

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Synthese neuer chiraler Phosphanliganden und  
ihre Anwendung in der asymmetrischen Katalyse**

von

**Katja Tappe**

aus

Offenbach am Main

München  
2003

## Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Univ.-Prof. Dr. Paul Knochel betreut.

## Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 4. September 2003

Katja Tappe

Dissertation eingereicht am: 04.09.2003

1. Gutachter: Prof. Dr. Paul Knochel

2. Gutachter: Prof. Dr. Herbert Mayr

Mündliche Prüfung am: 22.09.2003

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2000 bis August 2003 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Paul Knochel an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München.



Herrn Prof. Dr. Paul Knochel danke ich für die interessante und herausfordernde Themenstellung und die hervorragende fachliche Betreuung während dieser Zeit.

Herrn Prof. Dr. Herbert Mayr danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und für seine hilfreichen Hinweise. Den Herren Professoren Dr. K. Karaghiosoff, Dr. H. R. Pfändler, Dr. H. Zipse und Dr. H. Langhals danke ich für die Teilnahme am Dissertationskolloquium.

Ein besonderer Dank gilt dem Projekthaus Katalyse der Degussa AG, Frankfurt a. M., für die finanzielle Unterstützung. Ich möchte mich vor allem bei Herrn Dr. Axel Monsees und Herrn Dr. Uwe Dingerdissen für die gute Zusammenarbeit und die interessanten Treffen in Frankfurt bedanken.

Dr. Lutz Ackermann, Helena Leuser und Felix Kopp danke ich herzlich für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Allen jetzigen und ehemaligen Arbeitskreismitgliedern möchte ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre, die ständige Hilfsbereitschaft und die vielen wertvollen Diskussionen danken.

Besonders möchte ich mich bei meinen Laborkollegen Tanasri Bunlaksananusorn, Vu Viet-Anh, Andrei Gavriouchine, Alain L. Rodriguez, Lionel Aufauvre und Jérôme Thibonnet für die Unterstützung und schöne, gemeinsame Zeit in- und außerhalb des Labors bedanken.

Meinen Mitarbeitern Marie-Laure Arsicot, Florence Masse, Henri de Martimprey und Vinayak V. Kane danke ich für ihren Einsatz und ihre geleistete Arbeit.

Des weiteren danke ich Herrn Dr. Kurt Polborn und Vu Viet-Anh für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.

Bei Beatrix Cammelade möchte ich mich für die Hilfe bei allen administrativen Aufgaben bedanken, sowie ich mich bei Vladimir Malakhov, Krystyna Becker und vor allem Kathrin Hohnholt für die Unterstützung in und um das Labor bedanken möchte.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und bei meinem Schatz Dirk für ihre Liebe und ihren Rückhalt vor allem während der letzten drei Jahre bedanken.



*Wer glaubt, etwas zu sein,  
hat aufgehört, etwas zu werden.*

(Philip Rosenthal)



# Inhaltsverzeichnis

## Einleitung und Aufgabenstellung

1 Einleitung .....	3
2 Aufgabenstellung .....	16

## Theoretischer Teil

3 Synthese neuer Phosphanliganden basierend auf dem [2.2]-Paracyclophan-Grundgerüst .....	21
3.1 Ligandensysteme mit pseudo- <i>geminalem</i> Substitutionsmuster .....	22
3.1.1 Einleitung .....	22
3.1.2 Neue Diphosphanliganden ausgehend von 4-Brom-15-brommethyl-[2.2]-paracyclophan ( <b>18</b> ) .....	23
3.1.3 Darstellung neuer Diphosphanliganden durch Addition funktionalisierter Aryl-Magnesium-Verbindungen .....	34
3.2 Darstellung neuer P,N-Liganden basierend auf mono-substituierten [2.2]-Paracyclophanen .....	47
3.2.1 Einleitung .....	47
3.2.2 Neue Imin-Phosphan-Liganden basierend auf mono-substituierten [2.2]-Paracyclophanen .....	48
3.2.3 Neue Amin-Phosphan-Liganden basierend auf mono-substituierten [2.2]-Paracyclophanen .....	55
3.2.4 Erweiterung des Synthesekonzepts zur Darstellung neuer Diphosphan-Liganden .....	63
3.2.5 Versuche zur Synthese neuer Phosphan-Phosphinit-Liganden basierend auf mono-substituierten [2.2]-Paracyclophanen .....	65
3.2.6 Ausblick .....	68
3.3 Darstellung neuer Ligandensysteme basierend auf <i>ortho</i> -substituierten [2.2]-Paracyclophanen .....	70
3.3.1 Einleitung .....	70
3.3.2 Die Orthometallierungsreaktion an [2.2]-Paracyclophanen .....	71

3.3.3 Synthese neuer Ligandvorstufen durch Addition metallorganischer Reagenzien an FHCP ( <b>126</b> ).....	86
3.3.3 Synthese neuer Imin-Phosphan-Liganden ausgehend von FHCP ( <b>126</b> ) .....	90
3.3.4 Zusammenfassung und Ausblick.....	95
<b>4 Synthese neuer Diphosphanliganden basierend auf dem Ferrocen-Grundgerüst .....</b>	<b>97</b>
4.1 Darstellung neuer TANIAPHOS-analoger Ligandsysteme.....	97
4.1.1 Einleitung.....	97
4.1.2 Synthese neuer Ferrocenyl-1,5-diphosphanliganden.....	99
4.1.3 Anwendung der neuen Ferrocenyl-1,5-diphosphanliganden auf die asymmetrische Katalyse .....	104
4.1.4 Zusammenfassung und Ausblick .....	114
4.2 Neuer Syntheseweg zur Darstellung JOSIPHOS-analoger Ferrocenyl-Liganden .....	116
4.2.1 Einleitung.....	116
4.2.2 Neue Synthese JOSIPHOS-analoger Ferrocenyl-Liganden .....	117
4.2.3 Anwendung des neuen Ethyl-substituierten JOSIPHOS-analogen Diphosphan-Liganden ( $R_p$ )-(S)- <b>196</b> in der asymmetrischen Katalyse .....	122
4.2.4 Zusammenfassung und Ausblick.....	126
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>128</b>
 <b>Experimenteller Teil</b>	
<b>1 Vorbemerkungen .....</b>	<b>135</b>
<b>2 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV) .....</b>	<b>140</b>
2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Iminen ausgehend von [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd ( <b>70</b> ) (AAV 1) .....	140
2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Halogen-Magnesium-Austausch in Lösung (AAV 2) .....	141
2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Trifluormethansulfonyl-substituierten [2.2]-Paracyclophanen (AAV 3).....	141
2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Acylierung von Ferrocen (AAV 4).....	141
2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur CBS-Reduktion von Acylferrocenen (AAV 5) .....	142
2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Acetylierung von Ferrocenylalkoholen (AAV 6).....	143

2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Substitution von Ferrocenylacetaten mit einem Amin (AAV 7).....	143
2.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur diastereoselektiven Deprotonierung von $\alpha$ - <i>N,N</i> -Dimethylferrocenylaminen (AAV 8).....	144
2.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Substitution von Ferrocenylaminen mit <i>o</i> -Bromphenylzinkbromid ( <b>152</b> ) (AAV 9).....	145
2.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift zum zweifachen Halogen-Lithium-Austausch von 1-Iod-2-[ $\alpha$ -( <i>o</i> -bromphenyl)alkyl]ferrocenen (AAV 10).....	145
2.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Entschützung borangeschützter Phosphane (AAV 11).....	146
2.12 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Rhodium-katalysierten Hydrierung bei Atmosphärendruck (AAV 12).....	146
2.13 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Rhodium-katalysierten Hydrierung von 1-Phenyl-1-(2-benzoylhydrazino)ethan ( <b>179</b> ) unter Druck (AAV 13).....	147
2.14 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Ruthenium-katalysierten Hydrierung von 1,3-Diketonen und $\beta$ -Ketoestern (AAV 14).....	148
2.15 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Rhodium-katalysierten Hydroborierung von Styrol ( <b>79</b> ) (AAV 15).....	148
2.16 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung von 1,3-Diphenyl-3-acetoxypopen ( <b>77</b> ) (AAV 16).....	149
2.17 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Kupfer-katalysierten 1,4-Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexen-1-on ( <b>82</b> ) (AAV 17).....	149
2.18 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Iridium-katalysierten Hydroborierung des bicyclischen Hydrazins ( <b>88</b> ) (AAV 18).....	150
<b>3 Experimente zur Synthese neuer Ligandsysteme basierend auf pseudo-geminal substituierten [2.2]-Paracyclophanen</b> .....	150
3.1 Diphosphanliganden ausgehend von 4-Brom-15-brommethyl-[2.2]-paracyclophan ( <b>18</b> )	150
3.2 Darstellung neuer Diphosphanliganden durch Addition funktionalisierter Aryl-Magnesium-Verbindungen.....	162
<b>4 Experimente zur Darstellung neuer P,N-Liganden basierend auf mono-substituierten [2.2]-Paracyclophanen</b> .....	169
4.1 Darstellung neuer Imin-Phosphan-Liganden basierend auf mono-substituierten [2.2]-Paracyclophanen.....	169

---

4.2 Darstellung neuer Amin-Phosphan-Liganden basierend auf mono-substituierten [2.2]-Paracyclophanen.....	174
4.3 Weitere Experimente zur Synthese neuer Liganden basierend auf mono-substituierten [2.2]-Paracyclophanen.....	180
<b>5 Experimente zur Darstellung neuer Ligandsysteme basierend auf <i>ortho</i>-substituierten [2.2]-Paracyclophanen.....</b>	<b>184</b>
5.1 Die Orthometallierungsreaktion an [2.2]-Paracyclophanen.....	184
5.2 Experimente zur Darstellung neuer Ligandvorstufen durch Addition metallorganischer Reagenzien an FHCP ( <b>126</b> ).....	196
5.3 Experimente zur Darstellung neuer Imin-Phosphan-Liganden ausgehend von FHCP ( <b>126</b> ).....	201
<b>6 Experimente zur Synthese neuer Diphosphanliganden basierend auf dem Ferrocen-Grundgerüst.....</b>	<b>210</b>
6.1 Experimente zur Darstellung neuer TANIAPHOS-analoger Ligandsysteme.....	210
6.2 Experimente zur Darstellung JOSIPHOS-analoger Ligandsysteme.....	225
<b>7 Katalyseexperimente.....</b>	<b>232</b>
<b>8 Daten der Röntgenstrukturanalysen.....</b>	<b>239</b>
<b>9 Anhang.....</b>	<b>243</b>

## Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	ges.	gesättigt
Ac	Acetyl	h	Stunde
Äquiv.	Äquivalente	HPLC	Hochleistungsflüssigkeits- chromatographie
Ar	Aryl	IR	Infrarotspektroskopie
Bn	Benzyl	<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
Ber.	Berechnet	kat.	katalytisch
BSA	<i>N,O</i> -Bis(trimethylsilyl)- acetamid	LDA	Lithiumdi- <i>iso</i> -propylamid
Bu	Butyl	LM	Lösungsmittel
c	Konzentration	M	Metall
CatBH	Catecholboran	Me	Methyl
CBS	Corey, Bakshi, Shibata	min	Minute
cod	1,5-Cyclooctadien	MPV	Membranpumpenvakuum
Cp	Cyclopentadienyl	MS	Massenspektrometrie
Cy	Cyclohexyl	MS 4 Å	Molekularsieb 4 Å
d	Tag	nbd	Norbornadien
DC	Dünnschichtchromatographie	NMR	Kernresonanzspektroskopie
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylanilin	<i>de</i>	Diastereomenüberschuss
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin	ODG	<i>ortho</i> -dirigierende Gruppe
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	ÖPV	Ölpumpenvakuum
DMSO	Dimethylsulfoxid	PEAM	Phenylethylamin
dppb	1,4-Bis-(diphenylphosphino)- butan	Ph	Phenyl
E <sup>+</sup>	Elektrophil	Pyr.	Pyridin
<i>ee</i>	Enantiomenüberschuss	R	organischer Rest
EI	Elektronenstoßionisation	RT	Raumtemperatur
Et	Ethyl	Schmp.	Schmelzpunkt
FHCP	5-Formyl-4-hydroxy-[2.2]- paracyclophan	<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
GC	Gaschromatographie	THF	Tetrahydrofuran
Gef.	Gefunden	TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- ethylendiamin
		TMS	Trimethylsilyl

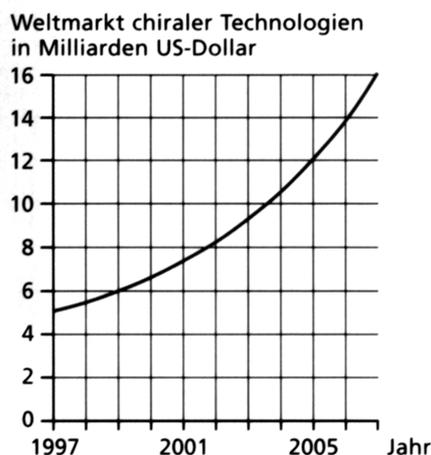


## **Einleitung**



## 1 Einleitung

Die Darstellung enantiomerenreiner Verbindungen erlangte auf dem Gebiet der organischen Synthesechemie in den letzten Jahren einen immer größeren Stellenwert.<sup>1</sup> Besonders deutlich zeigt sich dies an dem steigenden Umfang des Weltmarktes "chiraler Technologien" (Abbildung 1).<sup>2</sup>



**Abbildung 1.** Weltmarkt chiraler Technologien seit 1997.<sup>2</sup>

Hauptgrund dieser Entwicklung sind die Anforderungen der pharmazeutischen Industrie. Hier kommt der Herstellung optisch reiner Substanzen und Wirkstoffe eine besondere Bedeutung zu, da viele biologische Funktionen durch die molekulare Erkennung („Schlüssel-Schloß-Prinzip“),<sup>3</sup> also durch die strenge Spezifität von einem Enzym oder Rezeptor gegenüber einem Substrat, bestimmt werden. So werden von der Natur chirale Bausteine häufig enantiomerenrein synthetisiert, wie z. B. das fast ausschließliche Vorkommen von D-Zuckern und L-Aminosäuren in lebenden Systemen belegt.

Zwei Enantiomere einer Verbindung können eine stark unterschiedliche physiologische Wirksamkeit besitzen und ein illustratives Beispiel ist Thalidomid, 3-Phtalimidopiperin-2,6-dion, welches unter dem Handelsnamen Contergan bekannt ist. Beide Enantiomere besitzen

<sup>1</sup> a) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, John Wiley, New York, **1994**; b) I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2. Auflage, Wiley, New York, **2000**.

<sup>2</sup> *Bayer research* **2003**, *14*, 82.

<sup>3</sup> E. Fischer, *Chem. Ber.* **1894**, *27*, 2985.

sedative Wirkungen, doch nur das *S*-Enantiomer hat zusätzlich stark teratogene Eigenschaften.<sup>4</sup>

Weitere Beispiele (Tabelle 1) zeigen deutlich, welche außerordentliche Bedeutung der Synthese enantiomerenreiner Verbindungen zukommt.<sup>2</sup>

**Tabelle 1.** Unterschiedliche physiologische Wirkungen von Enantiomeren bekannter chiraler Substanzen.<sup>2</sup>

Name	Konfiguration	Charakter
Asparagin	<i>R</i>	süß
	<i>S</i>	bitter
Carvon	<i>R</i>	Minzgeschmack
	<i>S</i>	Kümmelgeschmack
Limonen	<i>R</i>	Orangenduft
	<i>S</i>	Zitronenduft
Propranolol	<i>R</i>	Verhütungsmittel
	<i>S</i>	Blutdruck senkend
Chloramphenicol	<i>R, R</i>	antibakteriell
	<i>S, S</i>	inaktiv
Paclobutrazol	<i>R, R</i>	Fungizid
	<i>S, S</i>	reguliert Pflanzenwachstum
Deltamethrin	<i>R, R, S</i>	Insektizid
	<i>S, S, R</i>	inaktiv

Die Darstellung enantiomerenreiner Verbindungen kann dabei im wesentlichen auf vier Wegen erfolgen:

- a) *Racematspaltung*: Abtrennung des unerwünschten Enantiomeren durch Kristallisation und/oder Chromatographie.
- b) *Chiral-Pool-Synthese*: Verwendung enantiomerenreiner Startmaterialien aus dem ‚*chiral pool*‘ der natürlich vorkommenden Rohstoffe wie Aminosäuren, Terpene und Kohlenhydrate.

<sup>4</sup> G. Blaschke, H. P. Kraft, K. Fickentscher, F. Köhler, *Arzneim.-Forsch.* **1979**, *10*, 1640.

- c) Verwendung von *Biokatalysatoren*: Einsatz von Enzymen, Zellkulturen oder Mikroorganismen.
- d) *Asymmetrische Synthese*: Verwendung stöchiometrischer Mengen chiraler Auxiliare oder Zusatz chiraler Katalysatoren.

Während die naturgemäß limitierte Ausbeute der Racematspaltung nicht immer durch Racemisierung des unerwünschten Enantiomeren und dynamische Rückführung in den Trennprozess gesteigert werden kann, können bei der Chiral-Pool-Synthese und der Verwendung von Biokatalysatoren nicht immer beide Enantiomere einer Verbindung erhalten werden.

Oft ist deshalb die asymmetrische Synthese die effektivste Methode zur Darstellung optisch reiner Substanzen. Hierbei erlaubt prinzipiell die Verwendung geringer Mengen chiraler Katalysatoren die Herstellung einer beliebig großen Menge des gewünschten Produktes - eine Eigenschaft, die enantioselektive, katalytische Reaktionen gerade für die industrielle Anwendung so attraktiv macht.

Innerhalb des Gebietes der asymmetrischen Synthese spielen chirale Phosphanliganden eine zentrale Rolle. Ihre Erfolgsgeschichte begann vor über 30 Jahren mit der Entdeckung des Wilkinson Komplexes ( $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ ) als homogenem Katalysator für die Hydrierung von Olefinen.<sup>5</sup> Schon zwei Jahre später gelang *Horner*<sup>6</sup> und *Knowles*<sup>7</sup> unabhängig voneinander die erste asymmetrische katalytische Hydrierung unter Verwendung eines chiralen Komplexes vom Wilkinson-Typ. Seit dem wurde eine Vielzahl chiraler Phosphanliganden für die asymmetrische Katalyse entwickelt, von denen sich besonders die chelatisierenden Diphosphanliganden als effizient erwiesen haben. Beispiele hierzu sind *Kagans* DIOP,<sup>8</sup> *Achiwas* BPPM,<sup>9</sup> *Knowles* DIPAMP,<sup>10</sup> *Bosnichs* CHIRAPHOS,<sup>11</sup> *Noyoris* BINAP,<sup>12</sup> *Burks*

<sup>5</sup> J. A. Osborn, F. J. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1966**, 1711.

<sup>6</sup> L. Horner, H. Siegel, H. Buthe, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1034; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 942.

<sup>7</sup> W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *J. Chem. Soc.* **1968**, 1445.

<sup>8</sup> H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429.

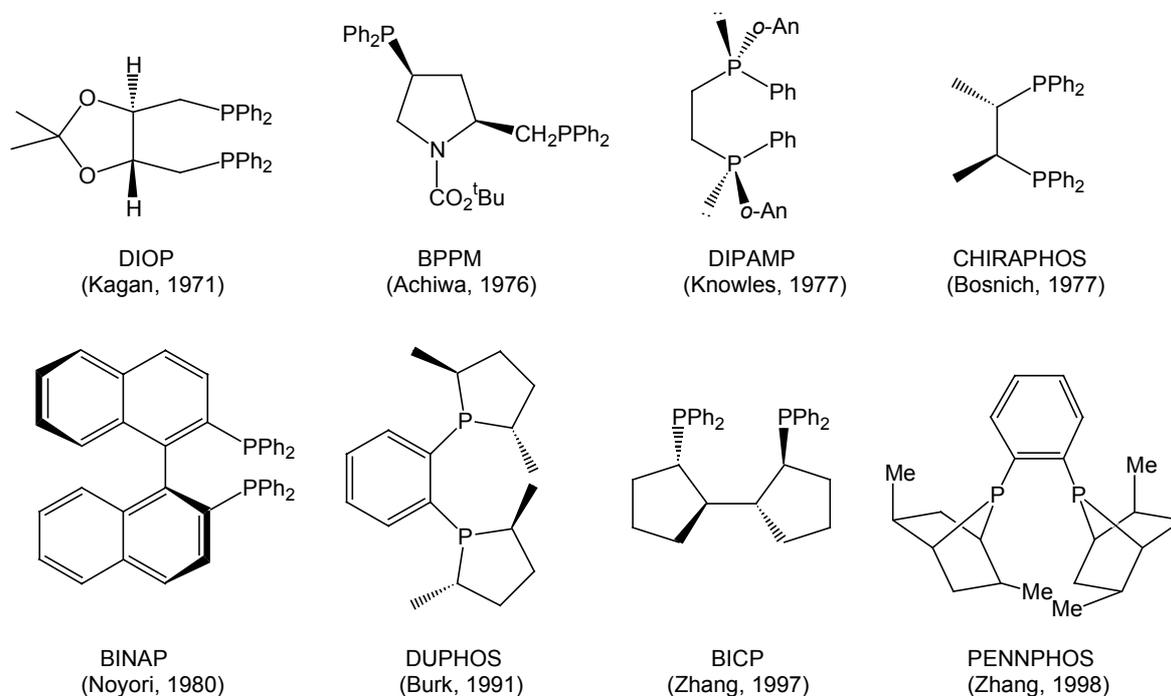
<sup>9</sup> K. J. Achiwa, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8256.

<sup>10</sup> W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946.

<sup>11</sup> M. D. Fryzuk, B. J. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6262.

<sup>12</sup> a) A. Mayashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932; b) A. Mayashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1245; c) H. Takaya, K. Mashima, K. Koyano, M. Yagi, H. Kumobayashi, T. Taketomi, S. Akutagawa, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 629; d) H. Takaya, S. Akutagawa, R. Noyori, *Org. Synth.* **1988**, *67*, 20; e) K. Mashima, K. Kusano, N. Sato, Y. Matsumura, K. Nozaki, H. Kumobayashi, N. Sayo, Y. Hori, T. Ishizaki, S. Akutagawa, H. Takaya, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3064.

DUPHOS<sup>13</sup> und *Zhangs* BICP<sup>14</sup> und PENNPHOS<sup>15</sup> (Abbildung 2), die z. B. in der enantioselektiven Hydrierung prochiraler Olefine wie  $\alpha$ -Acetamidoacrylsäuren Enantiomerenüberschüsse von 80-100 % lieferten.



**Abbildung 2.** Chirale Diphosphanliganden für die asymmetrische Katalyse.

Übergangsmetall-Komplexe chiraler Phosphan-Liganden werden bereits erfolgreich in industriellen Prozessen eingesetzt. Beispiele solcher Liganden sind *Knowles* CAMP (Cyclohexyl-*o*-anisylmethylphosphan) zur Produktion von L-DOPA, der erste industriell genutzte Phosphan-Ligand,<sup>16</sup> sowie *Noyoris* BINAP zur Produktion von L-Menthol.<sup>17</sup>

<sup>13</sup> a) M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518; b) M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10125.

<sup>14</sup> G. Zhu, P. Cao, Q. Jiang, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1799.

<sup>15</sup> Q. Jiang, Y. Jiang, D. Xiao, P. Cao, X. Zhang, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1100.

<sup>16</sup> a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 10; b) W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106.

<sup>17</sup> R. Noyori, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345.

Eine besondere Herausforderung stellt die Synthese von Ligandenklassen dar, die gute Aktivitäten und Selektivitäten in einem möglichst breiten Spektrum katalytischer Reaktionen aufweisen und zusätzlich einfach und in ausreichenden Mengen dargestellt werden können.<sup>18</sup> Als besonders vorteilhaft<sup>13</sup> haben sich dabei Liganden mit einem starren Grundgerüst<sup>8</sup> erwiesen, die während der Katalyse fest an das Metallzentrum gebunden sind und so eine gute Übertragung der chiralen Information ermöglichen.<sup>19</sup>

Eine sehr wichtige Klasse chiraler Phosphan-Liganden sind solche mit einem Ferrocen-Grundgerüst.<sup>20</sup> Seit der Entdeckung von Ferrocen<sup>21</sup> im Jahre 1951 hat sich das Gebiet der Synthese und Anwendung chiraler Ferrocenylverbindungen stark ausgeweitet.<sup>22</sup> Ihre Sonderstellung verdanken die Ferrocenylliganden dabei der Tatsache, dass sie sowohl planare Chiralität, als auch Chiralitätszentren besitzen können oder eine Kombination aus beiden. Dies erlaubt eine große Zahl möglicher Strukturvariationen und damit ein genaues Anpassen der Ferrocenylliganden auf ein bestimmtes Substrat einer bestimmten Reaktion.<sup>23</sup>

Beispiele erfolgreicher Ferrocenylliganden sind *Hayashis* und *Kumadas* PPFA<sup>24</sup> und BPPFA,<sup>24,25</sup> *Tognis* JOSIPHOS<sup>26</sup> und *Knochels* TANIAPHOS<sup>27</sup> (Abbildung 3).

---

<sup>18</sup> T. Hayashi, M. Kumada, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 395.

<sup>19</sup> H. Brunner, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 274; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 249.

<sup>20</sup> Für eine Übersicht siehe: a) A. Togni, R. L. Haltermann, *Metallocenes*, Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 685; b) C. J. Richards, A. J. Locke, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2377; c) A. Togni, *Chimia* **1996**, *50*, 86; d) T. Hayashi, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 7.

<sup>21</sup> T. J. Kealy, P. J. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.

<sup>22</sup> A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes. Homogenous Catalysis, Organic Synthesis, Material Science*, VCH, Weinheim, **1995**.

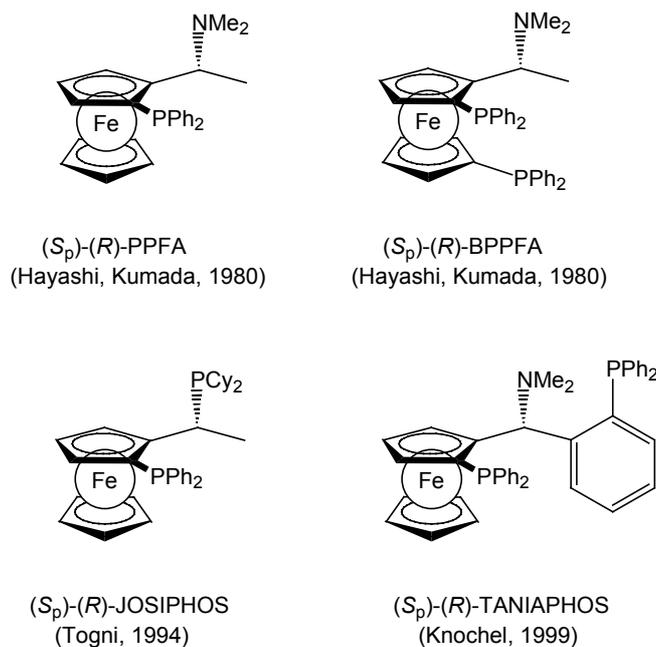
<sup>23</sup> M. Sawamura, Y. Ito, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 857.

<sup>24</sup> T. Hayashi, T. Mise, M. Fukushima, M. Kagotani, N. Nagashina, Y. Hamada, A. Matsumoto, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1138.

<sup>25</sup> a) T. D. Appleton, W. R. Cullen, S. V. Evans, T.-J. Kim, J. Trotter, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 5; b) R. Sihler, U. Werz, H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 213; c) T. Hayashi, A. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 295.

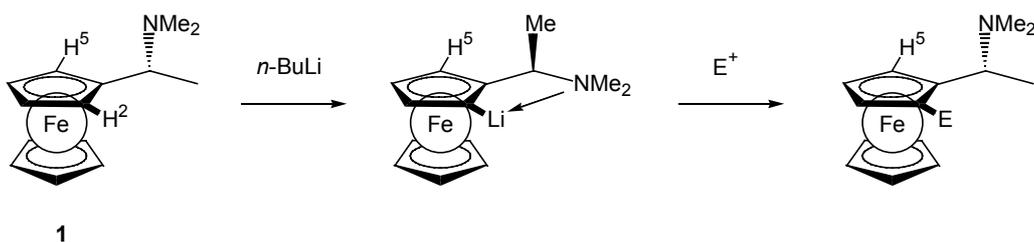
<sup>26</sup> A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062.

<sup>27</sup> a) T. Ireland, G. Grossheimann, C. Wieser-Jeunesse, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3212; b) T. Ireland, K. Tappe, G. Grossheimann, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 843.



**Abbildung 3.** Chirale Ferrocenylliganden für die asymmetrische Katalyse.

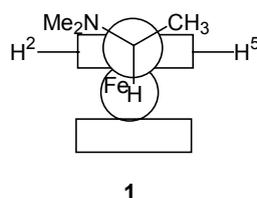
Der Aufbau der planaren Chiralität dieser Liganden erfolgt mittels diastereoselektiver *ortho*-Metallierung und geht damit auf Arbeiten von Ugi aus dem Jahre 1970 zurück.<sup>28</sup> Ugi setzte durch Racematspaltung gewonnenes (*R*)-( $\alpha$ -(*N,N*-Dimethylamino)ethyl)ferrocen (**1**) mit *n*-Butyllithium um und konnte durch Abfangreaktionen zeigen, dass die *ortho*-Metallierung mit einer Diastereoselektivität von 92 % für die beiden diastereotopen Protonen H<sup>2</sup> und H<sup>5</sup> erfolgt (Schema 1).



**Schema 1.** Diastereoselektive *ortho*-Lithiierung von Ugi's Amin (**1**).<sup>28</sup>

<sup>28</sup> a) D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389; b) I. K. Ugi, L. F. Batelle, R. Bau, G. W. Gokel, R. T. Oyakawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 482.

Die beobachtete Diastereoselektivität wird nach *Ugi* durch folgende Darstellung veranschaulicht (Abbildung 4):

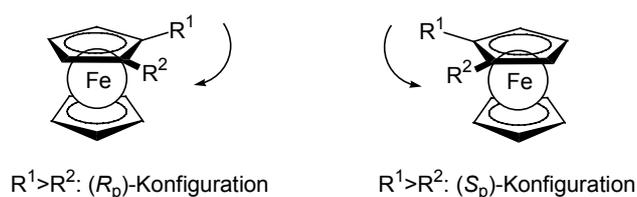


**Abbildung 4.** Erklärung der beobachteten Diastereoselektivität bei der *ortho*-Metallierung desamins **1**.

Diese Darstellung, in der das Amin **1** von der Seite betrachtet wird, zeigt die bevorzugte Konformation des Ferrocenylamins **1**. Hierbei besetzt der kleinste Substituent der Kohlenstoffseitenkette, das Proton, den Raum mit der größten sterischen Hinderung. Dadurch befindet sich die Dimethylaminofunktion, die während der Metallierung das Lithiumion des *n*-Butyllithiums mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs komplexiert, in Nachbarschaft zu  $H^2$ .

Auch andere funktionelle Gruppen, wie chirale Sulfoxide,<sup>29</sup> chirale Oxazoline<sup>30</sup> und chirale Acetale<sup>31</sup>, können einen *ortho*-dirigierenden Effekt ausüben.

Dabei wird bei Ferrocenen zur Bestimmung des Chiralitätssinns einer Chiralitätsebene die Nomenklatur von *Schlögl* verwendet.<sup>32</sup> Hier wird das Molekül, wie in Abbildung 5 dargestellt, von „oben“ betrachtet. Der Umlaufsinn der nach ihrer Priorität geordneten Substituenten um die Ebene des Cyclopentadienylliganden bestimmt nun die Konfiguration.



**Abbildung 5.** Bestimmung des Chiralitätssinns bei planar chiralen, disubstituierten Ferrocenen.<sup>32</sup>

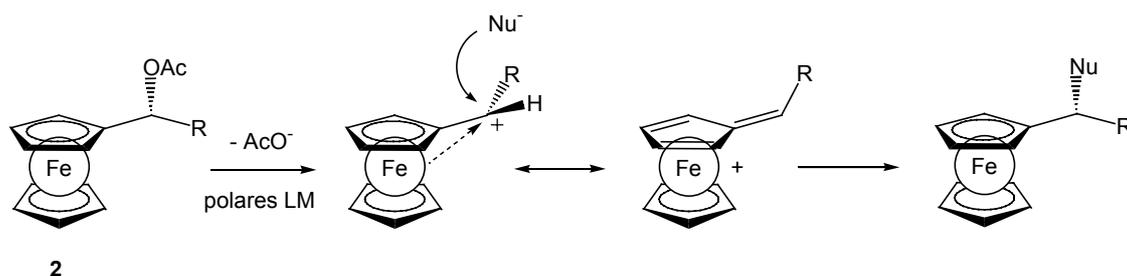
<sup>29</sup> a) F. Rebière, O. Riant, L. Ricard, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 644; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 568; b) O. Riant, G. Argouarch, D. Guillaneux, O. Samuel, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3511.

<sup>30</sup> a) C. J. Richards, T. Damalidis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, *Synlett* **1995**, 74; b) T. Sammakia, H. A. Latham, D. R. Schaad, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 10; c) Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Synlett* **1995**, 79; d) J. Park, S. Lee, K. H. Ahn, C.-W. Cho, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7263; e) W. Zhang, Y. Adachi, T. Hirao, I. Ikeda, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 451; f) J. Park, S. Lee, K. H. Ahn, C.-W. Cho, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6137.

<sup>31</sup> a) O. Riant, O. Samuel, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5835; b) O. Riant, O. Samuel, T. Flessner, S. Taudien, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6733.

<sup>32</sup> K. J. Schlögl, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 219.

Eine weitere, synthetisch nützliche und ebenfalls von *Ugi* beschriebene Eigenschaft der Ferrocene stellt die Tatsache dar, dass die nukleophile Substitution einer geeigneten Abgangsgruppe in  $\alpha$ -Position zum Ferrocen unter Retention der Konfiguration verläuft.<sup>33</sup> Dieses schon früh bei der Hydrolyse von Ferrocenylacetaten **2** beobachtete Phänomen<sup>34</sup> wird auf eine nukleophile Substitution nach einem  $S_N1$ -Mechanismus zurückgeführt, bei dem sich das Acetation *trans*-coplanar zum Eisenatom vom Komplex entfernt.<sup>35</sup> Das entstandene Carbeniumion wird durch die Wechselwirkung mit dem Eisenatom stabilisiert, während gleichzeitig die Rotation um die  $\alpha$ -Bindung eingeschränkt ist. Die Energiebarriere für die Rotation beträgt etwa  $88 \text{ kJmol}^{-1}$ , so dass bei Raumtemperatur praktisch keine Rotation stattfindet. Die Addition des Nucleophils erfolgt anschließend von der sterisch günstigeren "Oberseite" des Moleküls und das Eisenzentrum wird in einer  $S_N2$ -artigen Reaktion vom  $\alpha$ -Kohlenstoffatom verdrängt. Insgesamt wird die Abgangsgruppe unter Retention der Konfiguration durch ein Nucleophil substituiert (Schema 2).



**Schema 2.** Nukleophile Substitution eines Ferrocenylacetats **2**.

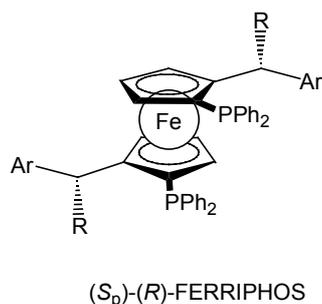
Unter Verwendung der oben dargestellten Methoden gelang in unserer Gruppe die Synthese der in enantioselektiven Hydrierungen von  $\alpha$ -Acetamidoacrylsäuren und -estern so erfolgreichen  $C_2$ -symmetrischen Liganden vom FERRIPHOS-Typ (Abbildung 6).<sup>36</sup>

<sup>33</sup> a) G. W. Gokel, I. K. Ugi, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 294; b) G. W. Gokel, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, E. Ruch, I. K. Ugi, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 77; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 64; c) G. W. Gokel, D. Marquarding, I. K. Ugi, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3052.

<sup>34</sup> E. A. Hill, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3840.

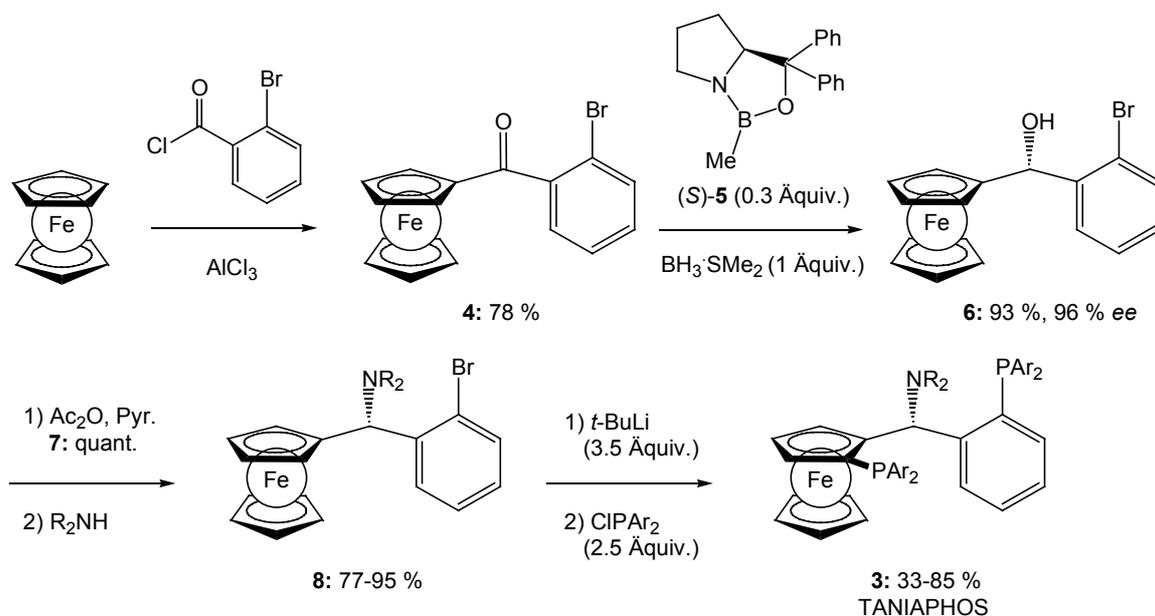
<sup>35</sup> T. D. Turbitt, W. E. Watts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 177.

<sup>36</sup> a) J. J. Almena Perea, A. Börner, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8073; b) J. J. Almena Perea, T. Ireland, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5961; c) J. J. Almena Perea, M. Lotz, P. Knochel, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 375.



**Abbildung 6.** (S<sub>p</sub>)-(R)-FERRIPHOS.<sup>36</sup>

Auch die Darstellung der TANIAPHOS-Liganden **3** greift auf die beiden oben angeführten Synthesepinzipien zurück (Schema 3).<sup>27,37</sup>



**Schema 3.** Darstellung der TANIAPHOS-Liganden **3**.<sup>27,37</sup>

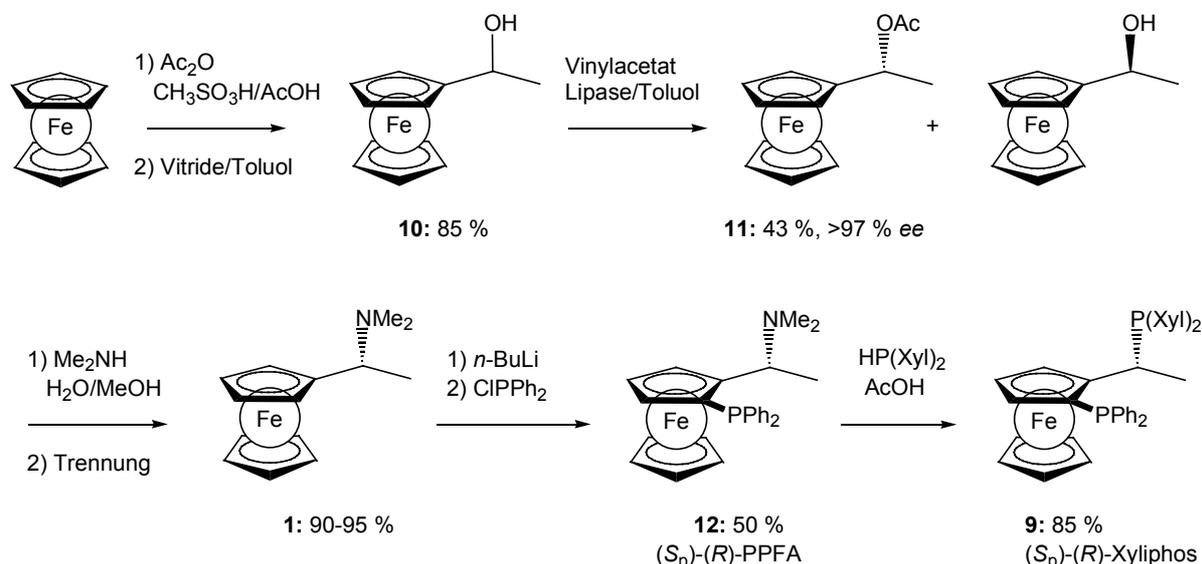
Ausgangspunkt der Synthese ist das Ferrocenylketon **4**, das ausgehend von Ferrocen durch *Friedel-Crafts*-Acylierung gewonnen wird. Reduktion nach *Corey, Bakshi* und *Shibata* (CBS-Reduktion)<sup>38</sup> unter Verwendung des (*S*)-Oxazaborolidins (*S*)-**5** ergibt nach Umkristallisation den enantiomerenreinen  $\alpha$ -Ferrocenylalkohol **6**, der durch Acetylierung und nukleophile

<sup>37</sup> T. Ireland, *Dissertation*, Marburg **1999**.

<sup>38</sup> a) S. Itsuno, K. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 469; b) E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5551; c) E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7925; d) E. J. Corey, C. J. Helal, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1986; e) E. J. Corey, R. K. Bakshi, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 611.

Substitution mit einem sekundären Amin in das  $\alpha$ -Ferrocenylamin **8** umgewandelt wird. Im letzten Schritt der Ligandensynthese werden durch Umsetzen mit *t*-Butyllithium gleichzeitig ein Brom-Lithium-Austausch und eine diastereoselektive Deprotonierung am Ferrocen durchgeführt. Abfangen der gebildeten Dilithium-Spezies mit einem Chlordiarylphosphan ergibt die Diphosphan-Liganden **3**, die sich als sehr selektiv in der asymmetrischen Hydrierung verschiedenster Substrate erwiesen haben.<sup>27</sup>

Weiterhin finden diese Reaktionskonzepte in der Synthese der bereits erwähnten JOSIPHOS-Liganden Anwendung. Dabei wurde der ursprüngliche Syntheseweg<sup>26</sup> weiterentwickelt und ist in Schema 4 für das (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-XYLIPHOS (**9**) aufgeführt.<sup>39</sup>



**Schema 4.** Synthese von (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-XYLIPHOS (**9**).<sup>39</sup>

Ferrocenylliganden vom JOSIPHOS-Typ kommen bereits seit längerem in industriellen Prozessen zum Einsatz, wie z. B. in der Synthese von (+)-Biotin (Lonza AG)<sup>40,41</sup> oder bei der Herstellung des Herbizids (*S*)-Metolachlor<sup>®</sup> (Syngenta).<sup>40,42</sup>

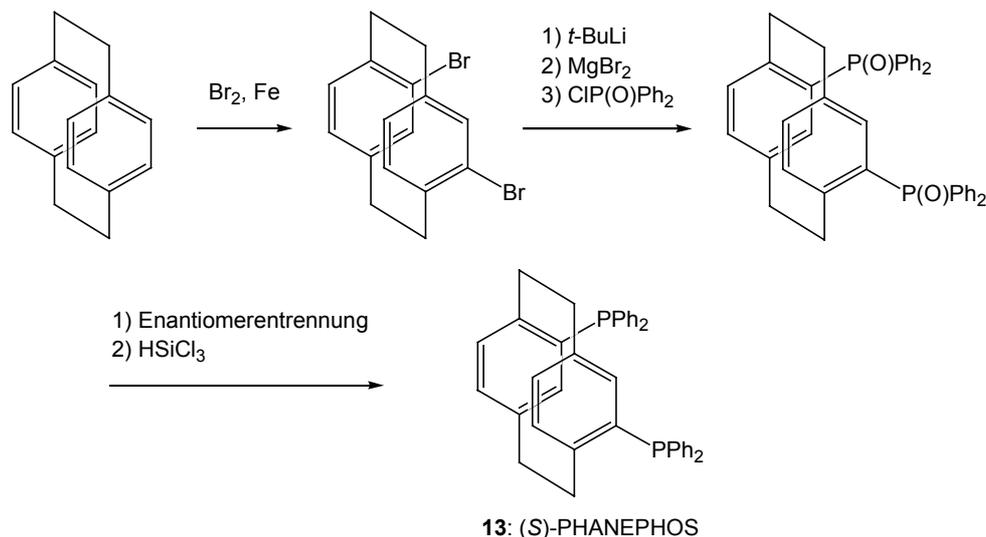
<sup>39</sup> a) H.-U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni, *Top. Cat.* **2002**, *19*, 3; b) H.-U. Blaser, H. P. Buser, K. Coers, R. Hanreich, H. P. Jalett, E. Jelsch, B. Pugin, H. D. Schneider, F. Spindler, A. Wegmann, *Chimia* **1999**, *53*, 275.

<sup>40</sup> A. Togni, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1581; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1475.

<sup>41</sup> J. McGarrity, F. Spindler, R. Fuchs, M. Eyer (Lonza AG), EP-A624587A2, **1995**, [Chem. Abstr. **1995**, 122P8111369q].

<sup>42</sup> F. Spindler, B. Pugin, H.-P. Jalett, H.-P. Buser, U. Pittelkow, H.-U. Blaser in *Catalysis of Organic Reactions*, R. E. Malz, Jr., (Ed.), Chem. Ind. Vol. 68, Dekker, New York, **1996**, 153.

Ähnlich dem Ferrocen kann das von *Brown* und *Farthing*<sup>43</sup> erstmals in den Pyrolyseprodukten des *p*-Xylols nachgewiesene [2.2]-Paracyclophan planare Chiralität besitzen. Ein sehr erfolgreicher Diphosphanligand mit planarer Chiralität ist *Rossens* und *Pyes* PHANEPHOS (**13**),<sup>44</sup> das ausgehend von [2.2]-Paracyclophan in 4 Reaktionsschritten erhalten werden kann (Schema 5).



