird. Das Filtrat wird auf etwa 150 ml eingeeengt und bei 4 °C über Nacht aufbewahrt. Die gebildeten Kristalle werden ebenfalls abfiltriert. Das *S*-Amid **S-13** kann in einer Ausbeute von 78% (7.54 g, 17 mmol) und > 99% ee erhalten werden (Produkt enthält noch 1 äquivalent Acetonitril).

Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird unter Erwärmen in Ethanol (100 ml) gelöst und über Nacht bei 4 °C aufbewahrt. Das *R*-Amid **R-13** kann als beigefarbener kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 87% (8.41 g, 19 mmol) und > 99% ee erhalten werden (Produkt enthält noch 1 äquivalent Ethanol).

**S-13:**

$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 8.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.2 Hz, 1H), 8.23–8.01 (m, 4H), 7.94 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.6 Hz, 1H), 7.76 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.5 Hz, 1H), 7.61–7.49 (m, 2H), 7.31 (dd,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.6 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 16.0 Hz, 2H), 7.10–6.94 (m, 4H), 6.90 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.5 Hz, 1H), 6.56 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.2 Hz, 2H), 4.66 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.0 Hz, 1H), 1.04 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 6.9 Hz, 3H).

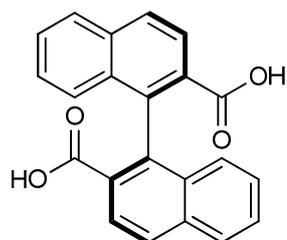
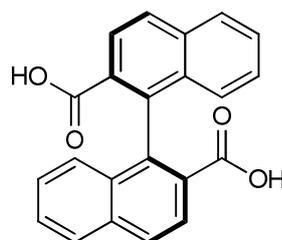
**R-13:**

$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 8.48 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.1 Hz, 1H), 8.23–8.01 (m, 4H), 7.94 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.6 Hz, 1H), 7.76 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.5 Hz, 1H), 7.61–7.49 (m, 2H), 7.31 (dd,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.6 Hz, 16.0 Hz, 2H), 7.10–6.94 (m, 4H), 6.90 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.5 Hz, 1H), 6.56 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.2 Hz, 2H), 4.66 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.0 Hz, 1H), 0.84 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 6.9 Hz, 3H).

**5.3.8.1.2 Synthese der (*R*, *S*)-[1,1'-binaphthalen]-2,2'-dicarbonsäure (**R-12**, **S-12**)**

Unter Stickstoffatmosphäre werden das Amid **S-13** bzw. **R-13** (3.50 g, 7.2 mmol) in Thionylchlorid (40 ml) mit einem Tropfen DMF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h unter Rückfluss erhitzt, wobei eine dunkel braune Lösung entsteht. Nach Abkühlen auf RT wird das überschüssige Thionylchlorid destillativ entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wird in Ethanol (50 ml) gelöst und anschließend mit einer wässrigen KOH-Lösung (4.00 g in 10 ml) versetzt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der braune Feststoff wird in einer wässrigen NaOH-Lösung (20.00 g in 160 ml) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird für 40 h unter Rückfluss erhitzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Nach Abkühlen auf RT wird Wasser (80 ml) hinzugegeben und die Lösung zweimal mit Diethylether gewaschen. Die wässrige Phase wird mit konz. HCl angesäuert und

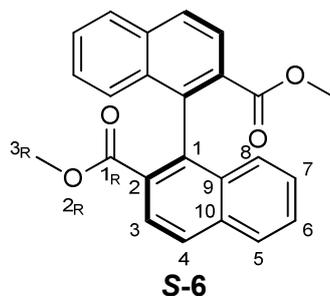
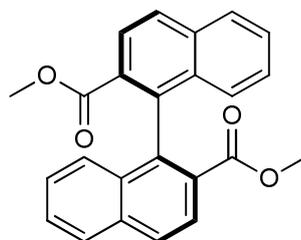
viermal mit Ethylacetat (80 ml) extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert, abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Die (*S*)-Dicarbonsäure **S-12** bzw. (*R*)-Dicarbonsäure **R-12** können als farblose Nadeln in einer Ausbeute von 78% (1.92 g, 5.6 mmol) bzw. 81 % (1.86 g, 5.8 mmol) erhalten werden.

**S-12****R-12**

$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.10 (s, 4H,  $H_{\text{ar}}$ ), 8.01 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.55 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.28 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ), 6.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ).

### 5.3.9 Veresterung der Dicarbonsäure 12 zu (*R,S*)-Dimethyl[1,1'-binaphthyl]-2,2'-dicarboxylat (6)

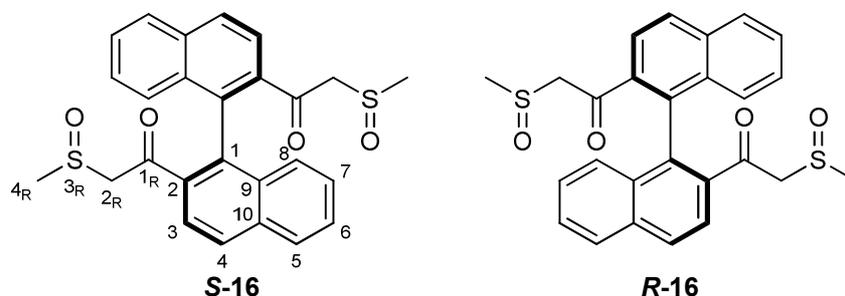
Unter Schutzgasatmosphäre wurde zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von **R-12** bzw. **S-12** (5.7 g, 1.67 mmol) in trockenem Methanol (20 ml) Thionylchlorid (6 ml) hinzu getropft. Nach Rühren für 10 min bei 0 °C wird die Lösung für 3 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im ÖPV entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in Dichlormethan (20 ml) aufgenommen und erst mit Wasser und anschließend mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung (je 10 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel kann der Diester **R-6** bzw. **S-6** in Ausbeuten von 94% (5.8 g, 1.57 mmol) isoliert werden.

**S-6****R-6**

$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.19 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.7 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.01 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.7, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.95 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.2 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.52 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.4 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.26-7.22 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.08 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.6 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 3.50 (s, 6H,  $\text{H}_{\text{Me}}$ ).

### 5.3.10 Synthese von (*R,S*)-2,2'-Bis(methylsulfinylacetyl)-1,1'-binaphthyl (16)

Unter Schutzgasatmosphäre wird 350 mg (14.6 mmol) NaH in 30 ml trockenem DMSO suspendiert und für 2 h bei 73 °C gerührt. Die resultierende gelb-graue Suspension wird auf 0 °C abgekühlt und anschließend 15 ml trockenes THF und 1.00 g (2.66 mmol) des Diesters **S-6** bzw. **R-6** hinzugegeben. Nach 15 min wird das Gemisch auf RT erwärmt und für weitere 18 h gerührt. Anschließend wird 40 ml Wasser und 40 ml Chloroform hinzugegeben und mit konzentrierte HCl einen pH-Wert von 2-3 eingestellt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit 20 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden fünfmal mit je 15 ml Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels können die Verbindungen **S-16** bzw. **R-16** als gelbe Feststoffe in Ausbeuten von 83% (1.02 g, 2.2 mmol) bzw. 86% (1.07 g, 2.3 mmol) erhalten werden.



$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.15–8.08 (m, 2 H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 8.01–7.90 (m, 4 H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.62–7.51 (m, 2 H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.37–7.29 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.17–7.05 (m, 2 H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 4.18, 4.18, 4.05, 4.01, 3.85, 3.83, 3.81, 3.81 (8 x d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = ca. 15 Hz, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.38, 2.37, 2.34, 2.33 (4 x s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

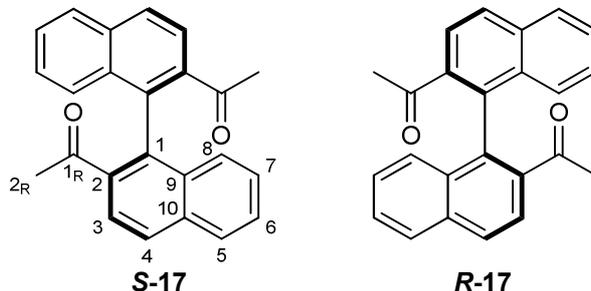
$^{13}\text{C NMR}$  (150.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 195.4, 195.3, 195.0, 194.9 (4 x CO), 136.7, 136.7, 136.6, 136.4, 135.3, 135.0, 134.9, 134.9, 134.9, 134.8, 134.8, 132.6, 132.6, 132.5, 129.4, 129.3, 129.2, 128.6, 128.6, 128.4, 128.4, 128.3, 127.9, 127.8, 127.8, 127.2, 127.2, 127.1, 127.1, 124.4, 124.3, 124.3, 124.2 (33 x s, 10 C,  $\text{C}_{\text{naph}}$ , einige der 40 Signale überlagern sich), 64.6, 64.5, 64.4, 64.4 (4 x  $\text{CH}_2$ ), 39.3, 39.2, 39.1, 39.1 (4 x  $\text{CH}_3$ ).

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\tilde{\nu}$  = 3057 (w), 2919 (w), 1681 (s,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1617 (m), 1591 (m), 1459 (m), 1421 (w), 1374 (m), 1319 (m), 1279 (m), 1242 (m), 1192 (m), 1089 (m), 1031 (s,  $\nu_{\text{SO}}$ ), 971 (m), 822 (m), 772 (m), 748 (m), 560 (w).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}_2$  (462.58 g/mol), theor.: C 67.51, H 4.79, S 13.86; exp.: C 66.18, H 4.92, S 12.58.

### 5.3.11 Synthese von (*R,S*)-2,2'-Diacetyl-1,1'-binaphthyl (17)

1.00 g (2.16 mmol) der Verbindung **S-16** bzw. **R-16** werden in einem Gemisch aus 20 ml Ethanol und 12.5 ml Eisessig gelöst. Nach Zugabe von 1.62 g (24.8 mmol) Zinkpulver wird die Suspension für 5 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird mit 30 ml Wasser versetzt und mit einer gesättigten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung neutralisiert und dreimal mit je 15 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 15 ml einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Produkte **S-17** bzw. **R-17** können als leicht gelbe Feststoffe in Ausbeuten von 87% (1.88 mmol, 636 mg) bzw. 85% (1.84 mmol, 621 mg) isoliert werden.



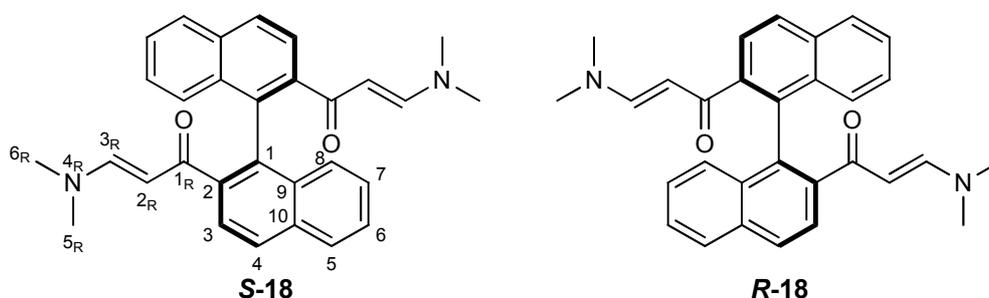
**$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.04 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.6 Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.94 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 9.6 Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.92 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.9 Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.53 (dt,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.2 Hz,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 1.0 Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.28 (dt,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.6,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 1.5 Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.15 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.8 Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 2.09 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$  (150.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 201.4 (CO), 137.0, 136.2, 134.5, 132.9, 132.8, 128.6, 128.1, 127.7, 127.2, 124.8, 29.4( $\text{CH}_3$ ).

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\tilde{\nu}$  = 3056 (w), 2995 (w), 2920 (w), 1689 (s,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1615 (w), 1590 (m), 1556 (w), 1505 (w), 1458 (m), 1420 (w), 1353 (m), 1316 (m), 1268 (m), 1234 (s), 1123 (m), 977 (w), 861 (w), 817 (s), 747 (s), 704 (m), 552 (w), 535 (w).

### 5.3.12 Synthese von (*R,S*)-2,2'-Bis[3-(dimethylamino)prop-2-enoyl]-1,1'-binaphthyl (**18**)

Die Verbindungen **S-17** bzw. **R-17** (850 mg, 2.51 mmol) werden in DMF-DMA (4 mL) gelöst und für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird überschüssiges DMF-DMA im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff dreimal mit je 20 ml Pentan gewaschen. Der Feststoff wird nun in wenig Dichlormethan gelöst und auf eine Kieselgelsäule (SiO<sub>2</sub>/Ethylacetat) überführt. Die Verunreinigungen werden mit Ethylacetat eluiert und anschließend die Verbindungen **S-18** bzw. **R-18** mit Ethanol von der Säule gewaschen. Die gelben Feststoffe können in Ausbeuten von 75% (1.87 mmol, 860 mg, **R-18**) bzw. 77% (1.92 mmol, 883 mg, **S-18**) erhalten werden.



**<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2 H, H<sub>naph</sub>), 7.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2 H, H<sub>naph</sub>), 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2 H, H<sub>naph</sub>), 7.43 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.3 Hz, 2 H, H<sub>naph</sub>), 7.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.2 Hz, 2 H, H<sub>naph</sub>), 7.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.7 Hz, 2 H, =HCNMe<sub>2</sub>), 7.26 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 2 H, H<sub>naph</sub>), 4.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.7 Hz, 2 H, C(O)CH=), 2.83, 2.15 (2s, 12 H, NMe<sub>2</sub>).

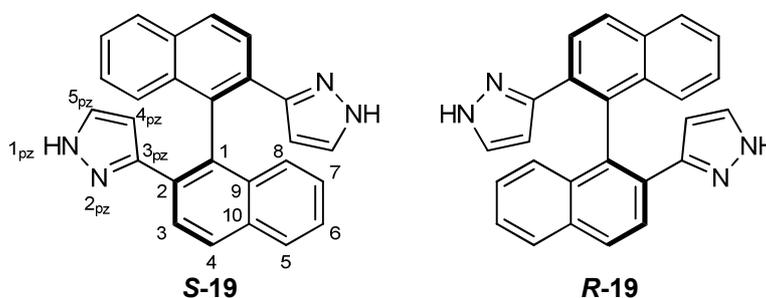
**<sup>13</sup>C NMR (150.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 191.5 (CO), 152.7 (=HCNMe<sub>2</sub>), 140.9, 134.1, 133.6, 133.3, 127.8, 127.8, 127.6, 126.4, 126.3, 125.9, 97.1 [C(O)CH=], 44.5, 36.4 (2xCH<sub>3</sub>).

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):**  $\tilde{\nu}$  = 3052 (w), 2920 (w), 2803 (w), 1637 (s,  $\nu_{CO}$ ), 1563 (s), 1541 (s), 1432 (m), 1417 (m), 1355 (m), 1276 (m), 1236 (m), 1071 (m), 977 (w), 918 (w), 862 (w), 772 (m), 557 (w).

**Elementaranalyse:** C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·1.5 H<sub>2</sub>O (475.56 g/mol), theor.: C 75.78, H 6.57, N 5.89; exp.: C 76.12, H 6.67, N 5.43.

### 5.3.13 Synthese von (*R,S*)-2,2'-Bis[3,(5)-pyrazolyl]-1,1'-binaphthyl (19)

Die Verbindungen **S-18** bzw. **R-18** (700 mg, 1.53 mmol) werden in Ethanol (15 ml) gelöst und mit Hydrazinhydrat (2 ml) versetzt. Die Lösung wird für 6 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Ethanol-Hydrazin-Gemisch im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in Chloroform (30 ml) gelöst und mit Wasser (30 ml) gewaschen. Die organische Phase wird separiert und die wässrige Phase dreimal mit Chloroform (15 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels können die farblosen Feststoffe in Ausbeuten von 82% (1.26 mmol, 484 mg, **R-19**) bzw. 80% (1.22 mmol, 469 mg, **S-19**) erhalten werden.



**<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 14.40 (s, 2H, NH), 7.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.71 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.52 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.40 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 6.26 (s, 2H, H<sub>5pz</sub>), 4.77 (s, 2H, H<sub>4pz</sub>).

**<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):** δ = 12.75 (s, 2H, NH), 8.32 (s, 2H, H<sub>naph</sub>), 8.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 8.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.44 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.33–7.08 (m, 4H, H<sub>naph</sub>, H<sub>5pz</sub>), 6.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 5.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, H<sub>4pz</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (150.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 149.2 (C<sub>3pz</sub>), 135.7, 134.4, 132.6, 132.4, 129.5 (C<sub>5pz</sub>), 128.3, 127.9, 127.5, 127.2, 126.8, 125.9, 103.2 (C<sub>4pz</sub>).

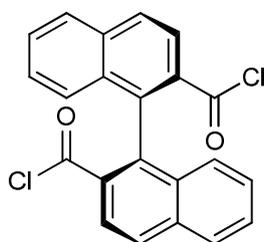
**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):**  $\tilde{\nu}$  = 3420 (m, ν<sub>NH</sub>), 3159 (s), 2923 (s), 1617 (w, ν<sub>C=N</sub>), 1507 (w), 1445 (w), 1361 (m), 1331 (m), 1209 (w), 1103 (w), 1051 (m), 1024 (w), 979 (w), 931 (w), 823 (s), 766 (s), 615 (w), 555 (w).

**Elementaranalyse:** C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> (386.45 g/mol), theor.: C 80.81, H 4.69, N 14.50; exp.: C 80.51, H 4.75, 14.33.

**Opt. rotation:**  $[\alpha]_D^{21} = -46$  in DMSO (0.25 g in 100 ml) und  $[\alpha]_D^{21} = +365$  in  $\text{CHCl}_3$  (0.1 g in 100 ml).