**Schema 5.** Darstellung von (S)-PHANEPHOS (**13**).<sup>44</sup>

PHANEPHOS (**13**) erwies sich als sehr selektiv in der asymmetrischen Hydrierung von Dehydroaminosäuren, Tetrahydropyrazin-Derivaten,  $\beta$ -Ketoestern<sup>45</sup> und Arylketonen.<sup>46</sup>

In der Literatur finden sich zahlreiche weitere Beispiele zur Verwendung chiraler Liganden oder Auxiliare auf der Basis von [2.2]-Paracyclophan als planar chiralem Grundgerüst.<sup>47</sup> Hierzu gehören vor allem die leicht synthetisierbaren, chiralen, disubstituierten *Schiff-Basen*<sup>48</sup>

<sup>43</sup> C. J. Brown, A. C. Farthing, *Nature* **1994**, *164*, 915.

<sup>44</sup> a) P. J. Pye, K. Rossen, R. A. Reamer, N. N. Tsou, R. P. Volante, P. J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6207; b) K. Rossen, P. J. Pye, A. Maliakal, R. P. Volante, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6462.

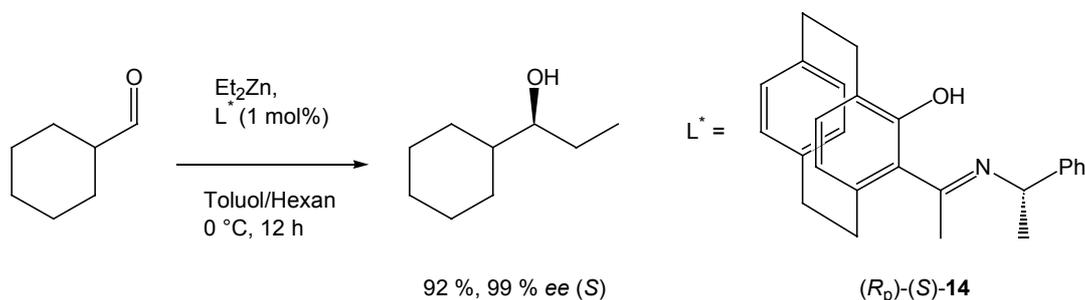
<sup>45</sup> P. J. Pye, K. Rossen, R. A. Reamer, R. P. Volante, P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4441.

<sup>46</sup> M. J. Burk, W. Hems, D. Herzberg, C. Malan, A. Zanotti-Gerosa, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4173.

<sup>47</sup> a) P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld, *Cyclophanes*, Academic Press, London, **1983**; b) F. N. Diederich, *Cyclophanes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**; c) F. Vögtle, *Cyclophane Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1993**; d) C. Bolm, T. Focken, G. Raabe, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 1733.

<sup>48</sup> a) D. Y. Antonov, Y. N. Belokon, N. S. Ikonnikov, S. A. Orlova, A. P. Orlova, A. P. Pisarevsky, N. I. Raevski, V. I. Rozenberg, E. V. Sergeeva, Y. T. Struchkov, V. I. Tararov, E. V. Vorontsov, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 1873; b) Y. Belokon, M. Moscalenko, N. Ikonnikov, L. Yashkina, D. Antonov, E. Vorontsov, V. Rozenberg, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3245; c) A. H. Vetter, A. Berkessel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1741; d) S. Dahmen, S. Bräse, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4119.

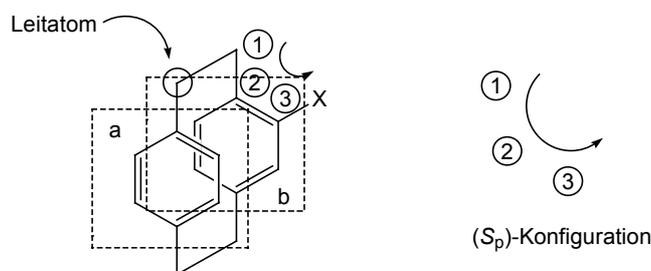
vom Typ der Verbindung **14**, welche in der katalytischen enantioselektiven Addition von Dialkylzink-Reagenzien an Aldehyde<sup>49</sup> (Schema 6) und Aldimine<sup>50</sup> eingesetzt wurden.



**Schema 6.** Enantioselektive Addition von Et<sub>2</sub>Zn an Cyclohexancarbaldehyd.<sup>49</sup>

Auch monosubstituierte [2.2]-Paracyclophane werden als chirale Liganden verwendet.<sup>51</sup>

Zur Bestimmung des Chiralitätssinns planar-chiraler [2.2]-Paracyclophane werden die in Abbildung 7 gezeigten Ebenen a und b als Chiralitätsebenen definiert, die in den Ebenen der Aromaten liegen. Anschließend wird diejenige als Referenzebene gewählt, die möglichst viele Substituenten enthält. Bei monosubstituierten [2.2]-Paracyclophanen ist dies die Ebene, die den Substituenten trägt (Ebene b, Abb. 7).



**Abbildung 7.** Bestimmung der absoluten Konfiguration monosubstituierter [2.2]-Paracyclophane.

<sup>49</sup> S. Dahmen, S. Bräse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 26.

<sup>50</sup> S. Dahmen, S. Bräse, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5940.

<sup>51</sup> a) I. Sato, A. Ohno, Y. Aoyama, T. Kasahara, K. Soai, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 244; b) U. Wörsdörfer, F. Vögtle, M. Nieger, M. Waletzke, S. Grimme, F. Glorius, A. Pfaltz, *Synthesis* **1999**, 597; c) C. Bolm, T. Kühn, *Synlett* **2000**, 899; d) D. S. Masterson, T. L. Hobbs, D. T. Glatzhofer, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1999**, 145, 75; e) D. S. Masterson, D. T. Glatzhofer, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2000**, 161, 65; f) C. Bolm, O. Beckmann, T. Kühn, C. Palazzi, W. Adam, P. B. Rao, C. R. Saha-Möller, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 2441; g) S. Tanji, A. Ohno, I. Sato, K. Soai, *Org. Lett.* **2001**, 3, 287.

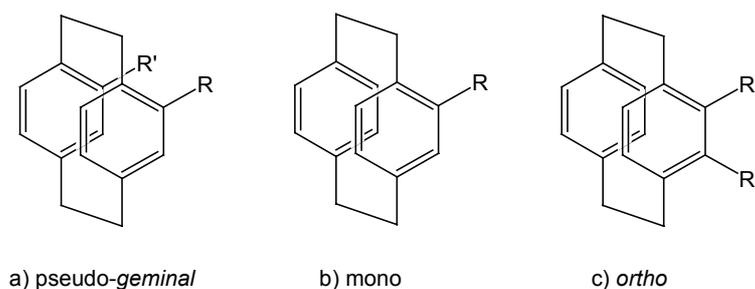
Die Betrachtung des Moleküls erfolgt aus der Richtung des Leit- oder Pilotatoms. Dies ist das Atom mit der höchsten Priorität, das direkt mit einem Atom der Chiralitätsebene verbunden ist. Der Umlaufsinn wird dann nach der Priorität der Substituenten bestimmt, die in der Chiralitätsebene liegen.

## 2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer Phosphanliganden mit einem planar-chiralen Grundgerüst und ihre Anwendung in der asymmetrischen Katalyse.

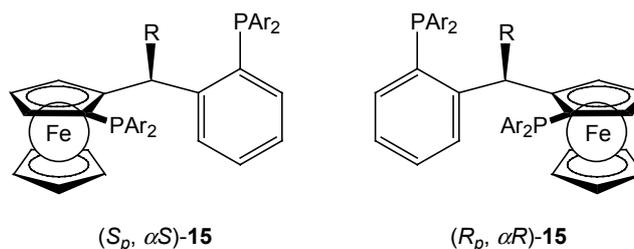
Als Grundgerüste wurden die des [2.2]-Paracyclophans und des Ferrocens gewählt, die mit ihrer Rigidität und ihrem sterischem Anspruch einige für Liganden wertvolle Eigenschaften aufweisen.

In einem ersten Projekt sollte die Darstellung neuer Phosphanliganden basierend auf pseudo-*geminal*-, mono- und *ortho*-disubstituierten [2.2]-Paracyclophanen realisiert und die neuen Liganden anschließend in der asymmetrischen Katalyse getestet werden (Abbildung 8).



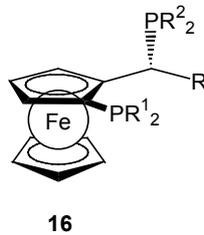
**Abbildung 8.** Substitutionsmuster neuer Liganden basierend auf dem [2.2]-Paracyclophan-Grundgerüst.

Ein zweites Projekt umfasste die Entwicklung eines neuen Syntheseweges zur Darstellung TANIAPHOS-analoger Ferrocenyl-1,5-diphosphanliganden **15** mit den bisher nur schwer zugänglichen ( $S_p$ ,  $\alpha S$ )- bzw. ( $R_p$ ,  $\alpha R$ )-Konfigurationen sowie deren Anwendung in asymmetrischen katalytischen Hydrierungsreaktionen (Abbildung 9).



**Abbildung 9.** Grundstrukturen der neuen TANIAPHOS-analogen Ferrocenyl-1,5-diphosphanliganden **15**.

Weiterhin sollte ein neuer Zugang zu JOSIPHOS-analogen Ferrocenylliganden **16** entwickelt werden, der im Gegensatz zu den herkömmlichen Methoden auf eine Racematspaltung verzichten kann und damit die industrielle Anwendung dieser so interessanten Ligandenklasse erleichtert (Abbildung 10).



**Abbildung 10.** JOSIPHOS-analoge Ferrocenylliganden **16**.

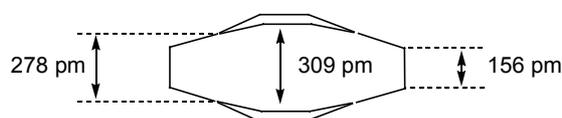


## **Theoretischer Teil**



### 3 Synthese neuer Phosphanliganden basierend auf dem [2.2]-Paracyclophan-Grundgerüst

Im eigentlichen Sinn bestehen [n.m]-Cyclophane<sup>52</sup> aus zwei übereinanderliegenden Benzolringen, die *ortho*-, *meta*- oder *para*-ständig durch aliphatische Reste verbunden sind. Unter ihnen wird das [2.2]-Paracyclophan oft als „Schlüsselverbindung“ oder „Kernstück“ angesehen.<sup>53</sup> Seine besonderen Eigenschaften sind auf den geringen Abstand von 309 pm zwischen den beiden aromatischen Ringen,<sup>54</sup> auf die daraus resultierenden Wechselwirkungen der beiden Benzolringe sowie auf deren Deformation zurückzuführen (Abbildung 11).



**Abbildung 11.** Schematische Seitenansicht des [2.2]-Paracyclophan-Moleküls.

Die Durchdringung der  $\pi$ -Systeme der Benzolringe führt zur Ausbildung eines neuen, über beide Ringe ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystems mit höherer Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) und niedriger Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO). Die Veränderung der Molekülorbitale wirkt sich direkt auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der [2.2]-Paracyclophane aus und macht sie für den theoretisch arbeitenden Chemiker zu sehr interessanten Verbindungen.<sup>55</sup>

Das Interesse heutiger Cyclophanstudien konzentriert sich dagegen zunehmend auf anwendungsbezogene Untersuchungen und man versucht, hierfür die geometrischen und strukturellen Besonderheiten des [2.2]-Paracyclophans zu nutzen.

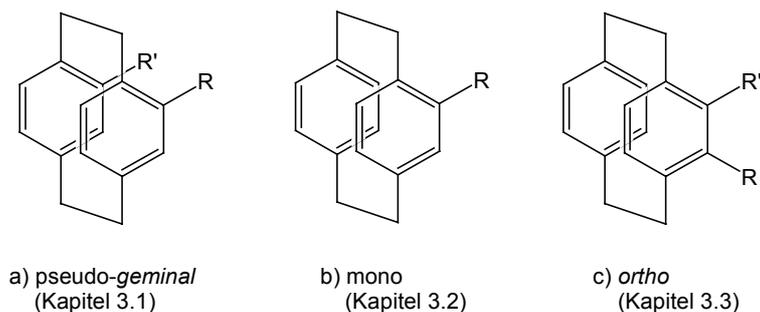
Aus der Vielzahl möglicher Substitutionsmuster zur Darstellung neuer Phosphanliganden mit [2.2]-Paracyclophan-Grundgerüst wurden für die vorliegende Arbeit die in Abbildung 12 dargestellten ausgewählt.

<sup>52</sup> H. Hopf, *Naturwissenschaften* **1983**, 349.

<sup>53</sup> F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1990**.

<sup>54</sup> Üblicherweise wird der van der Waals-Abstand zwischen zwei parallelen Benzolringen auf wenigstens 340 pm geschätzt.

<sup>55</sup> P. M. Kechn, S. M. Rosenfeld, *Cyclophanes I und II*, Academic Press, New York, **1993**.

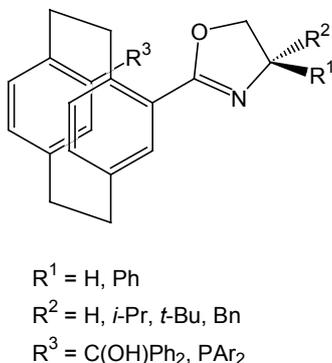


**Abbildung 12.** Im Rahmen dieser Dissertation für Ligandensynthesen verwendete Substitutionsmuster.

### 3.1 Ligandensysteme mit pseudo-geminalem Substitutionsmuster

#### 3.1.1 Einleitung

Zu den wenigen Beispielen literaturbekannter, pseudo-geminal-substituierter [2.2]-Paracyclophan-Liganden gehören die, einen Oxazolin-Ring enthaltenden, Systeme von Hou (Abbildung 13).<sup>56</sup>



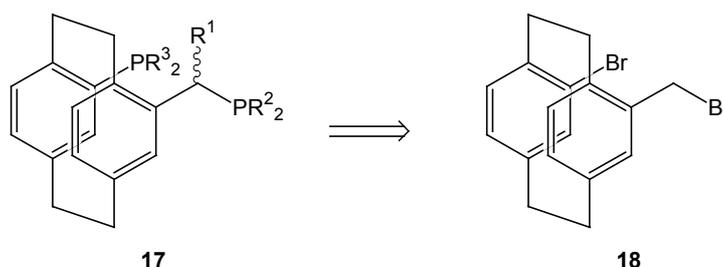
**Abbildung 13.** Literaturbekannte pseudo-geminal substituierte Liganden mit [2.2]-Paracyclophan-Grundgerüst.<sup>56</sup>

Diese Liganden wurden erfolgreich in der enantioselektiven Addition von  $\text{Et}_2\text{Zn}$  an  $\beta$ -Naphthylcarbaldehyd (95 % Ausbeute, 95 % *ee*), wie auch in der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung von 1,3-Diphenyl-3-acetoxyprom (98 % Ausbeute, 90 % *ee*) eingesetzt.

<sup>56</sup> a) X.-W. Wu, X.-L. Hou, L.-X. Dai, J. Tao, B.-X. Cao, J. Sun, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 529; b) X.-W. Wu, K. Yuan, W. Sun, M.-J. Zhang, X.-L. Hou, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 107.

### 3.1.2 Neue Diphosphanliganden ausgehend von 4-Brom-15-brommethyl-[2.2]-paracyclophan (18)

Als Grundstruktur für eine neue Klasse von Diphosphanliganden wurde die in Schema 7 vorgestellte Struktur **17** gewählt, die ausgehend von 4-Brom-15-brommethyl-[2.2]-paracyclophan (**18**) darstellbar sein sollte.



**Schema 7.** Neue Diphosphan-Liganden **17** ausgehend von 4-Brom-15-brommethyl-[2.2]-paracyclophan (**18**).

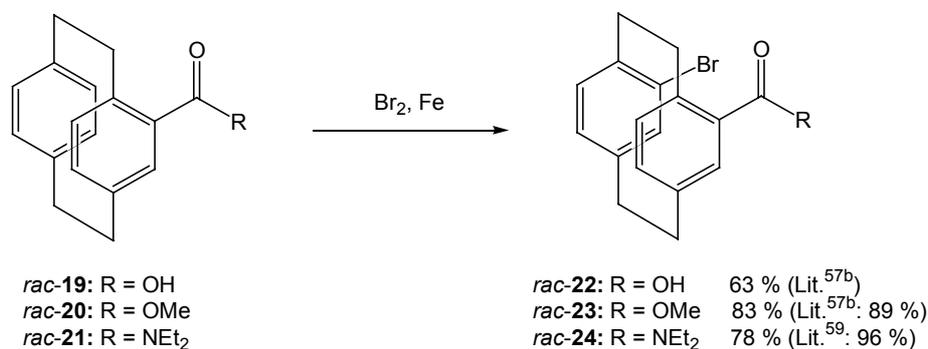
Ligandenstrukturen vom Typ **17** weisen ähnlich den in der Einleitung erwähnten JOSIPHOS-Liganden einige für Diphosphanliganden vielversprechende Eigenschaften auf:

- das [2.2]-Paracyclophan als planar-chirales und starres Grundgerüst<sup>7</sup> sollte während katalytischer Reaktionen eine gute Übertragung der chiralen Information auf das jeweilige Substrat ermöglichen,
- für  $R^1 \neq H$  ergibt sich die Möglichkeit, zusätzlich zur planaren Chiralität ein stereogenes Zentrum einzuführen,
- durch Variation des Substituenten  $R^1$  bzw. der Substituenten  $R^2$  und  $R^3$  können sowohl sterische als auch elektronische Einflüsse auf die Selektivität der Liganden in der asymmetrischen Katalyse untersucht werden.

#### 3.1.2.1 Darstellung von 4-Brom-15-brommethyl-[2.2]-paracyclophan (18)

Die Darstellung pseudo-*geminal*-substituierter [2.2]-Paracyclophane durch elektrophile aromatische Substitution ist bereits in der Literatur beschrieben. Zur Synthese der Liganden des Strukturtyps **17** wurde hieraus die Bromierung von [2.2]-Paracyclophan-

4-carbonsäure (**19**)<sup>57</sup> oder ihren Derivaten wie dem Carbonsäuremethylester **20**<sup>57,58</sup> oder dem Carbonsäurediethylamid **21**<sup>59</sup> ausgewählt (Schema 8).



**Schema 8.** Bromierung der [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurederivate *rac*-**19-21**.<sup>57-59</sup>

Auch Oxazoline können als pseudo-*geminal*-dirigierende Gruppen eingesetzt werden.<sup>60</sup>

Nach *Cram* folgt die Regioselektivität der elektrophilen Substitution monosubstituierter [2.2]-Paracyclophane einer einfachen Regel:<sup>57</sup>

"Der Eintritt eines zweiten Substituenten durch elektrophile aromatische Substitution erfolgt immer pseudo-*geminal* zu der basischsten Position oder zu dem basischsten Substituenten des bereits funktionalisierten Ringes."

Auf die [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurederivate **19-21** übertragen bedeutet dies, dass die hohe Regioselektivität der Bromierung durch die Anwesenheit der basischen Sauerstoffatome in den funktionellen Gruppen begründet wird (Schema 9). Diese erleichtern die Abstraktion des Protons aus dem intermediär gebildeten  $\sigma$ -Komplex **25**, wobei sowohl die Geometrie des [2.2]-Paracyclophans<sup>61</sup> als auch die Anordnung der funktionellen Gruppen in **19-21** einen solchen Protonentransfer unterstützen.

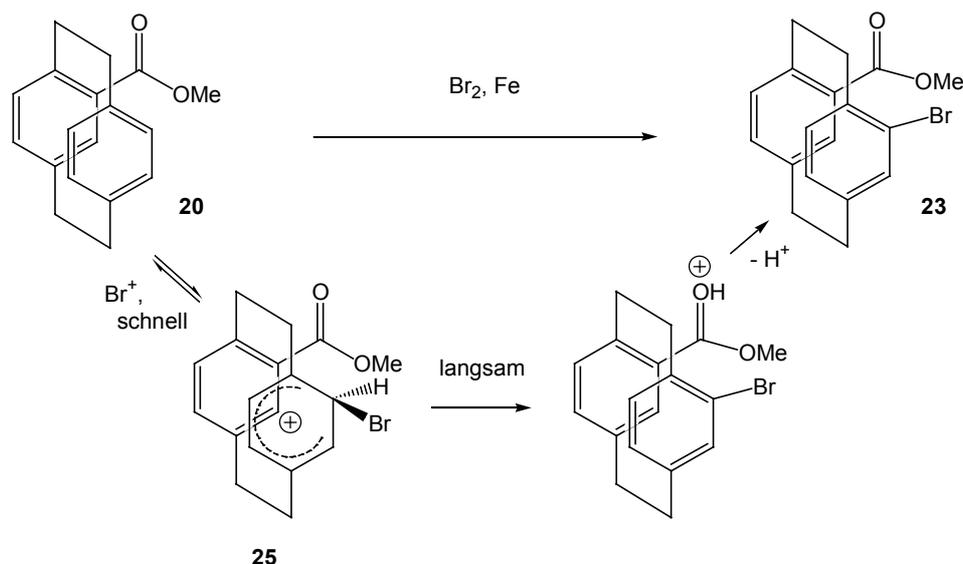
<sup>57</sup> a) H. J. Reich, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1365; b) H. J. Reich, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3505.

<sup>58</sup> H. Zitt, I. Dix, H. Hopf, P. G. Jones, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2298.

<sup>59</sup> A. Pelter, B. Mootoo, A. Maxwell, A. Reid, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8391.

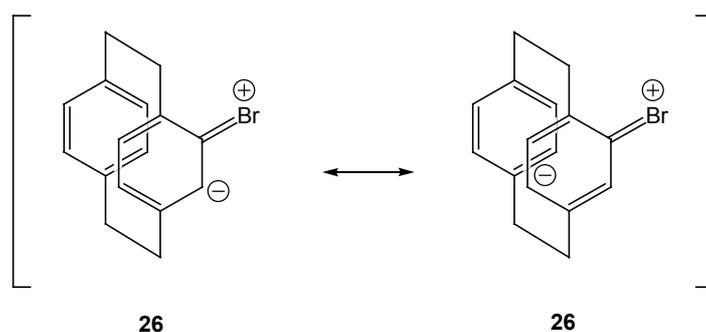
<sup>60</sup> A. Marchand, A. Maxwell, B. Mootoo, A. Pelter, A. Reid, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7331.

<sup>61</sup> P. K. Gantzel, K. N. Trueblood, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 958.



**Schema 9.** Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution des Carbonsäuremethylesters **20**.<sup>57</sup>

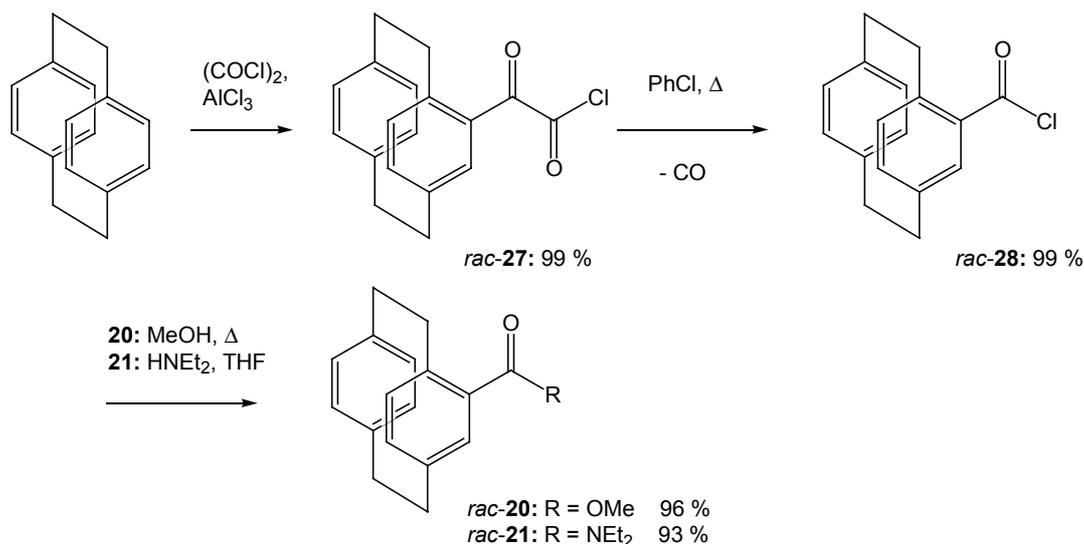
Diese recht einfache Regel erklärt auch den in der Einleitung beschriebenen Aufbau des Grundgerüsts von (*S*)-PHANEPHOS (**13**) (Schema 5). Die Reaktion von [2.2]-Paracyclophan mit Brom in Gegenwart von Eisen führt zunächst zur Bildung von 4-Brom-[2.2]-paracyclophan (**26**), dessen basischste Positionen sich in *ortho*- und *para*-Stellung zum Brom-Substituenten befinden (Schema 10).



**Schema 10.** Zwei Resonanzstrukturen von 4-Brom-[2.2]-paracyclophan (**26**).<sup>57</sup>

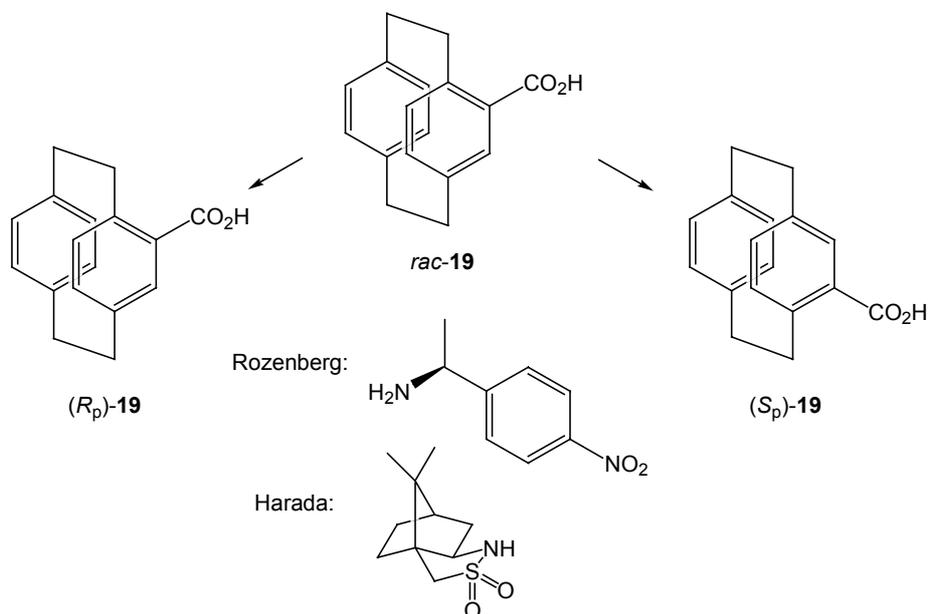
Die Synthese der als Startmaterial gewählten [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäure (*rac*-**19**) bzw. ihrer Derivate *rac*-**20** und *rac*-**21** ausgehend von kommerziell erhältlichem [2.2]-Paracyclophan kann laut Literatur auf zwei Wegen erfolgen.





**Schema 12.** Darstellung der Carbonsäurederivate *rac*-20 und *rac*-21 über das ([2.2]-Paracyclophan-4-yl)glyoxylsäurechlorid (*rac*-27).<sup>65</sup>

Die für die Synthese chiraler Liganden essentielle Trennung der Enantiomeren erfolgt nach *Rozenberg*<sup>64,66</sup> oder nach *Harada*<sup>67</sup> auf der Stufe der [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäure (*rac*-19) durch fraktionierte Kristallisation ihrer mit einem chiralen Amin gebildeten diastereomeren Salze (Schema 13).

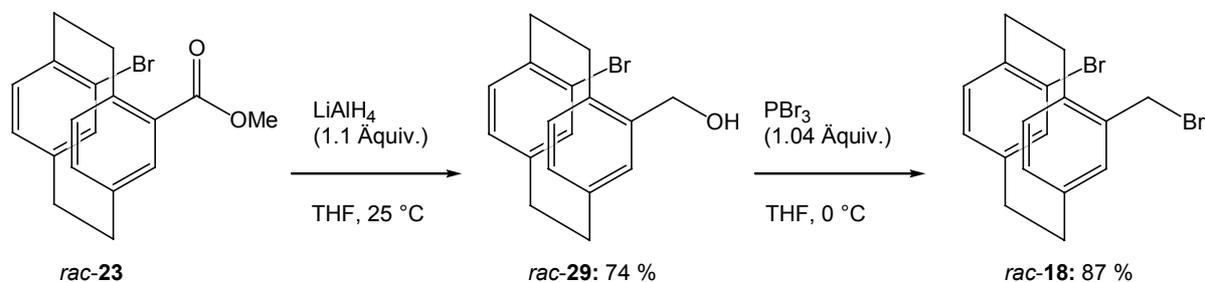


**Schema 13.** Enantiomerentrennung von [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäure (*rac*-19) durch fraktionierte Kristallisation.<sup>64,66,67</sup>

<sup>66</sup> V. I. Rozenberg, N. V. Dubrovina, E. V. Vorontsov, E. V. Sergeeva, Y. N. Belokon, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 511.

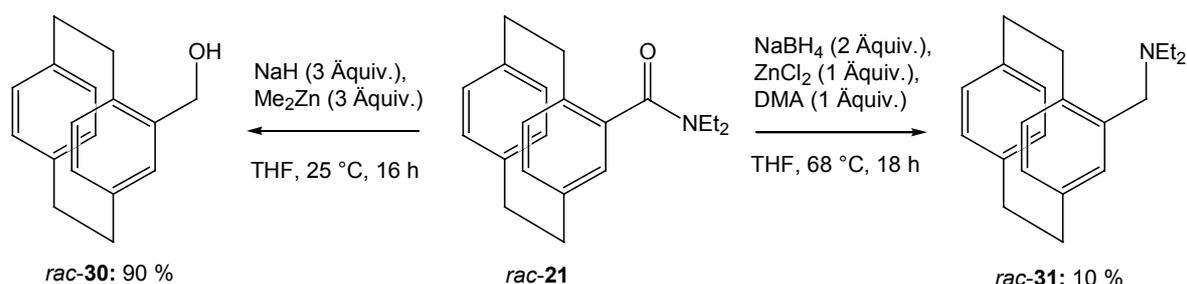
<sup>67</sup> N. Harada, T. Soutome, S. Murai, H. Uda, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 1755.

Die Weiterreaktion des pseudo-*geminal* funktionalisierten Carbonsäuremethylesters *rac-23* zur Ligandvorstufe *rac-18* konnte mit einer Gesamtausbeute von 64 % durch Reduktion der Estergruppe mit Lithiumaluminiumhydrid und eine sich anschließende Reaktion mit Phosphortribromid realisiert werden (Schema 14).



**Schema 14.** Darstellung der Ligandvorstufe *rac-18* ausgehend von dem Carbons\u00e4uremethylester *rac-23*.

Die entsprechende Reduktion der Carbons\u00e4urediethylamid-Gruppe aus Verbindung *rac-24* erwies sich als weitaus schwieriger. Obwohl in der Literatur zahlreiche Methoden zur Reduktion von Amiden beschrieben sind,<sup>68</sup> sind viele von ihnen nur auf spezifische Substrate anwendbar.<sup>69</sup> Daher wurden zu einer Orientierung ausgehend von [2.2]-Paracyclophan-4-carbons\u00e4urediethylamid (*rac-21*) verschiedene Reduktionsmethoden getestet, wie die Reaktion mit Natriumhydrid unter Aktivierung durch Diethylzink nach *Sakamoto*<sup>70</sup> oder mit Natriumborhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid nach *Yamakawa*<sup>71</sup> (Schema 15).



**Schema 15.** Reduktion des Carbons\u00e4ureamids *rac-21* zum Alkohol *rac-30* bzw. Amin *rac-31*.<sup>70,71</sup>

<sup>68</sup> R. C. Larock, *Comprehensive Organic Transformations: A Guide to Functional Group Preparation*, VCH, New York, **1989**.

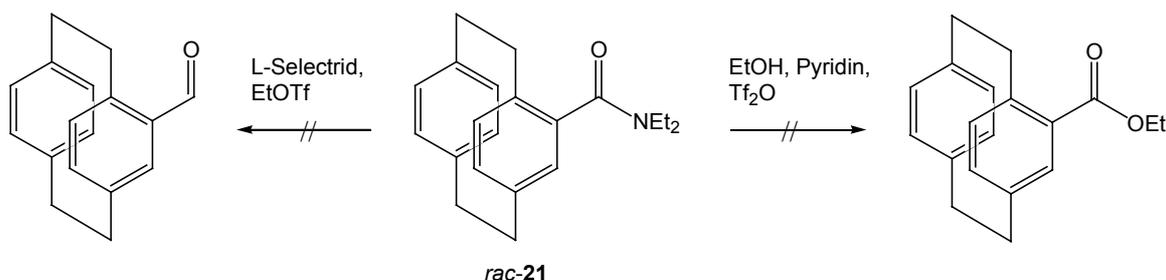
<sup>69</sup> a) S. M. Weinreb, S. Nahm, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3815; b) S. L. Buchwald, S. Bower, K. Kreutzer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1662; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1515.

<sup>70</sup> M. Uchiyama, S. Furumoto, M. Saito, Y. Kondo, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11425.

<sup>71</sup> T. Yamakawa, M. Masaki, H. Nohira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2730.

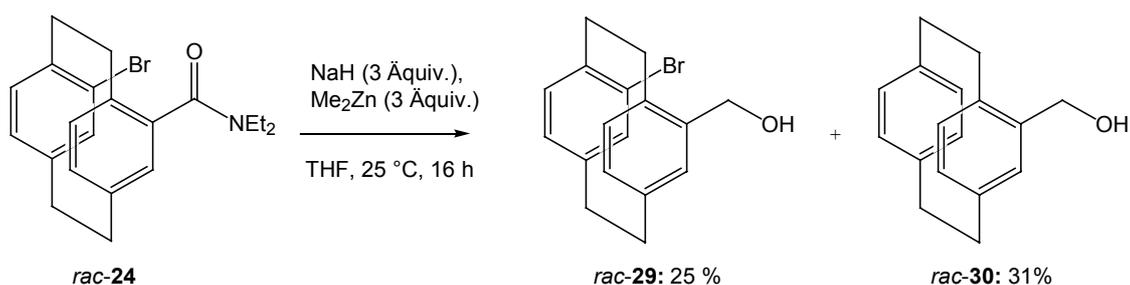
Während im ersten Fall der Alkohol *rac-30* in 90 % Ausbeute erhalten werden konnte, führte im zweiten Fall selbst 18stündiges Erhitzen unter Rückfluß neben zurückgewonnenem Startmaterial nur in geringer Ausbeute (10 %) zu dem Amin *rac-31*.

Bei anderen Reaktionen<sup>72</sup> wie der Reduktion mit L-Selectrid in Gegenwart von Ethyltriflat<sup>73</sup> oder der Reaktion mit Ethanol in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäureanhydrid<sup>74</sup> konnte keinerlei Umsatz beobachtet werden (Schema 16).



**Schema 16.** Versuche zur Funktionalisierung des Carbonsäureamids *rac-21*.<sup>73,74</sup>

Übertragung der Reduktion mit Natriumhydrid und Dimethylzink auf das Amid *rac-24* führte neben der Reduktion der Amidfunktion und der Bildung des gewünschten Alkohols *rac-29* in erheblichen Anteilen zur Substitution des Broms aus der pseudo-geminalen Position unter Bildung des Alkohols *rac-30* (Schema 17). Das entstehende Produktgemisch ließ sich schwer säulenchromatographisch trennen und die Isolation der beiden Alkohole *rac-29* und *rac-30* gelang in nur geringen Ausbeuten.



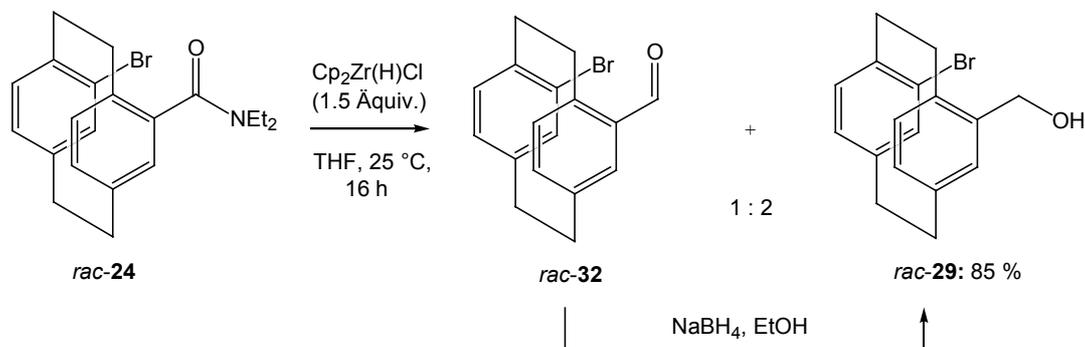
**Schema 17.** Reduktion des Amids *rac-24* mit Natriumhydrid/Dimethylzink.

<sup>72</sup> a) S. Collins, Y. Hong, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4391; b) S. Collins, Y. Hong, G. J. Hoover, J. R. Veit, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3565; c) N. M. Yoon, J. H. Ahn, D. K. An, Y. S. Shon, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1941; d) R. Kuwano, M. Takahashi, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1017; e) S. Itsuno, Y. Sakurai, K. Shimizu, K. Ito, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 1859; f) E. M. Marlett, W. S. Park, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2968; g) G. B. Fisher, J. C. Fuller, J. Harrison, C. T. Goralski, B. Singaram, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1091; h) N. M. Yoon, Y. S. Gyoung, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1992**, 13, 341; i) J. S. Cha, S. E. Lee, H. S. Lee, J. C. Lee, J. M. Kim, O. O. Kwon, S. J. Min, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1992**, 13, 338; j) K. Soai, A. Ookawa, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4000.

<sup>73</sup> S.-C. Tsay, J. A. Robl, J. R. Hwu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 757.

<sup>74</sup> A. B. Charette, P. Chua, *Synlett* **1998**, 163.

Erst eine zu diesem Zeitpunkt von Georg<sup>75</sup> veröffentlichte, sehr milde Methode der Reduktion von Carbonsäureamiden zu Aldehyden unter Verwendung von *Schwartz Reagenz* ( $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$ )<sup>76</sup> ermöglichte die Reduktion des Amids *rac-24* in guten Ausbeuten. Es wurde zunächst ein Gemisch bestehend aus dem Aldehyd *rac-32* und dem Alkohol *rac-29* erhalten, das anschließend mit Natriumborhydrid zum Alkohol *rac-29* umgesetzt wurde (Schema 18).



**Schema 18.** Reduktion des Amids *rac-24* mit dem *Schwartz Reagenz*.<sup>75</sup>

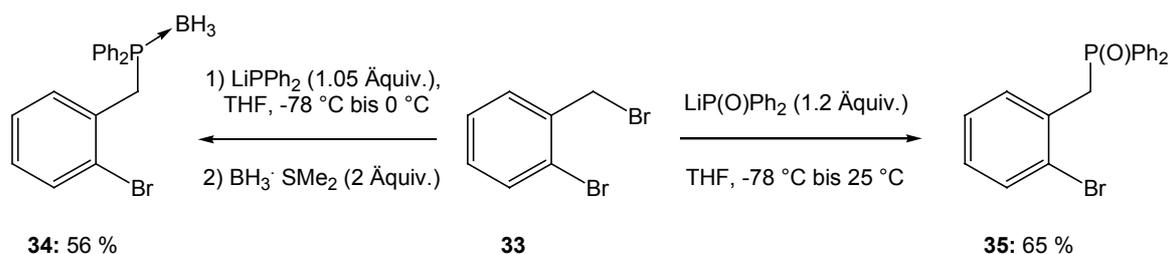
Auch wenn die Reduktion des Carbonsäureamids *rac-24* zum Alkohol *rac-29* einen zusätzlichen Syntheseschritt erfordert, ist die Gesamtausbeute mit 85 % höher als die entsprechende Reduktion ausgehend von [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäuremethylester (*rac-20*) (74 %, Schema 14). Der zusätzlich stark pseudo-*geminal* dirigierende Einfluß der Amid-Gruppe (Schema 8) macht das in 3 Stufen in einer Gesamtausbeute von 91 % herstellbare [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurediethylamid (*rac-21*) zu einem attraktiven Startmaterial zur Synthese der Ligandvorstufe *rac-18*.

### 3.1.2.2 Versuche zur Darstellung neuer Diphosphanliganden ausgehend von 4-Brom-15-brommethyl-[2.2]-paracyclophan (18)

Um zu neuen Diphosphanliganden des Typs **17** zu gelangen, wurde an 2-Brombenzylbromid (**33**) getestet, ob sich der benzyliche Bromsubstituent in einer nukleophilen Substitutionsreaktion ersetzen lässt (Schema 19).

<sup>75</sup> J. M. White, A. R. Tunoori, G. I. Georg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11995.

<sup>76</sup> a) J. Schwartz, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1976**, *1*, 461; b) P. Wipf, H. Jahn, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12853.

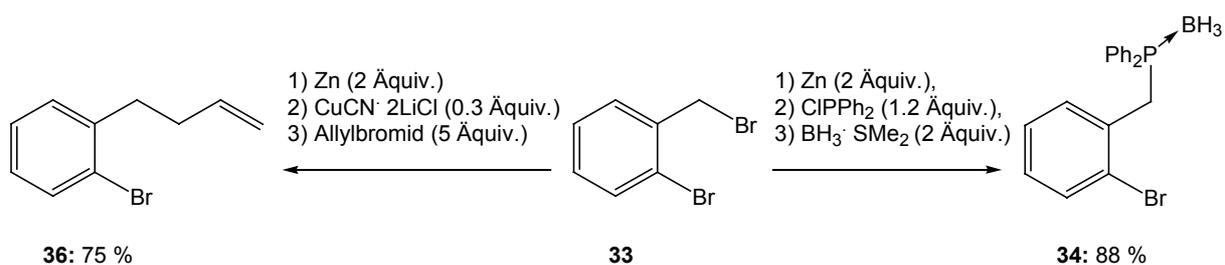


**Schema 19.** Nukleophile Substitution an 2-Brombenzylbromid (**33**).

Die Darstellung des Boran-geschützten Monophosphans **34** bzw. des Monophosphanoxids **35** gelang in 56 % bzw. 65 % Ausbeute. Leider konnte die Reaktion nicht auf das paracyclophanyliche Bromid *rac*-**18** übertragen werden.

Eine Alternative zur nukleophilen Substitution wäre die Darstellung des entsprechenden Grignard-Reagenzes, wie für die Darstellung von (2-Brombenzyl)diphenylphosphan beschrieben.<sup>77</sup> Eleganter sind jedoch die in unserer Gruppe<sup>78</sup> entwickelten benzylichen Zink-Reagenzien, die sich leicht herstellen lassen und die Anwesenheit einer großen Zahl funktioneller Gruppen tolerieren.

Erneut wurde 2-Brombenzylbromid (**33**) als Testsubstrat gewählt, das sowohl in der Reaktion mit Allylbromid als auch bei der Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Produkten **36** und **34** reagierte (Schema 20).

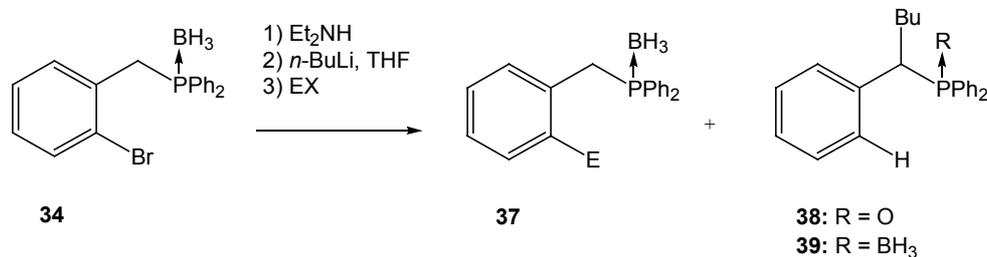


**Schema 20.** 2-Brombenzylbromid (**33**) als Testsubstrat zur Herstellung benzylicher Zink-Reagenzien.<sup>78</sup>

<sup>77</sup> H.-P. Abicht, K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 422, 237.

<sup>78</sup> a) M. C. P. Yeh, P. Knochel, L. E. Santa, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5789; b) H. G. Chen, C. Hoechstetter, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4795; c) M. Rottländer, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1749; d) S. C. Berk, M. C. P. Yeh, N. Jeong, P. Knochel, *Organometallics* **1990**, 9, 3053.

Ausgehend von dem Monophosphan Borankomplex **34** sollten nach dem Entschützen mit Diethylamin ein Brom-Lithium-Austausch und das Abfangen der entsprechenden Lithium-Spezies zu dem gewünschten Diphosphan führen (Schema 21, Tabelle 2).



**Schema 21.** Synthese der funktionalisierten Phosphane **37-39**.

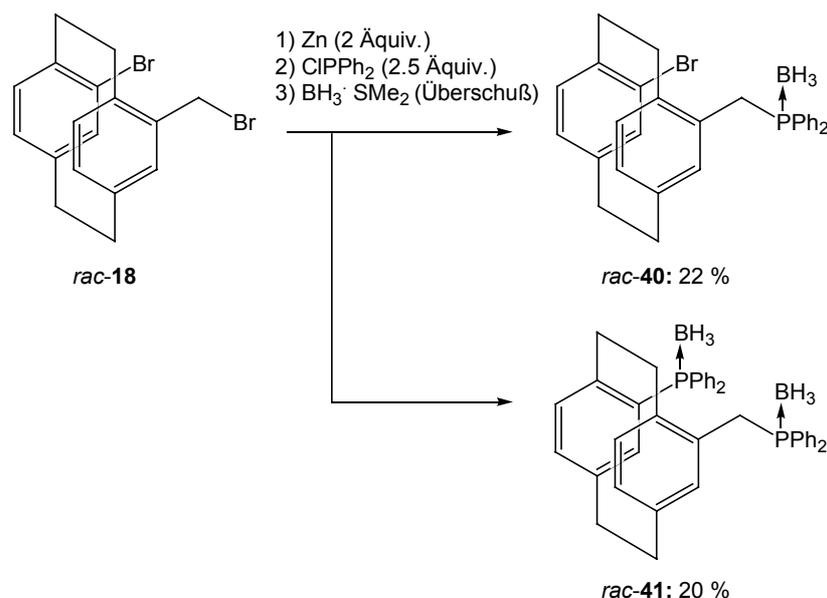
**Tabelle 2.** Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Synthese der funktionalisierten Phosphane **37-39**.

Eintrag	Lithierungsbedingungen			Elektrophil (EX)	Ausbeute (%)	
	Äquiv.	Zeit t	T [°C]		<b>37</b>	<b>38, 39</b>
1	1.4	30 sec	-78	CIPPh <sub>2</sub> (2.5 Äquiv.), BH <sub>3</sub> ·SMe <sub>2</sub>	40	-
2	1.4	15 min	-78	BrPPh <sub>2</sub> (2.6 Äquiv.), BH <sub>3</sub> ·SMe <sub>2</sub>	23	-
3	1.1	2 h	-78 bis 0	CIPPh <sub>2</sub> (1.5 Äquiv.), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	<b>38:</b> 39
4	1.1	5 h	-78	H <sub>2</sub> O, BH <sub>3</sub> ·SMe <sub>2</sub>	-	<b>39:</b> 98

Das beste Resultat konnte nach einer sehr kurzen Lithierungszeit von 30 sec bei -78 °C erzielt werden (40 % Ausbeute, Eintrag 1). Die Ausbeuten sinken mit zunehmenden Lithierungszeiten (Eintrag 2) zugunsten der Bildung des thermodynamisch stabileren  $\alpha$ -lithiierten Produkts, das anschließend mit dem bei der Lithierung gebildeten *n*-Butylbromid zu den Produkten **38** bzw. **39** reagiert. Dieser 1,3-Wasserstoff-Shift wird durch lange Lithierungszeiten und koordinierende Lösungsmittel gefördert und führt bei der Darstellung *ortho*-metallierter Benzylphosphane oft zu komplexen Produktgemischen.<sup>79</sup>

<sup>79</sup> a) G. Reber, J. Riede, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 915; b) G. Müller, J. Lachmann, J. Riede, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 823; c) G. Müller, J. Lachmann, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1248; d) G. Müller, J.

Nachdem ein erster Eindruck gewonnen werden konnte, wurde die Darstellung des Monophosphans ausgehend von 4-Brom-15-brommethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac-18*) getestet. Unter Verwendung der Dibromverbindung *rac-18* konnten allerdings nur schwer reproduzierbare Resultate erzielt werden. Nachdem bei einem ersten Versuch das erwartete Monophosphan *rac-40* in 22 % Ausbeute erhalten wurde, führte eine Wiederholung unter gleichen Reaktionsbedingungen zur Bildung des Diphosphans *rac-41* (Schema 22).



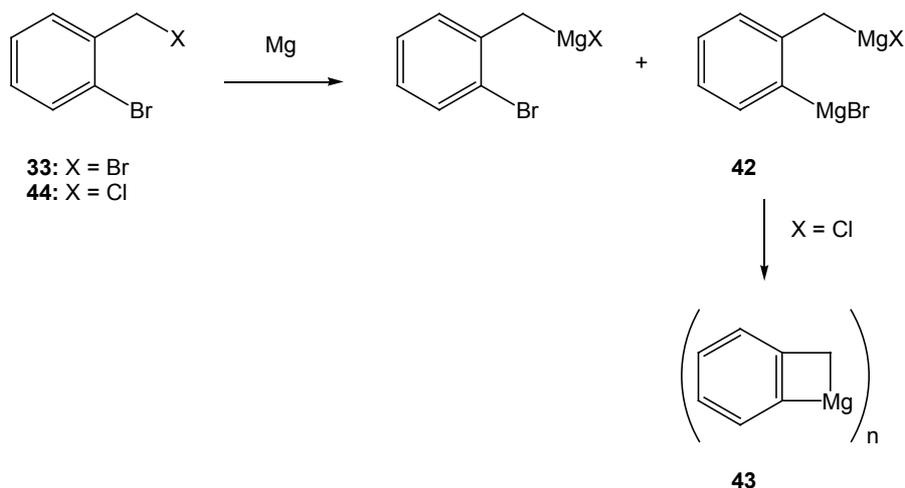
**Schema 22.** Darstellung der Phosphane *rac-40* und *rac-41*.

Dieses zunächst überraschende Resultat erinnert an die Bildung von Di-Grignard-Reagenzien **42**<sup>80</sup> bzw. Magnesiumcyclobutenen **43**<sup>81</sup> wie sie ausgehend von 2-Brombenzylhalogeniden bei der Umsetzung mit Magnesium schon beobachtet wurden (Schema 23).

Lachmann, A. Rufinska, *Organometallics* **1992**, *11*, 2970; e) G. Müller, J. Lachmann, *Z. Naturforsch. B.* **1993**, *48*, 1544.

<sup>80</sup> H. J. R. de Boer, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, J. M. Wallis, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 639.

<sup>81</sup> H. J. R. de Boer, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, 291.



**Schema 23.** Di-Grignard-Reagenzien **42** bzw. Magnesiumcyclobuten **43** ausgehend von 2-Brombenzylhalogeniden **33** und **44**.<sup>80,81</sup>

Eine Optimierung der in Schema 22 vorgestellten Reaktion hinsichtlich Zuverlässigkeit und Ausbeute konnte auch unter verschiedensten Reaktionsbedingungen nicht erzielt werden.

Für zukünftige Arbeiten erscheint es lohnenswert, statt des paracyclophanylichen Bromids **18** die nukleophile Substitution unter Verwendung der weniger reaktiven benzylichen Chloride zu testen.<sup>82</sup> Dieser elegante Trick wurde z. B. in der Synthese von (*R,R*)-BINAPHAN angewendet, in welcher die Substitution einer benzylichen Bromidfunktion mit einem Phosphan zu keinem positiven Ergebnis führte.<sup>83</sup>

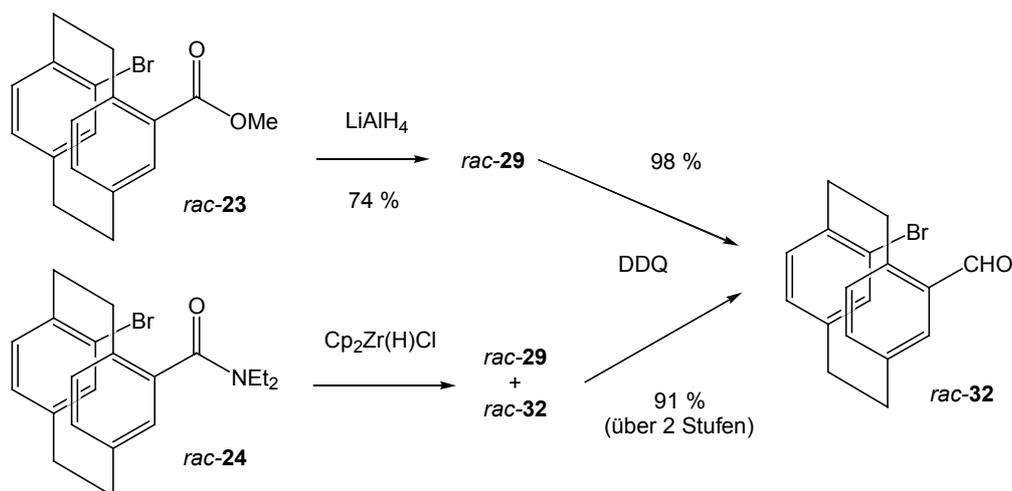
### 3.1.3 Darstellung neuer Diphosphanliganden durch Addition funktionalisierter Aryl-Magnesium-Verbindungen

#### 3.1.3.1 Addition funktionalisierter Aryl-Magnesium-Verbindungen an 4-Brom-[2.2]-paracyclophan-15-carbaldehyd (**32**)

Ausgehend von den in pseudo-geminaler Position bromierten [2.2]-Paracyclophan-derivaten *rac*-**23** und *rac*-**24** konnte nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid bzw. dem *Schwartz Reagenz* und anschließender Oxidation mit DDQ der 4-Brom-[2.2]-paracyclophan-15-carbaldehyd (*rac*-**32**) in guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 24).

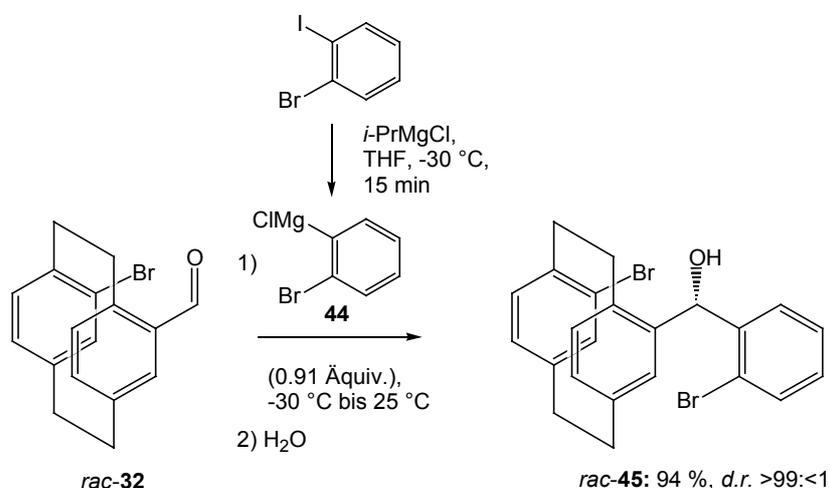
<sup>82</sup> P. Wimmer, M. Widhalm, *Monatsh. Chem.* **1996**, *127*, 669.

<sup>83</sup> D. Xiao, Z. Zhang, X. Zhang, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1679.



**Schema 24.** Darstellung von 4-Brom-[2.2]-paracyclophan-15-carbaldehyd (*rac-32*).

Anschließende Addition von *ortho*-Bromphenylmagnesiumchlorid (**44**), das durch den in unserem Arbeitskreis intensiv untersuchten Jod-Magnesium-Austausch aus 2-Bromiodbenzol zu erhalten ist,<sup>84</sup> führt erneut in guten Ausbeuten zur Bildung des Alkohols *rac-45* (Schema 25).



**Schema 25.** Addition von *ortho*-Bromphenylmagnesiumchlorid (**44**) an den Aldehyd *rac-32*.

Bemerkenswert ist die hohe Diastereoselektivität der Addition, welche bisher nur im Falle *ortho*-substituierter [2.2]-Paracyclophancarbaldehyde beobachtet wurde.<sup>85</sup> Ursache ist die

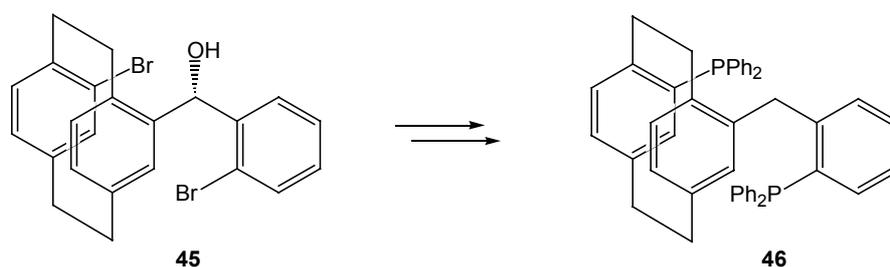
<sup>84</sup> L. Boymond, M. Rottländer, G. Cahiez, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1701.

<sup>85</sup> a) E. V. Sergeeva, V. I. Rozenberg, E. V. Vorontsov, T. I. Danilova, Z. A. Starikova, A. I. Yanovsky, Y. N. Belokon, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 3445; b) E. V. Sergeeva, V. I. Rozenberg, E. V. Vorontsov, T. I. Danilova, Z. A. Starikova, A. I. Yanovsky, Y. N. Belokon, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 495.

sterische Hinderung des [2.2]-Paracyclophan-Grundgerüsts und die damit einhergehende räumliche Abschirmung der Aldehyd-Gruppe gegenüber einem Angriff von „unten“.

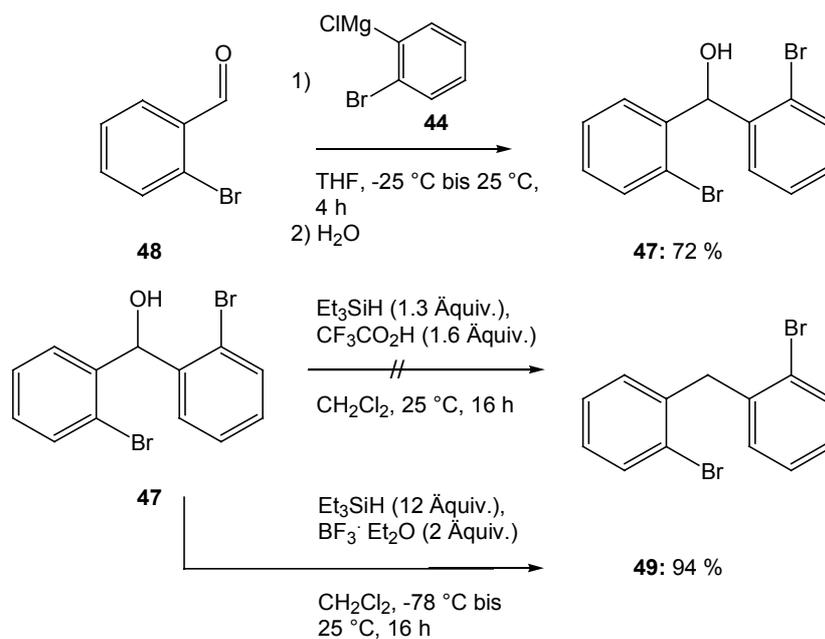
### 3.1.3.2 Synthese neuer Liganden und Vorstufen ausgehend von der Dibromverbindung 45

Ausgehend von der Dibromverbindung 45 sollte ein Diphosphanligand 46 durch Entfernen der paracyclophanylischen Hydroxylgruppe, zweifachen Brom-Lithium-Austausch und Abfangen mit Chlordiphenylphosphan in zwei Stufen darstellbar sein (Schema 26).



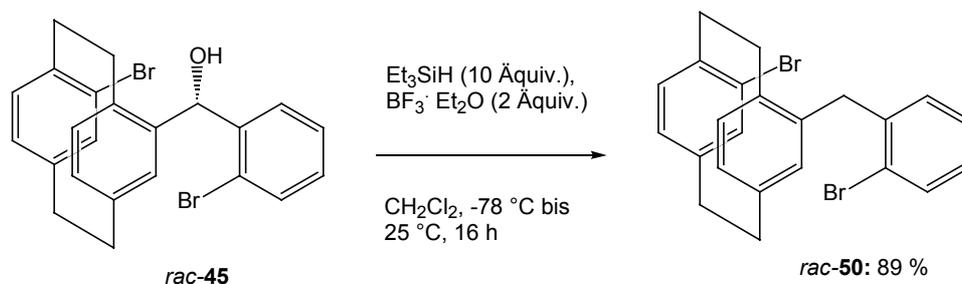
**Schema 26.** Reaktionsschema zur Synthese eines Diphosphanliganden 46 ausgehend von der Dibromverbindung 45.

Hierbei wurden zunächst an Bis-(2-bromphenyl)methanol (47), das durch Addition von *ortho*-Bromphenylmagnesiumchlorid (44) aus 2-Brombenzaldehyd (48) darstellbar ist, Vorversuche zur Entfernung der benzylichen Hydroxylgruppe unternommen (Schema 27).



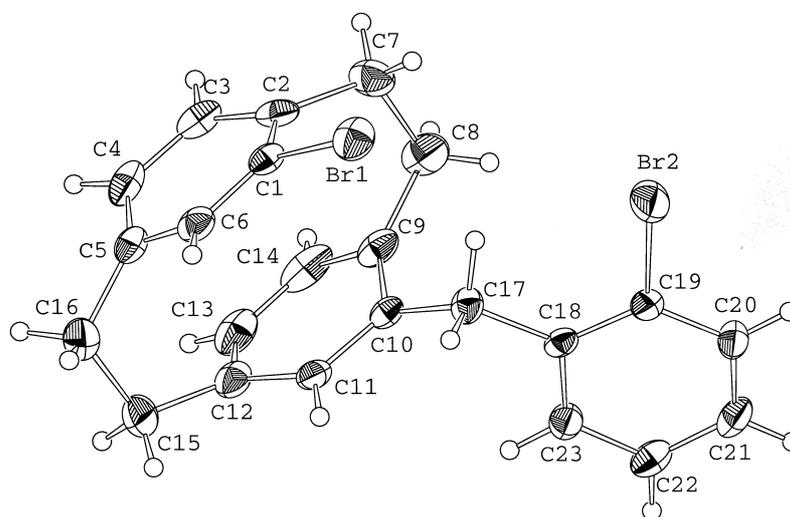
**Schema 27.** Entfernen der benzylichen Hydroxylfunktion aus dem Bisbenzylalkohol 47.<sup>86,87</sup>

Es zeigte sich, dass die Reaktion mit Triethylsilan in Kombination mit Trifluoressigsäure<sup>86</sup> allein zur Rückgewinnung des Startmaterials führt. Die Umsetzung in Gegenwart des Bortrifluorid-Diethylether Komplexes<sup>87</sup> ermöglichte dagegen sowohl die Darstellung des Bis-(2-bromphenyl)methans (**49**), als auch der Ligandvorstufe *rac*-**50** in guten Ausbeuten (Schema 28).



**Schema 28.** Synthese der Ligandvorstufe *rac*-**50**.

Von der Dibromverbindung *rac*-**50** konnten Kristalle erhalten werden, die sich röntgenographisch charakterisieren ließen. Die entsprechende Kristallstruktur eines Enantiomeren der Verbindung *rac*-**50** ist in Abbildung 14 graphisch dargestellt.



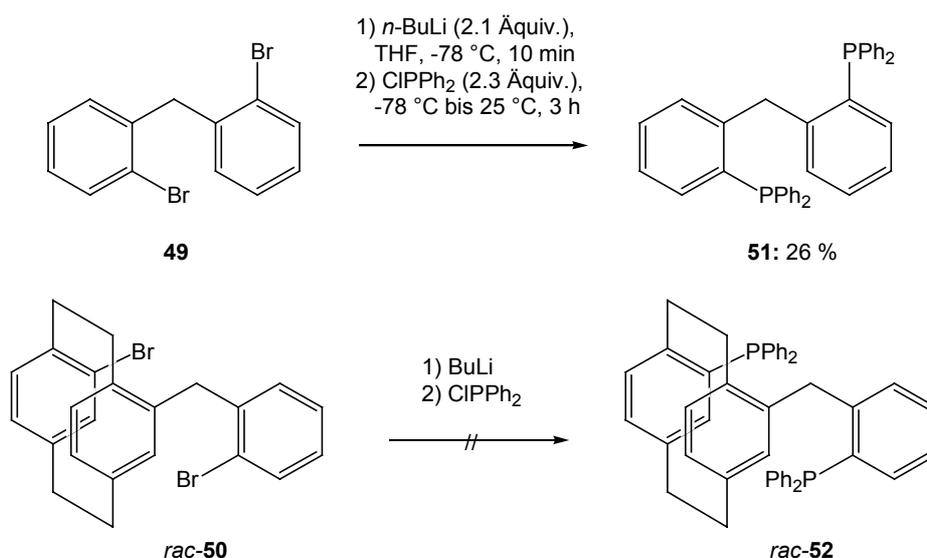
**Abbildung 14.** Kristallstruktur des (*R<sub>p</sub>*)-Enantiomeren der Ligandvorstufe *rac*-**50**.

<sup>86</sup> a) C. Cox, S. J. Danishefsky, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3493; b) E. Deniau, D. Enders, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 2347.

<sup>87</sup> a) D. A. Evans, D. M. Fitch, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2536; b) S. D. Debenham, E. J. Toone, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, 11, 385; c) D. J. Kopecky, S. D. Rychnovsky, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 191; d) G. Yang, R. W. Franck, H.-S. Byun, R. Bittman, P. Samadder, G. Arthur, *Org. Lett.* **1999**, 1, 2149; e) S. D. Debenham, J. Cossrow, E. J. Toone, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 9153.

Die in Abbildung 14 dargestellte Kristallstruktur bestätigt das pseudo-*geminale* Substitutionsmuster der Ligandvorstufe *rac*-**50**. Sie lässt auch die Spannung erkennen, unter welcher das [2.2]-Paracyclophan-Grundgerüst steht (nach *Boyd* beträgt die Spannungsenergie  $129.8 \text{ kJmol}^{-1}$ )<sup>88</sup> und die die beiden aromatischen Ringe aus ihrer Planarität heraus verformt. Das [2.2]-Paracyclophan-Gerüst sollte als sterisch anspruchsvolle Einheit einen Halbraum dieses Moleküls abschirmen und von dieser Vorstufe ausgehende Diphosphanliganden mit günstigen Eigenschaften versehen.

Die Weiterreaktion zum Diphosphan durch zweifachen Brom-Lithium-Austausch und Abfangen mit Chlordiphenylphosphan führte im Falle des Bis-(2-bromphenyl)methans (**49**) in nur schlechten Ausbeuten zum entsprechenden Diphosphan **51**.<sup>89</sup> Auch im Falle der Ligandvorstufe *rac*-**50** konnten sowohl bei Verwendung von *n*-, als auch *t*-Butyllithium unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen nur komplexe Produktgemische erhalten werden (Schema 29).



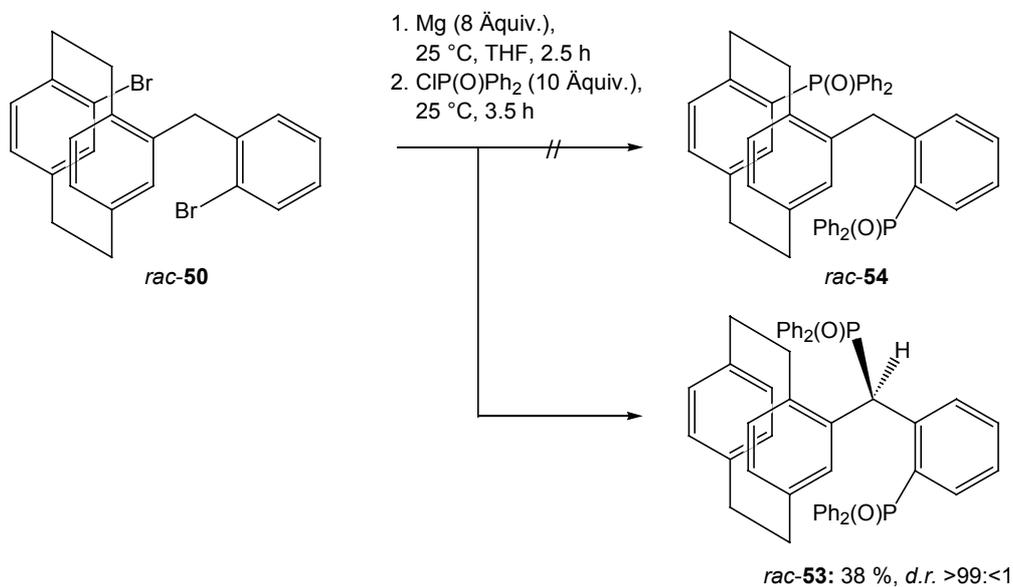
**Schema 29.** Synthese der Diphosphane **51** und *rac*-**52** ausgehend von den Dibromverbindungen **49** und *rac*-**50** durch Brom-Lithium-Austausch.

Nur durch Reaktion mit Magnesium und Abfangen der durch Hydrolyse gaschromatographisch nachweisbaren Di-Grignard-Verbindung mit Chlordiphenylphosphanoxid gelang ausgehend von der Vorstufe *rac*-**50** die Synthese des Diphosphanoxids *rac*-**53** (Schema 30). Doch erneut bildete sich das thermodynamisch stabilere Produkt durch

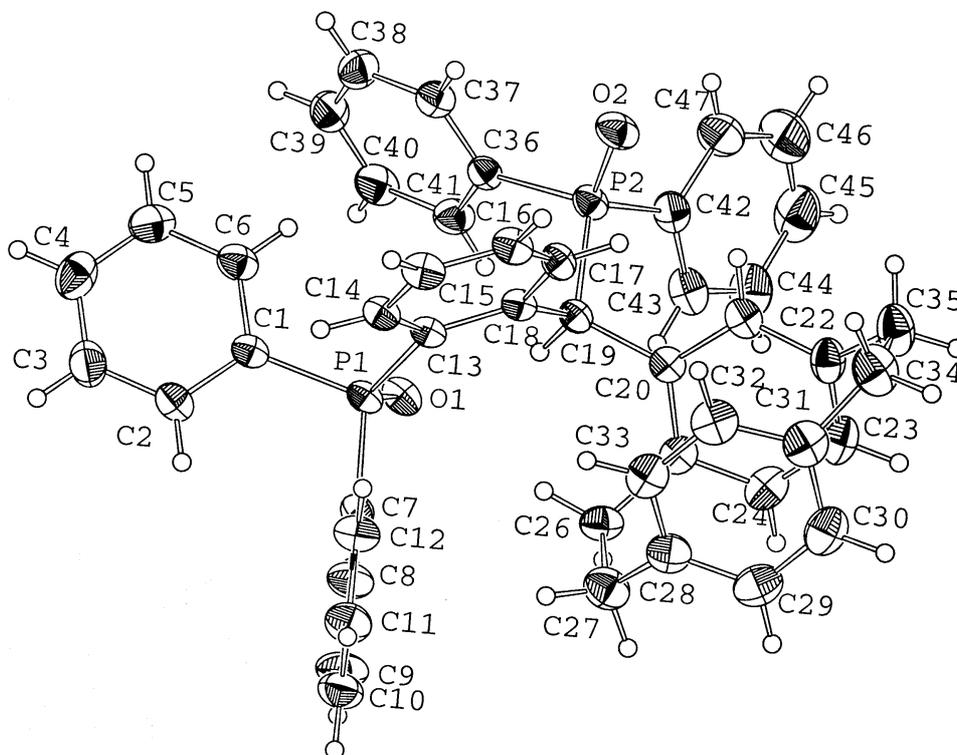
<sup>88</sup> F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1990.

<sup>89</sup> W. Lesueur, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 3354.

eine Wasserstoff-Verschiebung und führte damit nicht zur Bildung des erwarteten Diphosphanoxids *rac*-54, sondern des monosubstituierten [2.2]-Paracyclophans *rac*-53, dessen Struktur wiederum durch röntgenographische Untersuchungen bewiesen werden konnte (Abbildung 15).



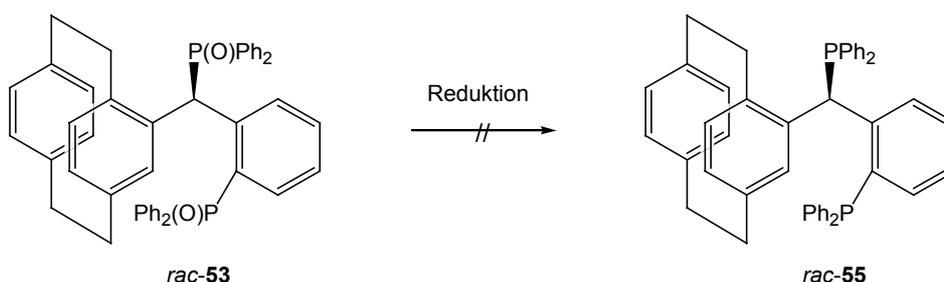
**Schema 30.** Synthese des Diphosphanoxids *rac*-53 ausgehend von der Ligandenvorstufe *rac*-50.



**Abbildung 15.** Kristallstruktur eines Enantiomeren des Diphosphanoxids *rac*-53.

Interessanterweise wird ausgehend von der Vorstufe *rac-50* allein die Bildung eines einzigen Enantiomerenpaares beobachtet, in dem der Diphenylphosphanoxid-Substituent an C19 oberhalb der durch das [2.2]-Paracyclophan gebildeten Ebene angeordnet ist.

Versuche zur Reduktion des Diphenylphosphanoxids *rac-53* mit Trichlorsilan<sup>90</sup> unter verschiedenen Reaktionsbedingungen führten leider zur Bildung sehr komplexer Produktgemische (Schema 31, Tabelle 3).



**Schema 31.** Versuchte Reduktion des Diphenylphosphanoxids *rac-53*.<sup>90</sup>

**Tabelle 3.** Versuchte Reduktion des Diphenylphosphanoxids *rac-53*.

Eintrag	Reduktionsmethode	Ergebnis
1	HSiCl <sub>3</sub> , Toluol, 120 °C 28 h	Zersetzung
2	HSiCl <sub>3</sub> /NEt <sub>3</sub> , Toluol, 120°C, 19 h	Zersetzung

Die Verwendung anderer Reduktionsmittel, wie AlH<sub>3</sub>,<sup>91</sup> PMHS/Ti(Oi-Pr)<sub>4</sub>,<sup>92</sup> CeCl<sub>3</sub>/NaBH<sub>4</sub>/LAH<sup>93</sup> oder PhSiH<sub>3</sub>,<sup>94</sup> könnte hier einen Ausweg bieten. In Anbetracht der Länge der Synthesesequenz und der unzufriedenstellenden Ausbeute von 38 % bei der Darstellung des Diphosphanoxids *rac-53* ausgehend von der Dibromverbindung *rac-50* sollte allerdings zunächst dieser letzte Reaktionsschritt optimiert werden.

<sup>90</sup> L. Horner, W. D. Balzer, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 1157.

<sup>91</sup> A. Bootle-Wilbraham, S. Head, J. Longstaff, P. Wyatt, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5267.

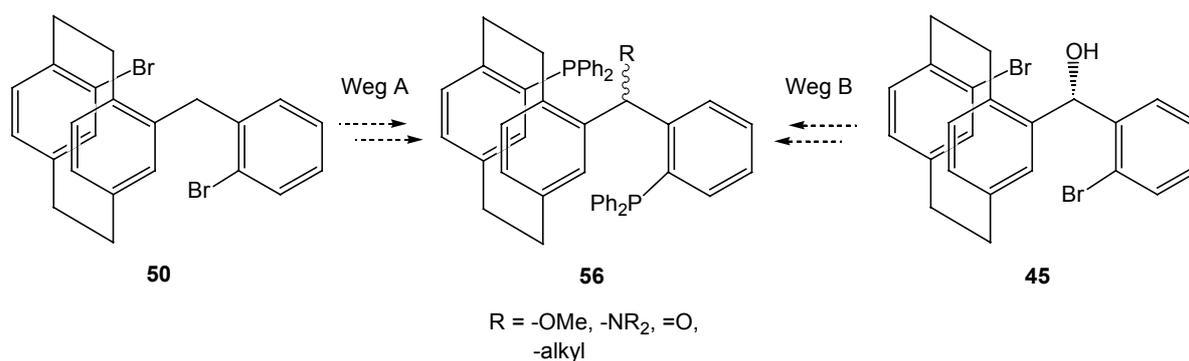
<sup>92</sup> a) S. C. Berk, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3751; b) T. Coumbe, N. J. Lawrence, F. Muhammad, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 625.

<sup>93</sup> a) T. Imamoto, T. Kusumoto, N. Suzuki, K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5301; b) T. Imamoto, T. Takeyama, T. Kusumoto, *Chem. Lett.* **1985**, 1491.

<sup>94</sup> K. L. Marsi, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 265.

### 3.1.3.3 Versuche zur Synthese neuer Liganden und Vorstufen ausgehend von Derivaten der Vorstufe 45

Eine Möglichkeit zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen bei der Synthese von Diphosphanliganden des Typs **56** besteht in der Deaktivierung der reaktiven, benzylichen Position durch Einführen blockierender Substituenten (Schema 32). Zusätzlich würde die Konformation eines daraus resultierenden Diphosphanliganden stabilisiert und damit die Effektivität in der Katalyse gesteigert werden.



**Schema 32.** Struktur neuer funktionalisierter Diphosphanliganden des Typs **56**.

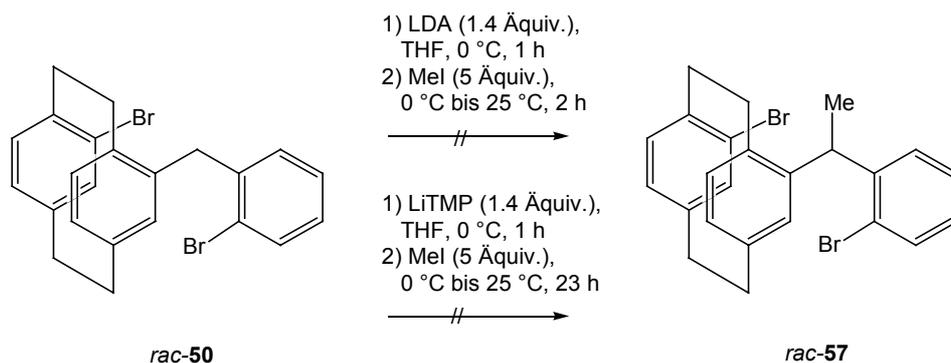
Die Funktionalisierung der benzylichen Position kann prinzipiell über zwei Synthesewege realisiert werden:

Weg A: ausgehend von der Dibromverbindung **50** durch Deprotonierung in der  $\alpha$ -Position und anschließendes Abfangen mit einem Elektrophil oder

Weg B: ausgehend von dem Alkohol **45** durch Derivatisierung der benzylichen Hydroxylfunktion.

Da die Anwesenheit der beiden Bromsubstituenten in der Dibromverbindung **50** die Verwendung von Butyllithium ausschließt, wurden Lithiumamid-Basen zur Deprotonierung der benzylichen Position gewählt (Schema 33).<sup>95</sup>

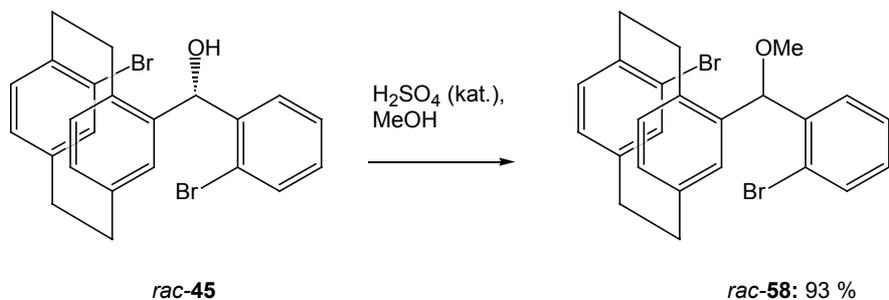
<sup>95</sup> H. Albrecht, G. Schneider, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4729.



**Schema 33.** Derivatisierung der Vorstufe *rac-50* durch Verwendung von Lithiumamid-Basen.

Obwohl in beiden Fällen dünnschichtchromatographisch die Umsetzung des Startmaterials beobachtet wurde, konnte die Verbindung *rac-57* aus den Produktgemischen nicht erhalten werden. Deshalb wurde die Derivatisierung der benzyllischen Hydroxylfunktion ausgehend von dem Alkohol *rac-45* getestet.

Die einfachste Möglichkeit besteht in der Umwandlung der Hydroxylgruppe in einen Methylether (Schema 34).<sup>96</sup> Ähnlich substituierte Diphosphanliganden haben sich auf dem Gebiet der Ferrocene als sehr effizient in der asymmetrischen Katalyse erwiesen.<sup>97</sup>



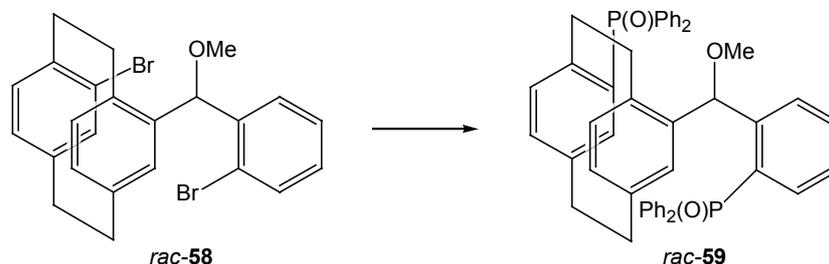
**Schema 34.** Darstellung der Methoxy-substituierten Dibromverbindung *rac-58*.

Die Darstellung der laut  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR diastereomerenreinen Methoxy-substituierten Dibromverbindung *rac-58* gelang in sehr guten Ausbeuten. Leider konnten zur Bestimmung der absoluten Konfiguration der  $\alpha$ -Position von Verbindung *rac-58* keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden.

<sup>96</sup> H. Hashizume, H. Ito, T. Morikawa, N. Kanaya, H. Nagashima, H. Usui, H. Tomoda, T. Sunazuka, H. Kumagai, S. Omura, *Chem. Pharm. Bull.* **1994**, *42*, 2097.

<sup>97</sup> M. Lotz, K. Polborn, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4902; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4708.

Ausgehend von der Vorstufe *rac-58* wurde die Synthese des Bisdiphosphanoxids *rac-59* über die entsprechenden Di-Grignard- und Di-Lithium-Verbindungen getestet (Schema 35, Tabelle 4).



**Schema 35.** Versuche zur Synthese des Bisdiphosphanoxids *rac-59*.

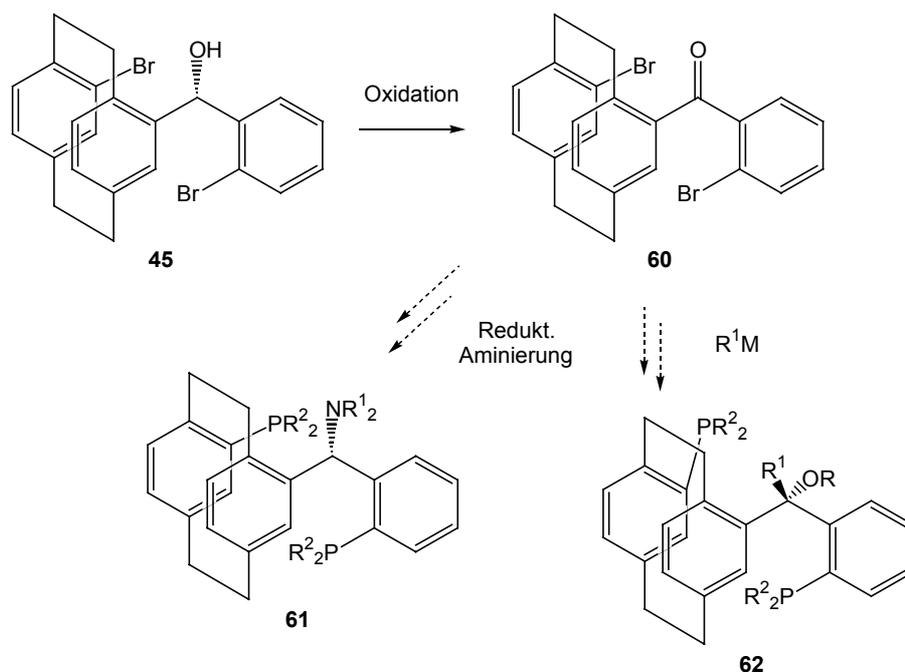
**Tabelle 4.** Versuche zur Synthese des Bisdiphosphanoxids *rac-59*.

Eintrag	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
1	1) Mg (8 Äquiv.), THF, 25 °C, 7 h 2) ClP(O)Ph <sub>2</sub> (10 Äquiv.)	-
2	1) <i>t</i> -BuLi (4 Äquiv.), THF, -78 °C, 10 min 2) ClP(O)Ph <sub>2</sub> (5 Äquiv.)	-

Bei der Reaktion der Dibromverbindung *rac-58* mit Magnesium konnte, wie schon im Falle der unsubstituierten Verbindung *rac-50*, die Bildung der entsprechenden Di-Grignard-Verbindung durch Hydrolyse gaschromatographisch nachgewiesen werden. Deren Bildung wurde durch die Anwesenheit des Methoxy-Substituenten verlangsamt (statt 2.5 h, Schema 30, nun 7 h, Eintrag 1, bei gleichen Reaktionsbedingungen). In beiden Fällen wurde allerdings nach Reaktion mit Chlordiphenylphosphanoxid <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch neben der Bildung komplexer Produktgemische das Bisdiphenylphosphanoxid *rac-59* nicht beobachtet (Einträge 1 und 2).

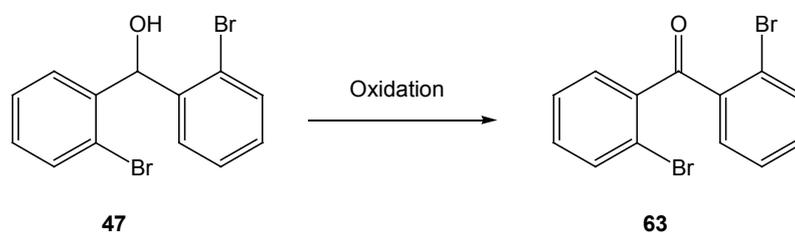
Auch Referenzversuche mit Iodmethan als Elektrophil konnten hier keinen Aufschluss geben.

Eine Alternative wäre die Oxidation der benzylichen Alkohol-Gruppe zum Keton **60**. So könnte durch anschließende reduktive Aminierung<sup>98</sup> bzw. durch Addition metallorganischer Reagenzien der Zugang zu neuen TANIAPHOS-analogen Diphosphanliganden der allgemeinen Struktur **61** bzw. **62** geschaffen werden (Schema 36).



**Schema 36.** Möglicher Zugang zu neuen Diphosphanliganden **61** und **62** ausgehend von dem Alkohol **45**.

Aus der Vielzahl bekannter Oxidationsmethoden<sup>68</sup> wurden zunächst an dem Testsubstrat **47** die Oxidation mit Chromsäure<sup>99</sup> sowie die Methode nach Swern<sup>100</sup> getestet (Schema 37, Tabelle 5).



**Schema 37.** Oxidation des Bisbenzylalkohols **47**.

<sup>98</sup> a) R. J. Matteson, K. M. Pham, D. J. Leuck, K. A. Cowen, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2552; b) K. A. Neidigh, M. A. Avery, J. S. Williamson, S. Bhattacharyya, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2527.

<sup>99</sup> H. C. Brown, C. P. Garg, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2952.

<sup>100</sup> A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165.

**Tabelle 5.** Test verschiedener Oxidationsmethoden an dem Bisbenzylalkohol **47**.

Eintrag	Reaktionsbedingungen	Ausbeute (%)
1	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O (0.35 Äquiv.), konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, Et <sub>2</sub> O, 2 h, 25 °C	42
2	(COCl) <sub>2</sub> (1.1 Äquiv.), DMSO (2.2 Äquiv.), NEt <sub>3</sub> (5 Äquiv.), CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -60 °C bis 25 °C, 1 h	92

Während die Oxidation mit Chromsäure die Darstellung des Ketons **63** in nur mittleren Ausbeuten erlaubte (42%, Eintrag 1), wurde unter Anwendung der *Swern*-Oxidation eine sehr gute Ausbeute erzielt (92 %, Eintrag 2). Bei der Übertragung der Reaktionsbedingungen auf den paracyclophanylischen Alkohol *rac*-**45** wurde allerdings in beiden Fällen allein die Zersetzung des Startmaterials *rac*-**45** beobachtet.

### 3.1.3.4 Ausblick

Für zukünftige Arbeiten könnten ausgehend von der Dibromverbindung **50** Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen als Alternativen zu dem Brom-Lithium-Austausch oder der Darstellung von Aryl-Magnesium-Verbindungen getestet werden. Da die Palladium-katalysierte Kupplung mit Diphenylphosphanoxid<sup>101</sup> einen nachfolgenden Reduktionsschritt erfordert, würden sich besonders die Palladium-katalysierte Kupplung mit Boran-geschützten Phosphanen<sup>102</sup> oder die Palladium-katalysierte Kupplung mit den leicht handhabbaren Triarylphosphanen<sup>103</sup> anbieten.

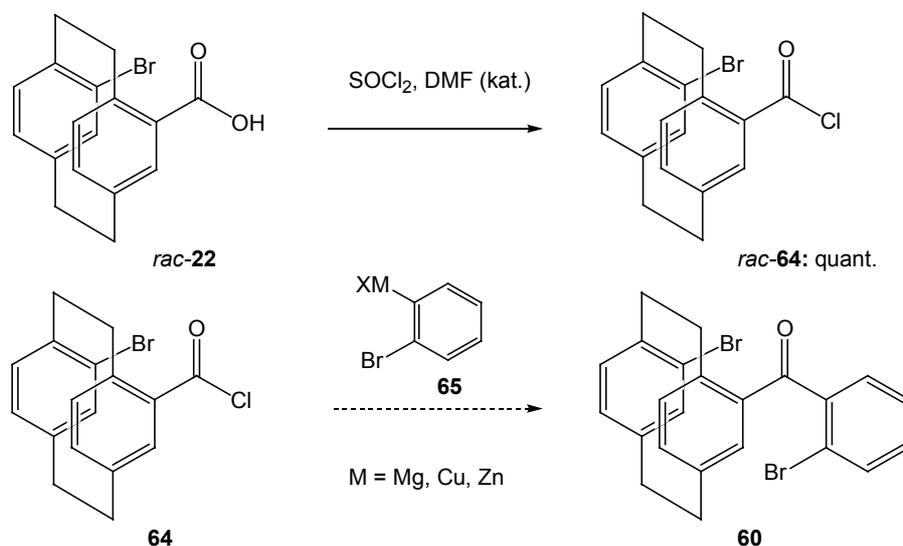
Weiterhin könnte alternativ zur Oxidation des sekundären Alkohols **45** die Darstellung des Ketons **60** ausgehend von dem entsprechenden Säurechlorid **64** getestet werden. Wie an der pseudo-*geminal* substituierten, racemischen Carbonsäure (*rac*-**22**) gezeigt werden konnte,

<sup>101</sup> a) A. E. S. Gelpke, H. Kooijman, A. L. Spek, H. Hiemstra, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2472; b) K. Ding, Y. Wang, H. Yun, J. Liu, Y. Wu, M. Terada, Y. Okubo, K. Mikami, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1734; c) S. Vyskocil, M. Smrcina, V. Hanus, M. Polásek, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7738.

<sup>102</sup> B. H. Lipshutz, D. H. Buzard, C. S. Yun, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 201.

<sup>103</sup> F. Y. Kwong, K. S. Chan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1069.

lässt sich dieses nach Umsetzung mit Thionylchlorid in quantitativer Ausbeute herstellen (Schema 38).



**Schema 38.** Darstellung des Säurechlorids *rac*-**64** und Vorschlag zur Darstellung des Ketons **60** ausgehend von dem Säurechlorid **64**.

Die sich anschließende Addition metallorganischer Reagenzien an Säurechloride zur Herstellung von Ketonen stellt eine breit untersuchte Reaktion dar. Aufgrund des Substitutionsmusters bietet sich bei Verwendung des Säurechlorids **64** der Einsatz solcher metallorganischer Reagenzien **65** an, die eine gewisse Toleranz für funktionelle Gruppen aufweisen, wie z.B. Grignard-Reagenzien,<sup>104</sup> Kupfer-Reagenzien<sup>105</sup> oder Zink-Reagenzien,<sup>106</sup> eventuell über *N*-Acylpyrrol-Derivate.<sup>107</sup>

<sup>104</sup> a) M. M. Dell'Anna, P. Mastrorilli, C. F. Nobile, G. Marchese, M. R. Taurino, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2000**, *161*, 239; b) H. Maeda, K. Takahashi, H. Ohmori, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12233.