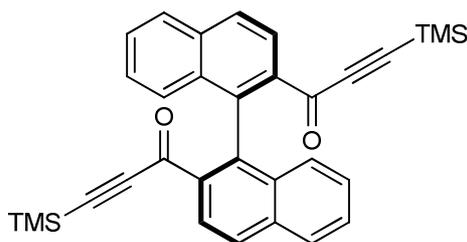
### 5.3.14 Synthese von (S)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonylchlorid (R-20)

Unter Stickstoffatmosphäre werden 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäure (**S-6**) (1.00 g, 2.92 mmol) in Thionylchlorid (5 ml) suspendiert und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Thionylchlorid destillativ entfernt und der erhaltene Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung in der Folgereaktion eingesetzt: Es wird ein quantitativer Umsatz angenommen.



### 5.3.15 (S)-1,1'-([1,1'-binaphthalen]-2,2'-diyl)bis(3-(trimethylsilyl)prop-2-yn-1-yn) (21)

Unter Schutzgasatmosphäre wird das Säurechlorid (1.21 g, 2.92 mmol) in trockenem Dichlormethan (20 ml) aufgenommen, 1,2-Bis-(TMS)-Acetylen (1.02 g, 6.0 mmol) hinzugegeben und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird langsam Aluminiumtrichlorid (0.8 g, 6.0 mmol) zu der Reaktionslösung gegeben. Nach 30 min Rühren bei 0 °C wird das Gemisch für weiter 5 h bei RT gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf eisgekühlte 1 N Salzsäure (20 ml) gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase mit Dichlormethan (20 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittel konnte das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 76% (1.12 g, 2.23 mmol) erhalten werden.

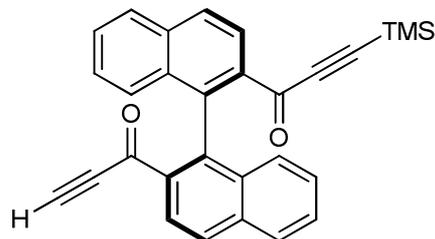


**$^1\text{H NMR}$  (600.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.20 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.3 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 8.02 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 14.8, 8.3 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.88 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.4 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.81 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.3 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.71–7.64 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.57–7.50 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.38 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.05 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.3, 1.1 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 6.91 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 6.87 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.5, 0.9 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 5.62 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.3 Hz, 1H), 0.34 (s, 9H,  $\text{H}_{\text{TMS}}$ ), 0.19 (s, 9H,  $\text{H}_{\text{TMS}}$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$  (150.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 189.4, 172.8, 161.5, 159.9, 157.1, 150.2, 145.9, 145.6, 143.4, 139.4, 137.3, 132.1, 130.3, 129.3, 128.8, 128.8, 126.6, 125.1, 124.8, 123.5, 123.1, 120.1, 100.5, 97.4, 62.7, 55.6, -0.6, -1.3.

### 5.3.16 (S)-1-(2'-propioloyl-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)-3-(trimethylsilyl)prop-2-yn-1-ol (22)

Zu einer Lösung von **21** (1.0 g, 1.99 mmol) in Ether (20 ml) wird eine wässrige Lösung von NaF (300 mg, 7.12 mmol) und Tetrabutylammoniumchlorid (200 mg, 0.61 mmol) gegeben und für 20 h stark gerührt. Anschließend werden die Phasen getrennt, die organische Phase 2 mal mit Wasser (20 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Es konnte ein Feststoff in einer Ausbeute von 73% (624 mg, 1.45 mmol) isoliert werden.

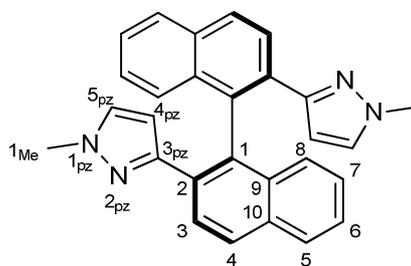


Da die Verbindung nicht vollständig aufgereinigt werden konnte, wurde auf eine vollständige Charakterisierung verzichtet.

**$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.28 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 9.4, 3.4 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.94–7.87 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.80 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 32.2, 8.0 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.57 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 9.4, 5.3 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 1.94 (s, 1H), 0.47 (s, 9H,  $\text{H}_{\text{TMS}}$ ).

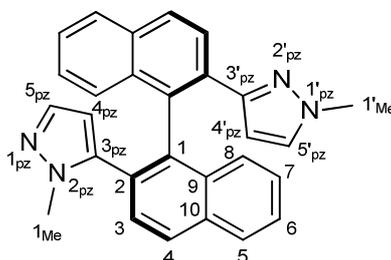
### 5.3.17 Synthese von (S)-2,2'-Bis[1-methyl-3,(5)-pyrazolyl]-1,1'-binaphthyl (S-23)

Unter Stickstoffatmosphäre wird Natriumhydrid (29.0 mg, 1.20 mmol) bei RT in trockenem THF (10 ml) suspendiert. Zur Suspension wird (S)-2,2'-Bis[3,(5)-pyrazolyl]-1,1'-binaphthyl (S-19) (200 mg, 0.52 mmol) hinzugegeben und für 15 min bei RT gerührt. Anschließend wird Methyljodid (156.0 mg, 1.10 mmol) langsam hinzugefügt und für weitere 3 h bei RT gerührt und danach für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff beinhaltet drei Isomere im Verhältnis 1:2:1 die durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>/Ethylacetat) getrennt werden können. Die gesamte Ausbeute beträgt 86% (186.5 mg, 0.45 mmol).



**<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 8.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.40 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.20–7.17 (m, 4H, H<sub>naph</sub>), 6.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, H<sub>5pz</sub>), 5.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 2H, H<sub>4pz</sub>), 3.76 (s, 6H, H<sub>1Me</sub>).

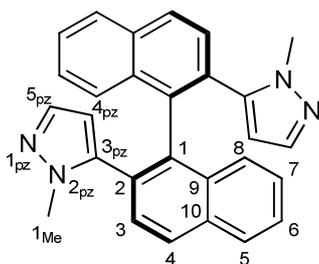
**<sup>13</sup>C NMR (150.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 150.5 (C<sub>3pz</sub>), 134.0, 133.7, 133.1, 131.4, 130.7 (C<sub>5pz</sub>), 128.3, 127.8, 126.7, 126.4, 126.4, 125.8, 105.7 (C<sub>4pz</sub>), 38.9.



**<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 1H, H<sub>naph</sub>), 8.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, H<sub>naph</sub>), 8.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 1H, H<sub>naph</sub>), 7.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 1H, H<sub>naph</sub>), 7.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 1H, H<sub>naph</sub>), 7.53 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1, 6.7, 1.3 Hz, 1H<sub>naph</sub>), 7.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H<sub>naph</sub>), 7.43–7.28 (m, 3H, H<sub>naph</sub>), 7.24–7.20 (m, 1H, H<sub>naph</sub>), 7.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 1H, H<sub>naph</sub>),

7.01 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 1H, H5'<sub>pz</sub>), 6.92 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 1H, H5<sub>pz</sub>), 5.38 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 1H, H4'<sub>pz</sub>), 4.95 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 1H, H4<sub>pz</sub>), 3.82 (s, 3H, H1<sub>Me</sub>), 3.38 (s, 3H, H1'<sub>Me</sub>).

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 150.7$  (C3<sub>pz</sub>), 141.6 (C3'<sub>pz</sub>), 138.1, 138.0 (C5'<sub>pz</sub>), 133.8, 133.6, 133.1, 132.8, 132.7, 131.3, 130.4 (C5<sub>pz</sub>), 128.7, 128.3, 128.2, 128.1, 128.1, 127.8, 127.3, 127.2, 126.9, 126.5, 126.3, 126.2, 125.7, 106.5 (C4'<sub>pz</sub>), 105.8 (C4<sub>pz</sub>), 39.0, 36.6.



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.99$ – $7.95$  (m, 4H, H<sub>naph</sub>), 7.55 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.39– $7.34$  (m, 4H, H<sub>naph</sub>), 7.28– $7.25$  (m, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.04 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.5$  Hz, 2H, H5<sub>pz</sub>), 5.15 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.5$  Hz, 2H, H4<sub>pz</sub>), 3.21 (s, 6H, H1<sub>Me</sub>).

$^{13}\text{C}$  NMR (150.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.8$  (C3<sub>pz</sub>), 137.7 (C5<sub>pz</sub>), 136.4, 134.1, 132.8, 128.4, 128.3, 127.7, 127.3, 127.2, 126.8, 106.3 (C4<sub>pz</sub>), 36.8 (C1<sub>Me</sub>).

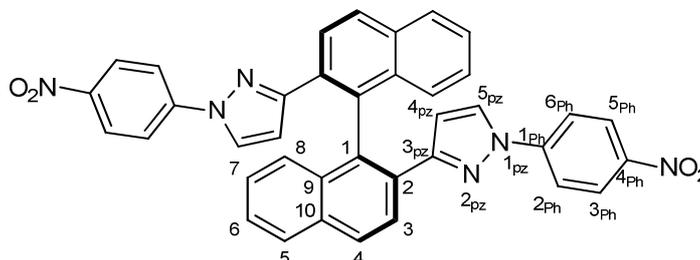
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3430$  (m), 3048 (w), 2924 (m), 1503 (m), 1471 (m), 1447 (w), 1424 (w), 1390 (m), 1338 (w), 1259 (m), 1091 (w), 1024 (w), 928 (w), 870 (w), 855 (w), 823 (s), 800 (s), 750 (w), 714 (w), 647 (w), 570 (w).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4$  (414.50 g/mol) theor.: C 81.13, H 5.53, N 13.52; exp.: C 79.93, H 5.67, 13.14.

### 5.3.18 Synthese von (R)-2,2'-bis(1-(4-nitrophenyl)pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl (R-24)

Unter Stickstoffatmosphäre werden (R)-2,2'-Bis[3,(5)-pyrazoly]-1,1'-binaphthyl] (**R-19**) (100 mg, 0.26 mmol) und Kaliumcarbonat (200.0 mg, 1.45 mmol) in trockenem DMSO (8 ml) gelöst und anschließend Fluor-4-nitrobenzol (91.0 mg, 0.65 mmol) hinzugegeben. Nach dem die Reaktionslösung für 20 h auf 115 °C erhitzt wurde, wird diese auf RT abgekühlt und mit Wasser (10 ml) und Dichlormethan (10 ml) versetzt. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase dreimal mit Wasser (jeweils 10 ml) gewaschen. Nach Entfernen des Dichlormethans im Vakuum wird der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch

(Ethylacetat / Hexan 10:1) aufgereinigt. Das Produkt **R-24** kann in einer Ausbeute von 68% (111.1 mg, 0.18 mmol) als roter Feststoff isoliert werden.



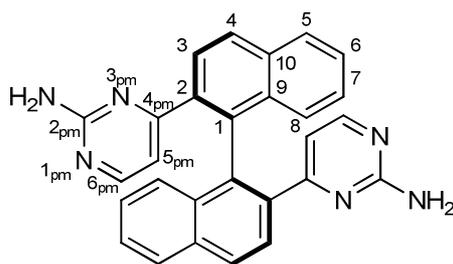
**$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.39 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.7 Hz,  $2\text{H}_{\text{naph}}$ ), 8.29 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 9.1 Hz,  $2\text{H}_{\text{naph}}$ ), 8.17 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 9.1 Hz, 4H,  $\text{H}_{3,5\text{Ph}}$ ), 8.12 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.7 Hz,  $2\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.98 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.1 Hz,  $2\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.60 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 9.1 Hz, 4H,  $\text{H}_{2,6\text{Ph}}$ ), 7.53 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 2.7 Hz, 4H,  $\text{H}_{5\text{pz}}$ ), 7.48 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.3 Hz,  $2\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.30–7.19 (m,  $4\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.16 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 9.1 Hz,  $2\text{H}_{\text{naph}}$ ), 5.55 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 2.6 Hz, 2H,  $\text{H}_{4\text{pz}}$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 153.9 ( $\text{C}_{3\text{pz}}$ ), 145.3, 144.3, 135.2, 133.9, 133.6, 130.3, 128.7, 128.1, 127.3 ( $\text{C}_{5\text{pz}}$ ), 126.9, 126.6, 126.4, 126.3, 126.1, 125.3 ( $\text{C}_{3,5\text{Ph}}$ ), 119.4, 118.2 ( $\text{C}_{2,6\text{Ph}}$ ), 117.5, 109.4 ( $\text{C}_{4\text{pz}}$ ).

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3115 (w), 3079 (w), 2923 (w), 2850 (w), 2443 (w), 1919 (w), 1730 (w), 1595 (s), 1582 (m), 1516 (s), 1439 (w), 1371 (w), 1338 (s), 1306 (s), 1268 (m), 1245 (s), 1177 (w), 1163 (w), 1110 (m), 1044 (w), 984 (w), 945 (w), 1309 (w), 852 (m), 824 (w), 759 (w), 749 (m), 684 (w), 570 (w), 493 (w).

### 5.3.19 Synthese von (*R*)-2,2'-Bis-4-[pyrimidin-2-amin]-1,1'-binaphthyl (**R-25**)

Unter Stickstoffatmosphäre werden (*R*)-2,2'-Bis[3-(dimethylamino)prop-2-enoyl]-1,1'-binaphthyl (**R-18**) (400 mg, 0.88 mmol), Guanidincarbonat (158.0 mg, 1.76 mmol) und Natriumhydroxid (70.0 mg, 1.76 mmol) in *n*-Butanol (10 ml) suspendiert und für 14 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt. Der dabei erhaltene Feststoff wird abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen. Das gewünschte Produkt **R-25** kann als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 49% (190.0 mg, 0.43 mmol) isoliert werden.



**$^1\text{H NMR}$  (600.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 7.98–7.93 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.68 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.5 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.57 (d, 2H,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 5.2 Hz,  $\text{H}_{6\text{pm}}$ ), 7.55–7.47 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.40–7.33 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 5.77 (d, 2H,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 5.1 Hz,  $\text{H}_{5\text{pm}}$ ), 5.64 (s, 4H, NH).

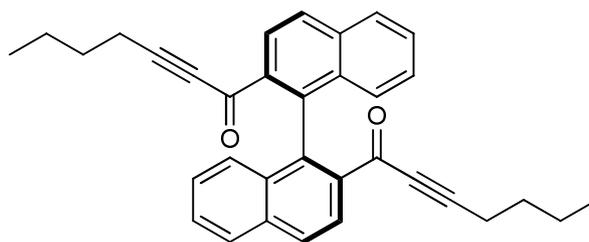
**$^{13}\text{C NMR}$  (150.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 166.9 ( $\text{C}_{2\text{pm}}$ ), 163.2 ( $\text{C}_{3\text{pm}}$ ), 157.1 ( $\text{C}_{6\text{pm}}$ ), 137.0, 134.6, 133.8, 133.2, 128.7, 128.4, 127.4, 127.2, 126.9, 126.8, 110.7 ( $\text{C}_{5\text{pm}}$ ).

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\tilde{\nu}$  = 3402 (m), 3316 (m), 3176 (m), 3056 (m), 2926 (w), 1624 (s), 1568 (vs), 1503 (w), 1454 (s), 1343 (w), 1262 (w), 1211 (w), 811 (m), 750 (m), 708 (w), 533 (w), 456 (w).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_6$  (440.47 g/mol) theor.: C 76.35, H 4.58, N 19.08; exp.: C 75.11, H 4.85, N 18.34.

### 5.3.20 Synthese von (*R*)-1,1'-([1,1'-Binaphthalen]-2,2'-diyl)bis(hept-2-yn-1-ol) (*R*-26)

Unter Stickstoffatmosphäre wird das Säurechlorid **R-20** (1.10 g, 2.92 mmol) in trockenem Dichlormethan (15 ml) suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Unter starkem Rühren wird langsam Aluminiumtrichlorid (779 mg, 5.84 mmol) hinzugegeben, für 10 min gerührt und anschließend wird über eine Spritze TMS-Hexin (900 mg, 5.84 mmol) zugeführt. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 0 °C gerührt, eine weitere Stunde bei RT und anschließend 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Gemisch auf eine 1 M HCl-Lösung (ca. 12 ml) gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase einmal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer gesättigten NaOH-Lösung und anschließend noch zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Entfernen des Lösungsmittels kann das gewünschte Produkt **R-26** in einer Ausbeute von 82% (1.12 g, 2.39 mmol) erhalten werden.



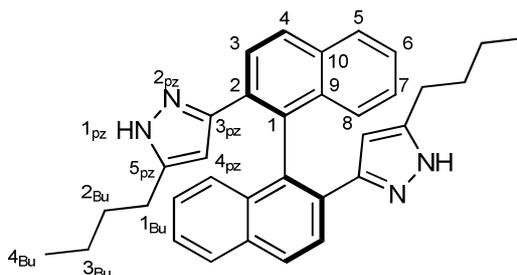
**$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.31 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 8.04 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.94 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.58–7.51 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.29–7.22 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.12 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 2.04–1.92 (m, 4H,  $\text{H}_{1\text{Bu}}$ ), 1.35–1.13 (m, 8H,  $\text{H}_{2\text{Bu}}, \text{H}_{3\text{Bu}}$ ), 0.83 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 6H,  $\text{H}_{4\text{Bu}}$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$  (150.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 178.5 (C=O), 138.9, 135.4, 134.8, 133.6, 128.5, 128.3, 128.3, 128.1, 127.8, 127.2, 126.6, 97.8 ( $\text{C}_{\text{Alkin}}$ ), 81.5 ( $\text{C}_{\text{Alkin}}$ ), 29.7 ( $\text{C}_{2\text{Bu}}$ ), 22.1 ( $\text{C}_{3\text{Bu}}$ ), 18.9 ( $\text{C}_{1\text{Bu}}$ ), 13.5 ( $\text{C}_{4\text{Bu}}$ ).

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3429 (m), 2958 (m), 2930 (m), 2859 (w), 2209 (m, Alkin), 1641 (s, C=O), 1631 (m), 1590 (m), 1557 (m), 1504 (w), 1456 (m), 1374 (w), 1323 (m), 1266 (m), 1235 (s), 1152 (m), 1025 (w), 930 (w), 834 (m), 801 (w), 761 (s), 729 (w), 562 (w).