<sup>105</sup> a) S. Karagöz, D. K. Astley, S. T. Astley, *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, *14*, 341; b) G. W. Ebert, D. R. Pfennig, S. D. Suchan, T. A. Donovan, Jr., E. Aouad, S. S. Tehrani, J. N. Gunnensen, L. Dong, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2361.

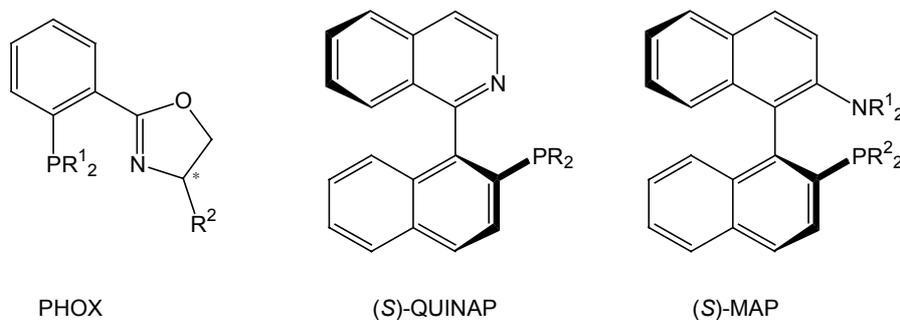
<sup>106</sup> a) M. Okano, M. Amano, K. Takagi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3001; b) A. Saiga, K. M. Hossain, K. Takagi, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4629.

<sup>107</sup> D. A. Evans, G. Borg, K. A. Scheidt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3188.

## 3.2 Darstellung neuer P,N-Liganden basierend auf mono-substituierten [2.2]-Paracyclophanen

### 3.2.1 Einleitung

P,N-Liganden nehmen eine wichtige Stellung innerhalb der asymmetrischen Katalyse ein.<sup>108</sup> Dabei lassen sich die unzähligen Strukturen bekannter und erfolgreicher P,N-Liganden in drei Hauptgruppen einteilen. Die größte von ihnen wird durch solche Liganden gebildet, bei denen der Stickstoff-Donor Teil eines Oxazolin-Ringes<sup>109</sup> ist, wie z.B. bei *Helmchens* und *Pfaltz* PHOX-Liganden.<sup>110</sup> Sehr stark vertreten sind ebenfalls auf das Binaphthyl-Gerüst zurückzuführende Systeme,<sup>111</sup> wie *Browns* QUINAP<sup>112</sup> oder die BINAP-ähnlichen MAP-Liganden (Schema 39),<sup>113</sup> eventuell auch hier in Kombination mit einer Oxazolin-Einheit.<sup>114</sup>



**Schema 39.** Strukturen ausgewählter, literaturbekannter P,N-Liganden.

<sup>108</sup> a) R. J. Klötzing, M. Lotz, P. Knochel, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 255; b) J. F. Jensen, I. Sotofte, H. O. Sørensen, M. Johannsen, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1258; c) B. Tao, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4048; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3892; d) T. Langer, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1381; e) T. K. Woo, G. Pioda, U. Rothlisberger, A. Togni, *Organometallics* **2000**, *19*, 2144.

<sup>109</sup> a) J.-L. Vasse, R. Stranne, R. Zalubovskis, C. Gayet, C. Moberg, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3258; b) J. C. Anderson, R. J. Cubbon, J. D. Harling, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 923; c) Y. Arikawa, M. Ueoka, K. Matoba, Y. Nishibayashi, M. Hidai, S. Uemura, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 163; d) W. Zhang, Y. Adachi, T. Hirao, I. Ikeda, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 451; e) D.-R. Hou, J. Reibenspies, T. J. Colacot, K. Burgess, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5391.

<sup>110</sup> a) J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1769; b) G. Helmchen, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 203; c) G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336; d) O. Loiseleur, M. Hayashi, M. Keenan, N. Schmees, A. Pfaltz, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 16; e) P. G. Cozzi, N. Zimmermann, R. Hilgraf, S. Schaffner, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Cat.* **2001**, *343*, 450.

<sup>111</sup> a) M. Bourghida, M. Widhalm, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1073; b) R. Stranne, J.-L. Vasse, C. Moberg, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2525.

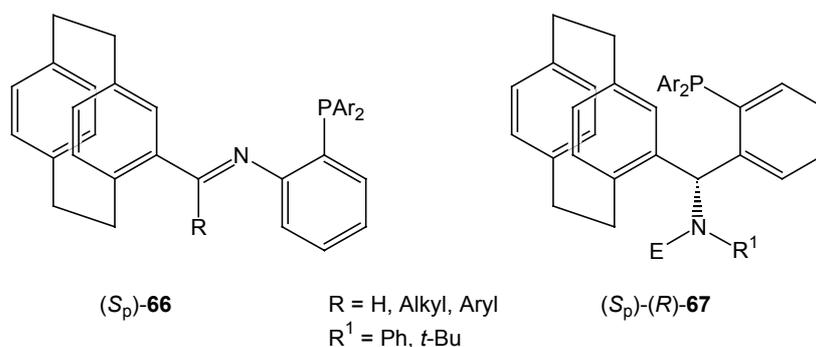
<sup>112</sup> a) J. M. Valk, G. A. Whitlock, T. P. Layzell, J. M. Brown, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2593; b) E. Fernandez, K. Maeda, M. W. Hooper, J. M. Brown, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1840.

<sup>113</sup> a) T. Hamada, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 999; b) A. Chieffi, K. Kamikawa, J. Åhman, J. M. Fox, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1897; c) Y. Wang, K. Ding, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3238; d) Y. Wang, H. Guo, K. Ding, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 4153.

<sup>114</sup> a) M. Ogasawara, K. Yoshida, H. Kamei, K. Kato, Y. Uozumi, T. Hayashi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1779; b) K. Selvakumar, M. Valentini, M. Wörle, P. S. Pregosin, A. Albinati, *Organometallics* **1999**, *18*, 1207; c) I. H. Escher, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2879.

Die letzte Gruppe bilden 1,3-*trans*-Dialkyl-substituierte Pyrrolidin-<sup>115</sup> oder Phospholan-Systeme.<sup>116</sup>

Die in diesem Kapitel vorgestellten neuen P,N-Liganden basieren auf den in Abbildung 16 aufgeführten Grundstrukturen **66** und **67**.

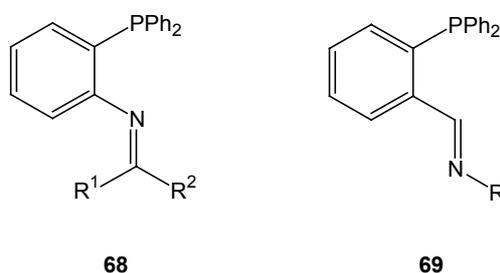


**Abbildung 16.** Grundstrukturen neuer P,N-Liganden.

### 3.2.2 Neue Imin-Phosphan-Liganden basierend auf mono-substituierten [2.2]-Paracyclophanen

#### 3.2.2.1 Darstellung neuer Imin-Phosphan-Liganden der Grundstruktur **66**

In der Literatur finden sich bereits Beispiele für Imin-Phosphan-Liganden der Strukturen **68** und **69** (Abbildung 17).<sup>117</sup>



**Abbildung 17.** Literaturbekannte Imin-Phosphan-Liganden.

<sup>115</sup> a) J. P. Cahill, F. M. Bohnen, R. Goddard, C. Krüger, P. J. Guiry, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3831; b) J. P. Cahill, A. P. Lightfoot, R. Goddard, J. Rust, P. J. Guiry, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 4307; c) J. P. Cahill, D. Cunneen, P. J. Guiry, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4157.

<sup>116</sup> D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, S. Roßenbach, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1748.

<sup>117</sup> a) H. Yoshida, E. Shirakawa, Y. Nakao, T. Hiyama, *Organometallics* **2000**, *19*, 5671; b) E. W. Ainscough, A. M. Brodie, P. D. Buckley, A. K. Burrell, S. M. F. Kennedy, J. M. Waters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2663.

Diese Imin-Phosphan-Liganden werden für achirale Katalyse-Reaktionen wie die *Suzuki-Kreuzkupplung*,<sup>118</sup> die *Heck-Reaktion*<sup>119</sup> oder die Palladium-katalysierte Copolymerisation von Kohlenmonoxid mit Alkenen verwendet.<sup>120</sup> Ferner werden Imin-Phosphan-Liganden des Typs **69** in Kombination mit der chiralen SAMP-Einheit als Rest R zur Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung eingesetzt,<sup>121</sup> während sie mit einem planar-chiralen Ferrocen in der Ruthenium-katalysierten Transfer-Hydrierung zur Anwendung kommen.<sup>122</sup> Hervorzuheben sind weiterhin *Hoveydas* auf chiralen Aminosäuren basierende Imin-Phosphan-Liganden<sup>123</sup> sowie die Bis-Imin-Phosphan-Liganden, die auf chirale Diamine zurückzuführen sind.<sup>124</sup>

Es stellte sich nun die Frage, ob die Kombination einer Imin-Phosphan-Struktureinheit mit einem [2.2]-Paracyclophan als planar-chiralem Grundgerüst eine effiziente Übertragung der chiralen Information während einer asymmetrischen Katalyse-Reaktion ermöglicht. Im Gegensatz zu den in der Einleitung erwähnten Imin-Liganden des Typs **14**, die auf *ortho*-Hydroxy substituierten [2.2]-Paracyclophanen basieren, wurden für die vorliegende Arbeit die leichter zugänglichen, mono-substituierten [2.2]-Paracyclophane als Basis gewählt.

Startpunkt für den einfachsten Vertreter solcher Liganden mit R = H (Abbildung 16) ist der [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-**70**), der sich in guten Ausbeuten in einem Schritt ausgehend von [2.2]-Paracyclophan durch *Rieche*-Aldehydsynthese erhalten lässt (Schema 40).<sup>125</sup>

<sup>118</sup> S. Doherty, J. G. Knight, T. H. Scanlan, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 650, 231.

<sup>119</sup> K. Rajender Reddy, K. Surekha, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* **2000**, 19, 2637.

<sup>120</sup> K. Rajender Reddy, C.-L. Chen, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, J.-T. Chen, S.-T. Liu, *Organometallics* **1999**, 18, 2574.

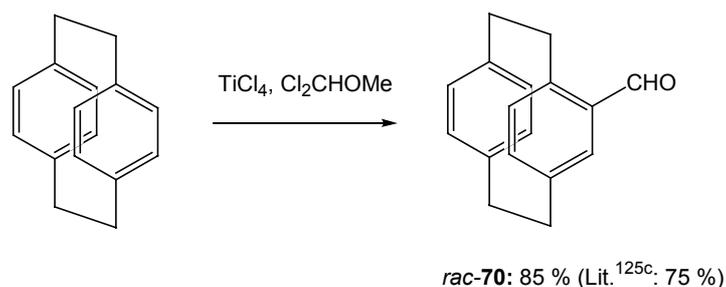
<sup>121</sup> a) T. Mino, W. Imiya, M. Yamashita, *Synlett* **1997**, 583; b) T. Mino, M. Shiotsuki, N. Yamamoto, T. Suenaga, M. Sakamoto, T. Fujita, M. Yamashita, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1795; c) T. Mino, E. Komatsumoto, S. Nakadai, H. Toyoda, M. Sakamoto, T. Fujita, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2003**, 196, 13.

<sup>122</sup> a) H. Dai, X. Hu, H. Chen, C. Bai, Z. Zheng, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 1467; b) T. Fukuda, A. Takehara, M. Iwao, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 2793.

<sup>123</sup> a) A. W. Hird, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1314; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1276; b) H. Mizutani, S. J. Degrado, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 779.

<sup>124</sup> a) S. Bachmann, M. Furler, A. Mezzetti, *Organometallics* **2001**, 20, 2102; b) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 97.

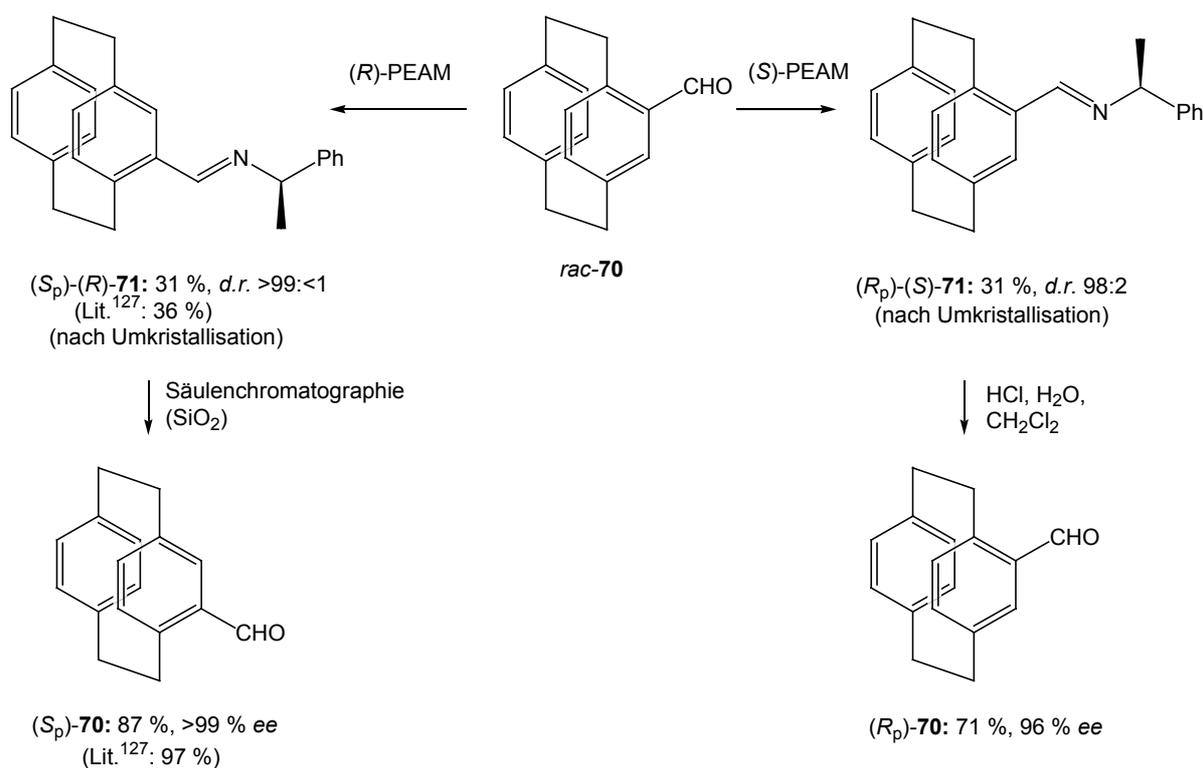
<sup>125</sup> a) A. Rieche, H. Gross, E. Höft, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 88; b) H. Gross, A. Rieche, G. Matthey, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 308; c) L. Czuchajowski, S. Goszczynski, A. K. Wisor, *J. Heterocycl. Chem.* **1988**, 25, 1343.



**Schema 40.** Darstellung von [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-**70**).<sup>125c</sup>

Anschließend erfolgt die Trennung der Enantiomeren.<sup>126</sup> Dies erfolgt nach Quici<sup>127</sup> durch fraktionierte Kristallisation der mit (*R*)- oder (*S*)-Phenylethylamin (PEAM) gebildeten diastereomeren Imine (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)- und (*R<sub>p</sub>*)-(*R*)-**71** bzw. (*S<sub>p</sub>*)-(*S*)- und (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-**71** (Schema 41).

Die Synthese von Iminen ausgehend von [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (**70**) erfolgt dabei generell durch Reaktion mit dem entsprechenden primären Amin in Toluol in Gegenwart von Molsieb (4 Å).



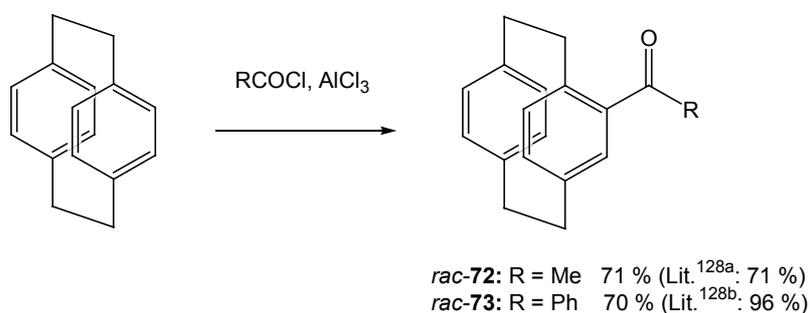
**Schema 41.** Enantiomerentrennung von [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-**70**) durch fraktionierte Kristallisation.<sup>127</sup>

<sup>126</sup> D. Pamperin, H. Hopf, C. Syldatk, M. Pietzsch, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 319.

<sup>127</sup> S. Banfi, A. Manfredi, F. Montanari, G. Pozzi, S. Quici, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1996**, *113*, 77.

In einer Weiterentwicklung der von *Quici* publizierte Methode wurde die Abtrennung des Aldehyds ( $R_p$ )-**71** mit Hilfe des ( $S$ )-Phenylethylamins getestet, wobei nach dreifachem Umkristallisieren des Imins ( $R_p$ )-( $S$ )-**71** allerdings nur ein Diastereomerenverhältnis von 98:2 erreicht werden konnte. Während zur Hydrolyse von ( $R_p$ )-( $S$ )-**71** Salzsäure verwendet wurde, konnte an dem Enantiomer ( $S_p$ )-( $R$ )-**71** gezeigt werden, dass hierzu der Säuregehalt des Kieselgels ausreicht.

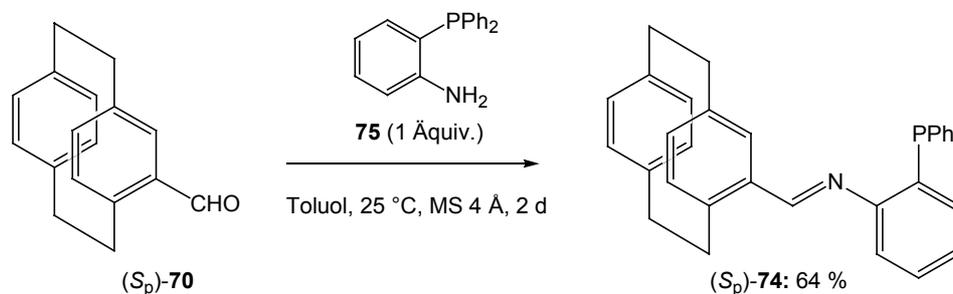
Die als Ausgangsstoffe für Liganden des Typs **66** mit  $R = \text{Alkyl}$  oder  $\text{Aryl}$  benötigten [2.2]-Paracyclophanyl-Ketone können in guten Ausbeuten durch *Friedel-Crafts*-Acylierung erhalten werden (Schema 42).<sup>128</sup>



**Schema 42.** *Friedel-Crafts*-Acylierung von [2.2]-Paracyclophan.<sup>128</sup>

Die Trennung der Enantiomeren erfolgt hier durch fraktionierte Kristallisation der mit dem chiralen SAMP-Hydrason gebildeten diastereomeren Imine.<sup>129</sup>

Um einen ersten Eindruck der Leistungsfähigkeit der neuen Imin-Phosphan-Liganden zu erhalten, wurde ausgehend vom ( $S_p$ )-[2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (( $S_p$ )-**70**) mit  $R = \text{H}$  und  $\text{Ar} = \text{Ph}$  der einfachste Vertreter ( $S_p$ )-**74** dieser Verbindungsklasse dargestellt (Schema 43).

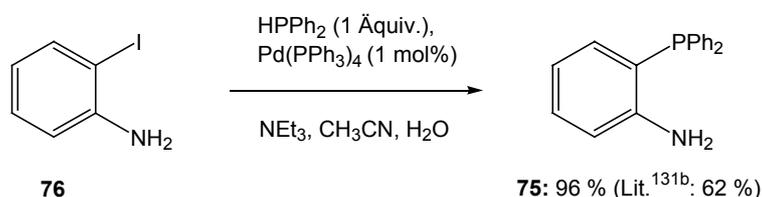


**Schema 43.** Synthese eines neuen P,N-Liganden ( $S_p$ )-**74**.

<sup>128</sup> a) D. J. Cram, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6289; b) A. Izuoka, S. Murata, T. Sugawara, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2631.

<sup>129</sup> L. Minuti, A. Taticchi, A. Marrocchi, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 4221.

Die Synthese des hierzu verwendeten 2-Diphenylphosphinoanilins **75**<sup>130</sup> erfolgt nach *Stelzer*<sup>131</sup> ausgehend von 2-Iodanilin (**76**) (Schema 44).



**Schema 44.** Darstellung von 2-Diphenylphosphinoanilin (**75**) nach *Stelzer*.<sup>131</sup>

### 3.2.2.2 Anwendung des neuen Imin-Phosphan-Liganden ( $S_p$ )-**74** in der asymmetrischen Katalyse

P,N-Liganden finden in folgenden asymmetrischen Katalyse-Reaktionen Anwendung:<sup>108-116</sup>

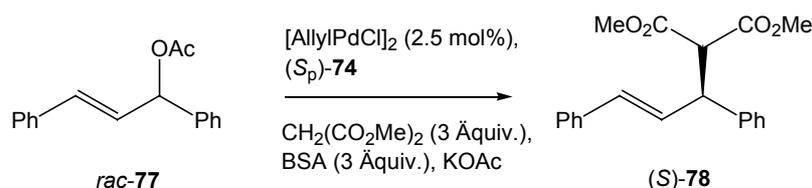
- Palladium-katalysierte allylische Substitution,
- Rhodium-katalysierte Hydroborierung,
- Kupfer-katalysierte 1,4-Addition von Diethylzink an Enone,
- Ruthenium-katalysierte Transfer-Hydrierung von C=O-Doppelbindungen,
- Rhodium-katalysierte Hydroformylierung,
- Iridium-katalysierte Hydrierung von C=C- und C=N-Doppelbindungen,
- Rhodium-katalysierte Hydrosilylierung von C=O-Doppelbindungen,
- Palladium-katalysierte asymmetrische Heck-Reaktion.

Der neue P,N-Ligand ( $S_p$ )-**74** wurde zunächst in der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung von racemischem 1,3-Diphenyl-3-acetoxypropen (*rac*-**77**) mit Dimethylmalonat getestet (Schema 45).<sup>132</sup> Die Reaktionen wurden in Gegenwart von 5 mol% Katalysator durchgeführt, der *in situ* aus  $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$  (2.5 mol%) und dem Liganden ( $S_p$ )-**74** generiert wurde. Als Base wurde *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

<sup>130</sup> Für Beispiele zur Verwendung von 2-Diphenylphosphinoanilin in der Ligandsynthese: a) Q. Zhang, S. M. Aucott, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1635; b) F. Ossola, F. Tisato, F. Refosco, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 330, 17; c) L. Dahlenburg, K. Herbst, A. Zahl, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 616, 19.

<sup>131</sup> a) O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, P. Machnitzki, M. Tepper, O. Stelzer, *Catalysis Today* **1998**, 42, 413; b) O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 522, 69.

<sup>132</sup> a) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 355; b) B. M. Trost, D. J. Murphy, *Organometallics* **1985**, 4, 1143; c) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395.



**Schema 45.** Asymmetrische Palladium-katalysierte allylische Alkylierung von 1,3-Diphenyl-3-acetoxyprom (*rac*-77) unter Verwendung von 2.5 mol%  $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ .

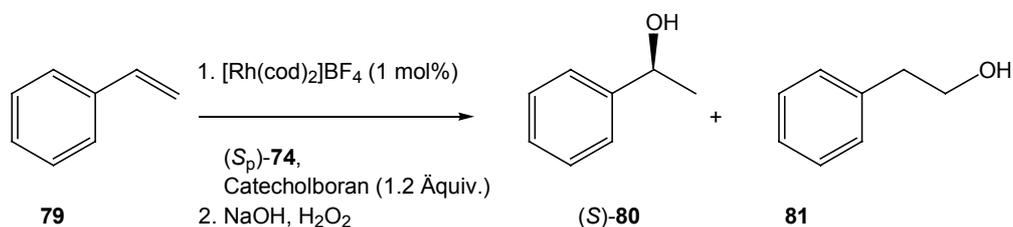
**Tabelle 6.** Ergebnisse der asymmetrischen Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung von 1,3-Diphenyl-3-acetoxyprom (*rac*-77) unter der Verwendung von Ligand  $(S_p)$ -74 und 2.5 mol%  $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ .

Eintrag	$(S_p)$ -74 [mol%]	LM	T [°C]	t [h]	Ausbeute <sup>a</sup> [%]	<i>ee</i> <sup>b</sup> [%]
1	10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	2	98	0
2	10	CH <sub>3</sub> CN	25	23	97	0
3	10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	23	97	0
4	5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	1.5	99	64 ( <i>S</i> )
5	3.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	4	97	25 ( <i>S</i> )

<sup>a</sup>Isolierte Ausbeute. <sup>b</sup>Der Enantiomerenüberschuss wurde durch HPLC (Säule: Chiracel OD-H) bestimmt. Die absolute Stereochemie wurde durch Vergleich mit Literaturdaten ermittelt.

Wie sich Tabelle 6 entnehmen lässt, war der Palladium-Komplex generiert ausgehend von Ligand  $(S_p)$ -74 unter den gewählten Reaktionsbedingungen sehr reaktiv. Bei Verwendung von zwei Äquivalenten des Liganden in Bezug auf Palladium konnte in 98 % isolierter Ausbeute das allerdings nur racemische Substitutionsprodukt *rac*-78 isoliert werden (Eintrag 1). Die Selektivität konnte dabei auch nicht durch Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel oder durch Absenken der Temperatur auf 0 °C verbessert werden (Einträge 2 und 3). Im Gegensatz dazu zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Selektivitäten von dem verwendeten Verhältnis Ligand  $(S_p)$ -74 zu Palladium, eine Abhängigkeit, die auch schon von *Trost*<sup>132b</sup> beobachtet wurde. Die Verwendung von einem Äquivalent  $(S_p)$ -74 lieferte das Produkt *(S)*-78 in einer isolierten Ausbeute von 99 % mit 64 % *ee* (Eintrag 4). Erwartungsgemäß führte ein weiteres Absenken des Verhältnisses zu 0.7 Äquivalenten  $(S_p)$ -74 wieder zu einer niedrigeren Selektivität, die mit 25 % *ee* (*(S)*-78) dennoch über dem mit zwei Äquivalenten erzielten Ergebnis lag (97 % Ausbeute, Eintrag 5).

(*S<sub>p</sub>*)-**74** wurde auch in der asymmetrischen Rhodium-katalysierten Hydroborierung von Styrol **79** getestet (Schema 46). Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.



**Schema 46.** Asymmetrische Rhodium-katalysierte Hydroborierung von Styrol (**79**) unter Verwendung von 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>.

**Tabelle 7.** Ergebnisse der asymmetrischen Rhodium-katalysierten Hydroborierung von Styrol (**79**) unter Verwendung des Liganden (*S<sub>p</sub>*)-**74** und 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>.

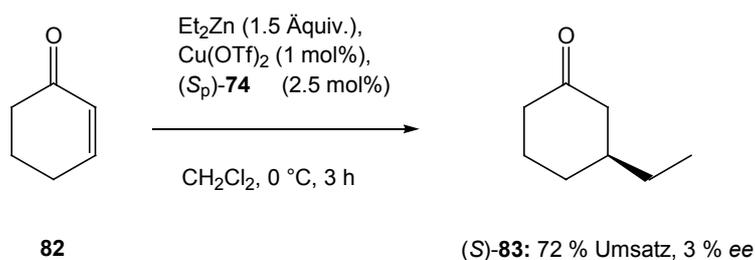
Eintrag	( <i>S<sub>p</sub></i> )- <b>74</b> [mol%]	LM	T [°C]	t [h]	Umsatz <sup>a</sup> [%]	Regioselektivität <sup>b</sup> ( <b>80:81</b> )	<i>ee</i> [%]
1	1.2	DME	-35 bis 0	22	29	90:10	3 ( <i>S</i> )
2	1.2	DME	25	72	47	98:2	0
3	2	DME	25	3.5	81	96:4	0
4	1	THF	0	3	66	>99:<1	0

<sup>a</sup>Der Umsatz wurde durch GC bestimmt. <sup>b</sup>Das Verhältnis der Isomere wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ermittelt. <sup>c</sup>Der Enantiomerenüberschuss wurde durch HPLC (Säule: Chiracel OD-H) bestimmt. Die absolute Stereochemie wurde durch Vergleich mit Literaturdaten ermittelt.

Der Ligand (*S<sub>p</sub>*)-**74** erwies sich in der Rhodium-katalysierten Hydroborierung von Styrol (**79**) als weniger reaktiv als in der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung. Die Umsetzung bei niedrigen Temperaturen (-35 bis 0 °C) führte nach 22 h Reaktionszeit nur zu einem Umsatz von 29 % (Regioselektivität 90:10, 3 % *ee* (*S*), Eintrag 1). Selbst durch Reaktionsführung bei 25 °C konnte nach 72 h Reaktionszeit nur ein Umsatz von 47 % mit einer allerdings verbesserten Regioselektivität von 98:2 zugunsten des racemischen Alkohols *rac*-**80** verzeichnet werden (Eintrag 2). Interessanterweise übte das eingesetzte Verhältnis von Ligand zu Metall wie auch schon bei der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung einen großen Einfluss auf das Ergebnis der Katalyse aus. Durch die Erhöhung des Verhältnisses von (*S<sub>p</sub>*)-**74** zu Rhodium von 1.2 Äquivalenten auf zwei Äquivalente konnte nach nur 3.5 h Reaktionszeit bei 25 °C ein Umsatz von 81 % erreicht werden. Hierbei wurde eine weiterhin gute Regioselektivität von 96:4 beobachtet (Eintrag 3). Ein Wechsel

des Lösungsmittels von DME zu THF ermöglichte eine weitere Steigerung der Regioselektivität. Doch erneut konnte ausschließlich die Bildung von racemischem *rac*-**80** beobachtet werden (Eintrag 4).

Anschließend wurde Ligand (*S<sub>p</sub>*)-**74** in der Kupfer-katalysierten konjugierten Addition von Diethylzink an Cyclohexenon (**82**) getestet (Schema 47).<sup>133</sup>



**Schema 47.** Kupfer-katalysierte 1,4-Addition von Diethylzink an Cyclohexenon (**82**) unter Verwendung von (*S<sub>p</sub>*)-**74** (2.5 mol%) und 1 mol% Cu(OTf)<sub>2</sub>.

Wie bereits im Verlauf der Rhodium-katalysierten Hydroborierung beobachtet, konnte bei der Kupfer-katalysierten konjugierten Addition von Diethylzink an Cyclohexenon (**82**) nach einer Reaktionszeit von 3 h bei 0 °C ein guter Umsatz von 72 % detektiert werden. Allerdings war fast keine Enantioselektivität zu verzeichnen (3 % *ee*).

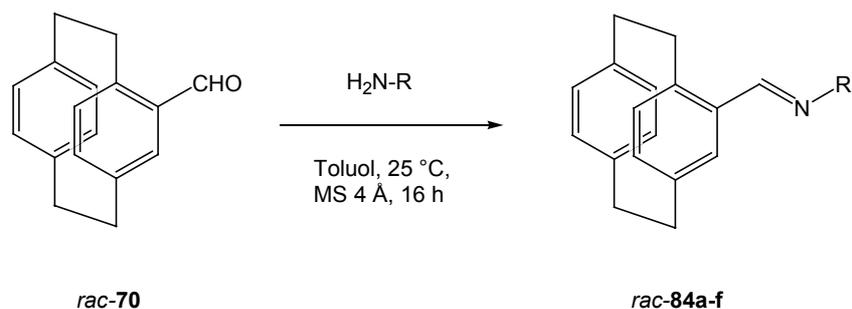
### 3.2.3 Neue Amin-Phosphan-Liganden basierend auf mono-substituierten [2.2]-Paracyclophanen

#### 3.2.3.1 Darstellung der neuen Amin-Phosphan-Liganden des Typs 67

Die Synthese der neuen P,N-Liganden des Typs **67** greift auf die in Kapitel 3.1.3 bereits erfolgreich eingesetzte Addition metallorganischer Reagenzien an mit einem [2.2]-Paracyclophan substituierte Kohlenstoff-Heteroatom-Doppelbindungen zurück.

Dabei sollte die einfache Darstellbarkeit verschiedener Imine **84** ausgehend von [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (**70**) prinzipiell den Zugang zu einem breiten Spektrum divers funktionalisierter P,N-Liganden **67** ermöglichen, wie am Beispiel des Aldehyds *rac*-**70** gezeigt werden konnte (Schema 48, Tabelle 8).

<sup>133</sup> T. Morimoto, Y. Yamaguchi, M. Suzuki, A. Saitoh, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 10025.



**Schema 48.** Darstellung verschiedener Imine *rac-84a-f* ausgehend von [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac-70*).

**Tabelle 8.** Darstellung verschiedener Imine *rac-84a-f*.

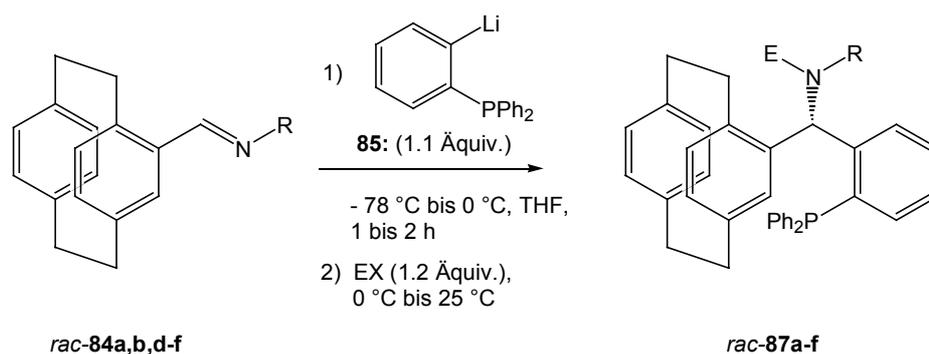
Eintrag	Amin (R)	Ausbeute <i>rac-84</i> [%]
1	Ph	<b>a:</b> 100
2	<i>n</i> -Bu	<b>b:</b> 97
3	<i>n</i> -Pr	<b>c:</b> 100
4	Bn	<b>d:</b> 93
5	Me	<b>e:</b> 95
6	2-I-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>f:</b> 56

Die Imine *rac-84a-f* konnten durchweg in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden.

Die Addition von 2-Diphenylphosphanphenyllithium (**85**),<sup>134,135</sup> das durch Brom-Lithium-Austausch ausgehend von 2-Bromphenyldiphenylphosphan (**86**) darstellbar ist, und das Abfangen mit einem Elektrophil führt in einem Schritt zu neuen P,N-Liganden des Typs **87** mit R = Ph (Schema 49, Tabelle 9).

<sup>134</sup> a) K. W. Kottsieper, U. Kühner, O. Stelzer, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1159; b) T. L. Schull, D. A. Knight, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 207; c) S. Hard, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. Duisenberg, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 143.

<sup>135</sup> L. Streckowski, M. T. Cegla, D. B. Harden, S.-B. Kong, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2464.



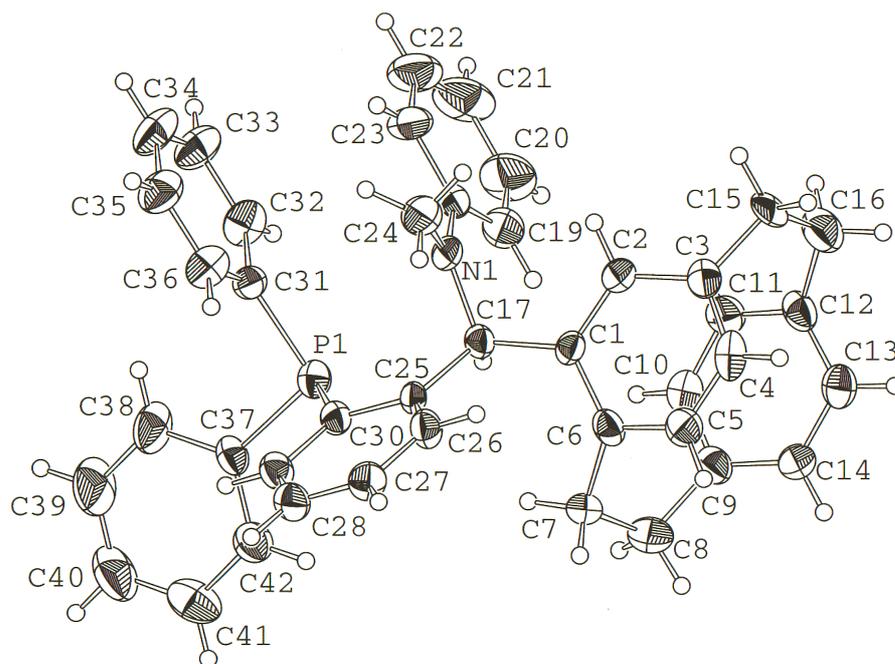
**Schema 49.** Darstellung neuer P,N-Liganden *rac-87*.

**Tabelle 9.** Darstellung neuer P,N-Liganden *rac-87*.

Eintrag	Imin <i>rac-84</i> (R)	EX	Ausbeute <i>rac-87</i> [%]
1	<b>a</b> (Ph)	MeI	<b>a</b> : 52
2	<b>a</b> (Ph)	<i>n</i> -BuBr	<b>b</b> : 15
3	<b>b</b> ( <i>n</i> -Bu)	<i>n</i> -BuBr	<b>c</b> : -
4	<b>d</b> (Bn)	BnBr	<b>d</b> : -
5	<b>e</b> (Me)	MeI	<b>e</b> : -
6	<b>f</b> (2-I-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	MeI	<b>f</b> : 24

Das beste Resultat wurde bei der Addition von 2-Diphenylphosphanphenyllithium (**85**) an das Phenyl-substituierte Imin *rac-84a* erhalten. Direktes Abfangen des intermedi\u00e4r gebildeten Anions mit Iodmethan f\u00fchrt in nur einem Syntheseschritt zur Darstellung der neuen Amin-Phosphan-Verbindung *rac-87a* (Eintrag 1). Da NMR-spektroskopisch die Bildung ausschlie\u00dflich eines Enantiomerenpaares beobachtet wurde, erfolgt, wie auch bei der Addition an den pseudo-*geminal* substituierten Aldehyd *rac-32* (Kapitel 3.1.3), die Addition an das Imin *rac-84a* allein von der Oberseite des [2.2]-Paracyclophan-Grundger\u00fcstes.

Von der Verbindung *rac-87a* konnten Kristalle erhalten werden, deren r\u00f6ntgenographische Untersuchung die angenommene Struktur best\u00e4tigen konnte (Abbildung 18).



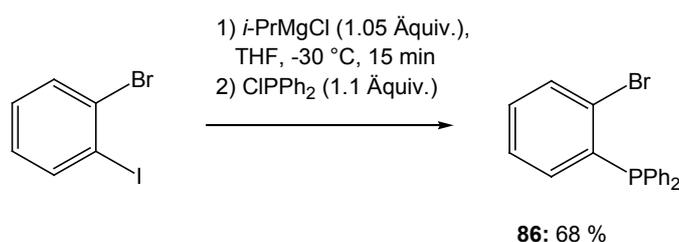
**Abbildung 18.** Kristallstruktur des ( $R_p$ )-( $S$ )-Enantiomeren des P,N-Liganden *rac*-**87a**.

Abfangen des durch Addition an das Imin *rac*-**84a** gebildeten Anions mit *n*-Butylbromid ergab das entsprechende Amin-Phosphan *rac*-**87b** in nur 15 % isolierter Ausbeute (Eintrag 2), so wie die Ausbeute bei Verwendung des Imins *rac*-**84f** gegenüber dem Imin *rac*-**84a** herabgesetzt war (24 %, Eintrag 6).

Die Verwendung der Imine *rac*-**84b**, **d** und **e** führte ausschließlich zur Rückgewinnung des jeweiligen Imins (Einträge 3-5). Dies kann auf die in  $\alpha$ -Position vorhandenen Wasserstoff-Atome zurückgeführt werden, welche bei Zugabe der Aryl-Lithium-Verbindung **85** abstrahiert werden und so eine Additionsreaktion verhindern. Auch die Zugabe von Certrichlorid konnte dies nicht unterdrücken, wodurch die Anzahl verwendbarer Imine *rac*-**84** und damit die Strukturvielfalt neuer P,N-Liganden des allgemeinen Typs **67** eingeschränkt ist.

Das als Ausgangsmaterial für das 2-Diphenylphosphanphenyllithium (**85**) verwendete 2-Bromphenyldiphenylphosphan (**86**) wurde nicht, wie von *Stelzer*<sup>136</sup> beschrieben, durch Palladium-katalysierte Kupplung von 2-Bromiodbenzol mit Diphenylphosphan, sondern durch den bereits erwähnten und leicht durchführbaren Iod-Magnesium-Austausch (Kapitel 3.1.3) und nachfolgendes Abfangen des gebildeten Grignard-Reagenzes mit Chlordiphenylphosphan erhalten (Schema 50).

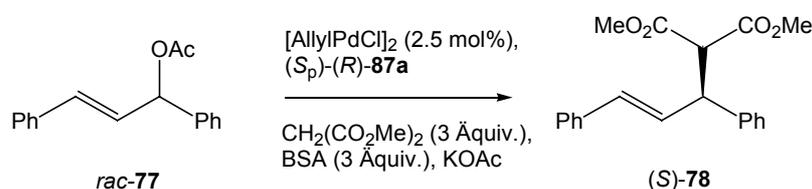
<sup>136</sup> P. Machnitziki, T. Nickel, O. Stelzer, C. Landgrafe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1029.



**Schema 50.** Darstellung von 2-Bromphenyldiphenylphosphan (**86**).

### 3.2.3.2 Anwendung des neuen Amin-Phosphans (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**87a** in der asymmetrischen Katalyse

Ausgehend von dem Aldehyd (*S<sub>p</sub>*)-**70** konnte durch die in Kapitel 3.2.3.1 beschriebene Syntheseroute ein neuer Amin-Phosphan-Ligand (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**87a** erhalten werden, der zunächst in der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung von racemischem 1,3-Diphenyl-3-acetoxyprom (*rac*-**77**) mit Dimethylmalonat getestet wurde (Schema 51). Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst.



**Schema 51.** Asymmetrische Palladium-katalysierte allylische Alkylierung von 1,3-Diphenyl-3-acetoxyprom (*rac*-**77**) unter Verwendung von 2.5 mol% [AllylPdCl]<sub>2</sub>.

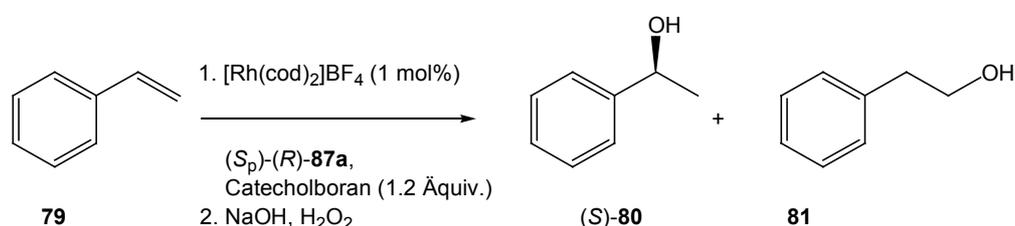
**Tabelle 10.** Ergebnisse der asymmetrischen Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung von 1,3-Diphenyl-3-acetoxyprom (*rac*-**77**) unter der Verwendung von Ligand (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**87a** und 2.5 mol% [AllylPdCl]<sub>2</sub>.

Eintrag	( <i>S<sub>p</sub></i> )-( <i>R</i> )- <b>87a</b> [mol%]	LM	T [°C]	t [h]	Ausbeute <sup>a</sup> [%]	<i>ee</i> <sup>b</sup> [%]
1	5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	1.5	97	77 ( <i>S</i> )
2	5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	2	78	58 ( <i>S</i> )
3	5	CH <sub>3</sub> CN	25	2	98	76 ( <i>S</i> )
4	10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	2	99	78 ( <i>S</i> )

<sup>a</sup>Isolierte Ausbeute. <sup>b</sup>Der Enantiomerenüberschuss wurde durch HPLC (Säule: Chiracel OD-H) bestimmt. Die absolute Stereochemie wurde durch Vergleich mit Literaturdaten ermittelt.

Unter Verwendung der für (*S<sub>p</sub>*)-**74** optimierten Reaktionsbedingungen konnte bei vergleichbaren Ausbeuten eine Enantioselektivität von 77 % (*S*) erzielt werden (Eintrag 2). Dieses Resultat konnte weder durch Absenken der Reaktionstemperatur, noch durch Wechsel des Lösungsmittel verbessert werden (Einträge 2 und 3). Auch die Änderung des Ligand-Palladium-Verhältnisses, welches bei dem Imin-Phosphan-Liganden (*S<sub>p</sub>*)-**74** einen starken Einfluss zeigte, nahm nur einen geringen Einfluß auf die erzielte Enantioselektivität (99 % Ausbeute, 78 % *ee* (*S*), Eintrag 4).

Der neue Ligand (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**87a** wurde weiterhin in der Rhodium-katalysierten Hydroborierung von Styrol (**79**) getestet (Schema 52). Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefasst.



**Schema 52.** Asymmetrische Rhodium-katalysierte Hydroborierung von Styrol (**79**) unter Verwendung von 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>.

**Tabelle 11.** Ergebnisse der asymmetrischen Rhodium-katalysierten Hydroborierung von Styrol (**79**) unter Verwendung des Liganden (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**87a** und 1 mol% [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>.

Eintrag	( <i>S<sub>p</sub></i> )-( <i>R</i> )- <b>87a</b> [mol%]	LM	T [°C]	t [h]	Umsatz <sup>a</sup> [%]	Regioselektivität <sup>b</sup> ( <b>80:81</b> )	<i>ee</i> [%]
1	1.2	DME	-35 bis 0	22	14	>99:<1	3 ( <i>S</i> )
2	1.2	DME	25	3	82	>99:<1	3 ( <i>S</i> )
3	2	DME	25	3	87	99:1	0

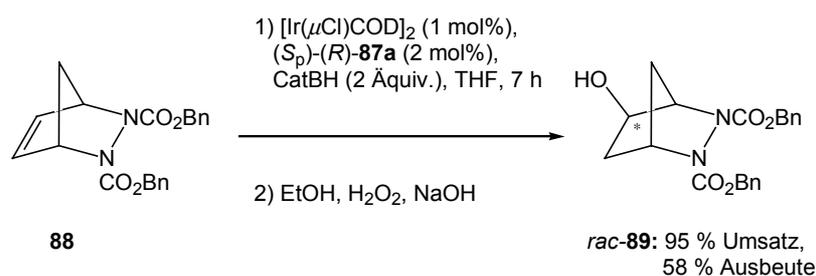
<sup>a</sup>Der Umsatz wurde durch GC bestimmt. <sup>b</sup>Der Anteil der Isomere wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ermittelt. <sup>c</sup>Der Enantiomerenüberschuss wurde durch HPLC (Säule: Chiracel OD-H) bestimmt. Die absolute Stereochemie wurde durch Vergleich mit Literaturdaten ermittelt.

Ähnlich den Ergebnissen mit dem Imin-Phosphan-Liganden (*S<sub>p</sub>*)-**74** konnte unter Verwendung des Amin-Phosphans (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**87a** sowohl bei niedriger Reaktionstemperatur (-35 bis 0°C) als auch bei 25 °C bei gleichbleibend ausgezeichneter Regioselektivität fast keine Enantioselektivität (3 % *ee* (*S*), Einträge 1 und 2) festgestellt werden. Allein der Umsatz

zeigt sich stark temperaturabhängig. Bei einer Reaktionsführung von -35 bis 0 °C kann selbst bei 22 h Reaktionszeit nur ein Umsatz von 14 % verzeichnet werden (Eintrag 1), während dieser bei 25 °C schon nach 3 h 82 % betrug (Eintrag 2). Erneut zeigte sich eine nur geringe Abhängigkeit des Ergebnisses der asymmetrischen Rhodium-katalysierten Hydroborierung von dem Verhältnis Ligand zu Metall. Eine Erhöhung des Verhältnisses von 1.2 auf zwei Äquivalente konnte zwar bei sonst gleichbleibenden Reaktionsbedingungen den Umsatz der Reaktion von 82 % auf 87 % steigern (Einträge 2 und 3), die Regio- und Enantioselektivität sanken jedoch weiter ab.

Seit der Entdeckung, dass die Verwendung eines Katalysators (Wilkinson Katalysator, Rh(PPh<sub>3</sub>)Cl) die Regiochemie der Hydroborierung beeinflussen kann,<sup>137</sup> hat sich das Gebiet der Hydroborierungs-Reaktionen stark ausgeweitet. Dabei wurde die asymmetrische Hydroborierungsreaktion sowohl durch die ständig wachsende Zahl neuer Liganden, als auch durch die Möglichkeit der Verwendung von Iridium-Komplexen<sup>138</sup> beflügelt.

Im Zuge einer Kooperation wurde die in der Arbeitsgruppe von *Micouin*<sup>139</sup> entwickelte Iridium-katalysierte Hydroborierung des bicyclischen Hydrazins **88** unter Verwendung des Liganden (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**87a** getestet (Schema 53). Die nach oxidativer Aufarbeitung erhaltenen Alkohole **89** sind synthetisch interessante Bausteine zur Darstellung chiraler, funktionalisierter cyclischer Diamine **90**, die durch eine reduktive Spaltung der Stickstoff-Stickstoff-Bindung erhalten werden können (Schema 54).

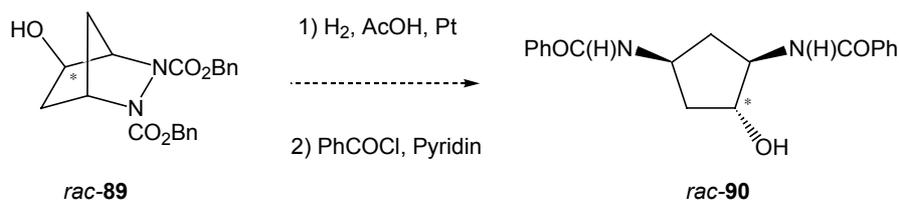


**Schema 53.** Iridium-katalysierte Hydroborierung des bicyclischen Hydrazins **88** unter Verwendung des Liganden (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**87a**.

<sup>137</sup> D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 878.

<sup>138</sup> a) J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, 9, 3008; b) D. A. Evans, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4042; c) D. A. Evans, G. C. Fu, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6671; d) D. A. Evans, G. C. Fu, B. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6679.

<sup>139</sup> a) A. Pérez Luna, M.-A. Ceschi, M. Bonin, L. Micouin, H.-P. Husson, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3522; b) A. Pérez-Luna, M. Bonin, L. Micouin, H.-P. Husson, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12098.

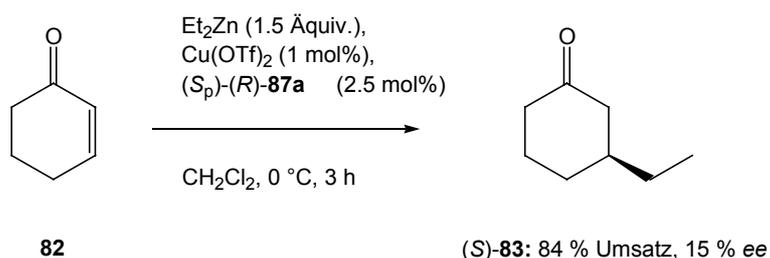


**Schema 54.** Darstellung chiraler, funktionalisierter cyclischer Diamine **90**.

Unter Verwendung des Liganden ( $S_p$ )-( $R$ )-**87a** in der Iridium-katalysierten Hydroborierung des Hydrazins **88** konnte eine im Vergleich zur ( $R_p$ )-( $S$ )-JOSIPHOS (60 % Ausbeute, 65 % *ee*)<sup>139</sup> gute Ausbeute von 58 % des Alkohols *rac-89* erzielt werden (Schema 53). Leider war keinerlei Stereoselektivität zu verzeichnen.

Dabei erklärt sich die Diskrepanz zwischen dem hohen Umsatz von 95 % und der vergleichsweise geringen Ausbeute von 58 % einerseits durch eine gewisse Instabilität des intermediär gebildeten Boran-Addukts und dessen damit einhergehende Zersetzung während der Reaktion. Andererseits scheint der Ligand ( $S_p$ )-( $R$ )-**87a** eine mangelnde Koordinationsfähigkeit zu besitzen, auf welche die Anwesenheit von hydriertem Hydrazin **88** im Produktgemisch hindeutet.

Abschließend wurde die Kupfer-katalysierte konjugierte Addition von Diethylzink an Cyclohexenon (**82**) getestet (Schema 55).

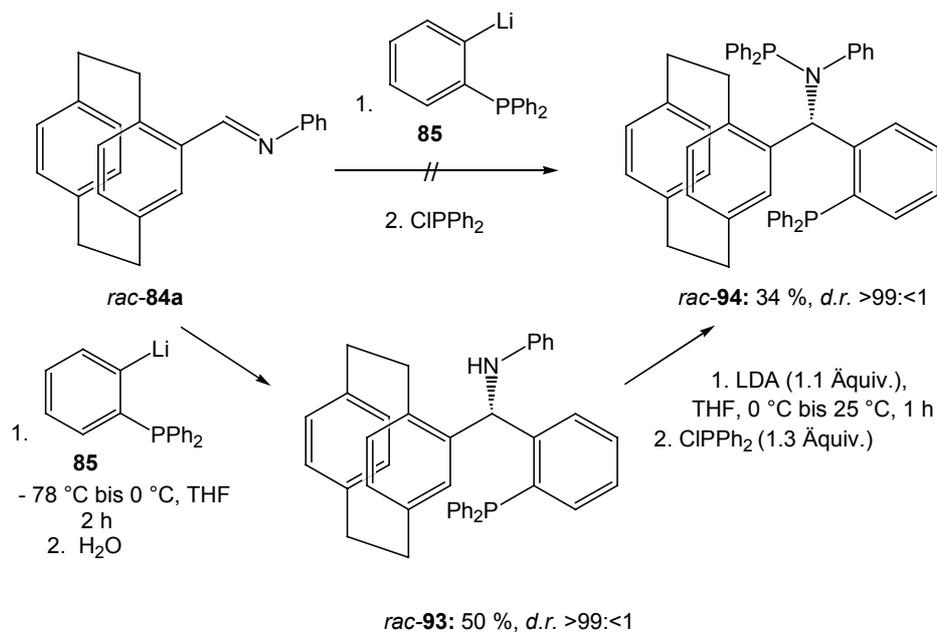


**Schema 55.** Kupfer-katalysierte 1,4-Addition von Diethylzink an Cyclohexenon (**82**) unter Verwendung von ( $S_p$ )-( $R$ )-**87a** und 1 mol%  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ .

Doch auch bei der Kupfer-katalysierten 1,4-Addition an Cyclohexenon (**82**) konnte unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine nur geringe Enantioselektivität verzeichnet werden (15 % *ee*).

### 3.2.4 Erweiterung des Synthesekonzepts zur Darstellung neuer Diphosphan-Liganden

Eine interessante Erweiterung des für die Liganden des Typs **67** verwendeten Syntheseweges zeigt Schema 56. So sollte durch Verwendung eines Chlordiarylphosphans als Elektrophil die Herstellung neuer Phosphan-Aminophosphan-Liganden möglich sein.



**Schema 56.** Darstellung eines neuen Phosphan-Aminophosphans *rac-94*.

So gelang in Vorversuchen die Darstellung des neuen Phosphan-Aminophosphans *rac-94*. Es zeigte sich allerdings, dass eine Reaktionsführung in einem Schritt durch Abfangen des nach der Addition von 2-Diphenylphosphanphenyllithium (**85**) gebildeten Anions mit Chlordiphenylphosphan nicht möglich war. Die beobachtete Bildung von Zersetzungsprodukten konnte jedoch durch Isolation des sekundären Amins *rac-93* und die in einem separaten Schritt erfolgende Deprotonierung mit Lithiumdi-*iso*-propylamid umgangen werden. Abfangen mit Chlordiphenylphosphan ergab das Phosphan-Aminophosphan *rac-94* in einer nicht optimierten Ausbeute von 34 %.

In Versuchen zur Optimierung des zweiten Reaktionsschrittes wurden weitere Basen getestet. Doch weder die Verwendung von Triethylamin, noch von *n*-Butyllithium oder Natriumhexamethyldisilazan ermöglichten eine Darstellung des Diphosphans *rac-94*.

Der in Schema 56 dargestellte Syntheseweg zur Darstellung neuer Diphosphan-Liganden ist eine Erweiterung des für die Liganden des Typs **67** vorgestellten Konzepts. Die Variationsmöglichkeiten dieser Liganden werden z.B. durch Verwendung verschiedener Phosphan-Substituenten erhöht.

Es sei erwähnt, dass der Verbindung **94** ähnliche Systeme mit einem Ferrocen als Grundgerüst bekannt sind. Sie haben sich als sehr effektiv in der asymmetrischen katalytischen Hydrierung gezeigt,<sup>140</sup> so dass es interessant wäre, einen chiralen Liganden des Typs **94** mit den dort erzielten Resultaten zu vergleichen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit den beschriebenen Synthesesequenzen effiziente Zugänge zu neuen P,N-Liganden der allgemeinen Strukturen **66** und **67** entwickelt wurden.

Trotz des einfachen Aufbaus von Ligand ( $S_p$ )-**74** konnte bei der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung von 1,3-Diphenyl-3-acetoxypropen (*rac*-**77**) bereits ein Enantiomerenüberschuß von 64 % (*S*) bei quantitativer Ausbeute erzielt werden (Eintrag 4, Tabelle 6). Bei der Rhodium-katalysierten Hydroborierung von Styrol (**79**) konnte bei sehr guter Regioselektivität ( $>99:<1$ , Eintrag 4, Tabelle 7) das nur racemische 1-Phenylethanol *rac*-**80** erhalten werden. Im Falle des Amin-Phosphan-Liganden ( $S_p$ )-(*R*)-**87a** konnte dagegen bei der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung von 1,3-Diphenyl-3-acetoxypropen (*rac*-**77**) mit 78 % *ee* (Eintrag 4, Tabelle 10) eine gegenüber dem Imin-Phosphan ( $S_p$ )-**74** höhere Enantioselectivität erzielt werden.

Eine Ursache dieser lediglich bedingt erfolgreichen Ergebnisse der Liganden ( $S_p$ )-**74** und ( $S_p$ )-(*R*)-**87a** könnte die große räumliche Entfernung der aus dem Stickstoff- und dem Phosphoratom gebildeten komplexierenden Einheit von dem planar-chiralen [2.2]-Paracyclophan-Grundgerüst sein, welches als die Konfigurations-fixierende Einheit des Moleküls betrachtet werden kann. Durch die daraus resultierende konfigurationelle Instabilität könnte die im Ligand enthaltene chirale Information während der asymmetrischen Katalyse-Reaktion nur schlecht übertragen werden.

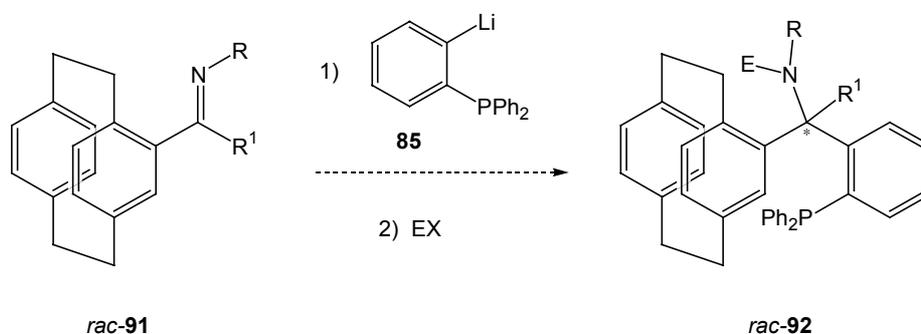
Es wäre für zukünftige Arbeiten interessant, ob die Anwesenheit sterisch anspruchsvoller Substituenten R in **66** (Abbildung 16, S. 45) ein Fixieren der Struktur der neuen Imin-Phosphan-Liganden im Verlauf von katalytischen Reaktionen ermöglicht.

Darüber hinaus könnte untersucht werden, ob bei der Verwendung von paracyclophanylischen Ketiminen der allgemeinen Struktur *rac*-**91** eine Addition von Aryl-Lithium-Verbindungen

---

<sup>140</sup> N. W. Boaz, S. D. Debenham, E. B. Mackenzie, S. E. Large, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2421.

wie 2-Diphenylphosphanphenyllithium (**85**) realisierbar ist und ob dies eine Steigerung der Selektivität der neuen Amin-Phosphan-Liganden in asymmetrischen Katalyse-Reaktionen ermöglicht (Schema 57).



**Schema 57.** Mögliche Synthese weiterer Amin-Phosphan-Liganden der allgemeinen Struktur **92**.

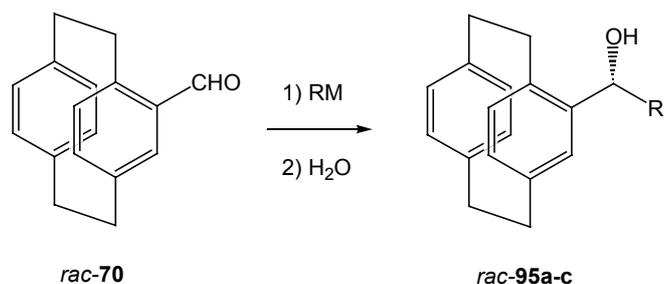
### 3.2.5 Versuche zur Synthese neuer Phosphan-Phosphinit-Liganden basierend auf monosubstituierten [2.2]-Paracyclophanen

Neben Phosphanen und P,N-Liganden können auch Phosphinit-<sup>141</sup> oder Phosphan-Phosphinit-Systeme<sup>142</sup> als Liganden für die asymmetrische Katalyse eingesetzt werden. Bekannte Systeme basieren häufig auf Zucker-Grundgerüsten, die eine preiswerte Quelle eines breiten Spektrums chiraler Alkohole als Startmaterialien darstellen.

Zur Synthese chiraler Alkohole basierend auf [2.2]-Paracyclophanen kann auf die hohe Diastereoselektivität bei der Addition funktionalisierter metallorganischer Reagenzien an Kohlenstoff-Heteroatom-Doppelbindungen zurückgegriffen werden (Kapitel 3.1 und 3.2). Hierzu kann der leicht darstellbare [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (**70**) als elektrophile Komponente eingesetzt werden, wie am Beispiel des Racemats *rac-70* gezeigt werden konnte (Schema 58, Tabelle 12).

<sup>141</sup> a) D. S. Clyne, Y. C. Mermet-Bouvier, N. Nomura, T. V. RajanBabu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7601; b) T. V. RajanBabu, T. A. Ayers, G. A. Halliday, K. K. You, J. C. Calabrese, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6012; c) A. L. Casalnuovo, T. V. RajanBabu, T. A. Ayers, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9869; d) V. I. Tararov, R. Kadyrov, T. H. Riermeier, J. Holz, A. Börner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4009.

<sup>142</sup> K. Ohe, K. Morioka, K. Yonehara, S. Uemura, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 2155.



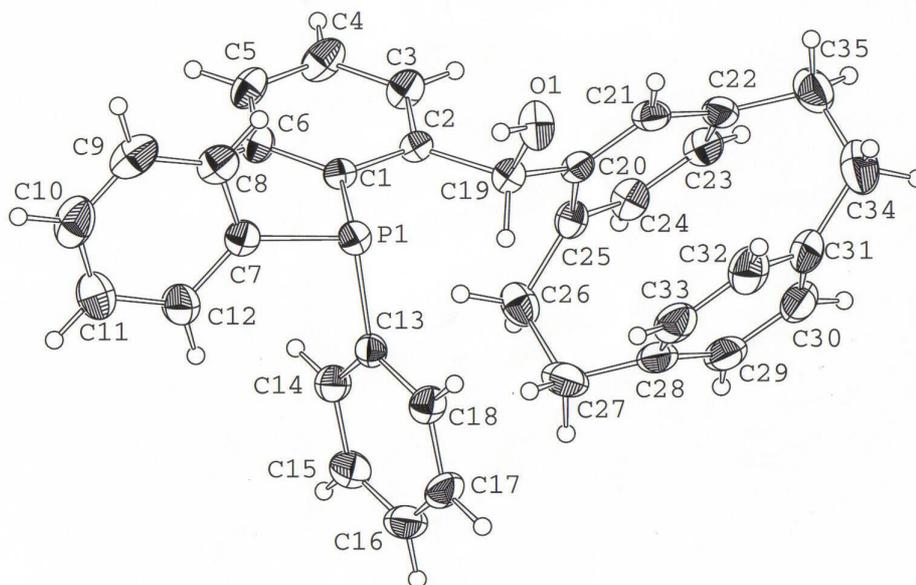
**Schema 58.** Addition metallorganischer Reagenzien an [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac-70*).

**Tabelle 12.** Addition verschiedener metallorganischer Reagenzien an [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac-70*).

Eintrag	RM	Ausbeute [%]	Diastereoselektivität
1	PhMgCl (1.1 Äquiv.)	<i>rac-95a</i> : 94	18:1
2	2-Li-Pyridin (1.1 Äquiv.)	<i>rac-95b</i> : 49	5:1
3	2-PPh <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Li	<i>rac-95c</i> : 49	>99:<1

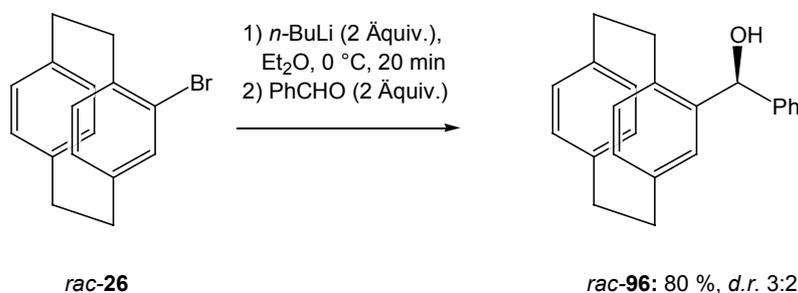
Um gute Stereoselektivitäten bei der Addition metallorganischer Reagenzien an Kohlenstoff-Heteroatom-Doppelbindungen zu erzielen, ist eine sterische Hinderung entweder im Elektrophil, wie bei den pseudo-*geminal* substituierten [2.2]-Paracyclophanen (Kapitel 3.1.3), oder im Nukleophil, wie für das 2-Diphenylphosphanphenyllithium (**85**) (Eintrag 3) von Vorteil. Die Addition der räumlich weniger anspruchsvollen Nukleophile Phenylmagnesiumchlorid (Eintrag 1) und 2-Lithium-pyridin (Eintrag 2) verläuft mit geringerer Stereoselektivität.

Von dem Alkohol *rac-95c* konnten Kristalle erhalten werden, die sich röntgenographisch charakterisieren ließen und die Konfiguration der  $\alpha$ -Position bestätigten (Abbildung 19).



**Abbildung 19.** Kristallstruktur des ( $S_p$ )-( $R$ )-Enantiomeren des Alkohols *rac-95c*.

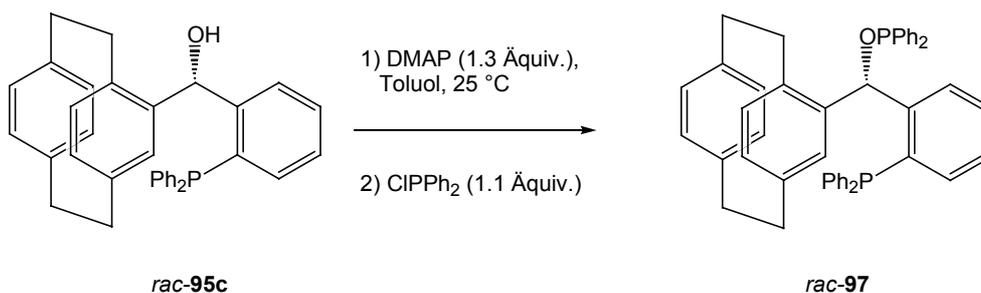
Weiterhin stellte sich die Frage, ob ausgehend von 4-Brom-[2.2]-paracyclophan (**26**) gewonnenes 4-Lithium-[2.2]-paracyclophan diastereoselektiv an Aldehyde addiert. Dies könnte potenziell den Zugang zu den epimeren Alkoholen ermöglichen (Schema 74).



**Schema 59.** Addition von aus *rac-26* dargestelltem 4-Lithium-[2.2]-paracyclophan an Benzaldehyd.

In einer Testreaktion unter Verwendung von Benzaldehyd als Elektrophil konnte allerdings die nur geringe Stereoselektivität von 3:2 beobachtet werden.

Zur Darstellung eines Phosphan-Phosphinites *rac-97* wurde der Phosphan-Alkohol *rac-95c* mit DMAP (1.3 Äquiv.) deprotoniert und mit Chlordiphenylphosphan (1.1 Äquiv.) umgesetzt (Schema 60).

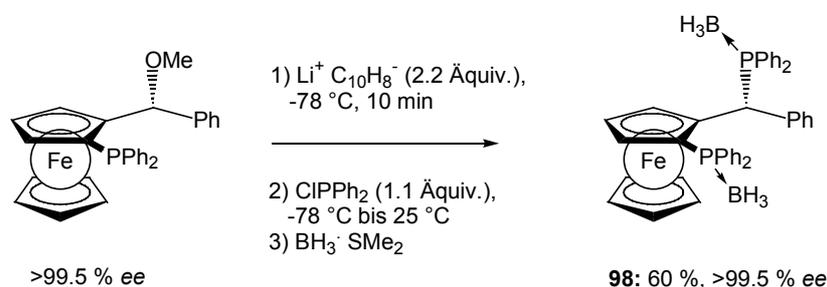


**Schema 60.** Darstellung eines neuen Phosphan-Phosphinites *rac-97*.

Auch wenn die Bildung des neuen Phosphan-Phosphinites *rac-97* <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, erwies sich *rac-97* als sehr luftempfindlich. Eine Reinigung von *rac-97* kann daher nur durch Umkristallisation unter Argon erfolgen. Leider gelang dies bisher noch nicht in einer für asymmetrische Katalyse-Reaktionen ausreichenden Reinheit.

### 3.2.6 Ausblick

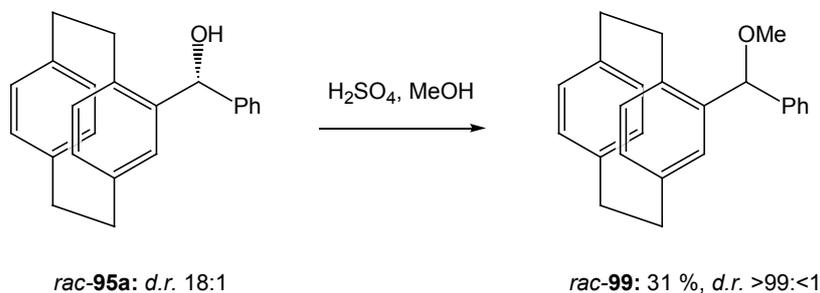
Wie bereits in unserer Gruppe<sup>36,143</sup> gezeigt werden konnte, werden  $\alpha$ -Lithium-Ferrocenylverbindungen durch Reaktion der entsprechenden  $\alpha$ -Methoxy-substituierten Ferrocenyl-Verbindungen mit Lithiumnaphthalenid gewonnen. Abfangen mit einem Elektrophil führt in meist guten Ausbeuten zu den jeweiligen Produkten. Befindet sich ein weiterer Substituent am Cp-Ring, so bleibt bei der Reaktion die Konfiguration in der  $\alpha$ -Position des Ferrocens erhalten, was zur Synthese des JOSIPHOS-Analogons **98** eingesetzt werden konnte (Schema 61).



**Schema 61.** Darstellung des JOSIPHOS-Analogons **98** über  $\alpha$ -Lithiierung mit Lithiumnaphthalenid.

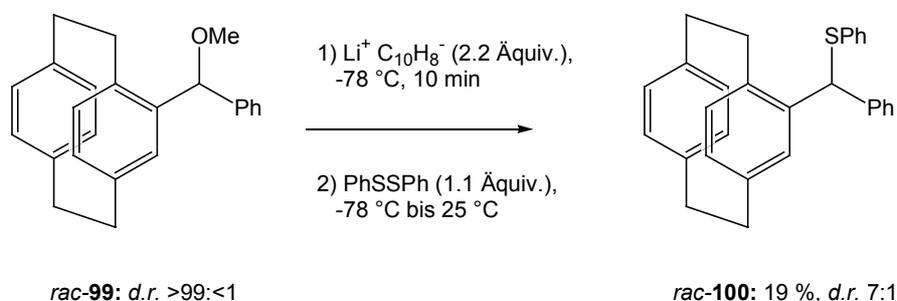
<sup>143</sup> M. Lotz, *Dissertation*, München 2002.

Wie bereits gezeigt werden konnte (Kapitel 3.1.3), werden  $\alpha$ -Methoxy-substituierte [2.2]-Paracyclophane durch Umsetzung der entsprechenden Hydroxylverbindungen in Gegenwart katalytischer Mengen Säure erhalten (Schema 62).



**Schema 62.** Darstellung des  $\alpha$ -Methoxy-substituierten [2.2]-Paracyclophans *rac-99*.

Interessanterweise konnte ausgehend von dem Alkohol *rac-95* (*d.r.* 18:1, siehe Tabelle 12, S. 63) das NMR-spektroskopisch diastereomerenreine *rac-99* erhalten werden, dessen Konfiguration noch nicht röntgenographisch bestimmt werden konnte. Umsetzung dieses  $\alpha$ -Methoxy-substituierten [2.2]-Paracyclophans *rac-99* mit Lithiumnaphthalenid und Abfangen mit Diphenyldisulfid führte unter Anwendung der für die Ferrocen-Verbindungen optimierten Bedingungen zur Bildung des entsprechenden Thioethers *rac-100* (67 % zurückgewonnenes Startmaterial, Schema 63).



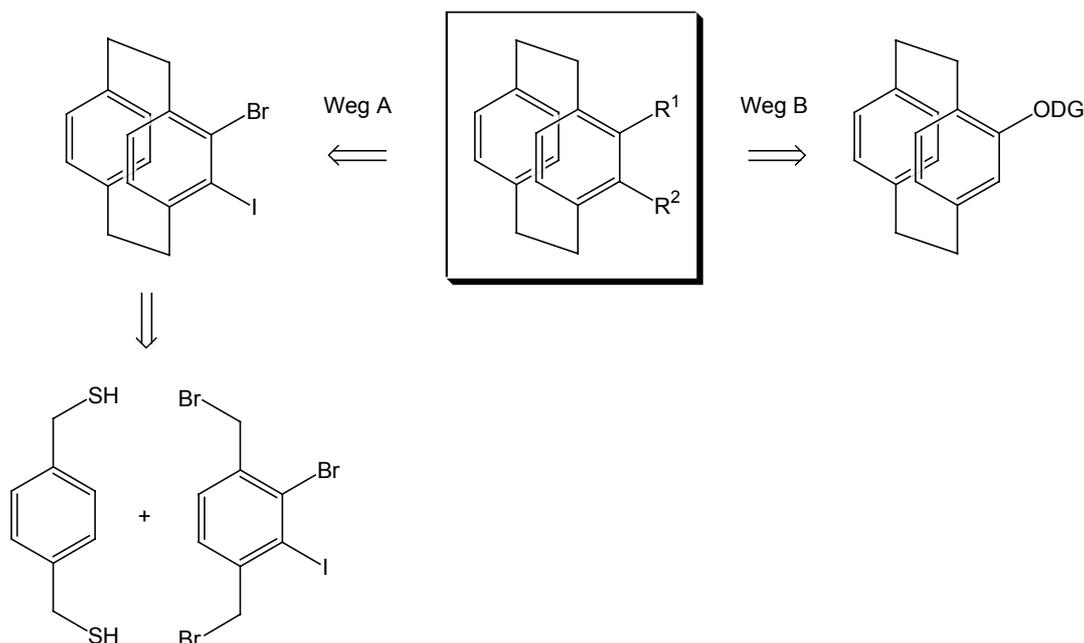
**Schema 63.** Darstellung des Thioethers *rac-100* durch Umsetzung der Methoxy-Verbindung *rac-99* mit Lithiumnaphthalenid.

Trotz der zunächst geringen Ausbeute und Diastereoselektivität könnte diese Reaktion einen interessanten Zugang zu neuen [2.2]-Paracyclophan-Derivaten bieten, vor allem in Anbetracht der bereits beobachteten Schwierigkeiten bei der Deprotonierung der benzyliischen Position (Schema 33, S. 39). Neben den zahlreichen Möglichkeiten, die sich durch Abfangen des in  $\alpha$ -Position lithiierten [2.2]-Paracyclophans mit verschiedensten Elektrophilen ergeben, könnte eine von Ireland<sup>36</sup> in unserer Gruppe entwickelte Cu(OPiv)<sub>2</sub>-vermittelte Dimerisierung den Zugang zu weiteren interessanten Strukturklassen eröffnen.

### 3.3 Darstellung neuer Ligandsysteme basierend auf *ortho*-substituierten [2.2]-Paracyclophanen

#### 3.3.1 Einleitung

Zur Darstellung *ortho*-substituierter [2.2]-Paracyclophane sind prinzipiell zwei verschiedene Wege denkbar (Schema 64).



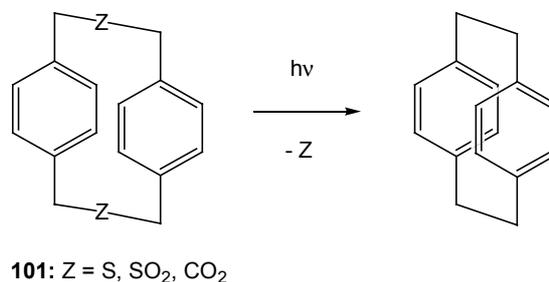
**Schema 64.** Retrosynthetische Analyse *ortho*-substituierter [2.2]-Paracyclophane.

Weg A beinhaltet den Aufbau des [2.2]-Paracyclophan-Grundgerüsts ausgehend von Bestandteilen, welche die entsprechende *ortho*-Funktionalisierung schon enthalten. Die andere Möglichkeit geht von kommerziell erhältlichem [2.2]-Paracyclophan aus, an dem die gewünschte *ortho*-Funktionalisierung schrittweise eingeführt wird.

Verschiedenste Methoden wurden zum Aufbau des [2.2]-Paracyclophan-Grundgerüsts entwickelt.<sup>144</sup> Doch erst das Konzept, zunächst [3.3]-Paracyclophane der allgemeinen Struktur **101** mit Schwefel- oder Ester-Gruppen in den beiden Brücken herzustellen, die durch

<sup>144</sup> Für eine Übersicht siehe: a) F. Vögtle, P. Neumann, *Synthesis* **1973**, 85; b) D. J. Cram, J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 204; c) D. J. Cram, R. B. Hornby, E. A. Truesdale, H. J. Reich, M. H. Delton, J. M. Cram, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1757; d) H. Hopf, F. T. Lenich, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1891; e) I. Böhm, H. Herrmann, K. Menke, H. Hopf, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 523.

Photoextrusion von Schwefel,<sup>145</sup> Schwefeldioxid<sup>146</sup> oder Kohlendioxid<sup>147</sup> in [2.2]-Paracyclophan überführt werden, machte diese besser zugänglich (Schema 65).



**Schema 65.** Darstellung von [2.2]-Paracyclophan über Photoextrusion.<sup>144-146</sup>

Nachteilig ist allerdings die zur Synthese der Startmaterialien **101** notwendige hohe Verdünnung,<sup>148</sup> die einen solchen Weg vor allem im Hinblick auf eine industrielle Anwendung unattraktiv macht. Ferner lassen vor allem die häufig niedrigen Ausbeuten neben der oft statistischen Verteilung des Substitutionsmusters die gezielte Derivatisierung von käuflichem [2.2]-Paracyclophan als geeigneter erscheinen.

### 3.3.2 Die Orthometallierungsreaktion an [2.2]-Paracyclophanen

Zur Synthese *ortho*-funktionalisierter Aromaten hat sich in den letzten Jahren vor allem eine Reaktion durchgesetzt: die Orthometallierungsreaktion.<sup>149</sup> Hierbei handelt es sich nach einer Definition von *Snieckus*<sup>150</sup> um die Deprotonierung eines sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatoms, das sich in  $\alpha$ -Position zu einer ein Heteroatom enthaltenen *ortho*-dirigierenden Gruppe (ODG) befindet (Schema 66).<sup>151</sup>

<sup>145</sup> a) V. Boekelheide, I. D. Reingold, M. Tuttle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 406; b) W. Rebafka, H. Staab, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, 12, 776; c) R. Gray, V. Boekelheide, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 138; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 107.

<sup>146</sup> a) R. S. Givens, R. J. Olsen, P. L. Wylie, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1608; b) F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 534; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, 18, 514; c) F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, 8, 274.

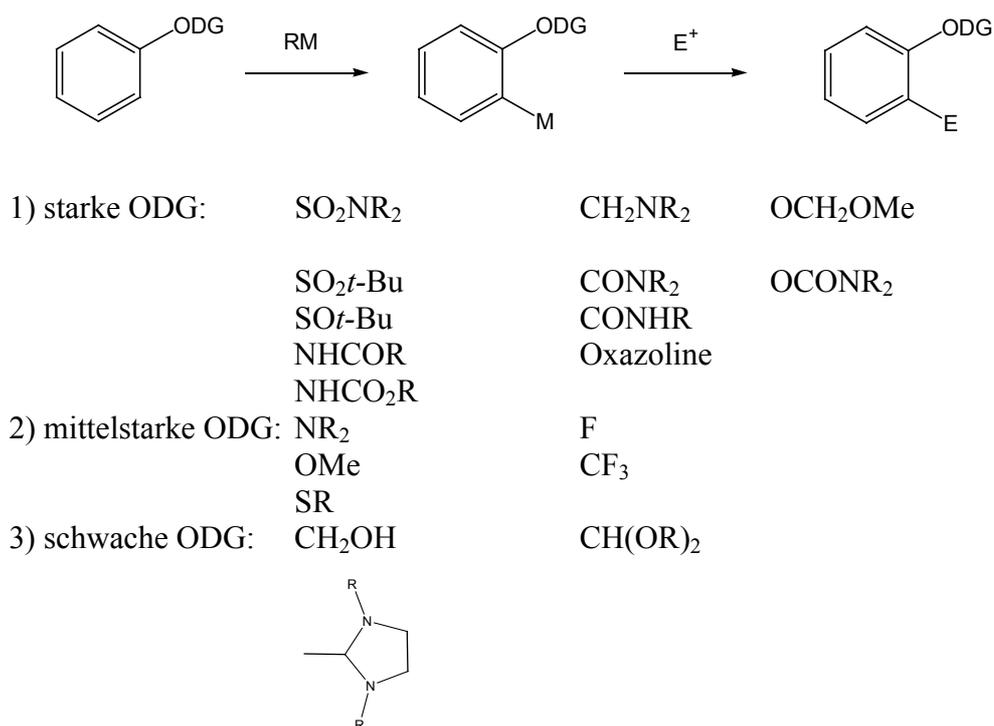
<sup>147</sup> a) M. L. Kaplan, E. A. Truesdale, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 3665; b) M. Hilbert, G. Solladie, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4496.

<sup>148</sup> a) W. D. Rohrbach, V. Boekelheide, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3673; b) F. Vögtle, *Chem. Ztg.* **1970**, 313.

<sup>149</sup> Allgemeine Übersichtsartikel: a) M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **1999**; b) H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. React.* **1979**, 26, 1; c) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 879; d) N. S. Narasimhan, R. S. Mali, *Top. Curr. Chem.* **1987**, 138, 63.

<sup>150</sup> V. Snieckus, *Heterocycles* **1980**, 14, 1649.

<sup>151</sup> P. Beak, V. Snieckus, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 306.



**Schema 66.** Die Orthometallierungsreaktion unter Aufführung verschiedener *ortho*-dirigierender Gruppen (ODG).

Wie in Schema 66 zu sehen, können verschiedenste funktionelle Gruppen als *ortho*-dirigierende Gruppen verwendet werden. Hingegen wird für das zur Deprotonierung verwendete metallorganische Reagenz RM meist Butyllithium verwendet.

Um eine Orientierung zu erhalten, wurden zunächst verschiedene bekannte *ortho*-dirigierende Gruppen hinsichtlich ihrer Wirksamkeit an dem [2.2]-Paracyclophan-Grundgerüst untersucht. Dabei sollte neben der Fähigkeit zur Dirigierung der Lithiierung besonderes Gewicht auf die weitere synthetische Nützlichkeit der jeweiligen *ortho*-dirigierenden Gruppe gelegt werden.

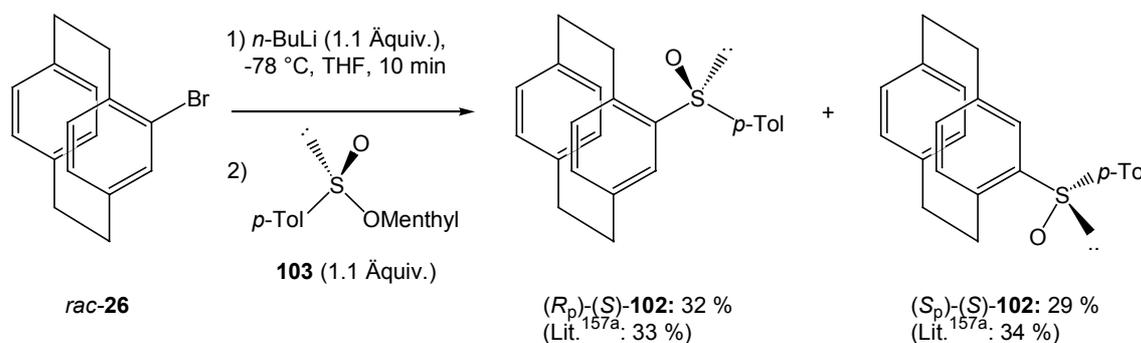
### 3.3.2.1 Chirale Sulfoxide als *ortho*-dirigierende Gruppen

Chirale Sulfoxide als *ortho*-dirigierende Gruppen sind besonders durch die Arbeiten von Kagan<sup>152</sup> im Bereich der Ferrocene bekannt. Zu ihrer Darstellung bietet sich neben der asymmetrischen Sulfid-Oxidation<sup>153</sup> vor allem die Reaktion mit chiralem Menthyl-*p*-

<sup>152</sup> H. B. Kagan, P. Diter, A. Gref, D. Guillaneux, A. Masson-Szymczak, F. Rebière, O. Riant, O. Samuel, S. Taudien, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 29.

<sup>153</sup> a) C. Bolm, F. Bienewald, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2883; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2640; b) P. Diter, O. Samuel, S. Taudien, H. B. Kagan, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 549; c) K. Noda, N. Hosoya, R. Irie, Y. Yamashita, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 9609; d) M. Palucki, P. Hanson, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron* **1992**, *33*, 7111.

tolylsulfinat<sup>154</sup> nach Andersen<sup>155</sup> an. Chirale Sulfoxide können nach erfolgter *ortho*-Lithiierung mit LDA leicht durch Reaktion mit Magnesium- oder Lithium-organischen Reagenzien substituiert werden.<sup>154,156</sup> Die Darstellung der chiralen 4-(*p*-Tolylsulfinyl)-[2.2]-paracyclophane (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)- und (*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**102** erfolgt ausgehend von 4-Brom-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**26**) in guten Ausbeuten (Schema 67).<sup>157</sup>



**Schema 67.** Darstellung von 4-(*S*)-*p*-Tolylsulfinyl-[2.2]-paracyclophan (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)- und (*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**102**.

Die beiden nach Brom-Lithium-Austausch und Reaktion mit (*S*)-Menthyl-(*p*-tolyl)sulfinat (**103**) gewonnenen diastereomeren Sulfoxide (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-**102** und (*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**102** werden säulenchromatographisch getrennt, was besonders im Hinblick auf eine spätere Ligandensynthese wichtig ist.

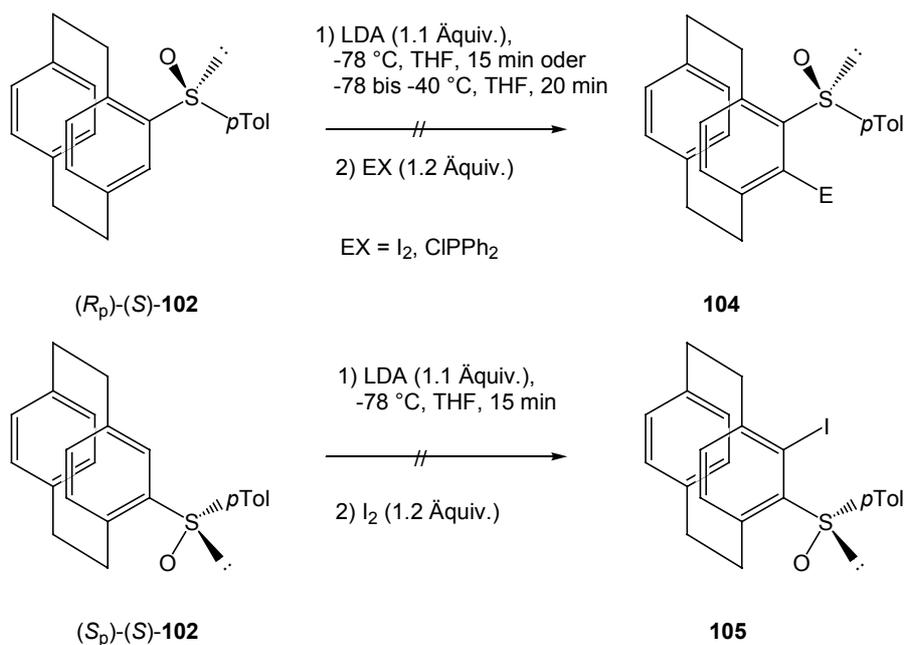
Leider konnte nach Reaktion mit LDA und dem Abfangen mit verschiedenen Elektrophilen ausgehend von beiden diastereomeren Sulfoxiden (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)- und (*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**102** keine *ortho*-Funktionalisierung zu **104** oder **105** festgestellt werden (Schema 68).

<sup>154</sup> a) F. Rebiere, O. Samuel, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3121; b) F. Rebiere, O. Samuel, L. Ricard, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5991; c) D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502.

<sup>155</sup> a) K. K. Andersen, *Tetrahedron Lett.* **1962**, *18*, 93; b) K. K. Andersen, W. Gaffield, N. E. Papanikolaou, J. W. Foley, R. I. Perkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *88*, 5637.

<sup>156</sup> a) S. Ogawa, N. Furukawa, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5723; b) N. Furukawa, S. Ogawa, K. Matsumara, H. Fujihara, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6341; c) R. W. Baker, D. C. R. Hockless, G. R. Pocock, M. V. Sargent, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, E. Twiss, A. H. White, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 2615.

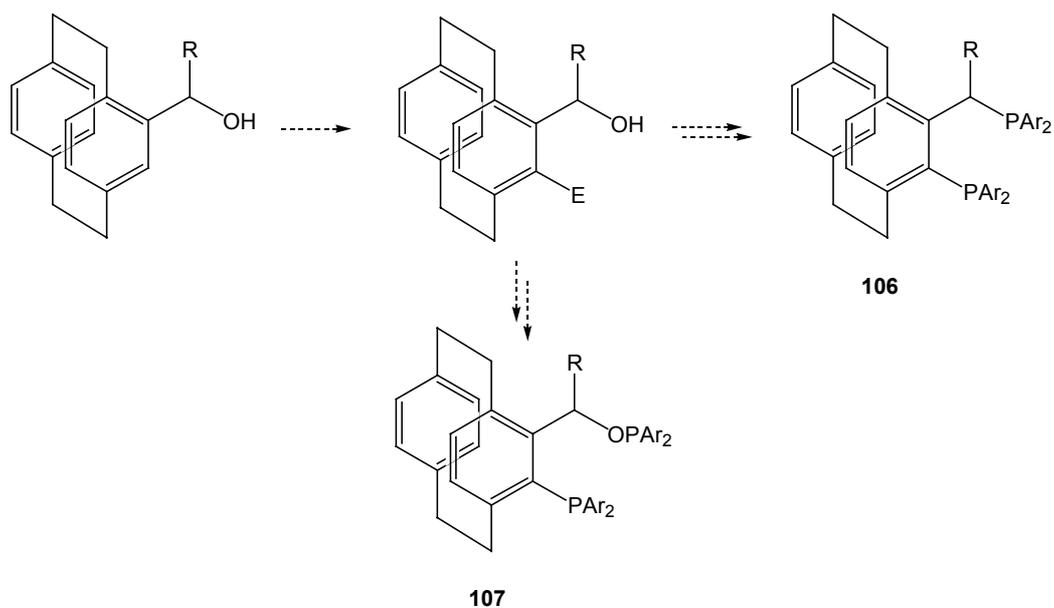
<sup>157</sup> a) H. J. Reich, K. E. Yelm, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5672; b) O. Riant, G. Argouarch, D. Guillaneux, O. Samuel, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3511.