### 5.3.21 Synthese von (*R*, *rac*)-2,2'-Bis(5-butyl-pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl (*R*-27, *rac*-27)

Das Ketoalkin ***R*-26** bzw. ***rac*-26** (1.10 g 2.38 mmol) wird in technischem Ethanol (15 ml) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird Hydrazinhydrat (1.00 g, 20 mmol) hinzugegeben und 1 h gerührt. Nach Erwärmen auf RT wird die Lösung weiter 20 h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel sowie überschüssiges Hydrazin im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgt über eine Kieselgelsäule ( $\text{SiO}_2$ ) mit einem Lösungsmittel-Gemisch aus Ethylacetat : Hexan (1:1). Nach Entfernen der Lösungsmittel kann das Bispyrazol ***R*-27** bzw. ***rac*-27** in einer Ausbeute von 71% (842 mg, 1.69 mmol) bzw. 75% (889 mg, 1.78 mmol) als beigefarbener Feststoff isoliert werden.



**$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 9.82 (s, 1H, NH), 7.99–7.95 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.91–7.85 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.42 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.1 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.21–7.14 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 5.52 (s, 2H,  $\text{H}_{4\text{pz}}$ ), 2.33 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.5 Hz, 4H,  $\text{H}_{1\text{Bu}}$ ), 1.33 (m, 4H,  $\text{H}_{2\text{Bu}}$ ), 1.06 (m, 4H,  $\text{H}_{3\text{Bu}}$ ), 0.76 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.3 Hz, 6H,  $\text{H}_{4\text{Bu}}$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$  (150.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 149.5 ( $\text{C}_{3\text{pz}}, \text{C}_{5\text{pz}}$ ), 146.6 ( $\text{C}_{3\text{pz}}, \text{C}_{5\text{pz}}$ ), 134.0, 133.4, 133.3, 129.9, 128.7, 128.1, 126.9, 126.7, 126.6, 126.4, 103.9 ( $\text{C}_{4\text{pz}}$ ), 31.2 ( $\text{C}_{2\text{Bu}}$ ), 26.6 ( $\text{C}_{1\text{Bu}}$ ), 22.1 ( $\text{C}_{3\text{Bu}}$ ), 13.8 ( $\text{C}_{4\text{Bu}}$ ).

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3412 (w), 3188 (m), 3102 (m), 3058 (m), 2954 (m), 2928 (s), 2857 (s), 1597 (m), 1506 (w), 1455 (m), 1376 (w), 1323 (w), 1257 (w), 1194 (w), 1159 (m), 1025 (m), 990 (m), 849 (m), 821 (s), 804 (s), 749 (s), 559 (w), 534 (w).

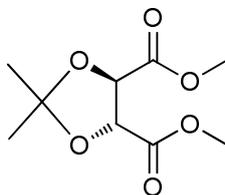
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4$  theor.: C 81.89, H 6.87, N 11.24; exp.: C 81.21, H 6.94, N 10.97.

**Opt. Rotation:**  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +31^\circ$  in  $\text{CHCl}_3$  (0.25 g in 100 ml).

### 5.3.22 (4R,5R)-Dimethyl-2,2'-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat (28a)

Unter Schutzgasatmosphäre wird ein Gemisch aus *L*-Dimethyltartrat (61.30 g, 344 mmol), Dimethoxypropan (220 ml, 1.77 mol) und *para*-Toluolsulfonsäure (250 mg, 1.31 mmol) in trockenem Toluol (170 ml) unter Rückfluss für 3.5 h erhitzt. Über eine Soxhlet Apparatur, die mit 4 Å Molekularsieb (50.00 g) gefüllt ist, wird das entstehende Methanol abgetrennt. Nach 2 h wird das Molekularsieb ausgetauscht und weitere 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung auf RT abgekühlt, Kaliumcarbonat (1.50 g, 10.8 mmol) zugegeben und über Nacht gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit je 100 ml gesättigter Boraxlösung, Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im

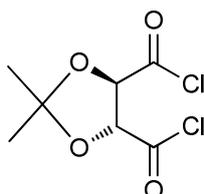
Vakuum kann das Rohprodukt **28a** durch eine Vakuumdestillation in einer Ausbeute von 30% (22.70 g, 104 mmol) isoliert werden.



$^1\text{H NMR}$  (600.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.81 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 3.82 (s, 6H, OMe), 1.49 (s, 6H, H<sub>1R</sub>).

### 5.3.23 (4R,5R)-2,2'-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonyldichlorid (**29**)

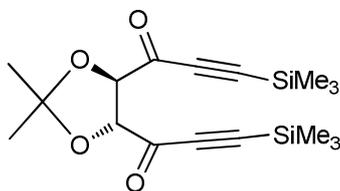
Unter Schutzgasatmosphäre wird zu einer, auf 0 °C gekühlten Suspension von (4R,5R)-Dimethyl-2,2'-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat (**28a**) (6.75 g, 28.8 mmol) in trockenem Toluol (25 ml), über einen Zeitraum von ca. 20 min tropfenweise Oxalylchlorid (15 ml, 158 mmol) gegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird die Suspension auf RT erwärmt und anschließend für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach rühren für 20 h bei RT wird der Feststoff unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Es kann ein hellbrauner Feststoff erhalten werden. Das Säurechlorid wird ohne Charakterisierung weiter umgesetzt, dabei wird eine quantitative Umsetzung angenommen.



### 5.3.24 Versuchte Synthese von 1,1'-((4R,5R)-2,2'-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(3-(trimethylsilyl)prop-2-yn-1-on) (**30**)

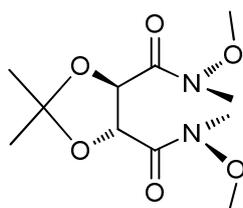
Unter Stickstoffatmosphäre wird das Säurechlorid **29** (6.53 g, 28.8 mmol) in trockenem Dichlormethan (100 ml) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird 1,2-Bis-(TMS)-Acetylen (10.14 g, 63.3 mmol) und über einen Zeitraum von 1.5 h werden in Aluminiumtrichlorid (15.25 g, 114.4 mmol) hinzugegeben. Nach 1 h bei 0 °C wird das Gemisch für weiter 45 min bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend auf eisgekühlte 1 N Salzsäure (100 ml) gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, die

wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es konnten mittels NMR Spektroskopie keine charakteristischen Signale der TMS-Gruppe gefunden werden.



### 5.3.25 (4*R*,5*R*)-*N,N'*-Dimethoxy-*N,N'*-2,2'-tetramethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxamid (**32a**)

Unter Stickstoffatmosphäre wird zu einer Lösung von *N,O*-Dimethylhydroxylamin hydrochlorid (2.00 g, 20.6 mmol) in trockenem Dichlormethan (20 ml) bei 0 °C in einem Zeitraum von 30 min Triethylaluminium (30.0 ml, 18.7 mmol, 0.6 M in THF) hinzuge tropft. Die Lösung wird für 15 min auf RT erwärmt, anschließend auf -10 °C abgekühlt und 2,3-*O*-Isoheptyliden-*L*-tartrat **28a** ( 1.00 g, 4.67 mmol) gelöst in Dichlormethan (10 ml) innerhalb von 30 min hinzugegeben. Nach 2 h Rühren bei -10 °C wird 1 N Salzsäure hinzugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 x 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (2 x 10 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt **32a** kann als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 81% (1.04 g, 3.77 mmol) isoliert werden.

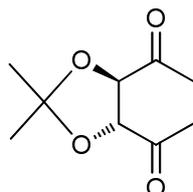


<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.16 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 3.69 (s, 6H, OMe), 3.22 (s, 6H, NMe), 1.51 (s, 6H, H<sub>1R</sub>).

### 5.3.26 1,1'-((4*R*,5*R*)-2,2'-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)diethanon (**33a**)

Unter Stickstoffatmosphäre wird zu einer Lösung des Amids **32a** (1.04 g, 3.77 mmol) in THF (35 ml) bei 0 °C über einen Zeitraum von 20 min Methylgrignard (3 N in THF, 8.5 ml,

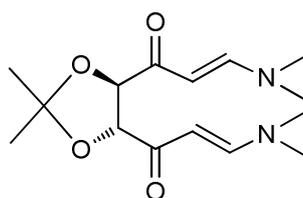
25.5 mmol) hinzugetropft. Nach 3 h Rühren bei 0 °C wird die Reaktionslösung mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung gequenchet und anschließend mit 1 N Salzsäure angesäuert. Das Produkt wird mit Ethylacetat extrahiert und die Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wird der erhaltene Feststoff in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Diketon **33a** kann in einer Ausbeute von 86% (0.60 g, 3.23 mmol) erhalten werden.



$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.55 (s, 2H, H1), 2.31 (s, 6H, OMe), 1.43 (s, 6H, H1<sub>R</sub>).

### 5.3.27 1,1'-((4R,5R)-2,2'-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(3-(dimethylamino)prop-2-en-1-on) (**34a**)

Die Verbindung **33a** (600 mg, 3.23 mmol) wird in DMF-DMA (4 mL) gelöst und für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird überschüssiges DMF-DMA im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgt über eine Kieselgelsäule ( $\text{SiO}_2$ /Ethylacetat : Ethanol 4:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels kann das gewünschte Produkt **34a** als roter Feststoff in einer Ausbeute von 88% (840 mg, 2.84 mmol) isoliert werden.



$^1\text{H-NMR}$  (600.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.58 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 12.6$  Hz, 2H, =HCNMe<sub>2</sub>), 5.33 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 12.6$  Hz, 2H, C(O)CH=); 4.53 (s, 2H, H1); 3.00, 2.75 (2×s, 12H, NMe<sub>2</sub>); 1.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

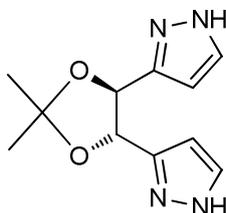
$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 193.9 (CO), 153.6 (=HCNMe<sub>2</sub>), 111.4, 91.5 (C(O)CH=), 82.3, 44.8, 37.0 (2× NMe<sub>2</sub>), 26.6 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2982 (m); 2929 (m); 2816 (w); 1651 (s); 1567 (s); 1491 (m); 1435 (s); 1361 (s); 1273 (m); 1234 (m); 1165 (m); 1109 (m); 1084 (m); 878 (m); 775 (m); 712 (m).

**Elementaranalyse:** C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (296.36 g/mol), theor.: C 60.79, H 8.16, N 9.45; exp.: C 57.66, H 8.00, N 9.40.

### 5.3.28 3,3'-((4*S*,5*S*)-2,2'-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bispyrazol (35a)

Die Verbindung **34a** (840 mg, 2.84 mmol) wird in Ethanol (10 ml) gelöst und mit Hydrazinhydrat (0.6 ml) versetzt. Die Lösung wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Ethanol-Hydrazin-Gemisch im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird mit Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Pyrazol **35a** kann als ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 64% (426 mg, 1.82 mmol) erhalten werden.



**<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN):** δ = 11.16 (s, 2H, N-H), 7.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 2H, H5<sub>pz</sub>), 6.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 2H, H4<sub>pz</sub>), 5.14 (s, 2H, H1); 1.52 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (150.9 MHz, CD<sub>3</sub>OD):** δ = 149.9 (C3<sub>pz</sub>), 130.7 (C5<sub>pz</sub>), 111.1, 104.5 (C4<sub>pz</sub>), 79.1 (C1), 27.3 (CH<sub>3</sub>).

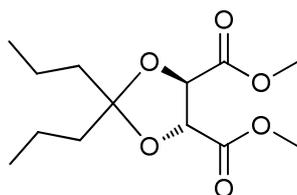
**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3294 (s); 3190 (s); 3062 (m); 2985 (s); 2921 (m); 1635 (w); 1538 (m); 1469 (m); 1383 (s); 1350 (m); 1222 (s); 1197 (m); 1161 (s); 1099 (m); 1053 (s); 1038 (s); 986 (m); 885 (s); 780 (m); 766 (m).

**Elementaranalyse:** C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (234.25 g/mol), theor.: C 56.40, H 6.02, N 23.92; exp.: C 56.05, H 6.18, N 23.48.

### 5.3.29 Synthese von (4*R*,5*R*)-Dimethyl-2,2'-dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat (28b)

Unter Stickstoffatmosphäre wird 4-Heptanon (10.03 g, 12.5 ml, 84.2 mmol) in trockenem Toluol (300 ml) gelöst und anschließend Trimethylorthoformat (11.62 g, 109.5 mmol) und katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei RT gerührt und danach (*R,R*)-Dimethyltartrat (15.00 g, 84.2 mmol) hinzugegeben. Das während der Reaktion entstehende Methanol wird als ein azeotropes Gemisch aus

Toluol/Methanol bei einer Ölbad-Temperatur von 90–105 °C innerhalb von 4 h destillativ entfernt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Diethylether (50 ml) aufgenommen. Die Lösung wird mit einer 1 M Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser (2 x 30 ml) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels, kann das Produkt **28b** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 19.3 g (83%, 70.4 mmol) erhalten werden.



<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.72 (s, 2H, H1), 3.81 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.65 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 10.3, 6.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47–1.34 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (150.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.0 (O=COMe), 117.3, 77.2, 52.9 (OCH<sub>3</sub>), 39.4, 17.0, 14.3.

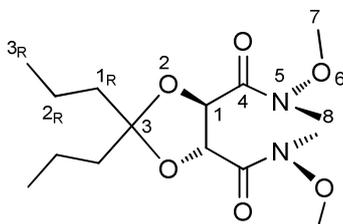
IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>): 2961 (s), 2875 (m), 1762 (s), 1438 (m), 1374 (m), 1222 (s), 1169 (s), 1115 (s), 1022 (m), 955 (w), 906 (w), 844 (w), 750 (w), 554 (w).

Elementaranalyse: C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (274.31 g/mol), theor.: C 56.92, H 8.08; exp.: C 56.74, H 7.72.

### 5.3.30 Synthese von (4R,5R)-N,N-Dimethoxy-N,N-dimethyl-2,2'-dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxamid (32b)

Unter Stickstoffatmosphäre wird zu einer Lösung von N,O-Dimethylhydroxylaminhydrochlorid (7.96 g, 81.6 mmol) in trockenem Dichlormethan (75 ml) bei 0 °C in einem Zeitraum von 30 min Trimethylaluminium (83.3 ml, 50.0 mmol, 0.6 M in THF) hinzu getropft. Die Lösung wird für 15 min auf RT erwärmt, anschließend auf -10 °C abgekühlt und innerhalb von 30 min 2,3-O-Isoheptyliden-L-tartrat (4.36 g, 15.9 mmol) gelöst in Dichlormethan (10 ml) hinzugegeben. Nach 2 h Rühren bei -10 °C wird die Reaktionslösung mit 1 N Salzsäure versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 x 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (2 x 30 ml) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und

säulenchromatographischer Aufreinigung über eine Kieselgelsäule (SiO<sub>2</sub>/Ethylacetat) kann das Produkt **32b** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 2.51 g (7.6 mmol, 48%) isoliert werden.



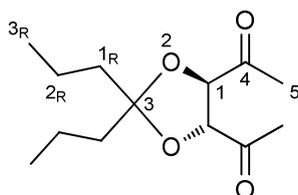
<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.09 (s, 2H, H1), 3.68 (s, 6H, H7), 3.20 (s, 6H, H8), 1.80–1.59 (m, 4H, H1<sub>R</sub>), 1.53–1.31 (m, 4H, H2<sub>R</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 6H, H3<sub>R</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.0 (CO), 116.3, 75.0 (C1), 61.8 (C7), 39.6 (C1<sub>R</sub>), 32.5 (C8), 17.2 (C2<sub>R</sub>), 14.4 (C3<sub>R</sub>).

IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>): 3508 (br w), 2961 (s), 2874 (m), 1670 (s), 1539 (w), 1464 (m) 1389 (m), 1318 (w), 1263 (w), 1170 (m), 1087 (m), 994 (m), 968 (m), 906 (w), 843 (w), 752 (w), 683 (w), 588 (w), 504 (w).

### 5.3.31 1,1'-((4R,5R)-2,2'-Dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)diethanon (**33b**)

Unter Stickstoffatmosphäre wird zu einer Lösung des Amids **32b** (2.50 g, 7.52 mmol) in THF (75 ml) bei 0 °C über einen Zeitraum von 30 min Methylgrignard (3 N in THF, 15.2 ml, 45.13 mmol) hinzuge tropft. Nach 3 h Rühren bei 0 °C wird die Reaktionslösung mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung gequencht und anschließend mit 1 N Salzsäure angesäuert. Das Produkt wird mit Ethylacetat extrahiert und die Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann das Diketon **33b** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 88% (1.61 g, 6.64 mmol) isoliert werden.



<sup>1</sup>H NMR (600.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.48 (s, 2H, H1), 2.30 (s, 6H, H5), 1.62–1.55 (m, 4H, H1<sub>R</sub>), 1.44–1.36 (m, 4H, H2<sub>R</sub>), 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 6H, H3<sub>R</sub>).

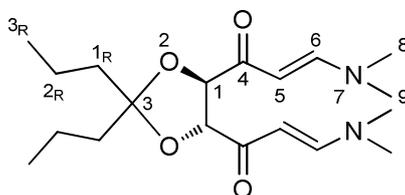
$^{13}\text{C}$  NMR (150.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 206.5 (C4), 116.1 (C3), 81.9 (C1), 39.2 (C1<sub>R</sub>), 26.9 (C5), 17.2 (C2<sub>R</sub>), 14.3 (C1<sub>R</sub>).

IR (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2962 (s), 2875 (m), 1842 (w), 1727 (s, C=O), 1465 (w), 1419 (w), 1357 (m), 1317 (w), 1239 (w), 1167 (m), 1141 (w), 1104 (m), 949 (m), 906 (w), 843 (w), 504 (w).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  (330.42 g/mol), theor.: C 61.79, H 9.15; exp.: C 61.57, H 8.72.

### 5.3.32 1,1'-((4*R*,5*R*)-2,2'-Dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(3-(dimethylamino)prop-2-en-1-on) (34b)

Die Verbindung **33b** (1.50 g, 6.19 mmol) wird in DMF-DMA (8 ml) gelöst und für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird überschüssiges DMF-DMA im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung über eine Kieselgelsäule ( $\text{SiO}_2$ /Ethylacetat : Ethanol 4:1) wird das Lösungsmittel entfernt. Das gewünschte Produkt **34b** kann als rotes Öl in einer Ausbeute von 68% (1.51 g, 4.23 mmol) isoliert werden.



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.67 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 12.6$  Hz, 2H, H6), 5.44 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 12.6$  Hz, 2H, H5), 4.55 (s, 2H, H1), 3.08, 2.84 (2xs, 12H, H8,9), 1.67 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ , 3.1 Hz, 2H, H1<sub>R</sub>), 1.45 (tt,  $^3J_{\text{H,H}} = 13.8$ , 7.0 Hz, 2H, H2<sub>R</sub>), 0.90 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 6H, H3<sub>R</sub>).

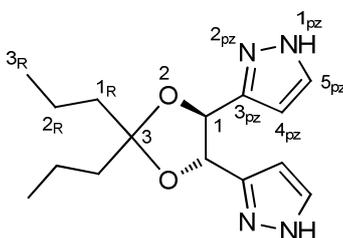
$^{13}\text{C}$  NMR (150.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 194.1 (CO), 153.8 (C6), 114.9, 92.0 (C5), 82.7 (C1), 45.0, (8,9), 39.7 (C1<sub>R</sub>), 37.3 (8,9), 17.4. (C2<sub>R</sub>), 14.5 (C3<sub>R</sub>)

IR (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3459 (br m), 2958 (s), 2872 (m), 2808 (w), 1647 (m) 1564 (s), 1489 (w), 1420 (m), 1359 (m), 1277 (m), 1233 (w), 1196 (w), 1167 (w), 1139 (w), 1105 (m) 1060 (m), 945 (m), 906 (w), 856 (w), 781 (w), 719 (w), 673 /w), 603 (w), 524 (w).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$  (352.47 g/mol), theor.: C 64.74, H 9.15, N 7.95; exp.: C 62.59, H 9.00, N 7.78.

### 5.3.33 3,3'-((4S,5S)-2,2'-Dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(pyrazol) (35b)

Die Verbindung **34b** (1.40 g, 3.97 mmol) wird in Ethanol (15 ml) gelöst, mit Hydrazinhydrat (2 ml) versetzt und für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Ethanol-Hydrazin-Gemisch im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in Ethylacetat (30 ml) aufgenommen und mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (3 x 15 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Pyrazol **35b** kann als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 89% (1.02 g, 3.52 mmol) erhalten werden.



**<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 12.30 (s, 2H, NH), 7.19 (br s, 2H, H<sub>5pz</sub>), 6.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, H<sub>4pz</sub>), 4.98 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 1.90–1.74 (m, 4H, H<sub>1R</sub>), 1.67–1.47 (m, 4H, H<sub>2R</sub>), 0.97 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 6H, H<sub>3R</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 147.9 (C<sub>3pz</sub>), 130.7 (C<sub>5pz</sub>), 113.3 (C<sub>3</sub>), 102.4 (C<sub>4pz</sub>), 79.3 (C<sub>1</sub>), 40.7 (C<sub>1R</sub>), 17.3 (C<sub>2R</sub>), 14.6 (C<sub>2R</sub>).

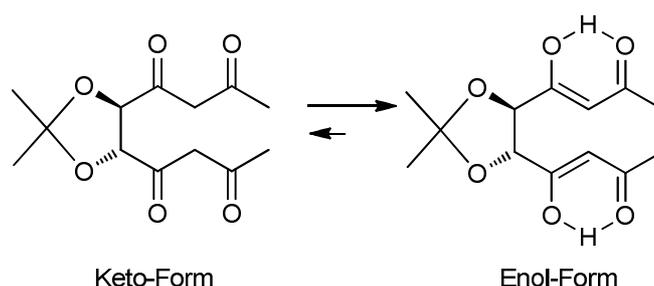
**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3189 (br s, NH), 3055 (m), 2960 (s), 2911 (s), 2874 (s), 2741 (w), 1636 (w, C=N), 1545 (w), 1467(w), 1375 (m), 1340 (w), 1311 (w), 1294 (w), 1258 (w), 1196 (s), 1164 (m), 1089 (m), 1067 (s), 996 (m), 955 (m), 930 (w), 855 (m), 767 (s), 703 (w), 621 (w), 549 (w), 498 (w).

**Elementaranalyse:** C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (291.37 g/mol), theor.: C 61.83, H 7.96, N 19.23; exp.: C 61.88, H 7.78, N 19.33.

### 5.3.34 Synthese von 1,1'-((4R,5R)-2,2'-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(butan-1,3-dion) (36)

Unter Stickstoffatmosphäre werden der Diester **28a** (3.00 g, 13.75 mmol) und Natriummethanolat (1.49 g, 27.58 mmol) in absoluten THF (25 ml) gelöst und 10 min bei RT gerührt. Anschließend wird Aceton (1.16 g, 27.5 mmol) gelöst in THF (5 ml) hinzugegeben und für 2 h auf 50 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene

Feststoff in Dichlormethan (15 ml) und Wasser (15 ml) gelöst und vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Dabei ist darauf zu achten, dass die Lösung nicht angesäuert wird. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann das Produkt **36** in einer Ausbeute von 48% (1.40 g, 5.18 mmol) erhalten werden. Dieses wird ohne weiter Aufreinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.



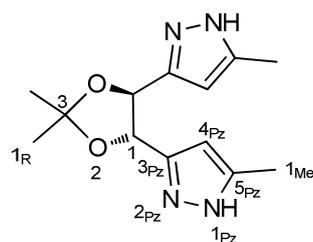
Die Zuordnung der NMR Peaks ist nicht Vollständig, da eine Keton-Enol-Tautomerie vorliegt.

$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.12 (s, 1H, OH), 5.90 (s, 2H), 4.59 (s, 2H), 3.93 (s, 1H), 2.11 (s, 6H), 1.49 (s, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 191.9, 190.7, 125.6, 112.8, 97.7, 80.0, 28.4, 26.5, 26.1, 24.6.

### 5.3.35 Synthese von 3,3'-((4S,5S)-2,2'-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(5-methyl-pyrazol) (**37**)

Das Tetraketon **36** (1.40 g, 5.18 mmol) wird in Ethanol (10 ml) gelöst und anschließend mit Hydrazinhydrat (2 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel und überschüssiges Hydrazinhydrat im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird auf eine Kieselgelsäule ( $\text{SiO}_2$ /Ethylacetat) aufgebracht und mit Ethylacetat solange gewaschen bis auf der DC keine Substanz mehr detektiert werden kann. Anschließend wird mit einem Gemisch aus Ethylacetat / Aceton 1:1 das gewünschte Pyrazol von der Kieselgelsäule gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittel kann das Produkt **37** als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 69% (937.5 mg, 3.57 mmol) erhalten werden.



**$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 11.58 (br s, 2H, N-H), 6.04, 6.03 (2xs, 2H,  $\text{H}_{4\text{Pz}}$ ), 5.01, 4.99 (2xs, 2H,  $\text{H}_1$ ), 2.12, 2.10. (2xs, 6H,  $\text{H}_{1\text{Me}}$ ), 1.55 (s, 6H,  $\text{H}_{1\text{R}}$ ).

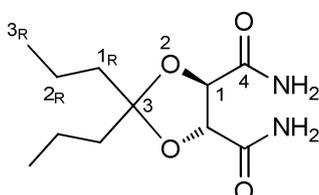
**$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 147.8 ( $\text{C}_{3\text{Pz}}$ ), 141.9 ( $\text{C}_{5\text{Pz}}$ ), 109.8 ( $\text{C}_3$ ), 102.3 ( $\text{C}_{4\text{Pz}}$ ), 102.1 ( $\text{C}_{4\text{Pz}}$ ), 78.2–78.0 (m,  $\text{C}_1$ ), 27.1 ( $\text{C}_{1\text{R}}$ ), 11.3 ( $\text{C}_{1\text{Me}}$ ).

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3208 (s), 3144 (s), 3047 (m), 2986 (s), 2932 (m), 1637 (w), 1581 (m), 1439 (m), 1374 (m), 1232 (s), 1163 (s), 1052 (s), 1003 (m), 889 (s), 803 (m), 700 (w), 661 (w), 569 (w), 508 (w).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$  (262.32 g/mol) theor.: C 59.52, H 6.92, N 21.36; exp.: C 59.16, H 6.94, N 20.09.

### 5.3.36 Synthese von (4*R*,5*R*)-2,2'-dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxamid (38)

Der Diester **28b** (2.60 g, 9.5 mmol) wird in Methanol (25 ml) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird für 1 min Ammoniakgas durch die Lösung geleitet und 24 h bei 0 °C gerührt. Nach Erwärmen auf RT wird das Methanol entfernt und der farblose gallertartige Feststoff mit wenig Pentan gewaschen. Durch Trocknen im Vakuum kann das gewünschte Produkt **38** in einer Ausbeute von 96% (2.23 g, 9.1 mmol) isoliert werden.



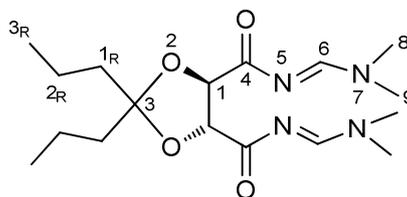
**$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 6.95 (s, 2H, NH), 6.64 (s, 2H, NH), 4.51 (s, 2H,  $\text{H}_1$ ), 1.66 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.0, 5.9$  Hz, 4H,  $\text{H}_{1\text{R}}$ ), 1.48–1.31 (m, 4H,  $\text{H}_{2\text{R}}$ ), 0.91 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 4H,  $\text{H}_{3\text{R}}$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 172.6 ( $\text{C}_4$ ), 116.1 ( $\text{C}_3$ ), 77.2 ( $\text{C}_1$ ), 39.3 ( $\text{C}_{1\text{R}}$ ), 17.1 ( $\text{C}_{2\text{R}}$ ), 14.3 ( $\text{C}_{1\text{R}}$ ).

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3416 (s, NH), 3321 (m), 3198 (m), 2962 (m), 2874 (w), 1650 (s, CO), 1614 (m), 1456 (w), 1401 (m), 1311 (w), 1280 (w), 1262 (w), 1243 (w), 1204 (w), 1166 (m), 1133 (w), 1080 (m), 1055 (w), 1025 (w), 1001 (w), 959 (w), 836 (w), 781 (w), 743 (w), 630 (m), 550 (w), 493 (w).

### 5.3.37 Bis[(dimethylamino)methylen]diamid (39)

Das Dicarboxamid **38** (500 mg, 2.05 mmol) wird in DMF-DMA (2 ml) gelöst und für 3 h bei offenem Kolben auf 115 °C erhitzt. Anschließend wird das überschüssige DMF-DMA im Vakuum entfernt. Das Produkt **39** kann als gelbliches hoch viskoses Öl in einer quantitativen Ausbeute (725 mg, 2.05 mmol) isoliert werden.



**$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.47 (s, 2H, H6), 4.74 (s, 2H, H1), 3.07 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 19.2 Hz, 12H), 1.72 (dt,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 10.0, 5.0 Hz, 4H, H1<sub>R</sub>), 1.60–1.39 (m, 4H, H2<sub>R</sub>), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.3 Hz, 6H, H3<sub>R</sub>).

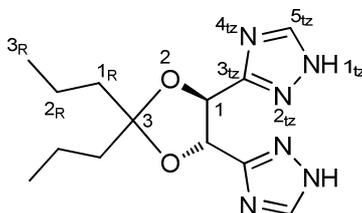
**$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 182.4, 160.5, 115.6, 82.1, 41.4, 40.3, 35.4, 17.0, 14.5.

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3477 (m), 3419 (br m), 2962 (m), 2935 (m), 2874 (w), 1676 (s, CO), 1614 (M), 1456 (w), 1406 (w), 1315 (w), 1263 (w), 1242 (w), 1197 (w), 1168 (m), 1140 (w), 1106 (m), 970 (w), 947 (w), 854 (w), 811 (w), 569 (br w).

### 5.3.38 3,3'-((4S,5S)-2,2'-Dipropyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(1H-1,2,4-triazol) (40)

Aminopropenon **39** (650 mg, 1.83 mmol) wird in Eisessig (10 ml) vorgelegt und anschließend mit Hydrazinhydrat (2 ml) versetzt. Nach Erhitzen für 12 h auf 90 °C wird im Vakuum die Essigsäure sowie überschüssiges Hydrazin entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in wenig Ethylacetat gelöst und auf eine Kieselgelsäule (Ethylacetat / Hexan 2:1) aufgebracht. Achtung das Triazol zeigt nach Aufbringen auf eine DC mit Fluoreszenzindikator weder Fluoreszenzminderung oder Fluoreszenz, auch das Anfärben mit Joddämpfen ist nicht

erfolgreich. Es sollte versucht werden das Triazol mit Ekkerts-Reagenz sichtbar zu machen. Das Bistriazol **40** kann in einer Ausbeute von 45% (240 mg, 0.82 mmol) erhalten werden.



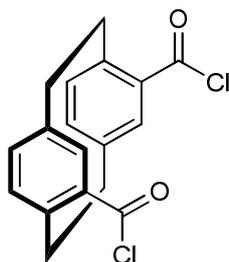
**<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 8.11 (s, 2H, H5<sub>tz</sub>), 5.43 (s, 2H, H1), 1.85–1.70 (m, 4H, H1<sub>R</sub>), 1.59–1.35 (m, 4H, H2<sub>R</sub>), 0.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 6H, H3<sub>R</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 157.5 (C3<sub>tz</sub>), 146.5 (C5<sub>tz</sub>), 115.5 (C3), 75.8 (C1), 40.1 (C1<sub>R</sub>), 17.2 (C2<sub>R</sub>), 14.4 (C3<sub>R</sub>).

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3402 (br m, NH), 3126 (s), 2961 (s), 2934 (s), 2874 (m), 1617 (m) 1523 (w), 1466 (m), 1375 (w), 1348 (w), 1295 (w), 1262 (m), 1213 (w), 1192 (w), 1170 (m), 1141 (w), 1090 (m), 980 (w), 955 (m), 905 (w), 862 (w), 806 (w), 764 (w), 643 (w), 492 (w).

### 5.3.39 Synthese von *rac*-3,11-Dicarbonylchlorid-[2,2]-paracyclophan (**42**)

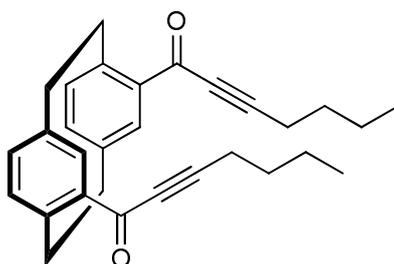
Unter Stickstoffatmosphäre wird die Dicarbonsäure **41** (650 mg, 2.18 mmol) in Thionylchlorid (5 ml) gelöst und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum über eine separate Kühlfalle entfernt. Es wird ein vollständiger Umsatz zum Säurechlorid **42** (730 mg, 2.18 mmol) angenommen.



### 5.3.40 Synthese von *rac*-([2,2]-Paracyclophan-3,11-diyl)bis(hept-2-yn-1-on) (**43**)

Unter Stickstoffatmosphäre wird das Säurechlorid (730 mg, 2.18 mmol) in trockenem Dichlormethan (10 ml) gelöst und über ein Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Unter starkem Rühren

erfolgt nun die Zugabe von TMS-Hexin (1.00 g, 6.53 mmol) und Aluminiumtrichlorid (871.5 mg, 6.53 mmol). Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 0 °C und anschließend 20 h bei RT gerührt. Danach wird das Gemisch auf eine 1 M HCl-Lösung (ca. 12 ml) gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden erst zweimal mit einer gesättigten NaOH-Lösung und anschließend zweimal mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels kann das gewünschte Produkt **43** als gelbes Öl in einer quantitativen Ausbeute (925 mg, 2.18 mmol) isoliert werden.

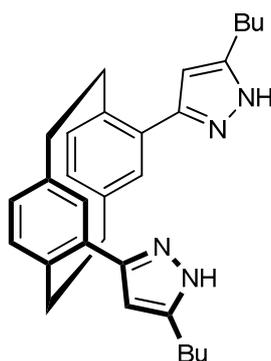


<sup>1</sup>H NMR (600.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2H), 6.74 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 6.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2H), 4.21–4.14 (m, 2H), 3.22 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 14.2, 5.4 Hz, 4H), 2.85–2.78 (m, 2H), 2.46 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2, 1.5 Hz, 4H), 1.64 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 14.7, 7.3 Hz, 4H), 1.48 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 13.0, 8.0, 6.3 Hz, 4H), 0.97 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (150.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 179.5, 142.4, 140.8, 137.2, 136.3, 136.2, 95.4, 80.9, 35.9, 34.1, 29.9, 22.3, 19.1, 13.7.

### 5.3.41 Synthese von *rac*-3,11-(Bis-(5-buthyl-pyrazol-3-yl))- [2,2]-paracyclophan (**44**)

Das Ketoalkin **43** (925 mg, 2.18 mmol) wird in Ethanol (10 ml) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird Hydrazinhydrat (1 ml) hinzugegeben und 1 h bei 0 °C gerührt. Nach Erwärmen auf RT wird die Lösung weitere 24 h bei RT gerührt und danach das Lösungsmittel und überschüssiges Hydrazinhydrat im Vakuum entfernt. Zum Rückstand wird Diethylether (10 ml) hinzugefügt, der Feststoff abfiltriert und mit Ether gewaschen. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand auf eine Kieselgelsäule (SiO<sub>2</sub>/Hexan) gegeben und mit Hexan gut gewaschen. Anschließend wird ein Gemisch aus Ethylacetat / Hexan 1:2 verwendet um das Produkt **44** von der Säule zu eluieren. Nach Entfernen der Lösungsmittel kann ein gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 46% (410 mg, 0.9 mmol) isoliert werden.



**$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 14.39 (s, 0.7H, NH), 11.48 (s, 0.8H, NH), 6.86 (s, 2H), 6.65 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 2H), 6.58 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 2H), 6.17 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{pz}}$ ), 3.84–3.73 (m, 2H), 3.10–2.95 (m, 2H), 2.87–2.64 (m, 6H), 2.52 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 20.0, 9.4$  Hz, 2H), 1.76–1.60 (m, 4H), 1.50–1.34 (m, 4H), 0.94 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 6H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 140.2, 137.7, 135.5, 132.4, 130.3, 103.5, 35.1, 33.9, 31.7, 26.9, 22.6, 14.0.