**Schema 68.** Versuchte *ortho*-Lithiierung der chiralen Sulfoxide (R<sub>p</sub>)-(S)- und (S<sub>p</sub>)-(S)-102.

### 3.3.2.2 Benzylalkoholate als *ortho*-dirigierende Gruppen

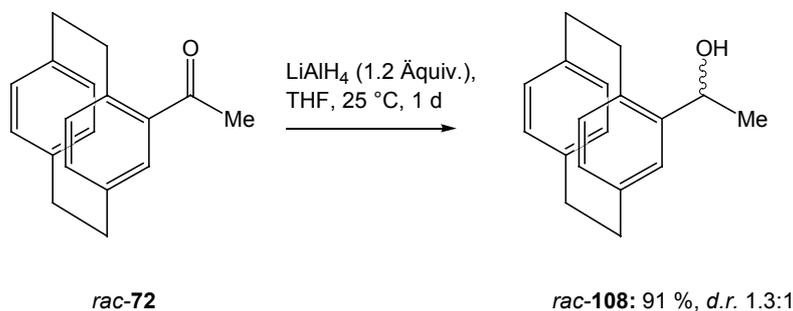
Die Verwendung von Benzylalkoholaten als *ortho*-dirigierende Gruppen nach Seebach<sup>158</sup> könnte auf [2.2]-Paracyclophane angewendet zur Darstellung neuer JOSIPHOS-analoger oder Phosphan-Phosphinit-Liganden **106** bzw. **107** genutzt werden (Schema 69).



**Schema 69.** Darstellung neuer JOSIPHOS-analoger **106** oder Phosphan-Phosphinit-Liganden **107** durch *ortho*-Lithiierung von Benzylalkoholaten.

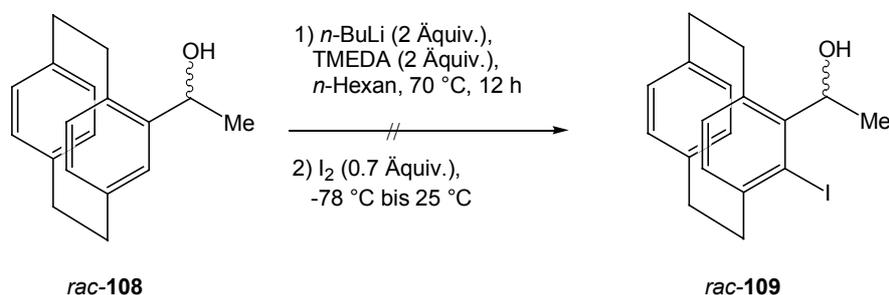
<sup>158</sup> N. Meyer, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 553; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 521.

Die Darstellung der Ausgangsmaterialien erfolgt durch Reduktion der entsprechenden, durch *Friedel-Crafts*-Acylierung (Kapitel 3.2.2, S. 48) gewonnenen, Ketone (Schema 70).



**Schema 70.** Darstellung von 4-( $\alpha$ -Hydroxyethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac-108*).

Unter Verwendung der von *Seebach*<sup>158</sup> beschriebenen Reaktionsbedingungen konnte allerdings kein *ortho*-funktionalisiertes Produkt *rac-109*, sondern allein das Startmaterial *rac-108* isoliert werden (Schema 71). Dies bestätigt die in der Literatur bereits beschriebenen Schwierigkeiten dieser Reaktion.<sup>159</sup>



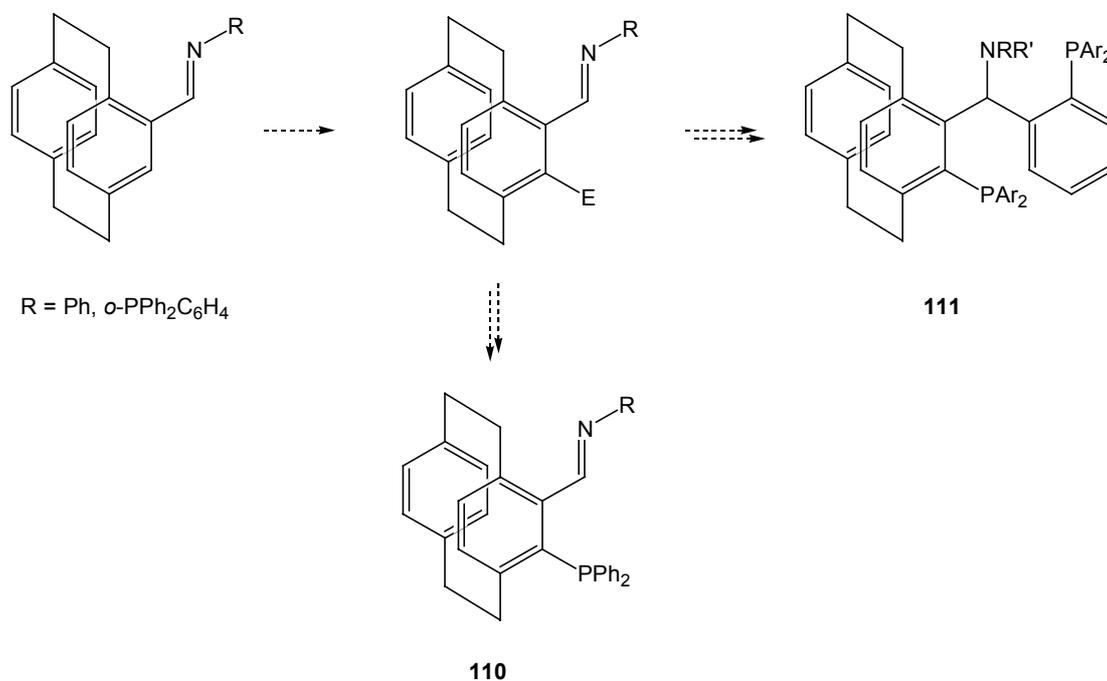
**Schema 71.** Versuchte *ortho*-Lithiierung von 4-( $\alpha$ -Hydroxyethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac-108*).<sup>158</sup>

### 3.3.2.3 Imine als *ortho*-dirigierende Gruppen

Wie in Kapitel 3.2 gezeigt, sind [2.2]-paracyclophanylische Imine leicht in enantiomerenreiner Form darstellbar. Gerade im Hinblick auf die unter Verwendung der neuen P,N-Liganden erzielten Resultate, ist die Synthese *ortho*-funktionalisierter Imin-Phosphan- oder TANIAPHOS-analoger Amin-Phosphan-Liganden der allgemeinen Struktur **110** und **111** als interessant anzusehen. Diese Liganden sollten aufgrund der größeren Nähe

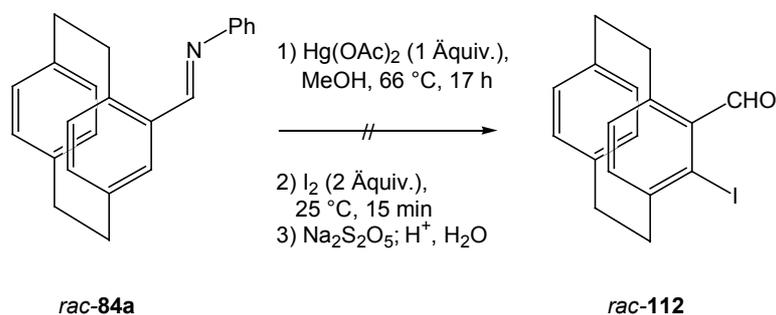
<sup>159</sup> a) E. F. Perozzi, R. S. Michalak, G. D. Figuly, W. H. Stevenson III, D. B. Dess, M. R. Ross, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1049; b) U. H. Hirt, B. Spingler, T. Wirth, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7674.

der komplexierenden Atome zum [2.2]-Paracyclophan-Grundgerüst sowie der zusätzlichen komplexierenden Gruppe in **111** günstigere Eigenschaften mit sich bringen, als die in Kapitel 3.2 vorgestellten, monosubstituierten Systeme (Schema 72).



**Schema 72.** Reaktionsschema zur Synthese *ortho*-funktionalisierter Imin-Phosphan- oder TANIAPHOS-analoger Amin-Phosphan-Liganden der allgemeinen Struktur **110** und **111**.

Die *ortho*-Funktionalisierung sollte dabei nach *McWhinnie*<sup>160</sup> über eine *ortho*-Mercurierung erfolgen (Schema 73).



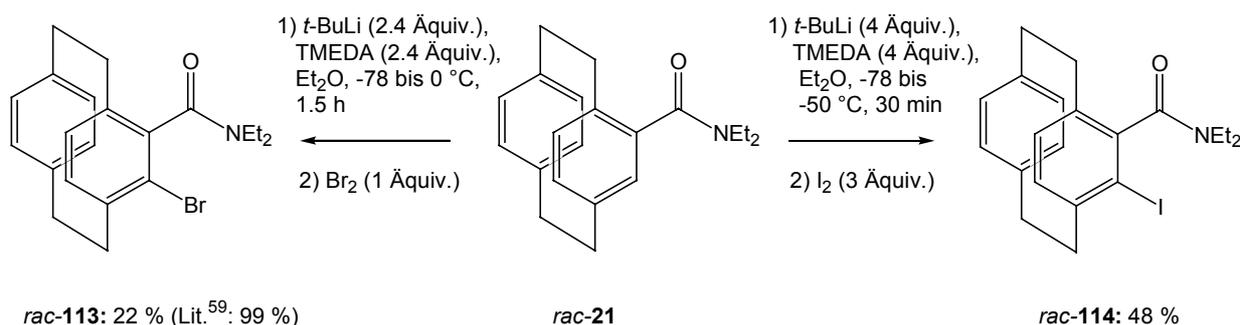
**Schema 73.** Versuchte *ortho*-Mercurierung von *rac*-**84a**.<sup>160</sup>

<sup>160</sup> H. B. Singh, W. R. McWhinnie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 821.

Aus dem bei der Reaktion gebildeten komplexen Produktgemisch konnte allerdings nur [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-**70**) isoliert werden, das Hydrolyseprodukt des Startmaterials *rac*-**84a**.

### 3.3.2.4 Carbonsäureamide als *ortho*-dirigierende Gruppen

Carbonsäureamide sind sehr effektive *ortho*-dirigierende Gruppen,<sup>149c,161</sup> deren synthetische Nützlichkeit jedoch durch die teilweise schwierige Derivatisierung nach erfolgter *ortho*-Funktionalisierung eingeschränkt wird. Noch während eigener Untersuchungen zur Verwendung der Carbonsäurediethylamid-Gruppe als *ortho*-dirigierende Gruppe an dem [2.2]-Paracyclophan-Grundgerüst, wurde diese Reaktion von *Pelster*<sup>59</sup> ohne genaue Angabe von Reaktionsbedingungen publiziert. Trotz intensiver Bemühungen gelang es nicht, die angegebene Ausbeute von 99 % für die Umsetzung mit Brom als Elektrophil nachzuvollziehen (Schema 74).



#### Schema 74. *ortho*-Lithiierung von [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurediethylamid (*rac*-**21**).<sup>59</sup>

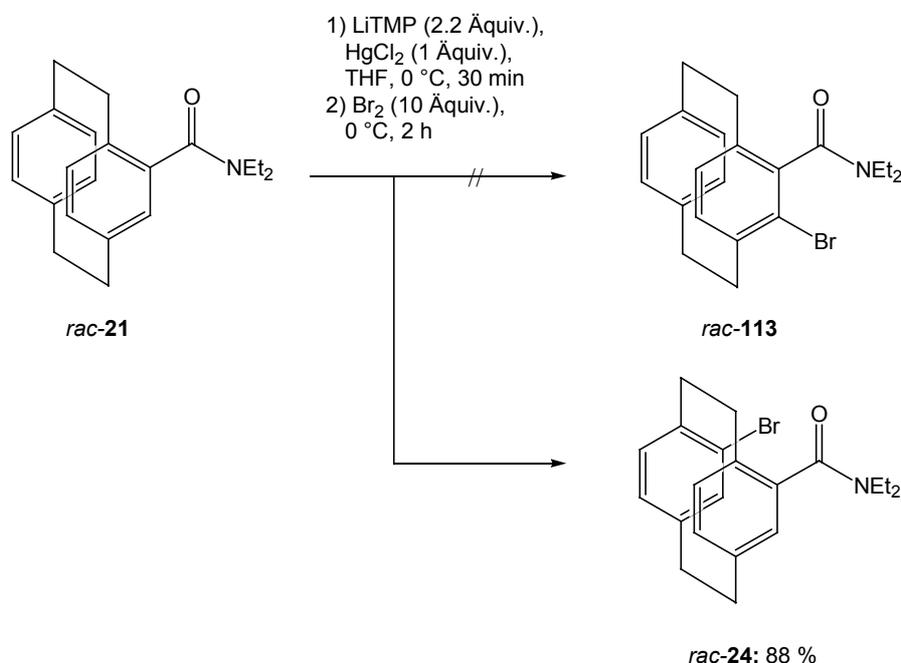
Nach vielfältigen Variationen der Reaktionsbedingungen und durch den Einsatz von Iod als Elektrophil konnte die Ausbeute des *ortho*-funktionalisierten Amids *rac*-**114** nur auf 48 % gesteigert werden.

Eine Ursache für die geringen Ausbeuten könnte die nur geringe Gleichgewichtskonzentration des gewünschten Anions sein. Dies könnte z. B. durch Zugabe eines Elektrophils umgangen werden, das mit der verwendeten Base nicht reagiert, aber das gebildete Anion ständig dem Gleichgewicht entzieht. Ein von *Eaton* entwickeltes System für die Carbonsäureamid-vermittelte *ortho*-Lithiierung von Cuban<sup>162</sup> bzw. Cyclopropan,<sup>163</sup> bestehend aus

<sup>161</sup> a) P. Beak, S. T. Kerrick, D. J. Gallagher, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10628; b) P. Beak, R. A. Brown, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 34.

<sup>162</sup> P. E. Eaton, G. Castaldi, *J. Org. Chem.* **1985**, *107*, 724.

Lithiumtetramethylpiperidid (LiTMP) als Base und Quecksilber(II)chlorid als internem Elektrophil, erwies sich auch für die *ortho*-Funktionalisierung von Aromaten als erfolgreich.<sup>164</sup> Die Anwendung auf die *ortho*-Lithiierung von [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurediethylamid (*rac*-**21**) führte hingegen zu einem unerwarteten Ergebnis (Schema 75).



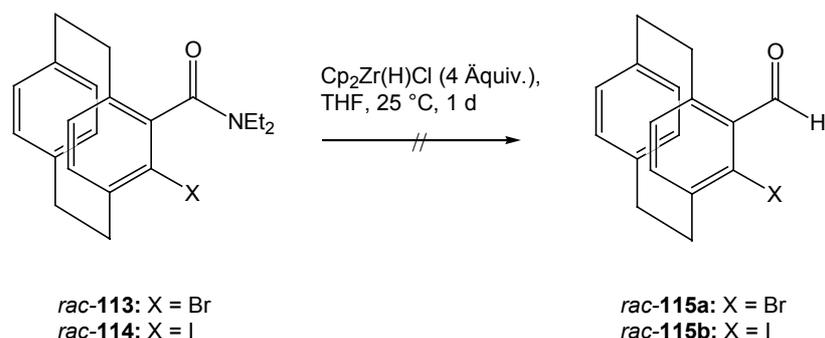
**Schema 75.** Anwendung der *ortho*-Lithiierung nach *Eaton* auf [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurediethylamid (*rac*-**21**).<sup>164</sup>

So wurde statt des *ortho*-bromierten Amids *rac*-**113** allein das in *peuso-geminaler* Position bromierte Amid *rac*-**24** erhalten. Dieses Produkt wurde ebenfalls durch elektrophile aromatische Substitution ausgehend von dem Amid *rac*-**21** gebildet (Kapitel 3.1.2).

Um zunächst die Anwendungsbreite der Carbonsäurediethylamid-Gruppe als *ortho*-dirigierende Gruppe zu erfassen, wurde ihre Reduktion mit dem *Schwartz Reagenz* getestet, das sich in der Reduktion von 4-Brom-15-[2.2]-paracyclophancarbonsäurediethylamid (*rac*-**24**) (Kapitel 3.1.2) wirkungsvoll einsetzen ließ (Schema 76).

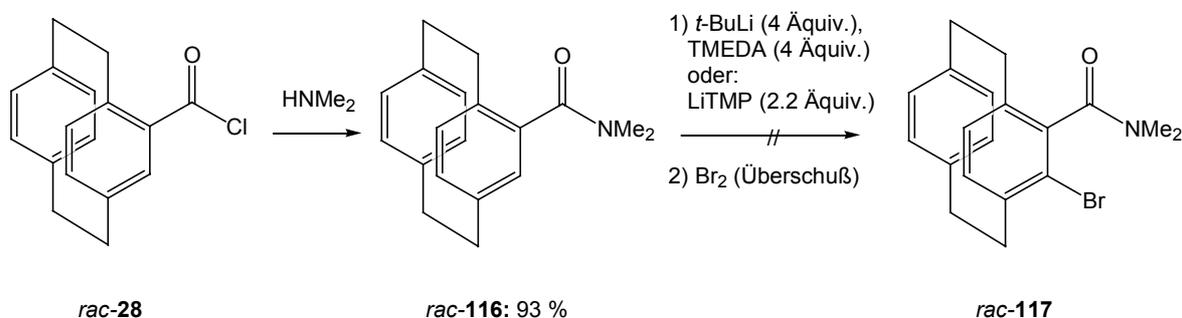
<sup>163</sup> P. E. Eaton, R. G. Daniels, D. Casucci, G. T. Cunkle, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2100.

<sup>164</sup> P. E. Eaton, R. M. Martin, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2728.



**Schema 76.** Versuche zur Reduktion der *ortho*-funktionalisierten Amide *rac*-113 und *rac*-114 mit dem *Schwartz Reagenz*.

Selbst nach einem Tag Reaktionszeit wurden unter Verwendung von 4 Äquivalenten des *Schwartz Reagenzes* allein die Amide *rac*-113 und *rac*-114 wieder zurückgewonnen. Zusätzlich zu den nur mittelmäßigen Ausbeuten in der *ortho*-Funktionalisierung schließt dies die Carbonsäurediethylamid-Gruppe als *ortho*-dirigierende Gruppe zur Ligandsynthese aus. In Versuchen zur Verwendung der Carbonsäuredimethylamid-Gruppe als *ortho*-dirigierende Gruppe, die sich nach der Reaktion leichter wieder entfernen lassen sollte, wurde dagegen keine *ortho*-Funktionalisierung erreicht (Schema 77).



**Schema 77.** Versuche zur *ortho*-Funktionalisierung von [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäuredimethylamid (*rac*-116).

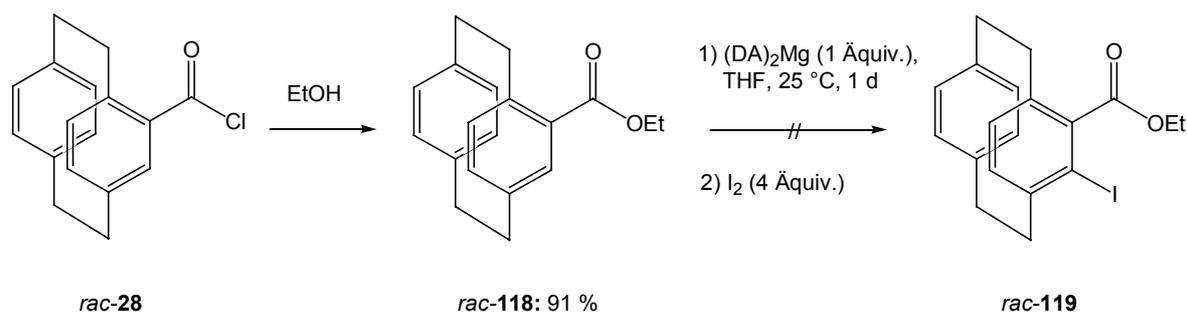
### 3.3.2.5 Magnesiumdiamide zur *ortho*-Funktionalisierung

*Hauser*-Basen<sup>165</sup> und Magnesiumdiamide<sup>166</sup> sind lange bekannt und wurden z. B. zur Deprotonierung von Indolen<sup>167</sup> und *ortho*-Funktionalisierung von aromatischen

<sup>165</sup> a) C. R. Hauser, H. G. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 295; b) C. R. Hauser, F. C. Frostick, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1350.

<sup>166</sup> a) E. C. Ashby, J. J. Lin, A. B. Goel, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1564; b) E. C. Ashby, G. F. Willard, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4750.

Carbonsäurederivaten, wie Estern und Amiden,<sup>168</sup> verwendet. Da vor allem die Carbonsäureester wegen ihrer einfachen weiteren Funktionalisierbarkeit sehr interessante *ortho*-dirigierende Gruppen sind, wurde die *ortho*-Funktionalisierung von [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäureethylester (*rac*-118) unter Verwendung des aus Dibutylmagnesium und Di-*iso*-propylamin darstellbaren Bis-(di-*i*-propylamin)magnesium ((DA)<sub>2</sub>Mg)<sup>169</sup> getestet (Schema 78).



**Schema 78.** Versuchte *ortho*-Magnesierung des Carbonsäureesters *rac*-118.<sup>168</sup>

Leider konnte kein *ortho*-funktionalisierter Ester *rac*-119, sondern nur das durch Substitution entstandene [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäuredi-*iso*-propylamid erhalten werden.

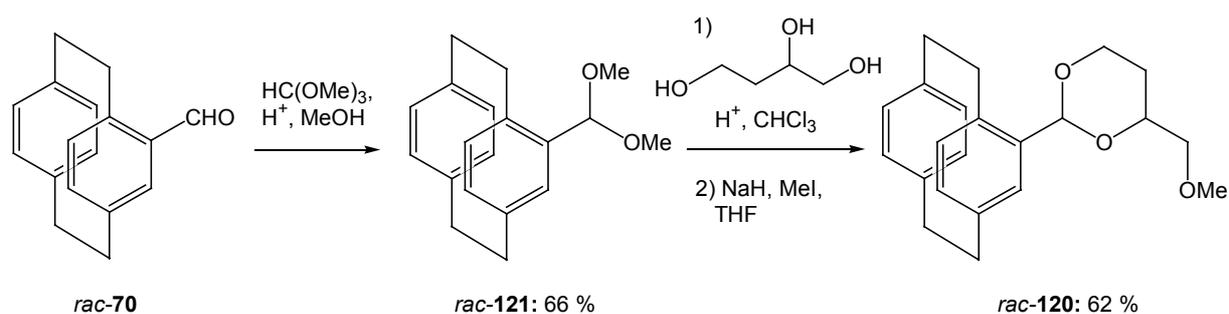
### 3.3.2.6 *ortho*-dirigierende Gruppen ausgehend von [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (70)

Zu den bei Ferrocenverbindungen erfolgreich eingesetzten und auf den entsprechenden Aldehyd zurückzuführenden *ortho*-dirigierenden Gruppen gehören Acetale.<sup>31a</sup> Das für einen orientierenden Versuch verwendete 4-(4-Methoxymethyl-[1,3]-dioxanyl)-[2.2]-paracyclophan *rac*-120 wurde in einer zweistufigen Synthesesequenz ausgehend von [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-70) erhalten (Schema 79).

<sup>167</sup> Y. Kondo, A. Yoshida, T. Sakamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 2331.

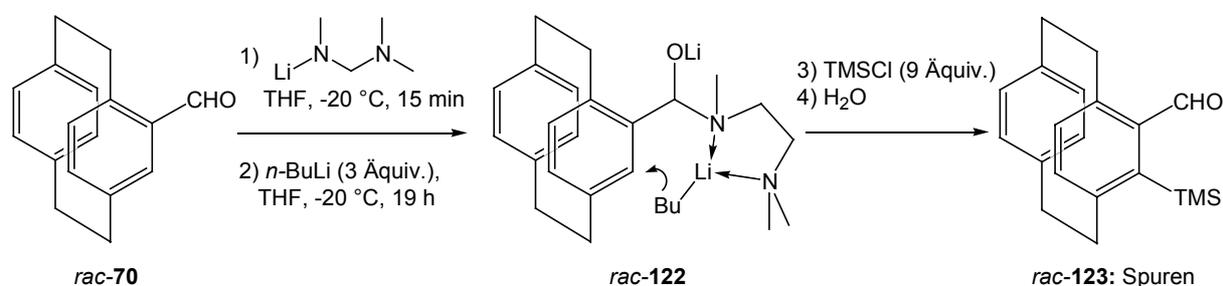
<sup>168</sup> P. E. Eaton, C.-H. Lee, Y. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8016.

<sup>169</sup> R. Sanchez, W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 139.



**Schema 79.** Darstellung von 4-(4-Methoxymethyl-[1,3]-dioxanyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac-120*).

Da unter den von *Kagan* erarbeiteten Bedingungen mit Verwendung von *t*-BuLi (1.05 Äquiv.) in Diethylether sowie Abfangen mit 1,2-Dibromtetrachlorethan (1.2 Äquiv.) keine *ortho*-Funktionalisierung beobachtet werden konnte, wurde eine Variante von *Comins*<sup>170</sup> getestet. Hier wird die *ortho*-dirigierende Gruppe, ein  $\alpha$ -Aminoalkoxid, während der Reaktion aus *N,N,N'*-Trimethylethylendiamin und einem Aldehyd gebildet. Dieses Additionsprodukt bildet, ähnlich einer TMEDA-vermittelten Lithiierung, einen Komplex **122** mit dem nachfolgend zugegebenen Butyllithium und dirigiert die Lithiierung in die *ortho*-Position (Schema 80). Die Aldehydgruppe wird nach der Reaktion durch wässrige Aufarbeitung regeneriert.



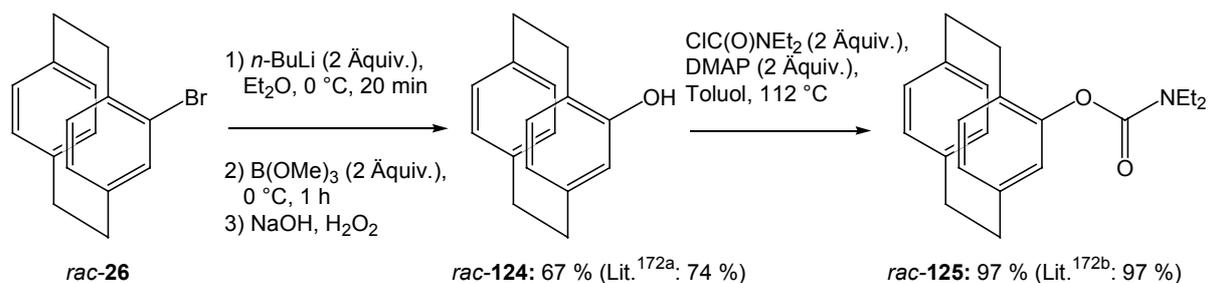
**Schema 80.** Versuchte *ortho*-Funktionalisierung durch ein  $\alpha$ -Aminoalkoxid *rac-122*.<sup>170</sup>

Leider konnte der Aldehyd *rac-123* nur in Spuren erhalten werden.

<sup>170</sup> D. L. Comins, J. D. Brown, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1078.

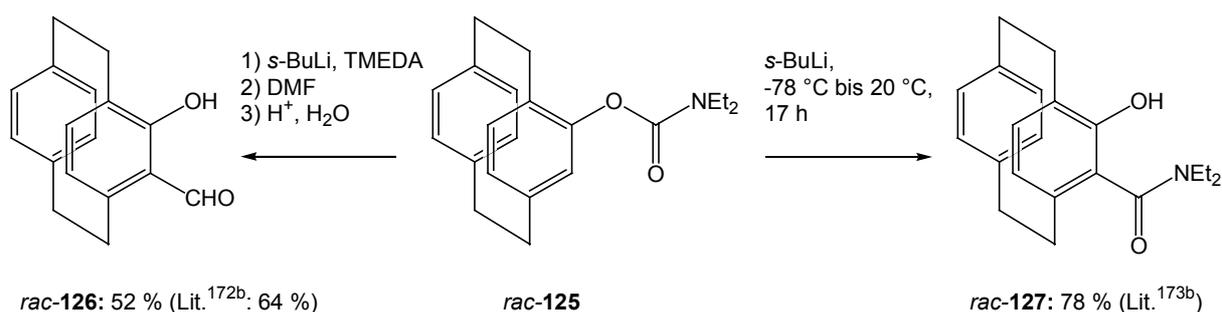
### 3.3.2.7 Carbamate als *ortho*-dirigierende Gruppen

Diethyl- oder Di-*iso*-propylcarbamate sind als wirksame *ortho*-dirigierende Gruppen an [2.2]-Paracyclophanen bekannt.<sup>171</sup> Ihre Synthese erfolgt in zwei Stufen ausgehend von 4-Brom-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**26**) über das 4-Hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**124**) (Schema 81).<sup>172</sup>



**Schema 81.** Darstellung von *O*-(4-[2.2]-Paracyclophanyl)-diethylcarbamate (*rac*-**125**) nach Hopf.<sup>172</sup>

Die *ortho*-Funktionalisierung des Carbamats *rac*-**125** kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen: *ortho*-Lithiierung und Abfangen mit DMF führt in guten Ausbeuten zu 5-Formyl-4-hydroxy-[2.2]-paracyclophan (FHCP, *rac*-**126**). Erwärmen der *ortho*-lithiierten Spezies führt dagegen im Sinne einer *Fries-Umlagerung* zur Bildung von *rac*-**127**.<sup>172b</sup> Diese Methode wurde kürzlich von Rozenberg unter Anwendung von Lewis-Säuren erweitert (Schema 82).<sup>173</sup>



**Schema 82.** *ortho*-Funktionalisierung von *O*-(4-[2.2]-Paracyclophanyl)-diethylcarbamate (*rac*-**125**).<sup>172b</sup>

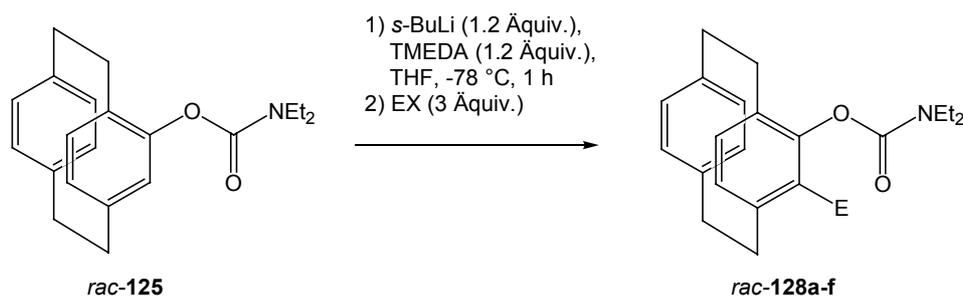
<sup>171</sup> T. Focken, H. Hopf, V. Snieckus, I. Dix, P. Jones, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2221.

<sup>172</sup> a) K. Krohn, H. Rieger, H. Hopf, D. Barrett, P. G. Jones, D. Döring, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1729; b) H. Hopf, D. G. Barrett, *Lieb. Ann.* **1995**, 449.

<sup>173</sup> V. Rozenberg, T. Danilova, E. Sergeeva, E. Vorontsov, Z. Starikova, K. Lysenko, Y. Belokon, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3295.

FHCP (**126**) wurde bereits zur Darstellung verschiedener Imin-basierter Ligandsysteme verwendet,<sup>174</sup> wobei die Darstellung des enantiomerenreinen FHCP (**126**)<sup>175</sup> über fraktionierte Kristallisation ihrer mit einem chiralen Amin, wie z.B. Phenylethylamin, gebildeten diastereomeren Imine erfolgt.<sup>176</sup>

Nach erfolgter *ortho*-Lithiierung lässt sich das Carbamat *rac*-**125** mit diversen Elektrophilen abfangen (Schema 83, Tabelle 13).



**Schema 83.** *ortho*-Funktionalisierung von *O*-(4-[2.2]-Paracyclophanyl)-diethylcarbamate (*rac*-**125**) durch *ortho*-Lithiierung.

**Tabelle 13.** Ergebnisse der *ortho*-Funktionalisierung von *O*-(4-[2.2]-Paracyclophanyl)-diethylcarbamate (*rac*-**125**) durch *ortho*-Lithiierung.

Eintrag	Elektrophil (EX)	Ausbeute <i>rac</i> - <b>128</b> [%]
1	TMSCl	<b>a</b> : 100 (Lit. <sup>172b</sup> : 76)
2	I <sub>2</sub>	<b>b</b> : 73 (Lit. <sup>177</sup> : 98)
3	CIPPh <sub>2</sub>	<b>c</b> : 41
4	CIP(O)Ph <sub>2</sub>	<b>d</b> : 33
5	2-Brombenzylbromid	<b>e</b> : -
6	1) ZnBr <sub>2</sub> 2) 2-Iodpyrimidin, Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	<b>f</b> : -

<sup>174</sup> a) N. Hermanns, S. Dahmen, C. Bolm, S. Bräse, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3692; b) S. Dahmen, S. Bräse, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5940; c) S. Dahmen, S. Bräse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 26.

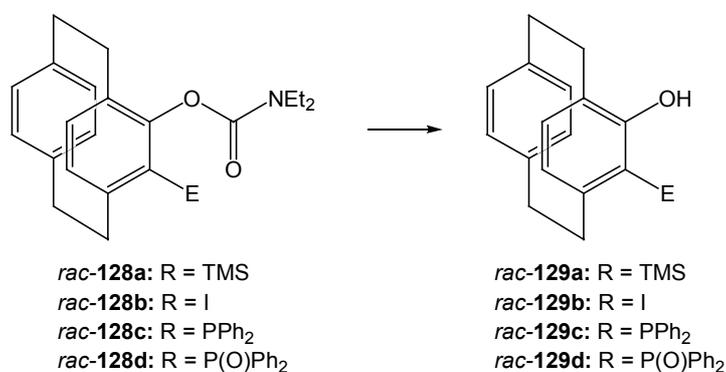
<sup>175</sup> D. Pamperin, C. Schulz, H. Hopf, C. Syldatk, M. Pietzsch, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1441.

<sup>176</sup> a) V. Rozenberg, V. Kharitonov, D. Antonov, E. Sergeeva, A. Aleshkin, N. Ikonnikov, S. Orlova, Y. Belokon, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 106; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 91; b) D. Y. Antonov, Y. N. Belokon, N. S. Ikonnikov, S. A. Orlova, A. P. Pisarevsky, N. I. Raevski, V. I. Rozenberg, E. V. Sergeeva, Y. T. Struchkov, V. I. Tararov, E. V. Vorontsov, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 1873.

<sup>177</sup> V. I. Rozenberg, D. Y. Antonov, R. P. Zhuravsky, E. V. Vorontsov, Z. A. Starikova, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3801.

Nach dem Abfangen mit Iod oder Trimethylsilylchlorid als Elektrophilen konnten die entsprechenden Produkte in sehr guten Ausbeuten erhalten werden (Einträge 1 und 2). Bei der Reaktion mit Chlordiphenylphosphan wurde das entsprechende Monophosphan *rac*-**128c** in 41 % Ausbeute neben 24 % Monophosphanoxid *rac*-**128d** isoliert (Eintrag 3). Erstaunlicherweise sank die Ausbeute unter Verwendung von Chlordiphenylphosphanoxid auf 33 % (Eintrag 4). 2-Brombenzylbromid war als Elektrophil nicht ausreichend reaktiv, so dass nach dem Erwärmen der Reaktionslösung nur das Produkt der *Fries*-Umlagerung *rac*-**127** erhalten wurde (Eintrag 5). Ferner ergaben auch die Transmetallierung der Lithium-Spezies mit Zinkbromid und eine sich anschließende Palladium-katalysierte Kreuzkupplung nicht das erhoffte Produkt *rac*-**128f** (Eintrag 6).

Mit den *ortho*-funktionalisierten Produkten *rac*-**128a-d** wurden vielversprechende Ligandvorstufen für die Darstellung 1,2-disubstituierter Diphosphanliganden mit [2.2]-Paracyclophan-Grundgerüst erhalten. Nachdem bereits bei der Synthese von FHCP (*rac*-**126**) gezeigt war, dass sich die Carbamat-Gruppe unter sauren Bedingungen abspalten lässt, war es unerwartet, dass es trotz Verwendung verschiedenster Reaktionsbedingungen nicht gelang, diese aus den Produkten *rac*-**128a-d** zu entfernen (Schema 84, Tabelle 14).



**Schema 84.** Versuche zur Hydrolyse der Carbamat-Gruppe der Verbindungen *rac*-**128a-d**.

**Tabelle 14.** Verschiedene Reaktionsbedingungen zum Entfernen der Carbamat-Gruppe aus den Verbindungen *rac-128a-d*.

Eintrag	Carbamat <i>rac-128</i>	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
1	<b>b-d</b>	3N HCl, 25 °C, 24 h	Startmaterial
2	<b>b, d</b>	konz. HBr, 25 °C, 24 h	Startmaterial
3	<b>a</b>	konz. HOAc, 25 °C, 24 h	Startmaterial
4	<b>a</b>	LiAlH <sub>4</sub> (1.4 Äquiv.), 25 °C, 24 h	<i>rac-129a</i> : 27 %
5	<b>a</b>	Cp <sub>2</sub> Zr(H)Cl (1.2 Äquiv.), 25 °C, 4 d	Startmaterial
6	<b>a</b>	1) MeLi (1.2 Äquiv.), -78 bis 25 °C, 3 d 2) H <sub>2</sub> O	<i>rac-129a</i> : Spuren

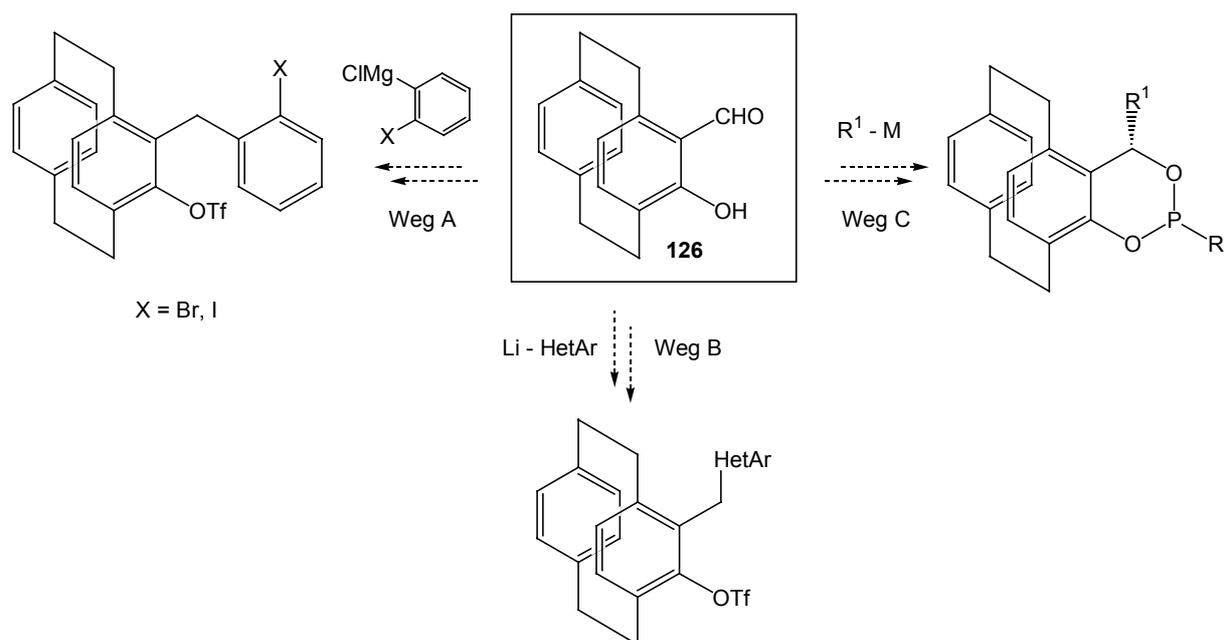
Wie aus Tabelle 14 ersichtlich, führte selbst die Reaktion mit sehr starken Säuren nicht zur Hydrolyse der Carbamat-Gruppe (Einträge 1-3). Allein in der Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid gelang im Falle des *ortho*-Trimethylsilyl-substituierten Carbamats *rac-128a* die Darstellung von *rac-129a* in nur 27 % Ausbeute (Eintrag 4). Die Reaktion mit Methyllithium mit nachfolgender wässriger Aufarbeitung führte zur Bildung von Spuren des gewünschten Produktes *rac-129a* (Eintrag 6). Dieses Phänomen wurde kürzlich auch von Rozenberg beobachtet,<sup>177</sup> die auf die Methoxymethyl-Gruppe als *ortho*-dirigierende Gruppe auswich.<sup>178</sup> Eine weitere Möglichkeit bestünde in der Verwendung eines Thiocarbamats als *ortho*-dirigierende Gruppe, das nach Umlagerung und Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum Thiol umgesetzt werden kann.<sup>179</sup> In einem Versuch mit *S*-(4-[2.2]-Paracyclophanyl)-diethylthiocarbamat (*rac-130*) wurde allerdings bei Umsetzung mit *s*-Butyllithium und TMEDA keine *ortho*-Lithiierung nachgewiesen.

<sup>178</sup> a) a. Cipiciani, F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, R. Ruzziconi, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2665; b) F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, R. Ruzziconi, *Chem. Lett.* **2000**, 38.

<sup>179</sup> V. V. Kane, A. Gerdes, W. Grahn, L. Ernst, I. Dix, P. G. Jones, H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 373.

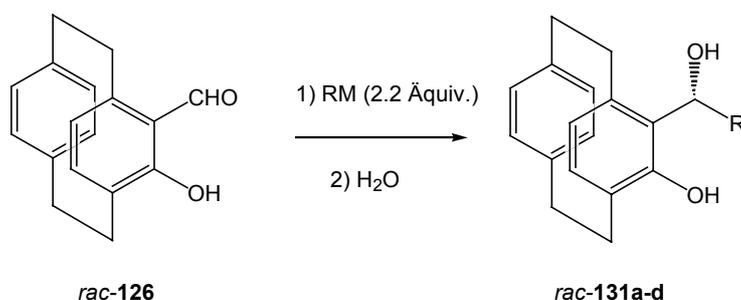
### 3.3.3 Synthese neuer Ligandvorstufen durch Addition metallorganischer Reagenzien an FHCP (**126**)

Wie in Schema 85 angedeutet, sollte ein breites Spektrum interessanter Ligandvorstufen durch die Addition metallorganischer Reagenzien an FHCP (**126**) zugänglich sein. Im Folgenden wird zunächst auf die Wege A und B eingegangen, welche die Synthese TANIAPHOS-analoger Systeme erlauben. Den Abschluss soll Weg C bilden.



**Schema 85.** Syntheschema zur Darstellung neuer Ligandvorstufen durch die Addition metallorganischer Reagenzien an FHCP (**126**).

Der Schlüsselschritt der Wege A-C (Schema 85) ist die Addition metallorganischer Reagenzien an FHCP (**126**), die am Beispiel des *rac*-**126** untersucht wurde (Schema 86, Tabelle 15).



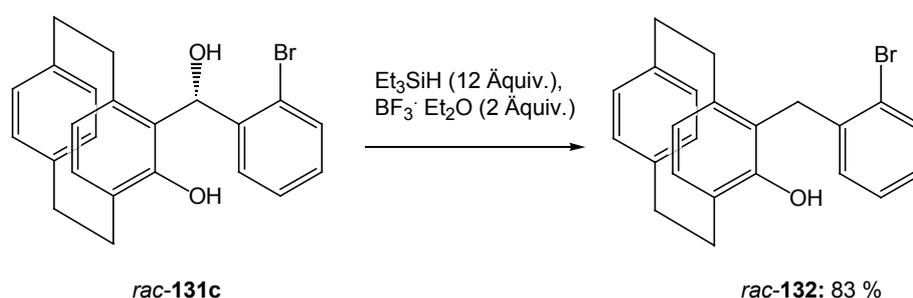
**Schema 86.** Addition verschiedener metallorganischer Reagenzien an FHCP (*rac*-**126**).

**Tabelle 15.** Ergebnisse der Addition verschiedener metallorganischer Reagenzien an FHCP (*rac*-126).

Eintrag	RM	Ausbeute <i>rac</i> -131 [%]
1	MeMgCl	<b>a</b> : 84, <i>d.r.</i> 2.8:1
2	PhMgCl	<b>b</b> : 93, <i>d.r.</i> >99:<1
3	2-Brom-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -MgCl	<b>c</b> : 88, <i>d.r.</i> 2.8:1
4	2-Li-pyridin	<b>d</b> : -
5	2-Li-pyridin, CeCl <sub>3</sub>	<b>d</b> : 51, <i>d.r.</i> 10:1

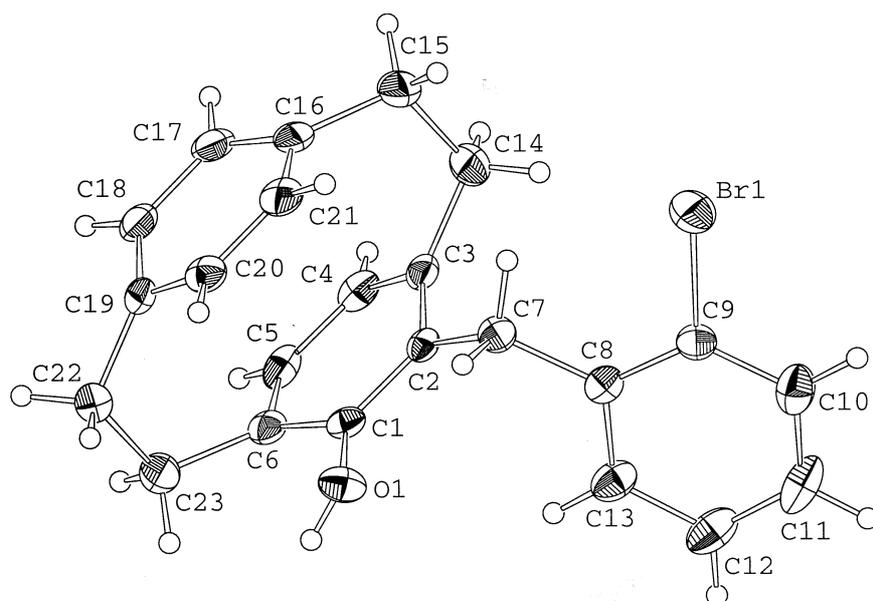
Ein Vergleich der Addition von Methylmagnesiumchlorid zu derjenigen von Phenylmagnesiumchlorid bestätigt die bereits an früherer Stelle (Kapitel 3.2) gemachte Beobachtung, dass die Diastereoselektivität mit zunehmender sterischer Hinderung steigt (Einträge 1 und 2). Dagegen scheint die sterische Hinderung bei der Addition von 2-Bromphenylmagnesiumchlorid so groß zu sein, dass keine Anordnung der Reaktanden zueinander begünstigt wird und die Stereoselektivität der Addition sinkt (Eintrag 3). Die Addition von 2-Lithiumpyridin verläuft hingegen nur in Gegenwart von Certrichlorid (51 %, Eintrag 5).<sup>180</sup>

Wie auch für die in Kapitel 3.1.3 beschriebenen, pseudo-*geminal* disubstituierten Systeme, konnte die benzyliche Hydroxylgruppe durch Reaktion mit Triethylsilan in Gegenwart von Bortrifluorid in guten Ausbeuten selektiv entfernt werden (Schema 87).