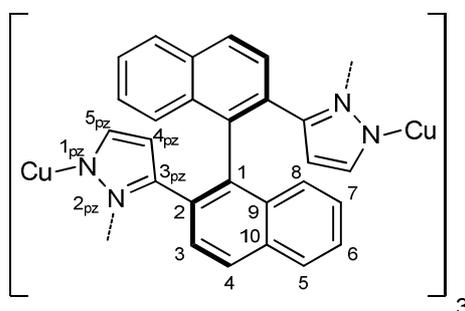
**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3383 (w), 3184 (m), 3128 (m), 3098 (m), 2955 (s), 2928 (s), 2856 (s), 1635 (w), 1577 (m), 1489 (w), 1466 (m), 1455 (m), 1434 (m), 1384 (w), 1311 (w), 1265 (w), 1165 (w), 1145 (w), 1104 (w), 1059 (w), 1024 (w), 991 (w), 905 (w), 862 (w), 803 (w), 728 (w), 644 (w), 503 (w).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4$  (450.63 g/mol) theor.: C 79.96, H 7.60, N 12.43; exp.: C 78.84, H 8.09, N 12.00.

## 5.4 Komplex Synthesen

### 5.4.1 Synthese von Cu<sub>6</sub>S-Pz<sub>3</sub> (**45**)

**S-19** (300 mg, 0.78 mmol) und [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> (490 mg, 1.56 mmol) werden unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluss in absolutem Acetonitril (20 ml) suspendiert. Nach 15 min erfolgt die Zugabe von Triethylamin (1 ml). Es bildet sich ein farbloser Feststoff, der nach weiteren 2.5 h Rühren bei RT abfiltriert und dreimal mit Acetonitril (5 ml) gewaschen wird. Durch anschließendes Trocknen im Vakuum kann das Produkt **45** in einer Ausbeute von 71% (281 mg, 0.55 mmol) erhalten werden.



**<sup>1</sup>H-NMR (600.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.71 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.44 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.07 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.44 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.51 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.97, 7.33 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.40 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.96, 7.34 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 6.52 (s, 2H, H<sub>5pz</sub>), 4.98 (s, 2H, H<sub>4pz</sub>).

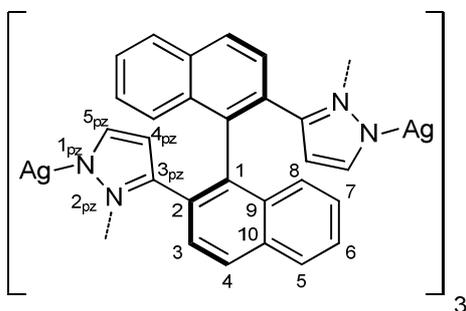
**<sup>13</sup>C-NMR (150.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 151.2 (C<sub>3pz</sub>), 139.9 (C<sub>5pz</sub>), 136.5, 134.5, 132.7, 132.3, 128.4, 127.9, 127.4, 127.1, 126.9, 126.0, 104.1 (C<sub>4pz</sub>).

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3438 (s), 3052 (w), 2923 (w), 1618 (m), 1497 (m), 1472 (m), 1451 (m), 1359 (m), 1319 (w), 1261 (m), 1140 (m), 1113 (m), 1085 (m), 1024 (m), 857 (w), 840 (w), 820 (s), 798 (m), 769 (s), 748 (m), 701 (w), 574 (w), 556 (w), 487 (w).

**Elementaranalyse:** C<sub>78</sub>H<sub>48</sub>Cu<sub>6</sub>N<sub>12</sub> (1534.51 g/mol) theor.: C 61.05, H 3.15, N 10.95. exp.: C 60.95, H 3.55, N 10.71.

### 5.4.2 Synthese von Ag<sub>6</sub>S-Pz<sub>3</sub> (46)

Unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluss werden **S-19** (200 mg, 0.52 mmol) und Ag<sub>2</sub>O (140 mg, 0.60 mmol) in absolutem Toluol (10 ml) suspendiert und für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Suspension über Celite filtriert und dreimal mit Toluol (5 ml) gewaschen. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in Dichlormethan (5 ml) gelöst und mit Diethylether (10 ml) versetzt, filtriert und dreimal mit Diethylether (5 ml) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum kann der Silber-Komplex **46** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 68% (210 mg, 0.35 mmol) erhalten werden.



**<sup>1</sup>H-NMR (600.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 7.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.68 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.65 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4, 9.17 Hz, 2H, H<sub>naph</sub>), 7.27 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.07, 8.07 Hz, H<sub>naph</sub>), 7.11 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.07, 8.07 Hz, H<sub>naph</sub>), 6.44 (s, 2H, H<sub>5pz</sub>), 5.33 (s, 2H, H<sub>4pz</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (150.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 152.1 (t, 6.93 Hz, C<sub>3pz</sub>), 141.5 (t, 6.93 Hz, C<sub>5pz</sub>), 137.1, 135.2, 133.4, 133.1, 129.3, 128.6, 128.3, 127.1-127.2 (m), 126.1, 103.9 (C<sub>4pz</sub>).

**<sup>109</sup>Ag-NMR (27.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 567.5 (s) (Standard: gesättigte Lösung von D<sub>2</sub>O / AgNO<sub>3</sub>)

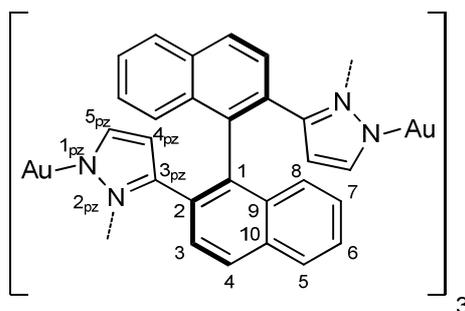
**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3438 (m), 3051 (m), 2961 (m), 1618 (w), 1495 (m), 1466 (m), 1449 (m), 1357 (m), 1312 (m), 1261 (s), 1132 (s), 1106 (s), 1024 (s), 819 (s), 766 (s), 748 (s), 700 (w), 641 (w), 572 (w), 554 (w), 485 (w), 421 (w).

**Elementaranalyse:** C<sub>78</sub>H<sub>48</sub>Ag<sub>6</sub>N<sub>12</sub> (+ 1 Molekül Toluol): theor.: C 53.94, H 2.98, N 8.87. exp.: C 54.05, H 2.91, N 8.77.

### 5.4.3 Synthese von Au<sub>6</sub>S-Pz<sub>3</sub> (47)

Unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluss wird zu einer Lösung von **S-19** (144 mg, 0.37 mmol) in entgastem Aceton (10 ml) eine Lösung von KOH in Methanol (2 ml, 0.38 M)

hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird in eine Suspension von  $[\text{AuCl}(\text{tth})]$  (234 mg, 0.75 mmol) in Aceton (10 ml) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h gerührt, der farblose Feststoff abfiltriert und mit Wasser (5 ml), Aceton (5 ml) und Dichlormethan (5 ml) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum kann ein nicht löslicher Feststoff in einer Ausbeute von 79% (230 mg, 0.30 mmol) isoliert werden.

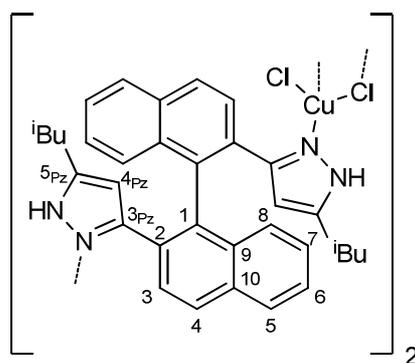


**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3429 (s), 3051 (w), 1617 (m), 1497 (m), 1472 (m), 1451 (m), 1319 (w), 1256 (w), 1141 (m), 1113 (w), 1085 (w), 1025 (w), 939 (w), 840 (w), 819 (s), 798 (w), 768 (s), 748 (s), 642 (w), 573 (w), 537 (w), 487 (w).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{Au}_6\text{N}_{12}$  (2335.05 g/mol): theor.: C 40.12, H 2.07, N 7.16. exp.: C 39.73, H 2.70, N 6.38.

#### 5.4.4 Umsetzung von *rac*-2,2'-Bis(5-butyl-pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl mit Kupfer(II)chlorid (*rac*-48)

Zu *rac*-2,2'-Bis(5-butyl-pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl (50 mg, 0.1 mmol) *rac*-27 suspendiert in Aceton (4 ml) wird Kupfer(II)chlorid (13.5 mg, 0.1 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 6 h bei RT gerührt und anschließend mit Pentan (4 ml) versetzt. Das Produkt *rac*-48 kann als grüner Feststoff in einer Ausbeute von 78% (50 mg, 0.04 mmol) isoliert werden.

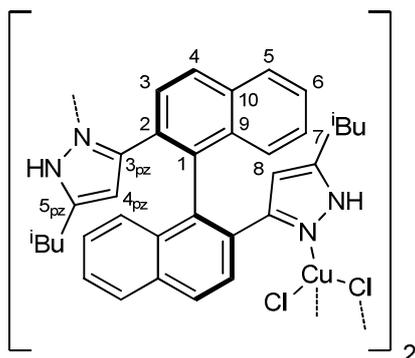


**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3363 (s), 3307 (s), 2955 (m), 2929 (s), 2868 (m), 1620 (m), 1568 (m), 1505 (m), 1455 (m), 1424 (w), 1378 (w), 1354 (w), 1322 (w), 1275 (w), 1257 (w), 1180 (m), 1103 (m), 1084 (m), 1033 (m), 857 (w), 823 (s), 807 (s), 753 (s), 700 (w), 667 (w), 571 (w), 533 (w), 486 (w).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{68}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{Cl}_4\text{Cu}_2 \cdot 2.75x \text{CHCl}_3$  (1266.18 + 328.26): theor.: C 53.29, H 4.54, N 7.03. exp.: C 53.34, H 4.18, N 7.07.

#### 5.4.5 Umsetzung von *R*-2,2'-Bis(5-butyl-pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl mit Kupfer(II)chlorid (*R*-48)

Zu (*R*)-2,2'-Bis(5-butyl-pyrazol-3-yl)-1,1'-binaphthyl **R-27** (50 mg, 0.1 mmol) suspendiert in Aceton (4 ml) wird Kupfer(II)chlorid (13.5 mg, 0.1 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 6 h bei RT gerührt und anschließend mit Pentan (4 ml) versetzt. Das Produkt **R-48** kann als roter Feststoff in einer Ausbeute von 73% (46.2 mg, 0.036 mmol) isoliert werden.



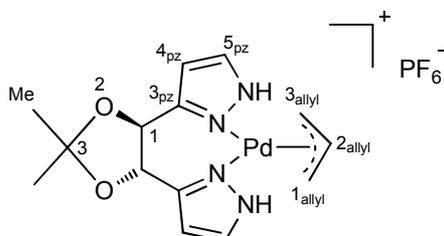
**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3262 (s), 3055 (m), 2954 (s), 2928 (s), 2868 (m), 1618 (m), 1598 (w), 1560 (m), 1505 (m), 1455 (m), 1423 (w), 1376 (w), 1352 (w), 1325 (w), 1272 (w), 1257 (w), 1165 (m), 1103 (m), 1082 (m), 1027 (m), 941 (w), 856 (w), 820 (s), 807 (s), 750 (s), 712 (w), 700 (w), 670 (w), 627 (w), 559 (w), 533 (w), 420 (w).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{68}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{Cl}_4\text{Cu}_2$  (1266.18): theor.: C 65.52, H 6.39, N 8.26. Found: C 64.31, H 6.20, N 8.09.

#### 5.4.6 Synthese von $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})(\text{Pz})]\text{PF}_6$ (**49**)

Unter Stickstoffatmosphäre werden Allylpalladium(II)chlorid-Dimer (50 mg, 137  $\mu\text{mol}$ ) und Dioxolanpyrazol **35a** (64 mg, 273  $\mu\text{mol}$ ) in trockenem Dichlormethan (5 ml) suspendiert und

3 h gerührt. Anschließend wird Silberhexafluorophosphat (69 mg, 273  $\mu\text{mol}$ ) hinzugegeben und weitere 2 h bei RT gerührt. Das ausgefallene Silberchlorid wird nach beendeter Reaktion abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vakuum entfernt. Der Komplex **49** kann als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 98% (157 mg, 267  $\mu\text{mol}$ ) isoliert werden.



**$^1\text{H-NMR}$  (600.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 11.05 (s, 1H, NH), 10.97 (s, 1H, NH), 7.78–7.74 (m, 2H,  $\text{H}_{5_{\text{pz}}}$ ), 6.52–6.55 (m, 2H,  $\text{H}_{4_{\text{pz}}}$ ), 5.88 (s, 1H,  $\text{H}_{2_{\text{allyl}}}$ ), 5.10–5.02 (m, 2H, H1), 4.43–4.32 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{allyl}}$ ), 3.46–3.28 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{allyl}}$ ), 1.59–1.50 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Me}}$ ).

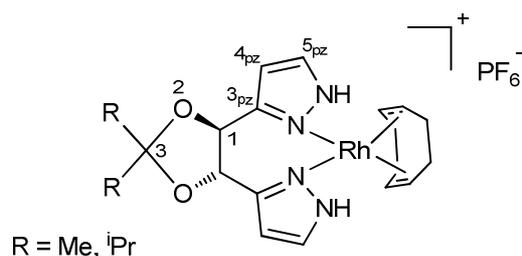
**$^{13}\text{C-NMR}$  (150.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 152.9, 132.8 ( $\text{C}_{5_{\text{pz}}}$ ), 119.6 ( $\text{C}_{2_{\text{allyl}}}$ ), 111.1, 104.7 ( $\text{C}_{4_{\text{pz}}}$ ), 104.1 ( $\text{C}_{4_{\text{pz}}}$ ), 76.2 (C1), 75.8 (C1), 62.8 ( $\text{C}_{\text{allyl}}$ ), 62.7 ( $\text{C}_{\text{allyl}}$ ), 26.4 ( $\text{C}_{\text{Me}}$ ).

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3421 (s), 3158 (m), 2990 (m), 2938 (w), 1634 (w), 1535 (w), 1465 (w), 1385 (m), 1240 (m), 1163 (m), 1090 (s), 1062 (m), 1009 (w), 970 (w), 845 (vs,  $\text{PF}_6^-$ ), 783 (s), 739 (m), 668 (w), 558 (s,  $\text{PF}_6^-$ ), 507 (w), 481 (w).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2\text{PdPF}_6$  (526.70 g/mol) theor.: C 31.92, H 3.64, N 10.64. exp.: C 31.64, H 3.72, N 10.36.

#### 5.4.7 Synthese von $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Pz})]\text{PF}_6$ (**50a**, **50b**)

Unter Schutzgasatmosphäre wird zu einer Lösung aus  $[\text{ClRhCOD}]_2$  (49.3 mg, 0.1 mmol) in absolutem Acetonitril (5 ml) Silberhexafluorophosphat (50.6 mg, 0.2 mmol) hinzugegeben und für 30 min bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelbe Feststoff mit trockenem Dichlormethan (5 ml) versetzt. Nach Abfiltrieren des Silberchlorids wird das Filtrat zu der Verbindung **35a** (46.9 mg, 0.2 mmol) bzw. **35b** (58 mg, 0.2 mmol) hinzugegeben und für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff mit wenig Diethylether gewaschen. Der Komplex **50a** bzw. **50b** kann in einer Ausbeute von 76% (100.8 mg, 0.15 mmol) bzw. 81% (115.1 mg, 0.16 mmol) erhalten werden.



Verbindung **50a** (R = Me):

**<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 11.57 (br s, 2H, NH), 7.48 (br s, 2H, H5<sub>pz</sub>), 6.37 (br s, 2H, H4<sub>pz</sub>), 5.10 (br s, 2H, H1), 4.27 (br s, 4H, H<sub>COD</sub>), 2.52 (br s, 4H, H<sub>COD</sub>), 1.89 (br s, 4H, H<sub>COD</sub>), 1.60 (br s, 6H, Me).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 145.9, 142.0 (2x C3<sub>pz</sub>), 139.9, 132.1 (2x C5<sub>pz</sub>), 128.6, 113.8 (2x C1), 104.4, 103.6 (2x C4<sub>pz</sub>), 85.3–84.6, 82.5–82.1 (2xm C<sub>COD</sub>), 78.1, 72.9 (2x C1), 40.7, 32.4, 31.7, 30.2, 29.1, 27.3.

**<sup>31</sup>P NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = -142.78 (hept, <sup>1</sup>J<sub>P,F</sub> = 715.5 Hz).

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3413 (m), 3153 (m, NH), 2986 (m), 2933 (m), 2883 (m), 1628 (w), 1535 (w), 1456 (w), 1432 (w), 1382 (w), 1229 (m), 1162 (w), 1111 (m), 1063 (m), 1006 (w), 957 (w), 846 (s, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 738 (w), 557 (m, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 480 (w).

**Elementaranalyse:** C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>RhPF<sub>6</sub> (590.30 g/mol), theor.: C 38.66, H 4.44, N 9.49; exp.: C 41.76, H 4.93, N 9.86.

Verbindung **50b** (R = <sup>i</sup>Pr):

**<sup>1</sup>H-NMR (600.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 14.39, 13.56 (2xs, 1.6H, NH), 7.50, 7.24 (2xs, 2H, H5<sub>pz</sub>), 6.52, 6.23 (2xs, 2H, H4<sub>pz</sub>), 5.32, 5.07 (2xs, 2H, H1), 4.15 (br s, 4H, H<sub>COD</sub>), 2.77–0.93 (m, 22H, H<sub>COD</sub>, H<sub>prop</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (150.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 146.1, 142.2 (2x C3<sub>pz</sub>), 140.2, 132.2 (2x C5<sub>pz</sub>), 128.6, 113.8 (2x C1), 104.6, 103.9 (2x C4<sub>pz</sub>), 85.5–84.7, 82.5–82.1 (2xm C<sub>COD</sub>), 78.1, 72.9 (2x C1), 40.9, 32.7, 31.6, 30.4, 29.4, 27.9, 17.5, 17.1, 14.2, 14.0.

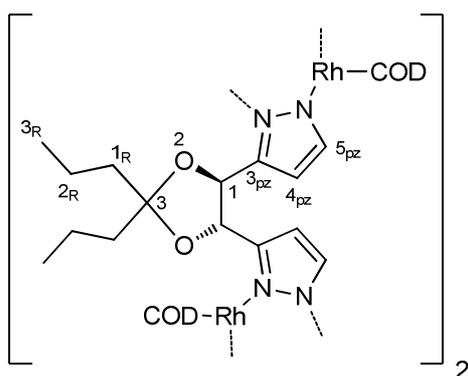
**<sup>31</sup>P NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = -143.78 (hept, <sup>1</sup>J<sub>P,F</sub> = 715.5 Hz).

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3429 (m), 3142 (m, NH), 3059 (m), 2959 (s), 2874 (s), 2836 (w), 1636 (w), 1542 (w), 1466 (w), 1432 (w), 1379 (w), 1294 (s), 1193 (w), 1170 (m), 1140 (s), 1084 (m), 998 (w), 956 (m), 843 (s, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 776 (m), 557 (w, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 504 (m).

**Elementaranalyse:**  $C_{23}H_{34}N_4O_2RhPF_6$  (646.42 g/mol), theor.: C 42.74, H 5.30, N 8.67; exp.: C 46.15, H 5.50, N 9.50.

#### 5.4.8 Synthese von $[(RhCOD)_4Pz_2]$ (**51**)

Für die Synthese wird unter Schutzgasatmosphäre das Bispyrazol **35b** (29 mg, 0.10 mmol) in Acetonitril gelöst, DBU (11.0 mg) hinzugegeben und für 10 min gerührt. Anschließend wird zu der Reaktionslösung  $[RhCODCl]_2$  (49.3 mg, 0.10 mmol) gegeben und für 30 h bei RT gerührt. Nach Beendigung der Reaktion kann ein gelber Feststoff abfiltriert werden, welcher zweimal mit wenig Acetonitril gewaschen wird. Der Rhodiumkomplex **51** kann in einer Ausbeute von 86% (66.2 mg, 0.043 mmol) isoliert werden. Nach Abdampfen einer Lösung von  $CH_2Cl_2$  und Hexan konnten Einkristalle erhalten werden.



**$^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  = 6.93 (s, 4H,  $H_{4pz}$ ), 6.12 (s, 4H,  $H_{5pz}$ ), 5.37 (s, 4H,  $H_1$ ), 4.42 (t,  $^3J_{H,H}$  = 6.3 Hz, 2H,  $H_{COD}$ ), 4.09–3.99 (m, 8H,  $H_{COD}$ ), 3.94 (t,  $^3J_{H,H}$  = 6.5 Hz, 4H,  $H_{COD}$ ), 2.97 (td,  $^3J_{H,H}$  = 16.3, 9.2 Hz, 4H,  $H_{COD}$ ), 2.76 (dt,  $^3J_{H,H}$  = 15.1, 7.5 Hz, 4H,  $H_{COD}$ ), 2.57–2.49 (m, 4H,  $H_{COD}$ ), 2.27–2.18 (m, 12H,  $H_{COD}$ ), 1.87–1.64 (m, 26H,  $H_{1R}$ ,  $H_{2R}$ ,  $H_{COD}$ ), 1.01 (t,  $^3J_{HH}$  = 6.6 Hz, 12H,  $H_{3R}$ ).

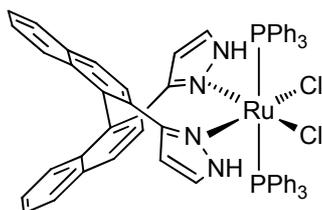
**$^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  = 145.8, 138.7, 112.1, 102.4, 83.7, 83.6, 82.9, 82.7, 79.9, 79.4, 79.2, 77.7, 77.5, 77.4, 41.9, 33.1, 33.0, 30.4, 29.4, 17.2, 14.6.

**IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):** 3437 (s), 2957 (s), 2931 (s), 2871 (m), 1646 (w), 1476 (w), 1429 (w), 1384 (w), 1299 (w), 1261 (m), 1084 (s), 1050 (s), 961 (w), 862 (w), 802 (m), 740 (m), 705 (w), 482 (w).

**Elementaranalyse:**  $[C_{31}H_{44}N_4O_2Rh_2]_2$  (1421.04 g/mol), theor.: C 52.40, H 6.24, N 7.89; exp.: C 52.70, H 6.39, N 8.18.

### 5.4.9 Synthese von Ru(*S*-Pz)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**52**)

Unter Stickstoffatmosphäre werden (*S*)-2,2'-Bis[3,(5)-pyrazolyl]-1,1'-binaphthyl **S-19** (60 mg, 0.155 mmol) und Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (150 mg, 0.155 mmol) in trockenem Dichlormethan suspendiert und für 20 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit einem Diethylether/Pentan-Gemisch 2:1 gewaschen. Nach Trocknen des gelben Feststoffs im Vakuum kann der Komplex **52** in einer Ausbeute von 76% (128.7 mg, 0.12 mmol) erhalten werden.



<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.34 (s, 2H), 7.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2H), 7.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 1H), 7.72 (s, 2H), 7.49 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2H), 7.32–7.13 (m, 16H), 6.96 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 8H), 6.79 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 12H), 4.13 (s, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 140.6, 136.5, 136.1, 135.0, 133.2, 133.0, 132.7, 128.7, 128.3, 128.1, 126.9, 126.9, 126.6, 125.5, 124.2, 106.3.

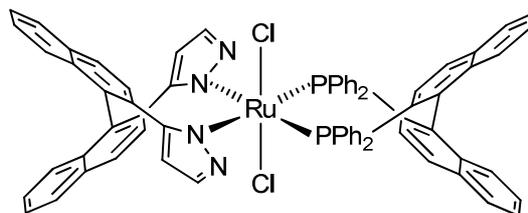
<sup>31</sup>P NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 40.38.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3429 (m, ν<sub>NH</sub>), 3222 (m), 3052 (m), 1618 (w), 1505 (w), 1482 (m), 1433 (m), 1262 (w), 1189 (w), 1090 (w), 1026 (w), 946 (w), 819 (w), 784 (w), 745 (m), 695 (s), 535 (m), 522 (s).

Elementaranalyse: C<sub>62</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Ru (1082.98 g/mol), theor.: C 68.76, H 4.47, N 5.17; exp.: C 67.05, H 4.57, N 4.84.

### 5.4.10 Synthese von Ru(*R*-Pz)(BINAP)Cl<sub>2</sub> (**53**)

Unter Stickstoffatmosphäre werden zu einer Lösung von [RuBenzolCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (30.7 mg, 61.4 μmol) in trockenem DMF (2 ml), BINAP (73.3 mg, 123 μmol) hinzugegeben und für 30 min auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird der Ligand **R-19** (47.5 mg, 123 μmol) gelöst in DMF (2 ml) hinzugegeben und für 20 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der erhaltene Feststoff mit wenig trockenem Pentan gewaschen. Der Komplex **53** kann in einer Ausbeute von 82% (100.9 mg, 95 μmol) erhalten werden.



**$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 12.19 (s, 2H, NH), 8.39 (s, 2H), 8.05 (s, 2H), 7.94 (dd,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 15.1, 8.5 Hz, 4H), 7.68 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.4 Hz, 2H, H5<sub>pz</sub>), 7.60–7.29 (m, 18H), 7.12–7.03 (m, 3H), 7.00 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.3 Hz, 2H), 6.66 (s, 5H), 6.58–6.47 (m, 2H), 6.42–6.33 (m, 6H), 5.95 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.5 Hz, 2H, H4<sub>pz</sub>).

**$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 141.1 (C3<sub>pz</sub>), 139.1 (C5<sub>pz</sub>), 135.9, 134.3, 133.8, 133.5, 133.0, 132.8, 128.4, 128.1, 127.6, 127.5, 127.2, 126.9, 126.7, 126.5, 125.6, 125.0, 124.7, 106.4 (C4<sub>pz</sub>). Viele Signale sind sehr breit, und überlagern sich.

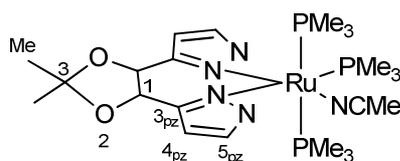
**$^{31}\text{P}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 41.15.

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3429 (s), 3052 (m), 2925 (w), 1654 (m), 1551 (w), 1502 (w), 1482 (w), 1433 (m), 1384 (w), 1256 (w), 1099 (m), 1025 (w), 945 (w), 842 (w), 814 (w), 784 (w), 743 (m), 697 (s), 526 (m).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{P}_2\text{RuCl}_2$  (1060.99 g/mol), theor.: C 67.92, H 4.75, N 5.28; exp.: C 67.92, H 4.89, N 5.69.

#### 5.4.11 Synthese von $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3(\text{NCMe})(\text{Pz})]$ (**54**)

Unter Schutzgasatmosphäre wird zu einer Lösung von Ligand **35a** (49.2 mg, 0.21 mmol) in trockenem Acetonitril (5 ml) DBU (129 mg, 0.84 mmol) hinzugegeben und für 10 min bei 60 °C gerührt. Anschließend wird  $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_2]$  (100 mg, 0.21 mmol) zur Reaktionslösung gegeben und 20 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) gelöst und zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel kann der Komplex **54** in einer Ausbeute von 79% (100 mg, 0.17 mmol) erhalten werden.



**$^1\text{H-NMR}$  (600.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 7.98 (br s, 1H, H5<sub>pz</sub>), 7.46 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 1.6 Hz, 1H, H5<sub>pz</sub>), 6.30 (br s, 1H, H4<sub>pz</sub>), 6.22 (br s, 1H, H4<sub>pz</sub>), 5.17 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.7 Hz, 1H, H1), 4.87 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.6 Hz, 1H, H1), 2.53 (s, 3H, NCMe), 1.60 (s, 3H, H1<sub>R</sub>), 1.53 (s, 3H, H1<sub>R</sub>), 1.44 (d,  $^2J_{\text{P,H}}$  = 8.0 Hz, 9H,  $\text{PMe}_3$ ), 1.15 (d,  $^2J_{\text{P,H}}$  = 5.8 Hz, 9H,  $\text{PMe}_3$ ), 1.08 (d,  $^2J_{\text{P,H}}$  = 5.8 Hz, 9H,  $\text{PMe}_3$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$  (150.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 148.9 (C3<sub>pz</sub>), 142.5 (C3<sub>pz</sub>), 139.4 (C5<sub>pz</sub>), 139.2 (C5<sub>pz</sub>), 121.8 (CN), 109.7 (C3), 101.9 (C4<sub>pz</sub>), 99.5 (C4<sub>pz</sub>), 79.1 (C1), 77.3 (C1), 27.2 (C1<sub>R</sub>), 26.9 (C1<sub>R</sub>), 19.48 (dt,  $J$  = 26.4, 1.8 Hz,  $^a\text{PMe}_3$ ), 15.0 (t,  $^1J_{\text{PC}}$  = 7.42 Hz,  $^b\text{PMe}_3$ ), 14.9 (t,  $^1J_{\text{PC}}$  = 7.43 Hz,  $^c\text{PMe}_3$ ).

**$^{31}\text{P NMR}$  (243.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 7.63 (t,  $^2J_{\text{P,P}}$  = 31.2 Hz), -0.11 (dd,  $^2J_{\text{P,P(trans)}}$  = 361.0,  $^2J_{\text{P,P(cis)}}$  = 31.1 Hz), -1.78 (dd,  $^2J_{\text{P,P(trans)}}$  = 361.1,  $^2J_{\text{P,P(cis)}}$  = 31.3 Hz).

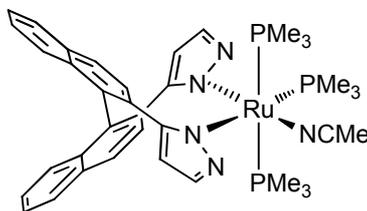
**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3194 (m), 3102 (m), 2977 (m), 2911 (s), 1646 (s), 1435 (m), 1377 (m), 1323 (m), 1299 (m), 1281 (m), 1237 (m), 1208 (m), 1162 (m), 1106 (w), 1049 (m), 947 (vs), 888 (m), 860 (m), 765 (w), 714 (m), 666 (m), 565 (w).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{22}\text{H}_{420}\text{N}_5\text{P}_3\text{Ru}$  (602.59 g/mol), theor.: C 43.85, H 7.03, N 11.62; exp.: C 42.04, H 7.36, N 10.13.

#### 5.4.12 Synthese von $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3(\text{NCMe})(\text{R-Pz})]$ (55)

Unter Stickstoffatmosphäre wird der Ligand **R-19** (81.1 mg, 0.21 mmol) in absoluten Acetonitril (10 ml) vorgelegt, anschließend DBU (129 mg, 0.84 mmol) hinzugegeben und für 15 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 50 °C wird  $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$  zugegeben und weiter 30 min unter Rückfluss erhitzt. Die auf RT abgekühlte Lösung wird auf 3 ml eingengt und mit absolutem Diethylether (15 ml) versetzt. Die Suspension wird filtriert, das Lösungsmittelgemisch des Filtrats vollständig entfernt und der erhaltene Feststoff in Dichlormethan (5 ml) aufgenommen. Die Lösung wird zweimal mit Wasser (5 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wird der Feststoff zweimal mit trockenem Diethylether (3 ml) gewaschen und im Vakuum

getrocknet. Das Produkt **55** kann als hell gelber Feststoff in einer Ausbeute von 70% (110 mg, 147  $\mu\text{mol}$ ) isoliert werden. NMR-Daten zeigen noch Verunreinigungen von **R-19**.



**$^1\text{H}$  NMR (600.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 7.90 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 1.2 Hz, 1H,  $\text{H}_{5\text{pz}}$ ), 7.84 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.4 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.79 (dd,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.3, 3.5 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.71 (dd,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.2, 4.2 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.45 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.4 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.34 (ddd,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.1, 5.6, 2.3 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.24–7.20 (m, 2H,  $\text{H}_{5\text{pz}}$ ,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.17–7.13 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 7.03 (dd,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 11.2, 4.1 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 6.75 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.6 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{naph}}$ ), 6.26 (br s, 1H,  $\text{H}_{4\text{pz}}$ ), 6.15 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 1.6 Hz, 1H,  $\text{H}_{4\text{pz}}$ ), 1.49 (s, 3H,  $\text{NMe}$ ), 1.30 (d,  $^2J_{\text{P,H}}$  = 8.0 Hz, 9H,  $^a\text{PMe}_3$ ), 1.19 (dd,  $^2J_{\text{P,H}}$  = 4.3 Hz,  $^4J_{\text{P,H}}$  = 1.9 Hz, 9H,  $^b\text{PMe}_3$ ), 0.38 (dd,  $^2J_{\text{P,H}}$  = 4.3 Hz,  $^4J_{\text{P,H}}$  = 1.9 Hz, 9H,  $^c\text{PMe}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (150.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 153.0, 144.3, 139.1 ( $\text{C}_{5\text{pz}}$ ), 1039.0 ( $\text{C}_{5\text{pz}}$ ) 138.5, 136.0, 133.4, 133.0, 133.0, 132.4, 132.3, 130.7, 129.1, 127.8, 127.7, 127.4, 127.3, 127.2, 126.5, 126.2, 126.0, 125.9, 125.6, 124.6, 121.1 ( $\text{NMe}$ ), 103.7 ( $\text{C}_{4\text{pz}}$ ), 103.3 ( $\text{C}_{4\text{pz}}$ ), 19.2 (d,  $J_{\text{C,P}}$  = 26.2 Hz,  $^a\text{PMe}_3$ ), 15.06 (dd,  $J_{\text{C,P}}$  = 14.4, 11.5 Hz,  $^c\text{PMe}_3$ ), 13.90 (dd,  $J_{\text{C,P}}$  = 14.6, 11.2 Hz,  $^b\text{PMe}_3$ ), 2.2 ( $\text{NMe}$ ).

**$^{31}\text{P}$  NMR (243.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 7.63 (t,  $^2J_{\text{P,P}}$  = 30.7 Hz,  $^a\text{PMe}_3$ ), -1.49 (d,  $^2J_{\text{P,P}}$  = 30.6 Hz,  $^b\text{PMe}_3$ ), -1.53 (d,  $^2J_{\text{P,P}}$  = 31.1 Hz,  $^c\text{PMe}_3$ ).

## 5.5 Katalyse

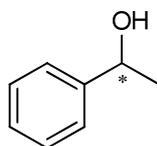
### 5.5.1 Transferhydrierung

#### 5.5.1.1 Insitu generierte aktive Spezies

In einem Dreihalskolben werden unter Schutzgasatmosphäre die Metallvorstufe (0.01 mmol) und der entsprechende Ligand (0.01 mmol) in trockenem Isopropanol (15 ml) gegeben und für 1 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf die im Kapitell 3.3 angegebenen Temperaturen eingestellt und das Acetophenon (0.6 g, 5.0 mmol) sowie 2 mol% Kalium-*tert*-butanolat (26.8 mg, 0.25 mmol) hinzugegeben. Nach Beendigung der Katalyse wird das Lösungsmittel im ÖPV entfernt. Der Rückstand wird in Diethylether gelöst, und über eine 4 cm hohe Silika-Säule filtriert. Das Lösungsmittel wird unter reduzierten Druck entfernt. Der Umsatz wird mit Hilfe von <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und GC/MS bestimmt.

#### 5.5.1.2 Einsatz der isolierten aktiven Spezies

In einem Dreihalskolben werden unter Schutzgasatmosphäre der isoliert Komplex (0.01 mmol) in trockenem Isopropanol (15 ml) gegeben und auf die in Kapitell 3.3 angegebenen Temperaturen erwärmt. Anschließend werden das Acetophenon (0.6 g, 5.0 mmol) sowie 2 mol% Kalium-*tert*-butanolat (26.8 mg, 0.25 mmol) hinzugegeben. Nach Beendigung der Katalyse wird das Lösungsmittel im ÖPV entfernt. Der Rückstand wird in Diethylether gelöst, und über eine 4 cm hohe Silika-Säule filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittel unter reduzierten Druck wird der Umsatz mit Hilfe von und GC/MS-Messungen bestimmt.