**Schema 87.** Entfernen der benzylichen Hydroxylgruppe aus dem Alkohol *rac*-131c.

Die Verbindung *rac*-132 stellt eine interessante Ligandvorstufe dar, deren Struktur durch röntgenographische Untersuchungen bestätigt werden konnte (Abbildung 20).

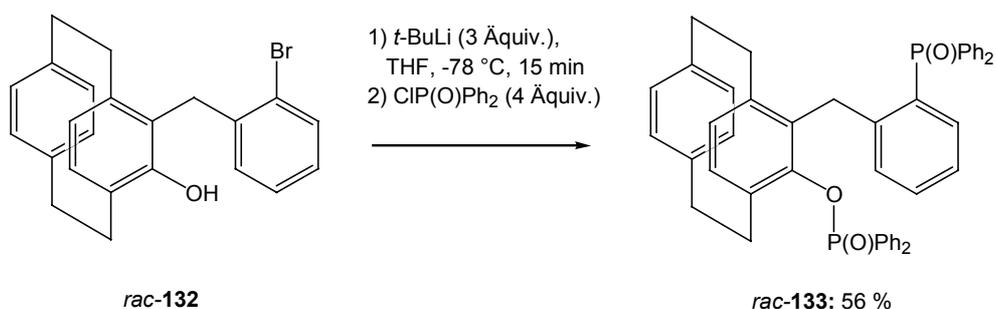
<sup>180</sup> M. Gerov, K. Kostova, V. Dimitrov, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 1869.



**Abbildung 20.** Kristallstruktur des ( $R_p$ )-Enantiomeren der Ligandvorstufe *rac*-**132**.

Ausgehend von der Vorstufe **132** bietet sich die Synthese zweier Ligandsysteme an: Phosphan-Phosphinit- und Diphosphan-Liganden.

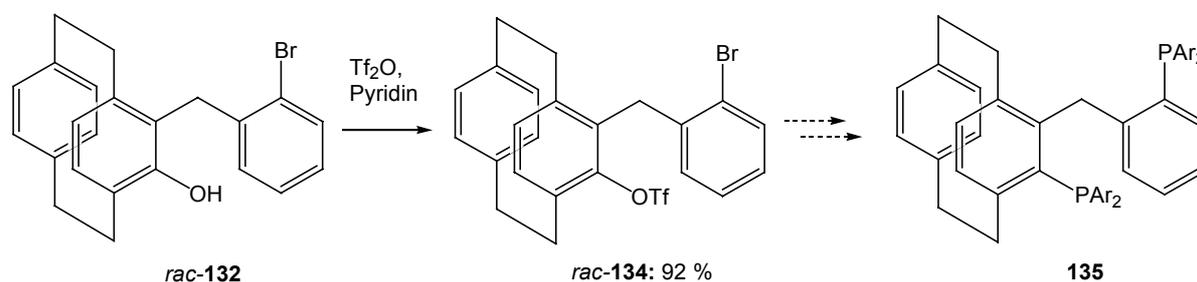
Zur Synthese von Phosphan-Phosphinit-Liganden wurde *rac*-**132** in einem orientierenden Versuch mit 3 Äquivalenten *t*-Butyllithium umgesetzt und mit Chlordiphenylphosphanoxid als Elektrophil abgefangen (Schema 88).



**Schema 88.** Darstellung der Modellverbindung *rac*-**133**.

Die Darstellung der Modellverbindung *rac*-**133** gelang in 56 % Ausbeute. Bei der Wiederholung des Experiments mit Chlordiphenylphosphan als Elektrophil zur Darstellung eines neuen Phosphan-Phosphinit erwies sich das erhaltene Produkt als sehr instabil. Obwohl dessen Bildung  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch im Reaktionsgemisch nachgewiesen wurde, konnte es aus dem Rohprodukt bislang nicht in ausreichenden Reinheiten isoliert werden.

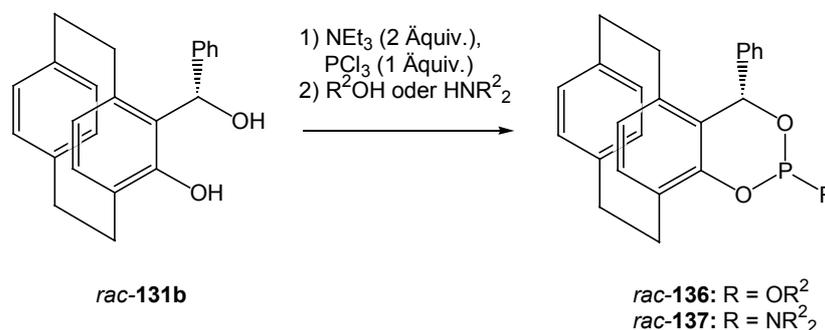
Bei Vorversuchen zur Darstellung neuer Diphosphanliganden gelang die Synthese des Triflats *rac*-**134** ausgehend von *rac*-**132** in sehr guten Ausbeuten (Schema 89).



**Schema 89.** Darstellung des Triflats *rac*-**134**.

Ausgehend von dem Triflat **134** sollten sich Diphosphan-Liganden des Typs **135** durch Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktionen erhalten lassen. Hierbei erlaubt prinzipiell die Anwesenheit der zwei verschiedenen Funktionalitäten die stufenweise Einführung z. B. elektronisch unterschiedlicher Phosphan-Einheiten als zusätzliche Variationsmöglichkeiten.

Eine weitere Möglichkeit nach der Addition metallorganischer Reagenzien an FHCP (**126**) ist die direkte Verwendung der Diole **131** zur Darstellung neuer Monophosphate in Analogie zu den von *Feringa* entwickelten Systemen (Weg C, Schema 85).<sup>181</sup> Dabei wird das Diol **131** zunächst in Gegenwart einer Base mit  $\text{PCl}_3$  und anschließend mit einem Alkohol oder Amin zu den Liganden **136** oder **137** umgesetzt, wie am Beispiel des *rac*-**131b** in Schema 90 gezeigt.



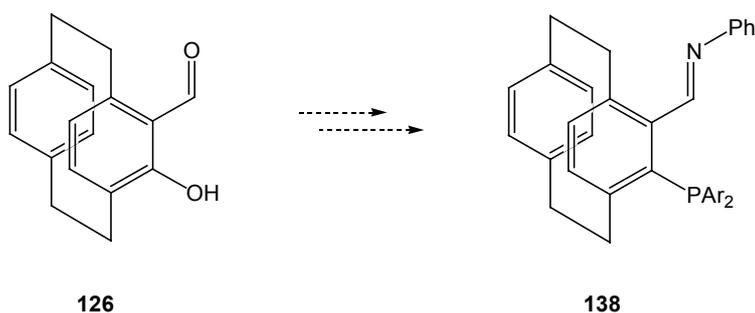
**Schema 90.** Reaktionsschema zur Darstellung neuer Liganden *rac*-**136** und *rac*-**137**.

<sup>181</sup> Für eine Übersicht siehe: J. Ansell, M. Wills, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 259.

Die Anwendung dieser normalerweise verlässlichen Reaktion auf *rac*-**131b** zeigte leider, wie auch bei den neuen Phosphan-Phosphiniten ausgehend von der Vorstufe *rac*-**132**, dass die Produkte zwar  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden konnten, eine Isolierung aufgrund erhöhter Instabilität aber bisher nicht gelang.

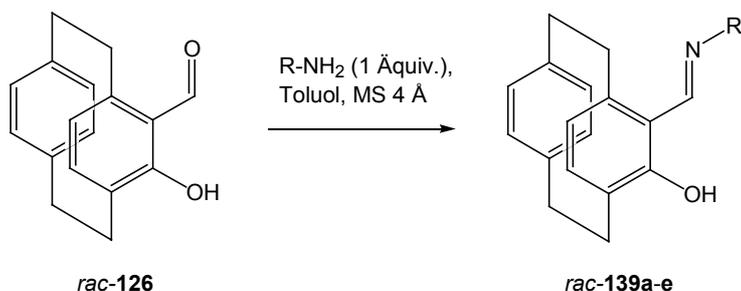
### 3.3.3 Synthese neuer Imin-Phosphan-Liganden ausgehend von FHCP (126)

Ausgehend von FHCP (**126**) sollte sich in wenigen Schritten die Synthese neuer Imin-Phosphan-Liganden des Typs **138** realisieren lassen (Schema 91). Deren Anwendung in der asymmetrischen Katalyse ist besonders im Vergleich zu den in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Liganden interessant, da sich die komplexierenden Atome näher an dem [2.2]-Paracyclophan-Grundgerüst befinden. Die Konformation der Liganden des Typs **138** sollte damit starrer sein und eine bessere Übertragung der chiralen Information während der katalytischen Reaktion ermöglichen.



**Schema 91.** Vorschlag zur Synthese neuer Imin-Phosphan-Liganden des Typs **138**.

Die Synthesesequenz zur Darstellung der Liganden **138** beginnt mit der Kondensation der Aldehydfunktion mit einem primären Amin zum Aufbau des Imins (Schema 92, Tabelle 16).



**Schema 92.** Darstellung der *ortho*-funktionalisierten Imine *rac*-**139a-e**.

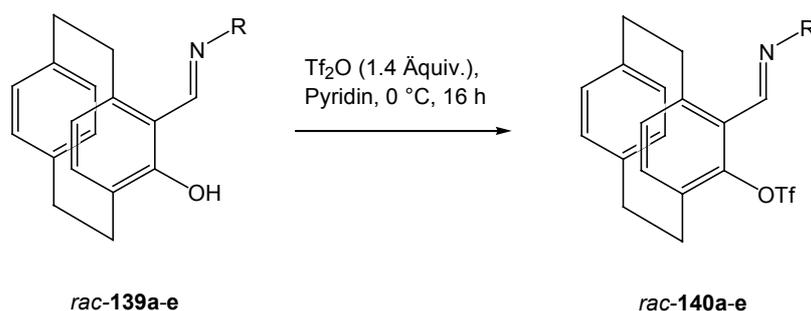
**Tabelle 16.** Darstellung der *ortho*-funktionalisierten Imine *rac*-**139a-e**.

Eintrag	Amin (R-NH <sub>2</sub> )	Ausbeute <sup>a</sup> <i>rac</i> - <b>139</b> [%]
1	Me-NH <sub>2</sub>	<b>a</b> : 87
2	Ph-NH <sub>2</sub>	<b>b</b> : 86
3	2-Iodanilin	<b>c</b> : 98
4	4-Fluoranilin	<b>d</b> : 92
5	4-Methoxyanilin	<b>e</b> : 90

a) Isolierte Ausbeute.

Wie in Tabelle 16 aufgeführt, lassen sich ausgehend von FHCP (*rac*-**126**) verschiedene *ortho*-Hydroxy-substituierte Imine *rac*-**139** in durchweg sehr guten Ausbeuten erhalten.

Zum Austausch der phenolischen Hydroxylgruppe gegen eine Phosphan-Einheit wird diese zunächst zu einem Triflat umgesetzt (Schema 93, Tabelle 17).<sup>182</sup>

**Schema 93.** Darstellung der Trifluormethansulfonyl-substituierten Imine *rac*-**140a-e**.**Tabelle 17.** Darstellung der Trifluormethansulfonyl-substituierten Imine *rac*-**140a-e**.

Eintrag	Imin <i>rac</i> - <b>139</b> (R)	Ausbeute <sup>a</sup> <i>rac</i> - <b>140</b> [%]
1	<b>a</b> (Me)	<b>a</b> : -
2	<b>b</b> (Ph)	<b>b</b> : 82
3	<b>c</b> (2-Iod-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	<b>c</b> : -
4	<b>d</b> (4-Fluor-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	<b>d</b> : 71
5	<b>e</b> (4-Methoxy-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	<b>e</b> : 87

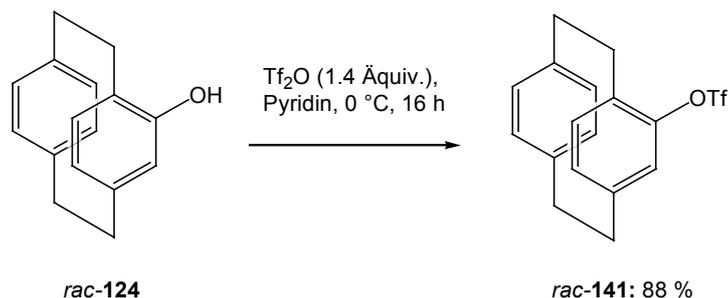
a) Isolierte Ausbeute.

<sup>182</sup> P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85.

Die Umsetzung des Methyl-substituierten Imins *rac*-**139a** mit Trifluormethansulfonsäure in Pyridin (Eintrag 1) führte wie im Falle des *ortho*-Iodphenyl-substituierten Imins *rac*-**139c** (Eintrag 3) hauptsächlich zur Zersetzung des Startmaterials. Hingegen gelang in den anderen Fällen die Transformation zu den entsprechenden Triflats in guten Ausbeuten (Einträge 2, 4 und 5).

Zur Substitution der Trifluormethansulfonyl-Funktionalität durch einen Diphenylphosphan- oder Diphenylphosphanoxid-Substituenten sind verschiedenste Vorgehensweisen in der Literatur beschrieben. Sie reichen von der Palladium-katalysierten Reaktion mit Triphenylphosphan,<sup>183</sup> Diphenylphosphan<sup>184</sup> oder Diphenylphosphanoxid<sup>185</sup> bis zur Nickel-katalysierten Reaktion mit Diphenylphosphan<sup>186</sup> oder Chlordiphenylphosphan.<sup>187</sup>

Um aus diesen zahlreichen Möglichkeiten die vielversprechendsten auszuwählen, wurde ausgehend von 4-Hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**124**) durch Behandeln mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Pyridin das Triflat *rac*-**141** als Modellsubstanz hergestellt (Schema 94).



**Schema 94.** Darstellung des Triflats *rac*-**141**.

Das Triflat *rac*-**141** wurde unter verschiedenen Bedingungen mit Diphenylphosphan oder Diphenylphosphanoxid zur Reaktion gebracht (Schema 95, Tabelle 18).

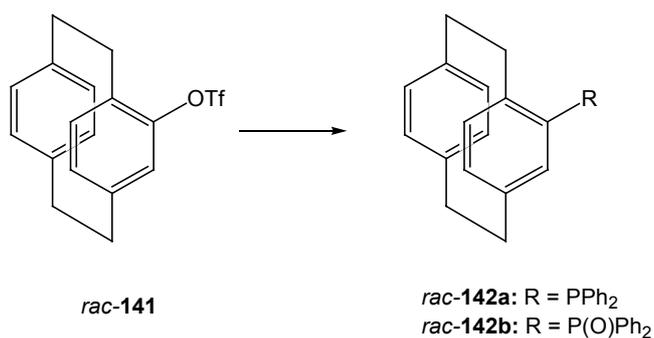
<sup>183</sup> a) F. Y. Kwong, C. W. Lai, Y. Tian, K. S. Chan, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 10285; b) F. Y. Kwong, K. S. Chan, *Organometallics* **2000**, *19*, 2058; c) F. Y. Kwong, K. S. Chan, *Organometallics* **2001**, *20*, 2570.

<sup>184</sup> a) S. R. Gilbertson, Z. Fu, G. W. Starkley, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8509; b) G. Martorell, X. Garcias, M. Janura, J. M. Saá, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3463.

<sup>185</sup> a) G. Bringmann, A. Wuzik, M. Breuning, P. Henschel, K. Peters, E.-M. Peters, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 3025; b) J.-M. Valk, T. D. W. Claridge, J. M. Brown, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2597; c) K. Ding, Y. Wang, H. Yun, J. Liu, Y. Wu, M. Terada, Y. Okubo, K. Mikami, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1734; d) Y. Uozumi, A. Tanahashi, S.-Y. Lee, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1945; e) L. Kurz, G. Lee, D. Morgans, Jr., M. J. Waldyke, T. Wardt, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6321.

<sup>186</sup> a) M. McCarthy, R. Goddard, P. J. Guiry, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2797; b) D. Cai, J. F. Payack, D. R. Bender, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7180; c) M. McCarthy, P. J. Guiry, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 3061.

<sup>187</sup> D. Che, N. G. Andersen, S. Y. W. Lau, M. Parvez, B. A. Keay, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 1919.



**Schema 95.** Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Umsetzung des trifluormethansulfonyl-substituierten [2.2]-Paracyclophans *rac-141* mit Phosphanen.

**Tabelle 18.** Umsetzung des trifluormethansulfonyl-substituierten [2.2]-Paracyclophans *rac-141* mit Phosphanen.

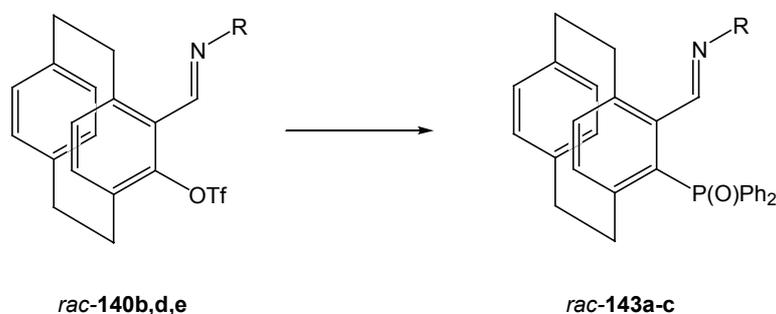
Eintrag	Reaktionsbedingungen	Ausbeute <sup>a</sup> [%]		Ref.
		<i>rac-142a</i>	<i>rac-142b</i>	
1	HPPPh <sub>2</sub> (0.57 Äquiv.), [Ni(dppe)Cl <sub>2</sub> ] (10 mol%), DABCO, DMF	20	-	186a
2	HPPPh <sub>2</sub> (1.2 Äquiv.), Pd(OAc) <sub>2</sub> (5 mol%), dppb, <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> EtN, Toluol	-	-	184a
3	HP(O)Ph <sub>2</sub> (2 Äquiv.), Pd(OAc) <sub>2</sub> (5 mol%), dppb, <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> EtN, DMSO	-	27	185d
4	HP(O)Ph <sub>2</sub> (4 Äquiv.), Pd(OAc) <sub>2</sub> (11 mol%), dppp, NaHCO <sub>3</sub> , DMSO	-	65	185b
5	HP(O)Ph <sub>2</sub> (2 Äquiv.), Pd(OAc) <sub>2</sub> (10 mol%), dppb, <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> EtN, DMSO/Toluol (1:2)	-	81	188

a) Isolierte Ausbeute.

<sup>188</sup> T. Hamada, A. Chieffi, J. Åhman, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1261.

An den unterschiedlichen, in Tabelle 18 aufgeführten, Resultaten zeigt sich deutlich, welche starken Auswirkungen relativ kleine Änderungen der Reaktionsbedingungen mit sich bringen. Die Reaktion mit Diphenylphosphan führt im Falle der Nickel-katalysierten Reaktion nur zu geringen Ausbeuten (20 %, Eintrag 1), während bei der entsprechenden Palladium-katalysierten Reaktion keine Bildung des Produkts *rac*-**142a** nachgewiesen werden konnte (Eintrag 2). Durch die Palladium-katalysierte Reaktion mit Diphenylphosphanoxid in Gegenwart von dppb und Di-*iso*-propylethylamin als Base konnte die Ausbeute gesteigert werden (27 %, Eintrag 3), während die Gegenwart von dppp und Natriumhydrogencarbonat sowie von 11 mol% Palladiumacetat eine deutlich bessere Reaktion ermöglichte (65 %, Eintrag 4). Als besonders effektiv erwies sich ein Protokoll von *Buchwald*<sup>188</sup> unter Anwendung von 10 mol% Palladiumacetat, 10 mol% dppb und 4 Äquivalenten Di-*iso*-propylethylamin in einem Gemisch aus Toluol und DMSO (2:1). Auf diese Weise gelang die Darstellung des Monophosphanoxids *rac*-**142b** in 81 % Ausbeute (Eintrag 5).

Als nächstes wurde untersucht, ob sich die guten Resultate, welche sich unter Verwendung des Testsystems **141** erzielen lassen konnten, auch auf die Originalverbindung **140** übertragen lassen (Schema 96, Tabelle 19).



**Schema 96.** Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Umsetzung der trifluormethansulfonyl-substituierten [2.2]-Paracyclophane *rac*-**140b**, **d** und **e** mit Diphenylphosphanoxid.

**Tabelle 19.** Umsetzung der trifluormethansulfonyl-substituierten [2.2]-Paracyclophane *rac-140b,d* und *e* mit Diphenylphosphanoxid.

Eintrag	Triflat <i>rac-140</i> (R)	Reaktionsbedingungen	Ausbeute <sup>a</sup> <i>rac-143</i> [%]
1	<b>b</b> (Ph)	HP(O)Ph <sub>2</sub> (4 Äquiv.), Pd(OAc) <sub>2</sub> (5 mol%), dppb, <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> EtN, DMSO	<b>a</b> : 26
2	<b>b</b> (Ph)	HP(O)Ph <sub>2</sub> (2 Äquiv.), Pd(OAc) <sub>2</sub> (10 mol%), dppb, <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> EtN, DMSO/Toluol (1:2)	<b>a</b> : 29
3	<b>d</b> (4-Fluor-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	HP(O)Ph <sub>2</sub> (2 Äquiv.), Pd(OAc) <sub>2</sub> (10 mol%), dppb, <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> EtN, DMSO/Toluol (1:2)	<b>b</b> : 38
4	<b>e</b> (4-Methoxy- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	HP(O)Ph <sub>2</sub> (2 Äquiv.), Pd(OAc) <sub>2</sub> (10 mol%), dppb, <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> EtN, DMSO/Toluol (1:2)	<b>c</b> : 40

a) Isolierte Ausbeute.

Leider wurden durch Anwendung der für *rac-141* optimierten Reaktionsbedingungen in der Palladium-katalysierten Reaktionen mit Diphenylphosphanoxid im Falle der Verbindungen *rac-140b,d* und *e* durchweg recht niedrige Ausbeuten erzielt. Die geringen Ausbeuten des Phenyl-substituierten Imins *rac-140b* (26 % bzw. 29 %, Einträge 1 und 2) konnten durch Verwendung des elektronenärmeren Imins *rac-140d* auf 38 % gesteigert werden (Eintrag 3). Ein ähnliches Ergebnis wurde allerdings auch für das elektronenreichere Imin *rac-140e* erzielt (40 %, Eintrag 4).

In Anbetracht der Vielzahl der Syntheseschritte wurden die erzielten Ausbeuten als zu niedrig angesehen, um weitere Untersuchungen zur Reduktion der Phosphanoxide *rac-143* vorzunehmen.

### 3.3.4 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend läßt sich sagen, dass sowohl durch die Addition metallorganischer Reagenzien als auch durch die Darstellung der Triflate *rac-140* ausgehend von FHCP (*rac-*

**126)** interessante Vorstufen zur Synthese neuer Diphosphan- oder Imin-Phosphan-Liganden **135** bzw. **138** erhalten werden konnten. Dabei sollten sich die Diphosphan-Liganden des Typs **135** ausgehend von Verbindung **134** durch Palladium- oder Nickel-katalysierte Kupplungsreaktionen erhalten lassen. Aufgrund der Schwierigkeiten, die Trifluormethansulfonyl-Gruppe in der Vorstufe *rac*-**140** mit einem Phosphan zu substituieren, könnten zukünftige Arbeiten deren Umwandlung in synthetisch wertvollere Funktionalitäten, wie z. B. Iod, untersuchen.<sup>189</sup>

Weiterhin konnte mit der Synthese der Modellverbindung *rac*-**133** der Zugang zu neuen Phosphan-Phosphinit-Liganden sowie ausgehend von den Diolen *rac*-**131** zu neuen Monophosphan-Liganden **136** und **137** aufgezeigt werden.

---

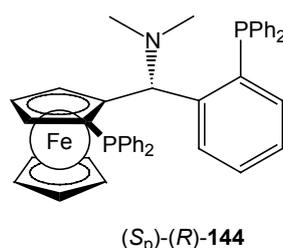
<sup>189</sup> a) S. Yang, W. A. Denny, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8958; b) J. D. Prugh, A. W. Alberts, A. A. Deana, J. L. Gilfillian, J. W. Huff, R. L. Smith, J. M. Wiggins, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 758; c) R. C. Larock, Q. Tian, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2002; d) A. G. Martinez, R. M. Alvarez, A. G. Fraile, *Synthesis* **1986**, 222.

## 4 Synthese neuer Diphosphanliganden basierend auf dem Ferrocen-Grundgerüst

### 4.1 Darstellung neuer TANIAPHOS-analoger Ligandsysteme

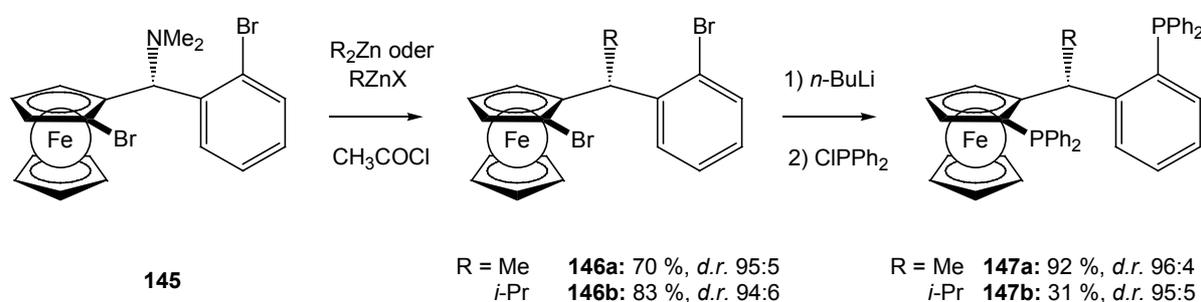
#### 4.1.1 Einleitung

1999 konnte das Feld erfolgreicher Ferrocenylliganden durch unsere Gruppe mit der Darstellung des in Rhodium- und Ruthenium-katalysierten Hydrierungsreaktionen sehr effizienten TANIAPHOS-Liganden (( $S_p$ )-( $R$ )-**144**) erweitert werden (Abbildung 21). Damit wurde der Zugang zu einer neuen Klasse chiraler Ferrocenyl-1,5-diphosphanliganden erhalten.



**Abbildung 21.** TANIAPHOS (( $S_p$ ,  $R$ )-**144**).

Es konnte ausserdem gezeigt werden, dass die Dimethylaminofunktion in der  $\alpha$ -Position der Ferrocenyl-Seitenkette nach Aktivierung mit Acetylchlorid unter Retention der Konfiguration mit Zink-organischen Reagenzien substituiert werden kann (Schema 97).<sup>37,190</sup>

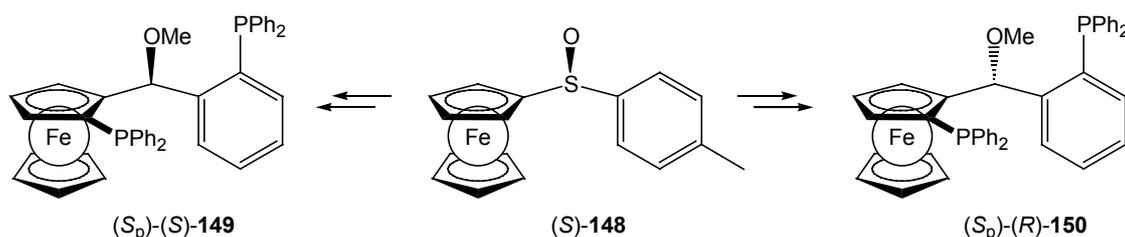


**Schema 97.** Synthese von Ferrocenyl-1,5-diphosphanliganden **147** durch Substitution der Dimethylaminofunktion in der  $\alpha$ -Position mit Zink-organischen Reagenzien.<sup>37</sup>

<sup>190</sup> M. Lotz, T. Ireland, J. J. Almerna Perea, P. Knochel, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 1839.

Auch wenn dieser Syntheseweg leicht die Darstellung einer Vielzahl TANIAPHOS-analoger Liganden ermöglicht, erlaubt er weder das Einführen unterschiedlicher Phosphansubstituenten, noch eine Variation der Konfiguration des Chiralitätszentrums in der  $\alpha$ -Position unter Beibehaltung der planaren Chiralität.

In diesem Zusammenhang konnte Lotz<sup>143</sup> kürzlich zeigen, welche große Bedeutung der Konfiguration dieses Chiralitätszentrums beigemessen werden muss. Ausgehend von dem chiralen Sulfoxid (*S*)-**148** konnten die beiden Diphosphanliganden (*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**149** und (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**150** erhalten werden (Schema 98).



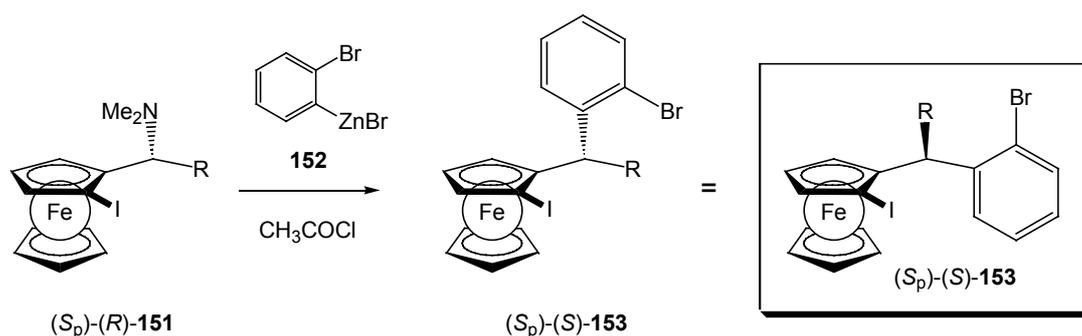
**Schema 98.** Darstellung der Methoxy-substituierten Liganden (*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**149** und (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**150** ausgehend von dem chiralen Sulfoxid **148**.<sup>143</sup>

Beim Test der Liganden (*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**149** und (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**150** in der asymmetrischen Rhodium-katalysierten Hydrierung von C=C-Doppelbindungen verschiedener Substrate war Ligand (*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**149** stets selektiver als das Analogon (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**150**.

Um zu untersuchen, ob sich durch eine Invertierung der Konfiguration des Chiralitätszentrums in der  $\alpha$ -Position der Ferrocenylseitenkette auch die Effizienz der Liganden (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**147a** und (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**147b** steigern lässt, wurde eine neue Synthesestrategie zur Darstellung Taniaphos-analoger Ligandsysteme entwickelt. Diese Synthesesequenz, die, im Gegensatz zu dem von Lotz<sup>143</sup> entwickelten Verfahren, auf den stöchiometrischen Einsatz eines chiralen Sulfoxids verzichten kann, soll im folgenden erläutert werden. Anschließend werden die Ergebnisse der Anwendung der neuen chiralen Diphosphanliganden in asymmetrischen Hydrierungsreaktionen vorgestellt.

#### 4.1.2 Synthese neuer Ferrocenyl-1,5-diphosphanliganden

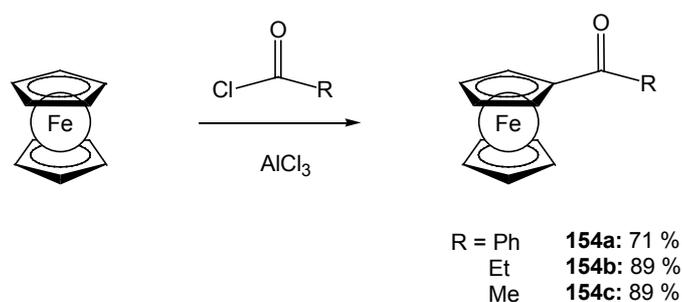
Grundlage der neuen Synthesestrategie bildet die erwähnte Möglichkeit der Substitution einer Dimethylaminofunktion in der  $\alpha$ -Position der Ferrocenylseitenkette. So führt die Reaktion des Amins ( $S_p$ )-(*R*)-**151** mit *o*-Bromphenylzinkbromid (**152**) zur Bildung der Verbindung ( $S_p$ )-(*S*)-**153**, die durch Drehung um eine Einfachbindung leicht als Ligandenvorstufe zur Darstellung TANIAPHOS-analoger Diphospane erkannt werden kann (Schema 99).



**Schema 99.** Erläuterung der Synthesestrategie zur Darstellung neuer TANIAPHOS-analoger Ferrocenyl-1,5-diphosphanliganden.

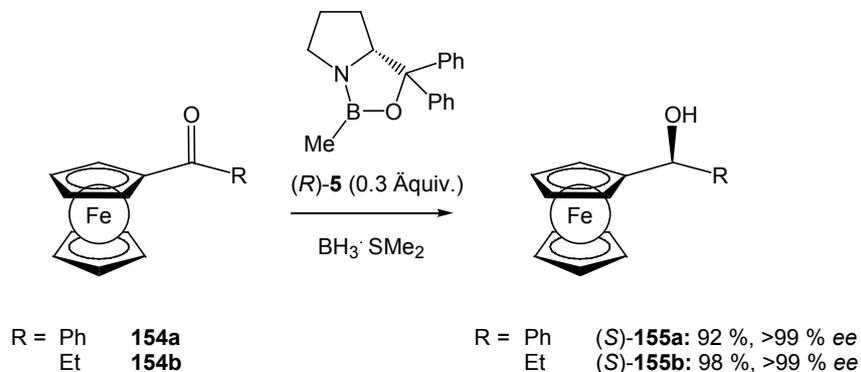
Die Ligandenvorstufe ( $S_p$ )-(*S*)-**153** besitzt im Gegensatz zu TANIAPHOS und den Liganden ( $S_p$ )-(*R*)-**147a** und ( $S_p$ )-(*R*)-**147b** eine ( $S_p$ ,  $\alpha S$ )-Konfiguration. Sie ermöglicht darüber hinaus durch die Anwesenheit eines Iod- und eines Bromsubstituenten den schrittweisen Aufbau des Diphosphans und damit die Einführung unterschiedlicher Phosphansubstituenten.

Die restlichen Schritte der Synthese ähneln der in der Einleitung (Schema 3) vorgestellten Sequenz zur Darstellung von TANIAPHOS. Im ersten Schritt wurde durch *Friedel-Crafts*-Acylierung der Substituent R mit dem Ferrocengrundkörper verbunden (Schema 100).

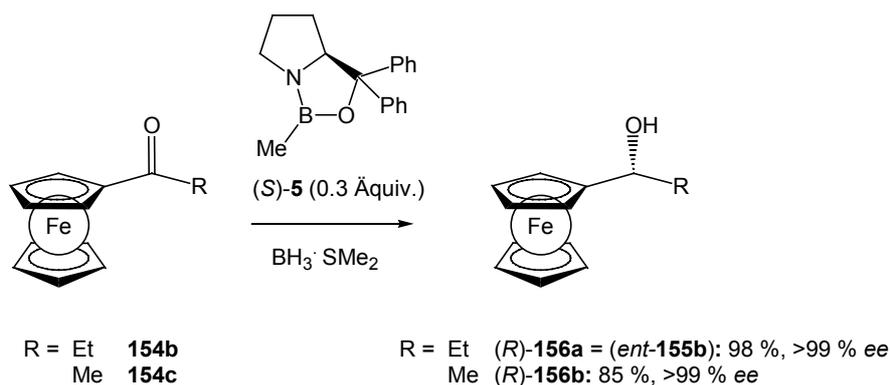


**Schema 100.** Synthese der Ketone **154a-c** durch *Friedel-Crafts*-Acylierung.

Durch eine *Corey-Bakshi-Shibata*-Reduktion (CBS-Reduktion) unter Verwendung von (*R*)- $\alpha,\alpha$ -Oxazaborolidin (*R*)-**5** oder von (*S*)- $\alpha,\alpha$ -Oxazaborolidin (*S*)-**5** wurden anschließend die enantiomerenreinen Ferrocenylalkohole **155a** und **b** sowie **156a** und **b** erhalten (Schema 101 und Schema 102).

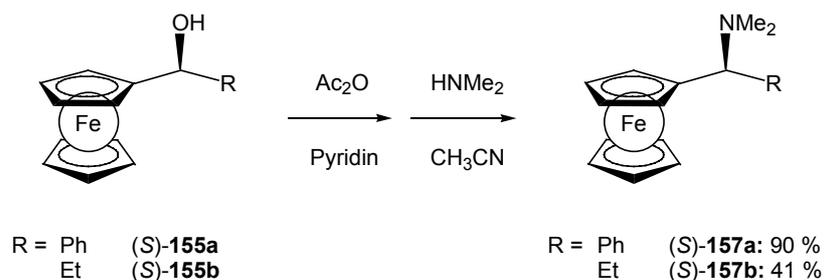


**Schema 101.** Darstellung der Ferrocenylalkohole (*S*)-**155a** und **b** durch CBS-Reduktion.



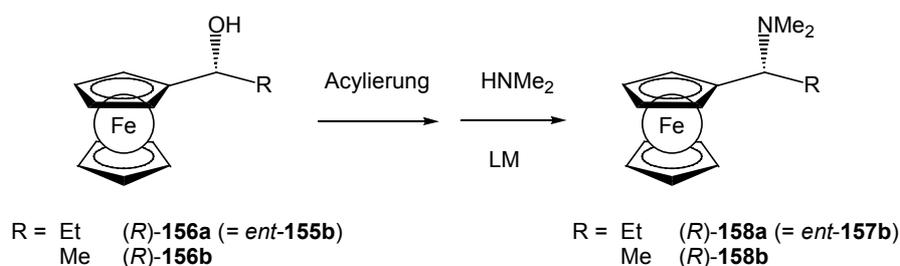
**Schema 102.** Darstellung der Ferrocenylalkohole (*R*)-**156a** und **b** durch CBS-Reduktion.

Die Alkohole (*S*)-**155a** und **b** wurden in quantitativer Ausbeute in die entsprechenden Acetate überführt, die sich durch nukleophile Substitution mit Dimethylamin zu den  $\alpha$ -Ferrocenylaminen (*S*)-**157a** und **b** umsetzen ließen (Schema 103).



**Schema 103.** Darstellung der  $\alpha$ -Ferrocenylamine (*S*)-**157a** und **b**.

Die geringe Ausbeute von 41 % im Falle des Ethyl-substituierten Amins (*S*)-**157b** ist auf die äußerst langsame Umsetzung des in quantitativer Ausbeute gebildeten, entsprechenden Acetats mit Dimethylamin zurückzuführen. Deshalb wurden bei der Umwandlung der Alkohole (*R*)-**156a** (= *ent*-**155b**) und **b** Variationen der Reaktionsbedingungen vorgenommen (Schema 104, Tabelle 20).



**Schema 104.** Darstellung der  $\alpha$ -Ferrocenylamine (*R*)-**158a** (= *ent*-**157b**) und **b**.

**Tabelle 20.** Darstellung der  $\alpha$ -Ferrocenylamine (*R*)-**158a** (= *ent*-**157b**) und **b** und Optimierung der Reaktionsbedingungen.

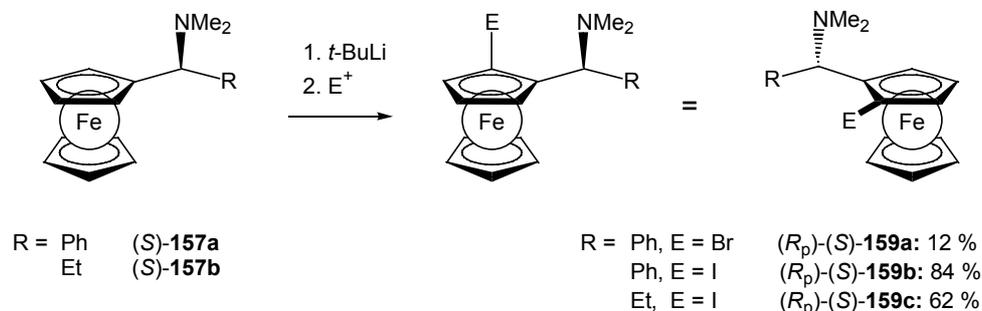
Eintrag	Alkohol ( <i>R</i> )- <b>156</b>	Acylierungs- bedingungen	LM	Ausbeute ( <i>R</i> - <b>158</b> [%])
1	<b>b</b>	Ac <sub>2</sub> O, Pyridin	CH <sub>3</sub> CN	<b>b</b> : 23
2	<b>b</b>	Ac <sub>2</sub> O, Pyridin	MeOH	<b>b</b> : 34
3	<b>b</b>	Ac <sub>2</sub> O, Pyridin	THF	<b>b</b> : 13
4	<b>b</b>	ClCH <sub>2</sub> COCl, Pyridin	MeOH	<b>b</b> : 15
5	<b>a</b>	ClCH <sub>2</sub> COCl, Pyridin	CH <sub>3</sub> CN	<b>a</b> : 90

Zunächst wurde untersucht, wie die Verwendung unterschiedlicher, polarer Lösungsmittel die Reaktion des aus dem Alkohol (*R*)-**156b** gebildeten Acetats mit Dimethylamin beeinflusst. Die Reaktionsbedingungen wurden dabei konstant gehalten (25 °C, 16 h). Es zeigte sich, dass die Wahl des Lösungsmittels einen geringen Einfluss ausübt. Das beste Ergebnis konnte mit Methanol als Lösungsmittel erzielt werden (34 %, Eintrag 2).

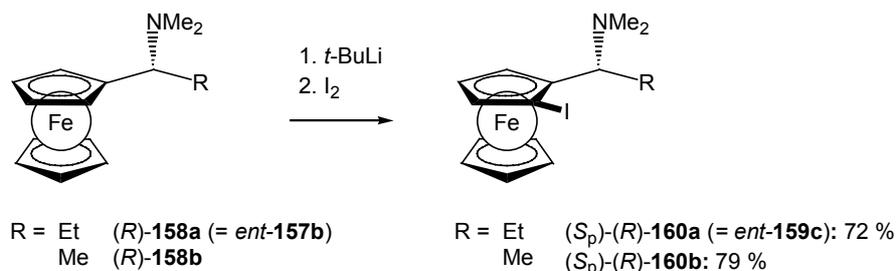
Eine andere Möglichkeit bietet die Verwendung der durch Reaktion mit Chloracetylchlorid in Pyridin erhaltenen, reaktiveren Chloracetate. Während die Reaktion des aus dem Alkohol (*R*)-**156a** gebildeten Chloracetats mit Dimethylamin über Nacht das Amin (*R*)-**158a** in 90 % Ausbeute ergab (Eintrag 4), konnte diese Methode leider nicht auf den Methyl-substituierten Alkohol (*R*)-**156b** übertragen werden. Bei dem Versuch der Darstellung des Amins (*R*)-**158b**

ausgehend von dem aus dem Alkohol (*R*)-**156b** gebildeten Chloracetat konnte neben geringen Mengen des gewünschten Amins (*R*)-**158b** hauptsächlich die Bildung von Zersetzungsprodukten beobachtet werden (Eintrag 5). Dieses Ergebnis ließ sich auch durch eine Variation des Lösungsmittels nicht verbessern.

Über eine diastereoselektive *ortho*-Lithiierung am Ferrocen und anschließendes Abfangen mit einem Elektrophil  $E^+$  wurde die planare Chiralität der späteren Liganden erzeugt (Schema 105 und Schema 106). Unter Verwendung von  $C_2Br_2Cl_4$  wurden nur geringe Mengen des *ortho*-funktionalisierten Produkts (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-**159a** erhalten, während der Einsatz von Iod als Elektrophil neben einer größeren Variationsmöglichkeit bei der Ligandensynthese auch deutlich bessere Ausbeuten für (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-**159b** und **c** ergab.

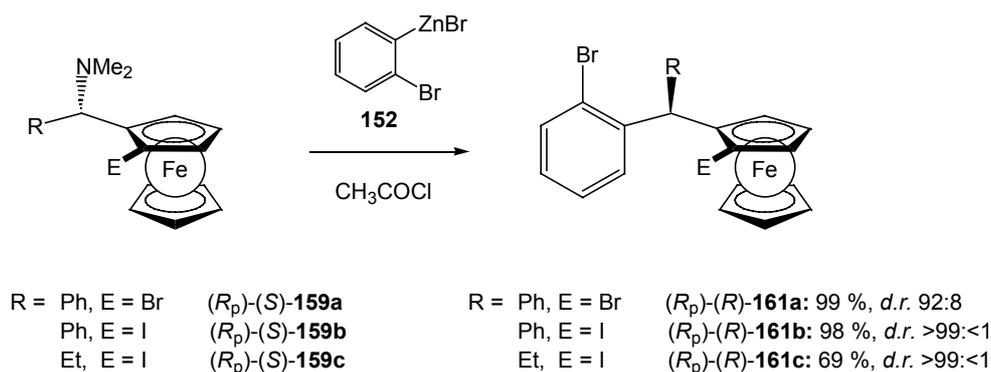


**Schema 105.** Diastereoselektive *ortho*-Lithiierung der  $\alpha$ -Ferrocenylamine (*S*)-**157a** und **b**.

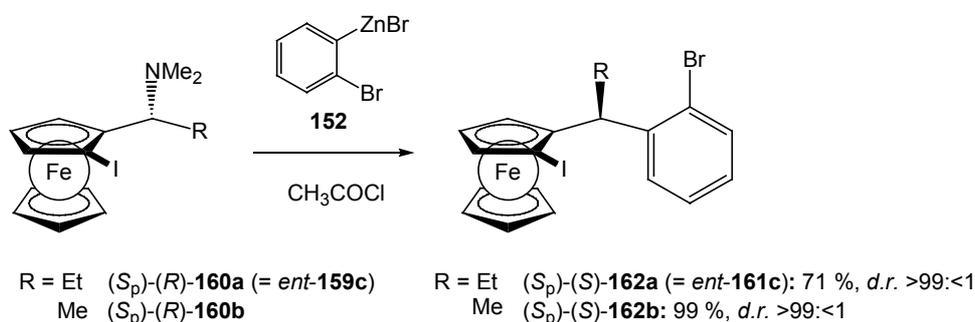


**Schema 106.** Diastereoselektive *ortho*-Lithiierung der  $\alpha$ -Ferrocenylamine (*R*)-**158a** (= *ent*-**159c**) und **b**.