<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.40 (s br; 5H), 4.88 (q; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 1H), 1.51 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 146.4, 128.9, 127.8, 125.9, 70.6, 25.4.

GC/MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/50 °C / t = 19.36 min) (EI) m/z (%): 122 (14); 107 (100); 105 (18); 79 (95); 78 (18); 77 (64); 51 (24); 50 (20); 43 (20).

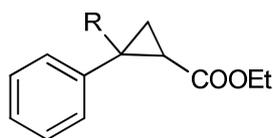
### 5.5.1.3 Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses

Der gereinigte Alkohol kann nun im NMR-Experiment mit dem nach einer Literaturvorschrift<sup>[101]</sup> hergestellten chiralem Phospholan-Derivat umgesetzt werden. Dabei ist die Reihenfolge der Komponenten zu beachten: Das chirale Hilfsreagenz ca. 10 mg wird in THF vorgelegt einen tropfen Triethylamin hinzugegeben, gut durchmischt und zu einer Lösung des Alkohols in  $\text{CDCl}_3$  gegeben. Die durch diese Umsetzung entstandenen Diastereomere zeigen im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum Resonanzen mit unterschiedlichen Verschiebungen. Durch Integration der beiden Signale des gebildeten Phosphits kann dadurch das Enantiomerenverhältnis bestimmt werden.

$^{31}\text{P}$  NMR (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 145.5 (s, *R*-Alkohol), 144.1 (s, *S*-Alkohol).

### 5.5.2 Cyclopropanierung

Unter Schutzgasatmosphäre wird der Kupferkomplex **45** (7.0 mg, 4.5  $\mu\text{mol}$ ) in absolutem Dichlormethan (10 ml) suspendieren. Anschließend wird das Substrat (3.0 mmol) und EDA (140 mg, 1.3 mmol) hinzugegeben und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Diethylether gelöst, und über eine 4 cm hohe Silika-Säule filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittel unter reduzierten Druck wird der Umsatz mit Hilfe von GC/MS-Messungen bestimmt.



R = H, Me

**GC/MS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / 60-280  $^\circ\text{C}$  / t = 14.40 min, 15.74 min) (EI) m/z (%): 190 (30), 144 (33), 135 (18), 117 (100), 116 (48), 115 (100), 91 (20), 89 (10), 79 (10), 78 (12).

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] H. U. Blaser, H. J. Federsel, *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale*, 2 ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2010**.
- [2] D. Enders, R. W. Hoffmann, *Chem. Unserer Zeit* **1985**, *19*, 177-190.
- [3] J. M. Hawkins, T. J. N. Watson, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, *43*, 3224-3228.
- [4] R. Noyori, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2002**, *41*, 2008-2022.
- [5] K. Muniz, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 112-124.
- [6] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 40-73.
- [7] A. F. Casy, A. F. Drake, C. R. Ganellin, A. D. Mercer, C. Upton, *Vol. 4*, Alan R. Liss, Inc., **1992**, pp. 356-366.
- [8] M. Saburi, M. Ohnuki, M. Ogasawara, T. Takahashi, Y. Uchida, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5783-5786.
- [9] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Accounts of Chemical Research* **1997**, *30*, 97-102.
- [10] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201-2237.
- [11] J. A. Wiles, C. E. Lee, R. McDonald, S. H. Bergens, *Organometallics* **1996**, *15*, 3782-3784; C. Bianchini, P. Barbaro, G. Scapacci, F. Zanobini, *Organometallics* **2000**, *19*, 2450-2461.
- [12] D. M. Heinekey, W. J. Oldham, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913-926; M. A. Esteruelas, L. A. Oro, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 577-588.
- [13] R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931-7944.
- [14] O. Reiser, *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds. Von H. Brunner und W. Zettlmeier. Vol. I: Products and Catalysts, Vol. II: Ligands — References. VCH Verlagsgesellschaft/VCH Publishers, Weinheim/New York, Vol. 106*, WILEY-VCH Verlag GmbH, **1994**.
- [15] T. Ikariya, K. Murata, R. Noyori, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2006**, *4*, 393-406.
- [16] J. Bakos, I. Toth, L. Marko, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5427-5428; M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518-8519.
- [17] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932-7934; R. Noyori, H. Takaya, *Accounts of Chemical Research* **1990**, *23*, 345-350.
- [18] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [19] M. J. Burk, W. Hems, D. Herzberg, C. Malan, A. Zanotti-Gerosa, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4173-4176.
- [20] J. Wu, H. Chen, W. H. Kwok, K. H. Lam, Z. Y. Zhou, C. H. Yeung, A. S. C. Chan, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1539-1543.

- [21] H. Brunner, T. Scheck, *Chem. Ber.-Recl.* **1992**, *125*, 701-709.
- [22] H. Glas, W. R. Thiel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5509-5510.
- [23] H. Glas, M. Barz, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 153-157.
- [24] D. L. Christenson, C. J. Tokar, W. B. Tolman, *Organometallics* **1995**, *14*, 2148-2150.
- [25] C. Kashima, Y. Tsukamoto, K. Higashide, H. Nakazono, *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 983-990; C. Kashima, Y. Tsukamoto, Y. Miwa, K. Higashide, *J. Heterocycl. Chem.* **2001**, *38*, 601-606.
- [26] E. D. Carreiro, G. Yong-En, A. J. Burke, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2005**, *235*, 285-292.
- [27] G. B. Bajracharya, M. A. Arai, P. S. Koranne, T. Suzuki, S. Takizawa, H. Sasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 285-302.
- [28] T. Jozak, M. Fischer, J. Thiel, Y. Sun, H. Kelm, W. R. Thiel, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1445-1452.
- [29] T. Jozak, *Diplomarbeit*, Kaiserslautern, **2007**.
- [30] T. Jozak, D. Zabel, A. Schubert, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5135-5145.
- [31] P. Kocovsky, S. Vyskocil, M. Smrcina, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3213-3245.
- [32] J. M. Brunel, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1170-1170.
- [33] G. Bringmann, A. J. P. Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2005**, *44*, 5384-5427.
- [34] G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew Chem Int Edit* **1990**, *29*, 977-991.
- [35] K. L. Ding, Y. Wang, L. J. Zhang, Y. J. Wu, T. Matsuura, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1005-1010.
- [36] D. W. Cai, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7991-7994.
- [37] D. W. Cai, J. F. Payack, D. R. Bender, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *Organic Syntheses* **1999**, *76*, 6-11.
- [38] T. Ohta, M. Ito, K. Inagaki, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1615-1616.
- [39] M. Seki, S. Yamada, T. Kuroda, R. Imashiro, T. Shimizu, *Synthesis* **2000**, 1677-1680.
- [40] S. Oi, Y. Matsuzaka, J. Yamashita, S. Miyano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 956-957.
- [41] E. J. Corey, Chaykovs.M, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1345-1353.
- [42] G. A. Russell, G. J. Mikol, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5498-5504.
- [43] A. K. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch, W. R. Thiel, *Synthesis* **2001**, 55-62.
- [44] I. Boldog, E. B. Rusanov, J. Sieler, S. Blaurock, K. V. Domasevitch, *Chem. Commun.* **2003**, 740-741; M. A. Garcia, C. Lopez, R. M. Claramunt, A. Kenz, M. Pierrot, J.

- Elguero, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 2763-2776; R. Goddard, R. M. Claramunt, C. Escolastico, J. Elguero, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 237-240; O. Klein, F. Aguilar-Parrilla, J. M. Lopez, N. Jagerovic, J. Elguero, H. H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11718-11732; T. Nyui, T. Nogami, T. Ishida, *Crystengcomm* **2005**, *7*, 612-615.
- [45] D. R. M. Walton, F. Waugh, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 45-56.
- [46] R. V. Somu, H. Boshoff, C. H. Qiao, E. M. Bennett, C. E. Barry, C. C. Aldrich, *J Med Chem* **2006**, *49*, 31-34.
- [47] Y. Luo, P. G. Potvin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1761-1765; P. Vandervalk, P. G. Potvin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1766-1770; J. Zadykowicz, P. G. Potvin, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 235-240.
- [48] A.-K. Pleier, Y. Sun, A. Schubert, D. Zabel, C. May, A. Reis, G. Wolmershäuser, W. R. Thiel, *Novel Phosphorus and Nitrogen Donor Ligands Bearing Secondary Functionalities for Applications in Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**.
- [49] U. Klein, K. Mohrs, H. Wild, W. Steglich, *Liebigs Annalen Chemie* **1987**, 485-489.
- [50] N. Arnaud, C. Picard, L. Cazaux, P. Tisnes, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 13757-13768.
- [51] S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3815-3818.
- [52] R. M. Conrad, M. J. Grogan, C. R. Bertozzi, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1359-1361; D. A. Nugiel, K. Jacobs, T. Worley, M. Patel, R. F. Kaltenbach, D. T. Meyer, P. K. Jadhav, G. V. DeLucca, T. E. Smyser, R. M. Klabe, L. T. Bacheler, M. M. Rayner, S. P. Seitz, *J Med Chem* **1996**, *39*, 2156-2169.
- [53] A. Willmes, *Taschenbuch Chemischer Substanzen Vol. 3*, Deutsch, Harri, Verlag GmbH, Frankfurt am Main, **2007**.
- [54] R. M. Claramunt, P. Cornago, V. Torres, E. Pinilla, M. R. Torres, A. Samat, V. Lokshin, M. Vales, J. Elguero, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6881-6891.
- [55] A. Moulin, M. Bibian, A. L. Blayo, S. El Habnoui, J. Martinez, J. A. Fehrentz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1809-1827; A. Moulin, L. Demange, J. Ryan, C. M'Kadmi, J. C. Galleyrand, J. Martinez, J. A. Fehrentz, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2008**, *18*, 164-168.
- [56] F. Tinnis, H. Adolfsson, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2010**, *8*, 4536-4539.
- [57] X. Yang, V. B. Birman, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1499-1502.
- [58] A. Star, I. Goldberg, N. G. Lemcoff, B. Fuchs, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2033-2043; F. I. Carroll, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 366-368.
- [59] A. C. Farthing, *Journal of the Chemical Society* **1953**, 3261-3264; C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3265-3270.

- [60] P. J. Pye, K. Rossen, R. A. Reamer, N. N. Tsou, R. P. Volante, P. J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6207-6208.
- [61] P. J. Pye, K. Rossen, R. A. Reamer, R. P. Volante, P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4441-4444.
- [62] K. Singh, J. R. Long, P. Stavropoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2942-2943; T. Grimes, M. A. Omary, H. V. R. Dias, T. R. Cundari, *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 5823-5830.
- [63] M. A. Omary, M. A. Rawashdeh-Omary, M. W. A. Gonser, O. Elbjeirami, T. Grimes, T. R. Cundari, *Inorg Chem* **2005**, *44*, 8200-8210.
- [64] H. V. R. Dias, S. A. Polach, Z. Y. Wang, *Journal of Fluorine Chemistry* **2000**, *103*, 163-169; H. V. R. Dias, H. V. K. Diyabalanage, M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Franzman, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12072-12073; M. A. Omary, M. A. Rawashdeh-Omary, H. V. K. Diyabalanage, H. V. R. Dias, *Inorg Chem* **2003**, *42*, 8612-8614; H. V. R. Dias, H. V. K. Diyabalanage, C. S. P. Gamage, *Chem. Commun.* **2005**, 1619-1621; H. V. R. Dias, C. S. P. Gamage, J. Keltner, H. V. K. Diyabalanage, I. Omari, Y. Eyobo, N. R. Dias, N. Roehr, L. McKinney, T. Poth, *Inorg Chem* **2007**, *46*, 2979-2987.
- [65] H. V. R. Dias, C. S. P. Gamage, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2007**, *46*, 2192-2194.
- [66] H. V. R. Dias, H. V. K. Diyabalanage, M. G. Eldabaja, O. Elbjeirami, M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7489-7501.
- [67] G. J. Kubas, B. Monzyk, A. L. Crumbliss, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 90-92.
- [68] J. He, Y. G. Yin, T. Wu, D. Li, X. C. Huang, *Chem. Commun.* **2006**, 2845-2847.
- [69] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [70] M. A. Carvajal, S. Alvarez, J. J. Novoa, *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 2117-2132.
- [71] U. J. Scheele, M. Georgiou, M. John, S. Dechert, F. Meyer, *Organometallics* **2008**, *27*, 5146-5151.
- [72] R. Uson, A. Laguna, J. Vicente, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 471-475.
- [73] A. Burini, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, *Comments Inorganic Chem.* **2003**, *24*, 253-280; S. L. Zheng, C. L. Nygren, M. Messerschmidt, P. Coppens, *Chem. Commun.* **2006**, 3711-3713.
- [74] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391-400; P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597-636; H. L. Hermann, G. Boche, P. Schwerdtfeger, *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 5333-5342; M. J. Katz, K. Sakai, D. B. Leznoff, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1884-1895.

- [75] Chandros.Ea, C. J. Dempster, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 704-706; G. B. Xie, Y. Sueishi, S. Yamamoto, *Journal of Fluorescence* **2005**, 15, 475-483.
- [76] M. Jansen, Vol. 26, Hüthig & Wepf Verlag, **1987**, pp. 1098-1110.
- [77] B. Liu, W. Z. Chen, S. W. Jin, *Organometallics* **2007**, 26, 3660-3667; C. Y. Yue, C. F. Yan, R. Feng, M. Y. Wu, L. Chen, F. L. Jiang, M. C. Hong, *Inorg Chem* **2009**, 48, 2873-2879.
- [78] G. Tabbi, W. L. Driessen, J. Reedijk, R. P. Bonomo, N. Veldman, A. L. Spek, *Inorg Chem* **1997**, 36, 1168-1175; A. M. Schuitema, P. G. Aubel, I. A. Koval, M. Engelen, W. L. Driessen, J. Reedijk, M. Lutz, A. L. Spek, *Inorg Chim Acta* **2003**, 355, 374-385.
- [79] B. M. Trost, D. L. VanVranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395-422.
- [80] T. R. Ward, *Organometallics* **1996**, 15, 2836-2838; K. J. Szabo, *Organometallics* **1996**, 15, 1128-1133; V. Branchadell, M. Moreno-Manas, F. Pajuelo, R. Pleixats, *Organometallics* **1999**, 18, 4934-4941.
- [81] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6 ed., B. G. Teubner Verlag / GBV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2008**.
- [82] M. A. Pericas, C. Puigjaner, A. Riera, A. Vidal-Ferran, M. Gomez, F. Jimenez, G. Muller, M. Rocamora, *Chem.-Eur. J.* **2002**, 8, 4164-4178.
- [83] V. Montoya, J. Pons, J. Garcia-Anton, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Organometallics* **2007**, 26, 3183-3190.
- [84] A. Guerrero, F. A. Jalon, B. R. Manzano, A. Rodriguez, R. M. Claramunt, P. Cornago, V. Milata, J. Elguero, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, 549-556.
- [85] F. A. Jalon, B. R. Manzano, B. Moreno-Lara, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, 100-109.
- [86] R. A. Nyquist, C. L. Putzig, M. A. Leugers, *The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts, Vol. 1*, Academic Press, San Diego, **1997**; K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, 6 ed., John Wiley & Sons, Inc., NJ, USA, **2008**.
- [87] A. Moreno, P. S. Pregosin, B. Fuentes, L. F. Veiros, A. Albinati, S. Rizzato, *Organometallics* **2009**, 28, 6489-6506; A. Ficks, C. Sibbald, M. John, S. Dechert, F. Meyer, *Organometallics*, 29, 1117-1126.
- [88] R. Uson, L. A. Oro, M. T. Pinillos, M. Royo, E. Pastor, *Journal of Molecular Catalysis* **1982**, 14, 375-378; P. J. Baricelli, R. Santos, E. Lujano, A. J. Pardey, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2004**, 207, 83-89; P. J. Baricelli, F. Lopez-Linares, A. Bruss, R. Santos, E. Lujano, R. A. Sanchez-Delgado, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2005**, 239, 130-137.

- [89] S. Burling, L. D. Field, B. A. Messerle, *Organometallics* **2000**, *19*, 87-90; S. Burling, L. D. Field, B. A. Messerle, P. Turner, *Organometallics* **2004**, *23*, 1714-1721.
- [90] P. J. Baricelli, T. Ascanio, E. Lujano, L. G. Melean, M. Borusiak, F. Lopez-Linares, L. J. Bastidas, M. Rosales, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2007**, *278*, 107-111.
- [91] C. Tejel, J. M. Villoro, M. A. Ciriano, J. A. Lopez, E. Eguizabal, F. J. Lahoz, V. I. Bakhmutov, L. A. Oro, *Organometallics* **1996**, *15*, 2967-2978.
- [92] C. Lopez, J. A. Jimenez, R. M. Claramunt, M. Cano, J. V. Heras, J. A. Campo, E. Pinilla, A. Monge, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 115-127.
- [93] G. Esquiús, J. Pons, R. Yanez, J. Ros, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *605*, 226-233.
- [94] C. Tejel, M. A. Ciriano, A. J. Edwards, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **1997**, *16*, 45-53.
- [95] M. A. Ciriano, M. A. Tena, L. A. Oro, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1992**, 2123-2124.
- [96] C. Tejel, M. A. Ciriano, L. A. Oro, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *Organometallics* **2001**, *20*, 1676-1682.
- [97] R. Uson, L. A. Oro, M. A. Ciriano, M. T. Pinillos, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 247-257; L. A. Oro, M. A. Ciriano, C. Tejel, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 779-788.
- [98] G. Tang, G. J. Zhou, N. Feng, L. M. Hu, Y. F. Zhao, *Chin. Chem. Lett.* **2005**, *16*, 385-388.
- [99] T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2675-2676.
- [100] E. Mizushima, H. Ohi, M. Yamaguchi, T. Yamagishi, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1999**, *149*, 43-49; R. Noyori, C. A. Sandoval, K. Muniz, T. Ohkuma, *Philos. Trans. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci.* **2005**, *363*, 901-912; T. Ohkuma, N. Utsumi, K. Tsutsumi, K. Murata, C. Sandoval, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8724-8725; C. A. Sandoval, T. Ohkuma, N. Utsumi, K. Tsutsumi, K. Murata, R. Noyori, *Chem.-Asian J.* **2006**, *1*, 102-110; J. Wettergren, A. B. Zaitsev, H. Adolfsson, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2007**, *349*, 2556-2562; T. Zweifel, D. Scheschkewitz, T. Ott, M. Vogt, H. Grutzmacher, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 5561-5576.
- [101] M. Amberg, U. Bergstrasser, G. Stapf, J. Hartung, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3907-3910.
- [102] R. E. Lowenthal, A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6005-6008; G. Desimoni, G. Faita, K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3561-3651; A. J. Burke, E. D. Carreiro, S. Chercheja, N. M. M. Moura, J. P. P. Ramalho, A. I. Rodrigues, C. I.

- M. dos Santos, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4863-4874; E. P. Carreiro, A. J. Burke, J. P. P. Ramalho, A. I. Rodrigues, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, 20, 1272-1278; F. Kirby, D. Frain, P. McArdle, P. O'Leary, *Catal. Commun.* **2010**, 11, 1012-1016.
- [103] H. L. Kwong, W. S. Lee, H. F. Ng, W. H. Chiu, W. T. Wong, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1998**, 1043-1046; G. Chelucci, R. P. Thummel, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3129-3170.
- [104] C. Ricardo, L. M. Matosziuk, J. D. Evanseck, T. Pintauer, *Inorg Chem* **2009**, 48, 16-18.
- [105] H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 1553-1565; M. P. Doyle, M. N. Protopopova, *Tetrahedron* **1998**, 54, 7919-7946.
- [106] A. Maspero, S. Brenna, S. Galli, A. Penoni, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 672, 123-129.
- [107] M. M. Diaz-Requejo, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, F. Prieto, P. J. Perez, *Organometallics* **1999**, 18, 2601-2609.
- [108] B. F. Straub, P. Hofmann, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, 40, 1288-1290; X. L. Dai, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10085-10094; I. V. Shishkov, F. Rominger, P. Hofmann, *Organometallics* **2009**, 28, 1049-1059.
- [109] W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem.-Eur. J.* **1997**, 3, 696-705.
- [110] R. S. Gross, Z. Guo, B. Dyck, T. Coon, C. Q. Huang, R. F. Lowe, D. Marinkovic, M. Moorjani, J. Nelson, S. Zamani-Kord, D. E. Grigoriadis, S. R. J. Hoare, P. D. Crowe, J. H. Bu, M. Haddach, J. McCarthy, J. Saunders, R. Sullivan, Chen, J. P. Williams, *J Med Chem* **2005**, 48, 5780-5793.
- [111] K. Schwetlick, *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [112] G. Grigoropoulou, J. H. Clark, J. A. Elings, *Green Chemistry* **2003**, 5, 1-7; Q. H. Xia, H. Q. Ge, C. P. Ye, Z. M. Liu, K. X. Su, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1603-1662.
- [113] W. R. Thiel, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 575-580; W. R. Thiel, T. Priermeier, *Angew Chem Int Edit* **1995**, 34, 1737-1738.
- [114] N. Derrien, C. B. Dousson, S. M. Roberts, U. Berens, M. J. Burk, M. Ohff, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 3341-3352.
- [115] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512-7515.

## 7 Anhang

### 7.1 Kristallstrukturdaten

#### 7.1.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für R-19

Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	
Formula weight	386.44	
Crystal colour and habit	colorless prism	
Crystal size (mm)	0.12 x 0.09 x 0.08	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Hexagonal	
Space group	R3	
Unit cell dimensions	$a = 28.5064(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 28.5064(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 7.56930(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	5326.86(11)	
Z	9	
Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )	1.084	
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	0.514	
F(000)	1818	
$\theta$ -range for data collection (°)	5.38/62.73	
Index ranges	$-31 \leq h \leq 32, -32 \leq k \leq 32, -8 \leq l \leq 8$	
Reflections collected	3741	
Independent reflections	3741 ( $R_{int} = 0.0000$ )	
Completeness to $\theta = 62.73^\circ$	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.45106	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	3741/1/272	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.019	
Final R indices [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0371, wR_2 = 0.0976$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0415, wR_2 = 0.0997$	
Absolute structure parameter	0.1(5)	
Extinction coefficient	0.00058(6)	
Largest diff. Peak and hole (e·Å <sup>-3</sup> )	0.294/-0.158	

#### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

**Notes on the refinement of R-19.**

All hydrogen atom positions were calculated in ideal positions (riding model). Because of the existence of severely disordered solvents, SQUEEZE process integrated in PLATON has been used. And the detailed information has also been posted in the final CIF file. The large su value on the Flack parameter suggests the absolute configuration of this compound could not be determined reliably in this X-ray measurement. This structure information was only obtained from the synthetic sequence.

**7.1.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für rac-19**

Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	
Formula weight	386.44	
Crystal colour and habit	colorless needle	
Crystal size (mm)	0.20 x 0.09 x 0.09	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 15.3653(4) Å	α = 90°
	b = 32.7843(10) Å	β = 99.868(3)°
	c = 15.6765(5) Å	γ = 90°
Volume (Å <sup>3</sup> )	7780.1(4)	
Z	12	
Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )	0.990	
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	0.469	
F(000)	2424	
θ-range for data collection (°)	3.16/62.97	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 17, -37 ≤ k ≤ 37, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	74913	
Independent reflections	12415 (R <sub>int</sub> = 0.0697)	
Completeness to θ = 62.97°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.66402	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	12415/0/811	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.048	
Final R indices [I > 2 σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0767, wR <sub>2</sub> = 0.2262	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1105, wR <sub>2</sub> = 0.2405	
Largest diff. peak and hole (e·Å <sup>-3</sup> )	0.401/-0.282	

**Definitions:**

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

**Notes on the refinement of rac-19.**

All the hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. The ratio between the target molecule and co-crystallized  $\text{CHCl}_3$  is 3:4. Most of the  $\text{CHCl}_3$  are disordered, the treatment of these disorders led to unstable refinement. Then the SQUEEZE process integrated in PLATON has been used. And the detailed information has also been posted in the final CIF file.

**7.1.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für S-23c**

Empirical formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4$	
Formula weight	414.50	
Crystal colour and habit	colorless needle	
Crystal size (mm)	0.45 x 0.12 x 0.12	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	$a = 21.739(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.4467(4) \text{ \AA}$	$\beta = 120.93(2)^\circ$
	$c = 15.849(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	2200.8(8)	
Z	4	
Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )	1.251	
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	0.586	
F(000)	872	
$\theta$ -range for data collection (°)	4.15/62.72	
Index ranges	$-24 \leq h \leq 24, -8 \leq k \leq 8, -18 \leq l \leq 17$	
Reflections collected	8205	
Independent reflections	3327 ( $R_{int} = 0.0312$ )	
Completeness to $\theta = 62.72^\circ$	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalent (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.23265	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data/restraints/parameters	3327/1/292	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.036	
Final $R$ indices [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0323, wR_2 = 0.0838$	
$R$ indices (all data)	$R_1 = 0.0368, wR_2 = 0.0872$	
Absolute structure parameter	-0.3(5)	
Extinction coefficient	0.0027(2)	
Largest diff. Peak and hole (e·Å <sup>-3</sup> )	0.155/-0.152	

**Definitions:**

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

$n$  = number of reflections;  $p$  = number of parameters

**Notes on the refinement of S-23c.**

All hydrogen atom positions were calculated in ideal positions (riding model). Because of the lack of atoms heavier than Si, even with CuK $\alpha$  radiation, the anomalous scattering power of the measured crystal was still too small. The thus obtained absolute structure parameter is meaningless. The absolute configuration of this ligand could not be reliably determined by this X-ray structure analysis, but has been verified through the synthetic sequence.

**7.1.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 35a**

Empirical formula	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Formula weight	234.26	
Crystal colour and habit	colorless prism	
Crystal size (mm)	0.22 x 0.10 x 0.08	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 7.7765(6) Å	$\alpha$ = 91.786(6) <sup>o</sup>
	<i>b</i> = 8.3430(6) Å	$\beta$ = 106.387(7) <sup>o</sup>
	<i>c</i> = 9.3377(8) Å	$\gamma$ = 90.049(6) <sup>o</sup>
Volume (Å <sup>3</sup> )	580.90(8)	
Z	2	
Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )	1.339	
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	0.791	
F(000)	248	
$\theta$ -range for data collection (°)	4.94/62.62	
Index ranges	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 9	
Reflections collected	3155	
Independent reflections	2248 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0207)	
Completeness to $\theta$ = 62.62°	98.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.86108	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	2248/3/311	
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.068	
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0398, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1049	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0414, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1061	
Absolute structure parameter	-0.1(3)	
Largest diff. peak and hole (e·Å <sup>-3</sup> )	0.593/-0.262	

**Definitions:**

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

*n* = number of reflections; *p* = number of parameters

**Notes on the refinement of 35a.**

All the hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

**7.1.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für S-45**

Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	
Formula weight	596.43	
Crystal colour and habit	colorless prism	
Crystal size (mm)	0.22 x 0.08 x 0.06	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Hexagonal	
Space group	R3	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 29.9330(4) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 29.9330(4) Å	<i>β</i> = 90°
	<i>c</i> = 7.46320(10) Å	<i>γ</i> = 120°
Volume (Å <sup>3</sup> )	5791.03(13)	
Z	9	
Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )	1.539	
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	4.126	
F(000)	2700	
θ-range for data collection (°)	5.12/62.71	
Index ranges	-34 ≤ <i>h</i> ≤ 33, -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34, -8 ≤ <i>l</i> ≤ 8	
Reflections collected	19339	
Independent reflections	3781 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0249)	
Completeness to θ = 62.71°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.68169	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	3781/1/316	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.066	
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0355, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0987	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0376, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0998	
Absolute structure parameter	0.08(3)	
Largest diff. Peak and hole (e·Å <sup>-3</sup> )	0.289/-0.707	

**Definitions:**

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

*n* = number of reflections; *p* = number of parameters

**Notes on the refinement of S-45.**

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

### 7.1.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *rac*-48

Empirical formula	C <sub>35</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>5</sub> CuN <sub>4</sub>	
Formula weight	752.46	
Crystal colour and habit	blue block	
Crystal size (mm)	0.30 x 0.23 x 0.21	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.0559(4) Å	<i>α</i> = 112.008(4) <sup>o</sup>
	<i>b</i> = 13.1592(7) Å	<i>β</i> = 94.353(3) <sup>o</sup>
	<i>c</i> = 13.6428(4) Å	<i>γ</i> = 107.899(4) <sup>o</sup>
Volume (Å <sup>3</sup> )	1709.59(15)	
Z	2	
Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )	1.462	
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	4.742	
F(000)	774	
θ-range for data collection (°)	3.58/62.67	
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 15	
Reflections collected	16540	
Independent reflections	5390 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0243)	
Completeness to θ = 62.67°	98.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.81770	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	5390/151/463	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.071	
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0346, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0956	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0405, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0976	
Largest diff. Peak and hole (e·Å <sup>-3</sup> )	0.653/-0.675	

#### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

*n* = number of reflections; *p* = number of parameters

#### Notes on the refinement of 0910o.

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

The target molecule, the dimer, was co-crystallized with 2 parts of CHCl<sub>3</sub>, which were disordered. And half of the butyl- groups in the structure were also disordered.

## 7.1.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 49

Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> PPd	
Formula weight	526.70	
Crystal colour and habit	colorless prism	
Crystal size (mm)	0.23 x 0.22 x 0.16	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub>	
Unit cell dimensions	a = 9.8264(2) Å	α = 90°
	b = 11.8915(2) Å	β = 100.463(2)°
	c = 16.8036(4) Å	γ = 90°
Volume (Å <sup>3</sup> )	1930.86(7)	
Z	4	
Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )	1.812	
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	9.247	
F(000)	1048	
θ-range for data collection (°)	4.58/62.69	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	36000	
Independent reflections	6163 (R <sub>int</sub> = 0.0449)	
Completeness to θ = 62.69°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.37895	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	6163/93/529	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.051	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0317, wR <sub>2</sub> = 0.0763	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0327, wR <sub>2</sub> = 0.0768	
Absolute structure parameter	0.029(9)	
Largest diff. peak and hole (e·Å <sup>-3</sup> )	0.694/-1.032	

## Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

## Notes on the refinement of 49.

All the hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

### 7.1.8 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 51

Empirical formula	C <sub>62</sub> H <sub>88</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Rh <sub>4</sub>	
Formula weight	1421.04	
Crystal colour and habit	yellow block	
Crystal size (mm)	0.14 x 0.12 x 0.11	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2	
Unit cell dimensions	a = 12.4072(1) Å	α = 90°
	b = 12.4072(1) Å	β = 90°
	c = 39.0374(4) Å	γ = 90°
Volume (Å <sup>3</sup> )	6009.36(9)	
Z	4	
Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )	1.571	
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	9.148	
F(000)	2912	
θ-range for data collection (°)	3.74/62.68	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 13, -44 ≤ l ≤ 42	
Reflections collected	50162	
Independent reflections	4817 (R <sub>int</sub> = 0.0334)	
Completeness to θ = 62.68°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.48663	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	4817/0/354	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.059	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0197, wR <sub>2</sub> = 0.0414	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0204, wR <sub>2</sub> = 0.0416	
Absolute structure parameter	-0.009(7)	
Largest diff. peak and hole (e·Å <sup>-3</sup> )	0.405/-0.282	

#### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

#### Notes on the refinement of 101220.

All the hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

## 7.2 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Kaiserslautern, 04.02.2011

Thomas Jozak



### 7.3 Danksagung

Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Werner R. Thiel für die gute Betreuung sowie die Bereitstellung des interessanten Themas und den gewährten Freiheiten bei dessen Bearbeitung.

Zudem danke ich allen die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Dr. Yu Sun danke ich für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen und den verschiedensten Mitbringsel aus dem weiten China.

Für das Messen unzähliger NMR-Spektren danke ich Frau Christiane Müller.

Weiterer Dank geht an Frau Birgit Dusch und Elke Biehl für die Durchführung der Elementaranalysen.

Meinen Forschungspraktikanten Dirk Schaffner, Florian Bager und Jens Trampert, die mich im Labor tatkräftig unterstützt haben.

Ebenso danke ich Dipl.-Chem. Yvonne Schmitt für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren und Dr. Sergei Lebedkin für die Feststoff-Fluoreszenz-Messungen.

Dem gesamten Arbeitskreis Thiel danke ich für die gute und konstruktive Zusammenarbeit. Besonderer Dank gilt:

Keven, mein Lektor, für die unzähligen Stunden des Korrekturlesens und die vielen hilfreichen Anmerkungen.

Christoph für die tägliche Kafferation und dass er mir in chemischen Fragen jeder Zeit mit Rat und Tat beiseite stand.

Katrin, die mir das Wobbeln näher brachte.

An die wechselnde Belegschaft des Labors für die anregenden Diskussionen: Johannes, Markus, Leila und Shylesh.

Ezgi für ihre aufmunternden Worte „Offfff... Thomas“. Und Max, der die schottische Lebensart in den Arbeitskreis brachte.

An alle Ehemaligen insbesondere Claudia und Frank, die mir auch schon während meiner Diplomarbeit zur Seite standen.

Außerdem möchte ich mich noch bei allen Mitarbeitern der Arbeitskreise Sitzmann und Krüger für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Stets bekam ich auch neben den Kollegen Unterstützung von außerhalb, daher ein besonderer Dank an Niels und Florian.

Mein größter Dank gilt Julia, die einfach immer für mich da ist und in allem unterstützt! Danke für deine unendliche Geduld!

Meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben und stets eine sehr wichtige Stütze für mich sind!

## 7.4 Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Thomas Jozak  
Geburtsdatum: 24.01.1982 in Neuwied  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

### Schulbildung

08/88 – 07/92 Grundschole Puderbach  
08/92 – 07/98 Unesco-Realschole Dierdorf  
08/98 – 05/01 Technisches Gymnasium David-Roentgen-Schole Neuwied

### Studium

10/02 – 03/04 Wirtschaftschemie Studium an der TU Kaiserslautern  
04/04 – 08/07 Chemie Studium an der TU Kaiserslautern  
01/07 – 08/07 Diplomarbeit im Bereich Anorganische Chemie, Schwerpunkt Katalyse, AK Prof. Dr. Werner R. Thiel, "Rutheniumhydrido- und Rutheniumdiamidkomplexe mit Pyrazolliganden"  
10/07 – 03/11 Promotion an der TU Kaiserslautern, AK Prof. Dr. Werner R. Thiel

### Zivildienst

09/01 – 08/02 Zivildienst an der Förder- und Wohnstätten gGmbH Kettig im Bereich Behindertenwerkstatt mit anschließender Festanstellung bis zum Studienbeginn

### Publikationen, Vorträge und Poster

---

- Publikation
- T. Jozak, M. Fischer, J. Thiel, Y. Sun, H. Kelm, W. R. Thiel, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1445-1452.
- T. Jozak, D. Zabel, A. Schubert, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5135-5145.
- T. Jozak, Y. Sun, Y. Schmitt, S. Lebedkin, M. Kappes, M. Gerhards, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2010**, 3384-3389.
- T. Jozak, Y. Sun, W. R. Thiel, *New. J. Chem.* **2011** eingereicht.
- K. Muller, A. Schubert, T. Jozak, A. Ahrens-Botzong, V. Schünemann, W. R. Thiel, *ChemCatChem.* **2011** in druck.
- Vorträge
- “Neue Rutheniumkomplexe für die Metall-Ligand-vermittelte Hydrierung“, Gießen 2008
- “C<sub>2</sub>-Symmetric Dipyrazolyl Ligands“, Mainz 2010
- Poster
- “Novels N,N-donor ligands with binaphthyl backbone“, Erlangen 2009