Die Substitution der Dimethylaminofunktion mit *o*-Bromphenylzinkbromid (**152**) führte in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den Ligandvorstufen (*R<sub>p</sub>*)-(*R*)-**161a-c** und (*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**162a** und **b** (Schema 107 und Schema 108), die durch Umkristallisieren aus  $Et_2O$  diastereomerenrein erhalten wurden.

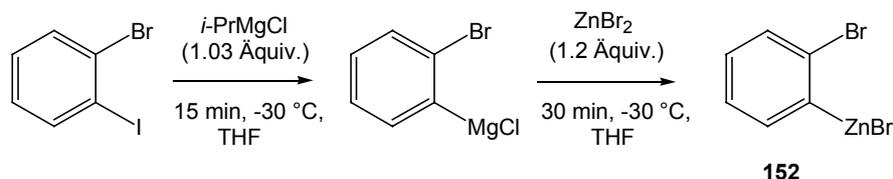


**Schema 107.** Darstellung der Ligandvorstufen  $(R_p)\text{-}(R)\text{-161a-c}$ .



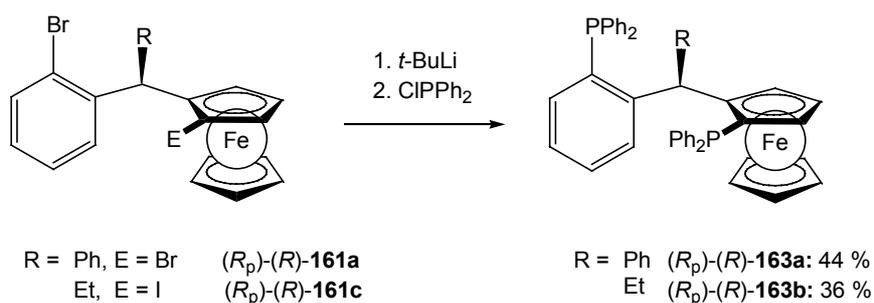
**Schema 108.** Darstellung der Ligandvorstufen  $(S_p)\text{-}(S)\text{-162a (= ent-161c)}$  und **b**.

Das verwendete *o*-Bromphenylzinkbromid (**152**) wurde ausgehend von *o*-Bromiodbenzol durch den in Kapitel 3.1.3 erwähnten Iod-Magnesium-Austausch und anschließende Transmetallierung mit  $\text{ZnBr}_2$  erhalten (Schema 109).

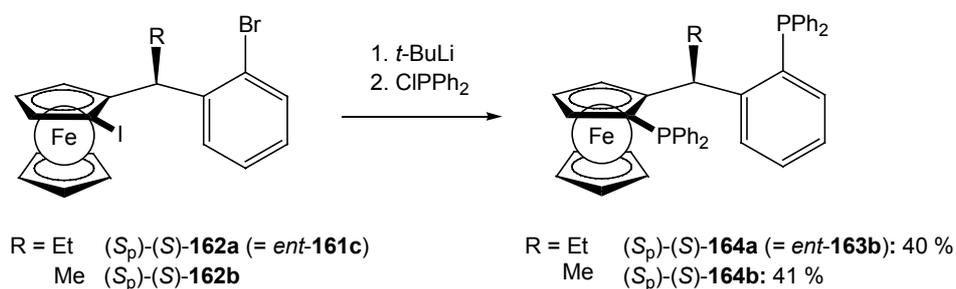


**Schema 109.** Darstellung von *o*-Bromphenylzinkbromid (**152**).

Die Anwesenheit eines Brom- und eines Iod-Substituenten in den Ligandenvorstufen **161** und **162** ermöglicht prinzipiell die Einführung zweier unterschiedlicher Phosphansubstituenten. Zu einer ersten Orientierung wurden **161** und **162** zunächst mit *t*-Butyllithium umgesetzt und die erhaltenen Dianionen mit Chlordiphenylphosphan abgefangen (Schema 110 und Schema 111).



**Schema 110.** Darstellung der neuen Ferrocenyl-1,5-diphosphanliganden  $(R_p)\text{-}(R)\text{-163a}$  und **b**.



**Schema 111.** Darstellung der neuen Ferrocenyl-1,5-diphosphanliganden  $(S_p)\text{-}(S)\text{-164a}$  (= *ent*-**163b**) und **b**.

Zusammenfassend gelang die Synthese neuer aryl- und alkylsubstituierter Ferrocenyl-1,5-diphosphanliganden  $(R_p)\text{-}(R)\text{-163a}$  und **b**, sowie  $(S_p)\text{-}(S)\text{-164a}$  und **b** mit den interessanten  $(S_p, \alpha S)$ - und  $(R_p, \alpha R)$ -Konfigurationen. Die entwickelte Synthesesequenz kann im Gegensatz zu der eingangs erwähnten Synthese der Liganden  $(S_p)\text{-}(S)\text{-149}$  und  $(S_p)\text{-}(R)\text{-150}$  auf den stöchiometrischen Einsatz eines chiralen Hilfsreagenzes verzichten. Zusätzlich ermöglicht sie durch breite Variationsmöglichkeiten den Zugang zu weiteren TANIAPHOS-analogen Diphosphan-Liganden.

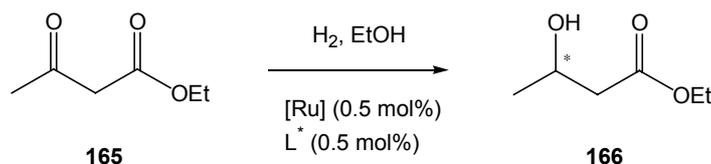
#### 4.1.3 Anwendung der neuen Ferrocenyl-1,5-diphosphanliganden auf die asymmetrische Katalyse

Im folgenden werden die Ergebnisse der asymmetrischen Hydrierungen unter Verwendung der Liganden **163a** und **b**, sowie **164a** und **b** zusammengefasst und den Resultaten, die mit TANIAPHOS sowie den Liganden **147a**, **147b**<sup>37</sup> und **149**<sup>143</sup> erzielt werden konnten, gegenübergestellt.

### 4.1.3.1 Asymmetrische Hydrierung von C=O-Doppelbindungen

Die Hydrierungsreaktionen wurden unter Verwendung von 0.5 mol% des Katalysators durchgeführt. Der Katalysator wurde hierzu *in situ* aus  $[\text{Ru}] = [\text{Ru}(\text{cod})(\text{C}_4\text{H}_7)_2/\text{HBr}]$  (0.5 mol%) und dem jeweiligen Liganden (0.5 mol%) hergestellt.<sup>191</sup>

Zunächst wurde die Hydrierung von Acetessigester (**165**) getestet (Schema 112, Tabelle 21).



**Schema 112.** Asymmetrische Ruthenium-katalysierte Hydrierung von Acetessigester (**165**).

**Tabelle 21.** Ergebnisse der asymmetrischen Ruthenium-katalysierten Hydrierung von Acetessigester (**165**).

Ligand	R	Druck [bar]	Temp. [°C]	Reaktions- zeit [h]	Umsatz [%] <sup>a</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>b</sup>	
	<b>144</b>	NMe <sub>2</sub>	50	50	8	100	96 ( <i>R</i> )
	<b>147b</b>	<i>i</i> -Pr	50	50	9	100	96 ( <i>R</i> )
	<b>163a</b>	Ph	50	50	17	100	92 ( <i>R</i> )
	<b>163a</b>		50	30	21.5	100	92 ( <i>R</i> )
	<b>163b</b>	Et	50	50	13	100	80 ( <i>R</i> )
	<b>163b</b>		50	30	14.5	91	91 ( <i>R</i> )
	<b>164b</b>	Me	50	50	16.5	100	83 ( <i>S</i> )
	<b>164b</b>		50	30	16.5	100	90 ( <i>S</i> )

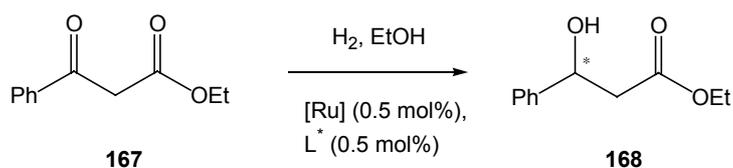
a) Der Umsatz wurde <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch bestimmt. b) Der Enantiomerenüberschuß wurde durch HPLC (Säule: Daicel Chiracel OD) bestimmt.

Es zeigt sich, dass die unter Verwendung der neuen Diphosphan-Liganden **163** und **164** erzielten Ergebnisse durchaus mit TANIAPHOS und dem *iso*-Propyl-substituierten

<sup>191</sup> a) J. P. Genêt, C. Pinel, S. Mallart, S. Jugé, S. Thorimbert, J. A. Lafitte, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 555; b) J. P. Genêt, C. Pinel, V. Ratovelmanana-Vidal, S. Mallart, X. Pfister, L. Bischoff, S. Darses, C. Galopin, J. A. Lafitte, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 675.

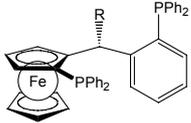
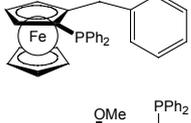
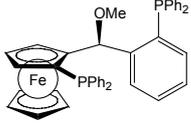
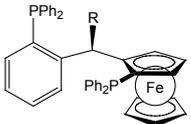
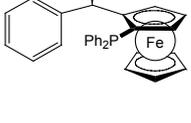
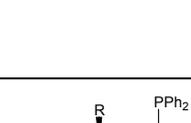
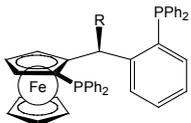
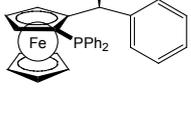
Liganden **147b** verglichen werden können. Es wurde beobachtet, dass die Selektivität mit zunehmender sterischer Hinderung des Substituenten R in der  $\alpha$ -Position des Liganden steigt (92 % *ee* für R = Ph gegenüber 90 % *ee* für R = Me). Weiterhin ließ sich die Selektivität aller neuen Diphosphan-Liganden durch Absenken der Reaktionstemperatur von 50 °C auf 30 °C um bis zu 11 % *ee* steigern, wie im Falle des Ethyl-substituierten Liganden **163b**.

Die Ergebnisse der asymmetrischen Hydrierung von Benzoylessigsäureethylester (**167**) (Schema 113) sind in Tabelle 22 aufgeführt.



**Schema 113.** Asymmetrische Ruthenium-katalysierte Hydrierung von Benzoylessigsäureethylester (**167**).

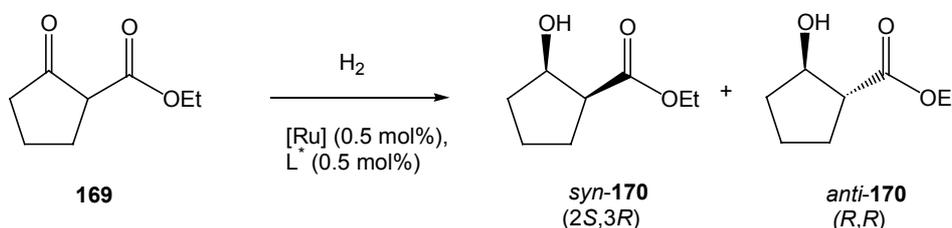
**Tabelle 22.** Ergebnisse der asymmetrischen Ruthenium-katalysierten Hydrierung von Benzoylessigsäureethylester (**167**).

Ligand	R	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Reaktions- zeit [h]	Umsatz [%] <sup>a</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>b</sup>	
	<b>144</b>	NMe <sub>2</sub>	50	50	12	100	95 ( <i>S</i> )
	<b>147b</b>	<i>i</i> -Pr	50	50	8	100	96 ( <i>S</i> )
	<b>149</b>	OMe	50	50	20	100	98 ( <i>R</i> )
	<b>163a<sup>c</sup></b>	Ph	50	50	23	100	84 ( <i>S</i> )
	<b>163a<sup>c</sup></b>		50	30	23	100	87 ( <i>S</i> )
	<b>163b</b>	Et	50	50	14	100	88 ( <i>S</i> )
	<b>163b</b>		50	30	21	100	91 ( <i>S</i> )
	<b>164a</b>	Et	50	50	13	100	88 ( <i>R</i> )
	<b>164b</b>	Me	50	50	13	100	94 ( <i>R</i> )
	<b>164b</b>		50	30	18	100	96 ( <i>R</i> )

a) Der Umsatz wurde <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch bestimmt. b) Der Enantiomerenüberschuß wurde durch HPLC (Säule: Daicel Chiralcel OD) bestimmt. c) Die Hydrierungsreaktionen wurden unter Verwendung von 1 mol% Katalysator durchgeführt.

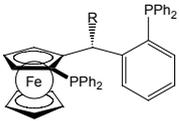
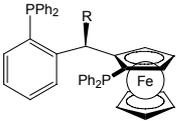
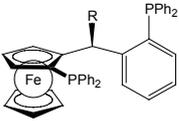
Auch bei der asymmetrischen Ruthenium-katalysierten Hydrierung von Benzoylessigsäureethylester (**167**) können durch Absenken der Reaktionstemperatur von 50 °C auf 30 °C die Enantioselektivitäten gesteigert werden. Bemerkenswerterweise nehmen bei dem sterisch anspruchsvolleren Benzoylessigsäureethylester (**167**), im Gegensatz zu den Resultaten von Acetessigester (**165**), die Enantioselektivitäten mit abnehmender Größe des Restes R der Liganden zu. So konnte das beste Resultat (96 % *ee*) unter Verwendung von Ligand **164b** erzielt werden. Dieses Ergebnis ist mit den mit TANIAPHOS (95 % *ee*) und Ligand **147b** (96 % *ee*) erzielten Ergebnissen vergleichbar. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die entgegengesetzte Konfiguration der Liganden **163b** und **164a** (= *ent*-**163b**) naturgemäß nur die Konfiguration des Hydrierungsproduktes **168** beeinflusst bei gleichbleibend guten Enantiomerenüberschüssen.

Die neuen Diphosphan-Liganden wurden weiterhin in der asymmetrischen Hydrierung von cyclischen  $\beta$ -Ketoestern getestet, wie z. B. von 2-Oxocyclopentancarbonsäureethylester (**169**) (Schema 114, Tabelle 23).



**Schema 114.** Asymmetrische Ruthenium-katalysierte Hydrierung von 2-Oxocyclopentancarbonsäureethylester (**169**).

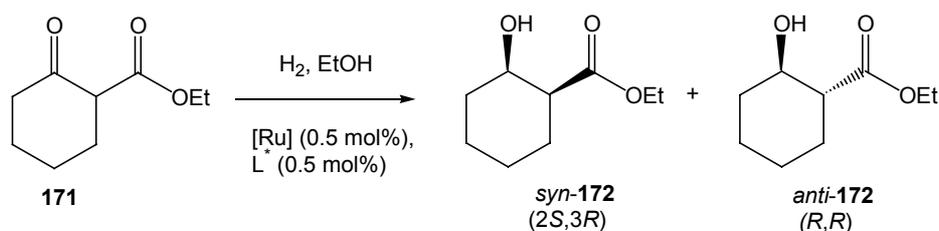
**Tabelle 23.** Ergebnisse der asymmetrischen Ruthenium-katalysierten Hydrierung von 2-Oxocyclopentancarbonsäureethylester (**169**).

Ligand	LM	Druck [bar]	Temp. [°C]	Reaktions- zeit [h]	Umsatz [%] <sup>a</sup>	<i>de</i> [%] <sup>b,c</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>b</sup>	
	<b>144</b>	EtOH/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50	50	63	quant.	98	91 ( <i>R,R</i> )
	<b>147a</b>	EtOH	50	RT	21	quant.	91	92 ( <i>S,S</i> )
	<b>163a</b>	EtOH	50	50	20.5	quant.	96	80 ( <i>R,R</i> )
	<b>163b</b>	EtOH	50	50	14	quant.	98	86 ( <i>R,R</i> )
	<b>164b</b>	EtOH	50	50	13	quant.	99	85 ( <i>S,S</i> )

a) Der Umsatz wurde <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch bestimmt. b) Der Enantiomerenüberschuß wurde durch HPLC (Säule: Daicel Chiracel OD) bestimmt. c) Das Haupt-Diastereomer ist das *anti*-Produkt.

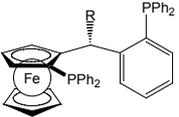
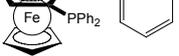
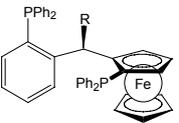
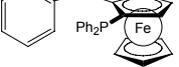
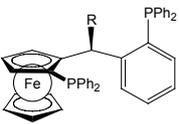
Auch im Fall des 2-Oxocyclopentancarbonsäureethylesters (**169**) konnten Diastereoselektivität und Enantioselektivität gesteigert werden, wenn von R = Ph, wie in Ligand **163a** (96 % *de*, 80 % *ee*), zu R = Et, wie in Ligand **163b** (98 % *de*, 86 % *ee*), gegangen wurde. Eine weitere Verringerung des sterischen Anspruchs zu R = Me erhöht zwar die Diastereoselektivität auf 99 % , nicht aber die Enantioselektivität (85 % *ee*). Ein Vergleich der mit den Liganden **147a** und **164b** erzielten Ergebnisse bestätigt die Beobachtungen von Lotz<sup>143</sup>, dass die Konfiguration des Chiralitätszentrums in der  $\alpha$ -Position der Ferrocenylseitenkette nicht die Konfiguration des Hydrierungsproduktes beeinflusst, sondern allein auf die erzielten Selektivitäten einwirkt.

Tabelle 24 fasst die Ergebnisse der Ruthenium-katalysierten Hydrierungsreaktionen von 2-Oxocyclohexancarbonsäureethylester (**171**) zusammen (Schema 115).



**Schema 115.** Asymmetrische Ruthenium-katalysierte Hydrierung von 2-Oxocyclohexancarbonsäureethylester (**171**).

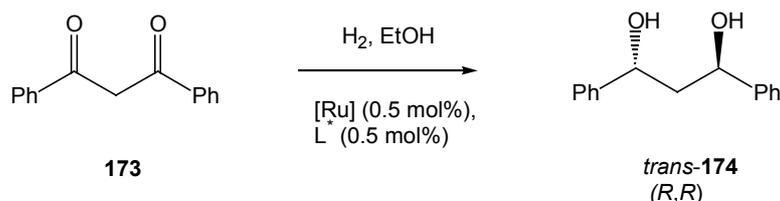
**Tabelle 24.** Ergebnisse der asymmetrischen Ruthenium-katalysierten Hydrierung von 2-Oxocyclohexancarbonsäureethylester (**171**).

Ligand	Druck [bar]	Temp. [°C]	Reaktionszeit [h]	Umsatz [%] <sup>a</sup>	<i>de</i> [%] <sup>b,c</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>b</sup> <i>syn-172</i>	<i>ee</i> [%] <sup>b</sup> <i>anti-172</i>
 <b>144</b>	50	50	63	quant.	11	97 (2 <i>S</i> , 3 <i>R</i> )	90 (2 <i>R</i> , 3 <i>R</i> )
 <b>147a</b>	50	50	31	quant.	6	83 (2 <i>R</i> , 3 <i>S</i> )	51 (2 <i>S</i> , 3 <i>S</i> )
 <b>163a</b>	50	50	20.5	quant.	12	73 (2 <i>S</i> , 3 <i>R</i> )	81 (2 <i>R</i> , 3 <i>R</i> )
 <b>163b</b>	50	50	14.5	quant.	3	83 (2 <i>S</i> , 3 <i>R</i> )	88 (2 <i>R</i> , 3 <i>R</i> )
 <b>164b</b>	50	50	18	quant.	76	80 (2 <i>R</i> , 3 <i>S</i> )	34 (2 <i>R</i> , 3 <i>R</i> )

a) Der Umsatz wurde <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch bestimmt. b) Der Enantiomerenüberschuß wurde durch HPLC (Säule: Daicel Chiracel OD) bestimmt. c) Das Haupt-Diastereomer ist das *anti*-Produkt.

Bemerkenswert sind die Ergebnisse der Hydrierung mit Ligand **164b**. Der im Vergleich zu den Liganden **144**, **147a**, **163a** und **b** guten Diastereoselektivität von 76 % steht eine nur geringe Enantioselektivität von 34 % für *anti-172* gegenüber. Auch der zu **164b** epimere Ligand **147a** weist für *anti-172* nur eine geringe Selektivität auf (51 %), wohingegen die Enantioselektivität für *syn-172* 83 % beträgt.

Die Ruthenium-katalysierte asymmetrische Hydrierung von symmetrischen 1,3-Diketonen unter Verwendung der neuen Liganden **163a** und **b**, sowie **164a** (= *ent-163b*) und **b** wurde exemplarisch am Beispiel des Dibenzoylmethans (**173**) durchgeführt (Schema 116, Tabelle 25).



**Schema 116.** Asymmetrische Ruthenium-katalysierte Hydrierung von Dibenzoylmethan (**173**).

**Tabelle 25.** Ergebnisse der asymmetrischen Ruthenium-katalysierten Hydrierung von Dibenzoylmethan (**173**).

Ligand	R	Druck [bar]	Temp. [°C]	Reaktions- zeit [h]	Umsatz [%] <sup>a</sup>	<i>de</i> [%] <sup>b,c</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>b</sup>	
	<b>147a</b>	Me	50	RT	12	100	99	99 ( <i>R,R</i> )
	<b>149</b>	OMe	50	50	36	100	>99	>99 ( <i>R,R</i> )
	<b>163a</b>	Ph	50	50	13.5	100	60	3 ( <i>R,R</i> )
	<b>163b</b>	Et	50	50	19.5	71	>99	90 ( <i>S,S</i> ) <sup>d</sup>
	<b>164a</b>	Et	50	50	19	67	>99	98 ( <i>R,R</i> ) <sup>d</sup>
	<b>164b</b>	Me	50	50	16.5	100	>99	97 ( <i>R,R</i> )
	<b>(ent-163b)</b>							

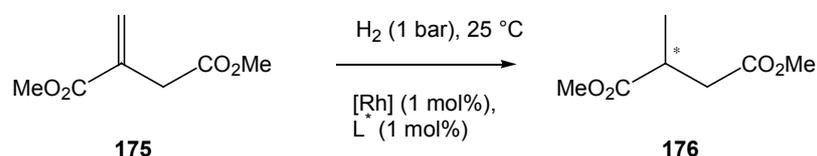
a) Der Umsatz wurde <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch bestimmt. b) Der Enantiomerenüberschuß wurde durch HPLC (Säule: Daicel Chiracel OD-H) bestimmt. c) Das Haupt-Diastereomer ist das *trans*-Produkt. d) Die HPLC-Spektren sind im Anhang (Kap. 9, S. 243) aufgeführt.

Die Ergebnisse der asymmetrischen Hydrierungsreaktionen von Dibenzoylmethan (**173**) zeigen besonders deutlich den Einfluss, den allein die Variation des Restes R in den Liganden **163a** und **b**, sowie **164a** und **b** auf die erzielten Selektivitäten nehmen kann. Während unter Verwendung von Ligand **163a** bei 60 % *de* fast keine Enantioselektivität beobachtet werden konnte (3 % *ee* (*R,R*)), wurde mit Ligand **164b** bei diastereoselektiver Bildung von *trans*-**174** (99 % *de*) ein ausgezeichneter *ee* von 97 % (*R,R*) erreicht. Im Falle der enantiomeren, Ethylsubstituierten Liganden **163b** und **164a** (= *ent*-**163b**) wurden überraschenderweise stark unterschiedliche Enantioselektivitäten beobachtet (90 bzw. 98 % *ee*). In den Produktgemischen konnte die Bildung von Nebenprodukten beobachtet werden, was

zusammen mit den vergleichsweise geringen Umsätzen (67 und 71%) und den erzielten unterschiedlichen Selektivitäten ein Hinweis auf eine z.B. konfigurationelle Instabilität der mit diesen Liganden gebildeten Katalysator-Systeme sein könnte. Zur Verdeutlichung sind die HPLC-Spektren der erhaltenen Produktgemische im Anhang (Kap. 9, S. 243) aufgeführt.

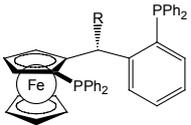
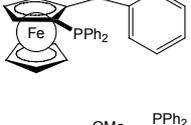
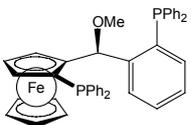
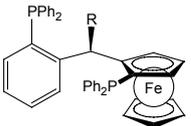
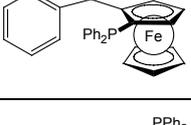
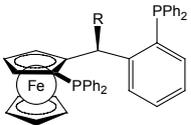
#### 4.1.3.2 Asymmetrische Hydrierung von C=C-Doppelbindungen

Als Testreaktion für die asymmetrische Rhodium-katalysierte Hydrierung von C=C-Doppelbindungen wurde zunächst die Hydrierung von Dimethylitaconat (**175**) gewählt (Schema 117, Tabelle 26). Der Katalysator (1 mol%) wurde *in situ* aus  $[\text{Rh}] = \text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4$  (1 mol%) und dem jeweiligen Liganden (1 mol%) hergestellt.



**Schema 117.** Asymmetrische Rhodium-katalysierte Hydrierung von Dimethylitaconat (**175**).

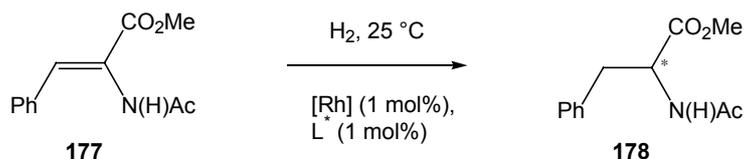
**Tabelle 26.** Ergebnisse der asymmetrischen Rhodium-katalysierten Hydrierung von Dimethylitaconat (**175**).

Ligand	R	LM	Reaktionszeit [h]	Umsatz [%] <sup>a</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>b</sup>	
	<b>144</b>	NMe <sub>2</sub>	MeOH	14	100	91 ( <i>R</i> )
	<b>147b</b>	<i>i</i> -Pr	MeOH	4	100	98 ( <i>R</i> )
	<b>149</b>	OMe	MeOH/Toluol	0.5	100	98 ( <i>S</i> )
	<b>163a</b>	Ph	MeOH	4.5	100	85 ( <i>R</i> )
	<b>163b</b>	Et	MeOH	2.5	100	91 ( <i>R</i> )
	<b>164b</b>	Me	MeOH	4	100	96 ( <i>S</i> )

a) Der Umsatz wurde <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch bestimmt. b) Der Enantiomerenüberschuß wurde durch HPLC (Säule: Daicel Chiracel OD) bestimmt.

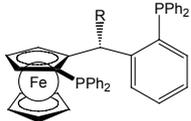
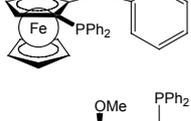
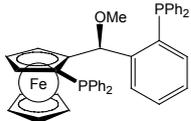
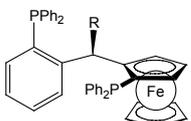
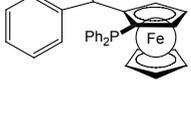
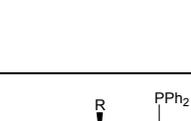
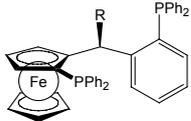
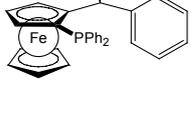
Alle drei Liganden ergaben nach Reaktionszeiten von 2.5 bis 4.5 Stunden quantitativen Umsatz unter milden Reaktionsbedingungen (Tabelle 26). Während mit Ligand **163b**, wie auch mit TANIAPHOS (**144**), eine Enantioselektivität von 91 % erzielt werden konnte, konnte diese unter Verwendung von Ligand **164b** sogar auf 96 % *ee* (*S*) gesteigert werden.

Als weiteres Testsystem zur Rhodium-katalysierten Hydrierung von C=C-Doppelbindungen wurde *N*-Acetyldehydrophenylalaninmethylester (**177**) gewählt (Schema 118, Tabelle 27).



**Schema 118.** Asymmetrische Rhodium-katalysierte Hydrierung von *N*-Acetyldehydrophenylalaninmethylester (**177**).

**Tabelle 27.** Ergebnisse der asymmetrischen Rhodium-katalysierten Hydrierung von *N*-Acetyldehydrophenylalaninmethylester (**177**).

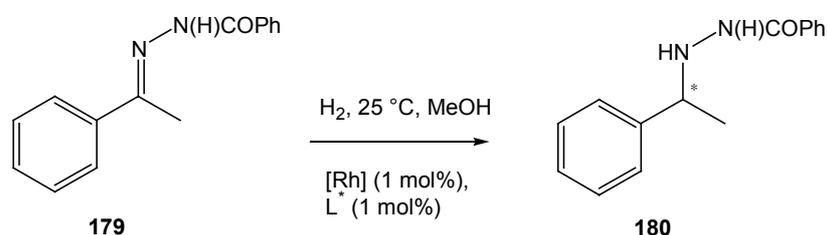
Ligand	LM	Druck [bar]	Reaktionszeit [h]	Umsatz [%] <sup>a</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>b</sup>
	<b>144</b> MeOH/Toluol (1:1)	1	0.5	100	95 ( <i>R</i> )
	<b>147b</b> MeOH/Toluol (1:1)	1	4	100	97 ( <i>R</i> )
	<b>149</b> MeOH/Toluol (1:1)	1	1.5	100	99 ( <i>S</i> )
	<b>163a</b> MeOH/Toluol (1:1)	1	16.5	16	64 ( <i>R</i> )
	<b>163a</b> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH (10:1) <sup>c</sup>	1	3.5	100	90 ( <i>R</i> )
	<b>163b</b> MeOH/Toluol (1:1)	1	4	Spuren	50 ( <i>R</i> )
	<b>163b</b> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH (10:1) <sup>c</sup>	1	3.5	100	86 ( <i>R</i> )
	<b>164a</b> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH (10:1) <sup>c</sup>	1	6	100	88 ( <i>S</i> )
	( <i>ent</i> - <b>163b</b> ) <b>164b</b> MeOH/Toluol (1:1)	1	4	50	86 ( <i>S</i> )
	<b>164b</b> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH (10:1) <sup>c</sup>	1	4	100	94 ( <i>S</i> )

a) Der Umsatz wurde <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch bestimmt. b) Der Enantiomerenüberschuß wurde durch GC (Säule: Chirasil-*L*-Val) bestimmt. c) Doppelte Konzentration im Vergleich zu den anderen Reaktionen.

In der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von *N*-Acetyldehydrophenylalaninmethylester (**177**) konnten unter Verwendung der neuen Diphosphanliganden sowohl der Umsatz als auch die erzielten Enantioselektivitäten durch die Verwendung eines Lösungsmittelgemischs von Dichlormethan/Methanol (10:1) statt Methanol/Toluol (1:1) beachtlich gesteigert werden. Dabei erwies es sich weiterhin als bedeutsam, zunächst alle Reaktanden in Dichlormethan zu lösen und anschließend Methanol zuzugeben. Wie schon bei den zuvor untersuchten asymmetrischen Katalysen erwies sich der Methyl-substituierte Ligand **164b** unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen als selektiver (94 % *ee*) als z. B. der Phenyl-substituierte Ligand **163a** (90 % *ee*).

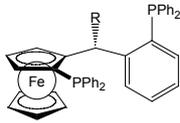
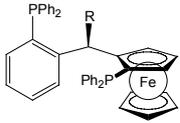
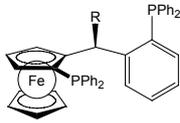
#### 4.1.3.3 Asymmetrische Hydrierung von C=N-Doppelbindungen

Abschließend wurde als Testsystem für die Darstellung chiraler Amine die Rhodium-katalysierte Hydrierung von 1-Phenyl-1-(2-benzoylhydrazino)ethan (**179**) untersucht (Schema 119, Tabelle 28). Der Katalysator (1 mol%) wurde hierzu *in situ* aus  $[\text{Rh}] = \text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4$  (1 mol%) und dem jeweiligen Liganden (1 mol%) hergestellt.



**Schema 119.** Rhodium-katalysierte Hydrierung von 1-Phenyl-1-(2-benzoylhydrazino)ethan (**179**).

**Tabelle 28.** Ergebnisse der Rhodium-katalysierten Hydrierung von 1-Phenyl-1-(2-benzoylhydrazino)ethan (**179**).

Ligand	R	Druck [bar]	Reaktions- zeit [h]	Umsatz [%] <sup>a</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>b</sup>	
	<b>144</b>	NMe <sub>2</sub>	50	22-24	40	45 ( <i>S</i> )
	<b>147a</b>	Me	30	22-24	quant.	43 ( <i>S</i> )
	<b>147c</b>	H	30	22-24	quant.	53 ( <i>R</i> )
	<b>163a</b>	Ph	30	22	quant.	65 ( <i>S</i> )
	<b>163b</b>	Et	30	22	quant.	59 ( <i>S</i> )
	<b>164b</b>	Me	30	22	quant.	59 ( <i>R</i> )

a) Der Umsatz wurde <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch bestimmt. b) Der Enantiomerenüberschuß wurde durch HPLC (Säule: Daicel Chiracel OJ) bestimmt.

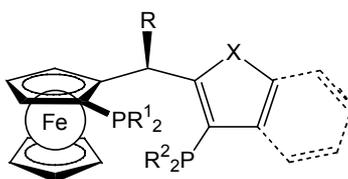
Die Rhodium-katalysierte Hydrierung von C=N-Doppelbindungen verläuft unter Verwendung TANIAPHOS-analoger Ferrocenyl-1,5-diphosphanliganden häufig mit mittelmäßigen Enantioselektivitäten.<sup>37</sup> Erstaunlicherweise wurden bisher die besten Resultate unter Verwendung des in  $\alpha$ -Position unsubstituierten Liganden **147c** erhalten (quantitativer Umsatz, 53 % *ee* (*R*)). Die Enantioselektivitäten konnten durch Verwendung der neuen Ferrocenyl-1,5-diphosphanliganden **163a** und **163b**, sowie **164b** bei ebenfalls quantitativem Umsatz nach einer Reaktionszeit von 22 h bei 25 °C und 30 bar Wasserstoffdruck generell verbessert werden. Erstaunlicherweise konnte, wie bei der Ruthenium-katalysierten Hydrierung von Acetessigester (**165**), das beste Resultat (65 % *ee*, (*R*)) unter Einsatz des Phenyl-substituierten Diphosphan-Liganden **163a** erhalten werden.

#### 4.1.4 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend waren die unter Verwendung der neuen Ferrocenyl-1,5-diphosphan-Liganden **163a** und **b**, sowie **164a** (= *ent*-**163b**) und **b** erzielten Resultate durchaus vergleichbar mit den unter Einsatz der Liganden **147a-c** und TANIAPHOS (**144**) erzielten Ergebnisse. Dabei konnte bis auf die asymmetrischen Hydrierungen von Acetessigester (**165**) und 1-Phenyl-1-(2-benzoylhydrazino)ethan (**179**) eine Steigerung der Enantioselektivitäten

mit abnehmender sterischer Hinderung des Restes R in der  $\alpha$ -Position der Seitenkette der Ferrocenyl-Liganden festgestellt werden. Trotz der vielversprechenden Ergebnisse unter Einsatz des Methyl-substituierten Ligands **164a** gelang es nicht, die Resultate des mit der Methoxy-Gruppe substituierten Liganden **149** zu übertreffen.

Zu einer weiteren Optimierung der Ligandenstruktur wird deshalb zur Zeit im Rahmen eines Forschungspraktikums unter Anwendung des gleichen Synthesprinzips die Darstellung neuer Heteroaryl-substituierter TANIAPHOS-analoger Systeme **181** untersucht (Abbildung 22).



**181:** X = S, O

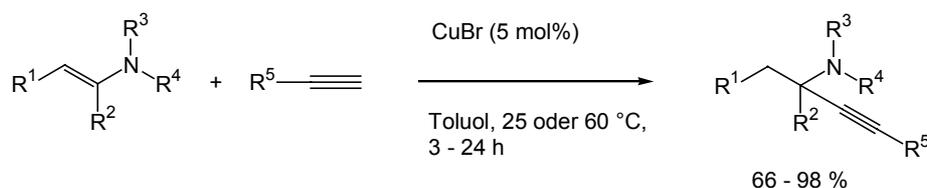
**Abbildung 22.** Strukturvorschlag für neue, heteroarylsubstituierte Ferrocenyl-1,5-diphosphanliganden **181**.

## 4.2 Neuer Syntheseweg zur Darstellung JOSIPHOS-analoger Ferrocenyl-Liganden

### 4.2.1 Einleitung

Die in der Einleitung erwähnte große industrielle Bedeutung JOSIPHOS-analoger Ligandsysteme<sup>192</sup> zeigt sich in der mit ihnen verbundenen umfangreichen Patent-Literatur.<sup>193</sup> Dabei basiert die Darstellung dieser wichtigen Ferrocenyl-Diphosphanliganden noch immer auf der in Schema 4 aufgeführten, ineffizienten Racematspaltung zur Synthese des enantiomerenreinen Ferrocenyl-Acetats **11**.

In Kooperation mit *Gommermann* wurde deshalb untersucht, ob durch die in unserem Arbeitskreis entwickelte Kupfer-katalysierte Darstellung chiraler Propargylamine<sup>194</sup> aus einem Enamin und einem terminalen Alkin (Schema 120) ein neuer Zugang zu JOSIPHOS-analogen Ligandsystemen entwickelt werden kann.



**Schema 120.** Darstellung von Propargylaminen durch Kupfer-katalysierte Addition von Alkinen an Enamine.<sup>194</sup>

Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang die kürzlich von *Gommermann*<sup>195</sup> entwickelte Kupfer-katalysierte Drei-Komponenten-Reaktion, die im Gegensatz zu der in Schema 120 aufgeführten Methode auf eine Darstellung der oft empfindlichen Enamine verzichten kann und damit auch nicht enolisierbare Aldehyde als Startmaterialien zulässt. Durch die Gegenwart von QUINAP als chiraalem Liganden oder die Verwendung eines chiralen, sekundären Amins konnte mit Hilfe dieser Drei-Komponenten-Reaktion sogar die

<sup>192</sup> A. Togni, *Chimia* **1996**, *50*, 86.

<sup>193</sup> Eine Auswahl: a) B. Pugin, M. Müller, F. Spindler, **1992**, EP 0496699; b) B. Pugin, **1996**, EP 0728768; B. Pugin, **1996**, WO 96/32400; c) B. Pugin, H. Landert, **1998**, WO 98/01457; d) O. Werbitzky, **1995**, WO 97/03052; e) R. Fuchs, J. P. Roduit, **1995**, EP 744401; f) R. Fuchs, **1996**, EP 803502; g) E. Broger, Y. Cramer, P. Jones, **1997**, WO 99/01453; h) E. Broger, R. Buchecker, Y. Cramer, T. Lukac, **1995**, EP 749953; i) E. Broger, Y. Cramer, R. Schmid, T. Siegfried, **1994**, EP 691325; j) W. Brieden, **1996**, EP 85198.

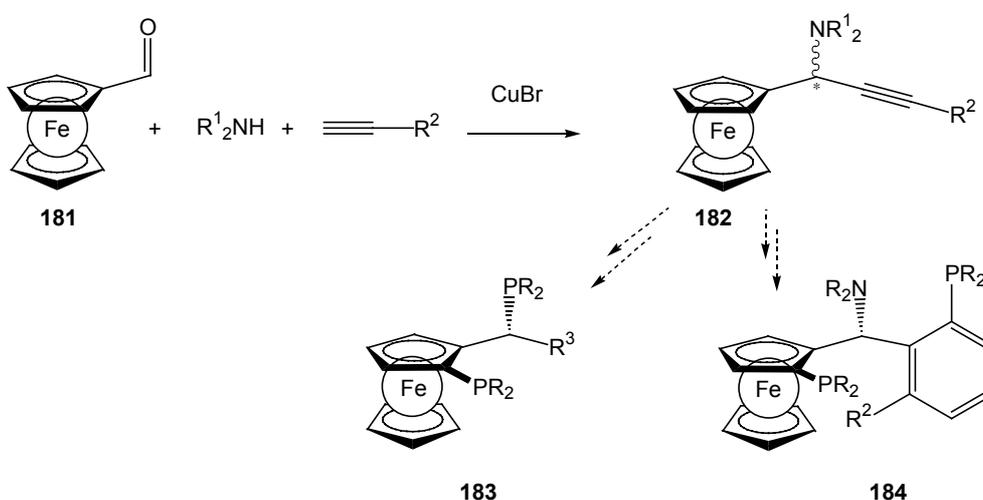
<sup>194</sup> a) C. Koradin, K. Polborn, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2651; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2535; b) C. Koradin, N. Gommermann, K. Polborn, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2797.

<sup>195</sup> N. Gommermann, unveröffentlichte Ergebnisse.

Darstellung enantiomerenangereicherter Propargylamine in guten Ausbeuten und Stereoselektivitäten realisiert werden.

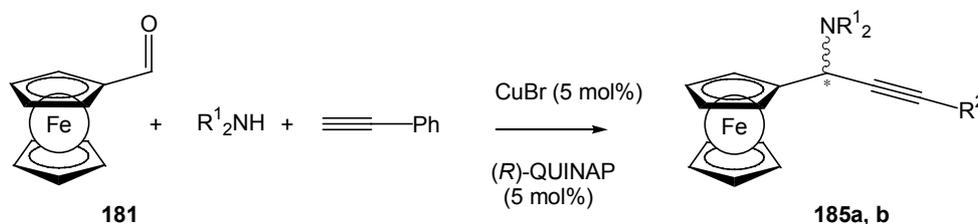
#### 4.2.2 Neue Synthese JOSIPHOS-analoger Ferrocenyl-Liganden

Ließe sich die Drei-Komponenten Reaktion mit guten Stereoselektivitäten zur Darstellung Ferrocenyl-substituierter chiraler Propargylamine des Typs **182** einsetzen, würde dies einen völlig neuen Zugang zu den Klassen der JOSIPHOS-, aber auch TANIAPHOS-Liganden **183** und **184** ermöglichen (Schema 121).



**Schema 121.** Synthese JOSIPHOS- oder TANIAPHOS-analoger Ferrocenyl-Liganden **183** und **184** über Ferrocenyl-substituierte, chirale Propargylamine **182**.

Deshalb wurde zunächst die enantioselektive Drei-Komponenten Reaktion unter Verwendung von QUINAP als Liganden getestet (Schema 122, Tabelle 29).



**Schema 122.** Darstellung der chiralen, Ferrocenyl-substituierten Propargylamine **185a** und **b** unter Verwendung von QUINAP.<sup>195</sup>

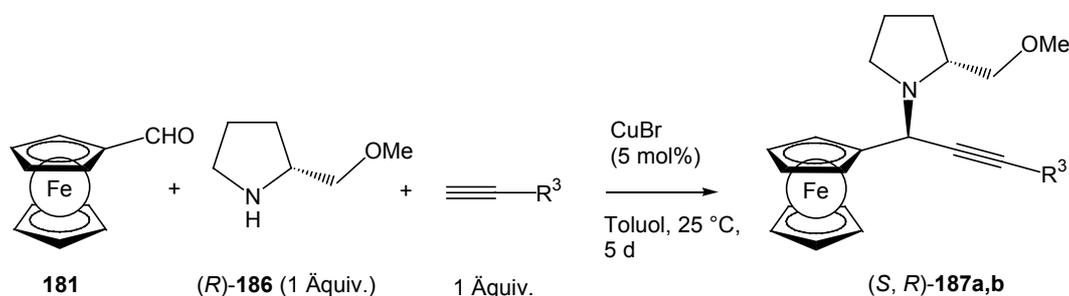
**Tabelle 29.** Synthese chiraler, Ferrocenyl-substituierter Propargylamine **185a** und **b** unter Verwendung von QUINAP.

Eintrag	Amin (R <sup>1</sup> )	Ergebnis	
		Ausbeute <b>185</b> [%]	<i>ee</i> [%]
1	Allyl	<b>a</b> : 76	70 <sup>a</sup>
2	Benzyl	<b>b</b> : 81	76 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Die absolute Konfiguration konnte noch nicht bestimmt werden.

Die unter Verwendung von Ferrocen-carbaldehyd **181** erhaltenen Resultate stimmen mit den von *Gommermann* bei der Verwendung anderer Substrate gemachten Beobachtungen überein. Hiernach können mit zunehmender sterischer Hinderung der Reste R<sup>1</sup> des sekundärenamins die Enantioselektivitäten der Drei-Komponenten Reaktion gesteigert werden. So wurde mit Diallylamin ein Enantiomerenüberschuss von 70 % erzielt (Eintrag 1), während er mit Dibenzylamin auf 76 % *ee* gesteigert werden konnte (Eintrag 2).

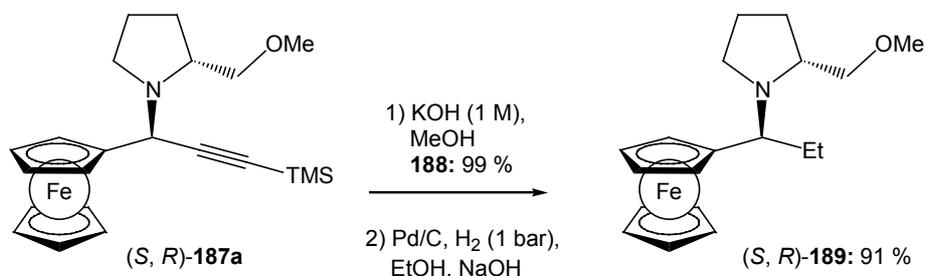
Wesentlich höhere Stereoselektivitäten wurden unter Verwendung des chiralen Prolin-Derivats **186** erhalten (Schema 123, Tabelle 30).

**Schema 123.** Synthese chiraler, Ferrocenyl-substituierter Propargylamine (*S*, *R*)-**187a** und **b** unter Verwendung des chiralen Prolin-Derivats **186**.<sup>195</sup>**Tabelle 30.** Synthese chiraler, Ferrocenyl-substituierter Propargylamine (*S*, *R*)-**187a** und **b** unter Verwendung des chiralen Prolin-Derivats **186**.

Eintrag	Alkin (R <sup>3</sup> )	Ergebnis	
		Ausbeute <b>187</b> [%]	<i>de</i> [%] <sup>a</sup>
1	TMS	<b>a</b> : 67	>98
2	Ph	<b>b</b> : 74	>98

<sup>a</sup> Die Bestimmung der absoluten Konfiguration und der Diastereoselektivität werden in Schema 125 bzw. Schema 126 (S. 119 und S. 120) erläutert.

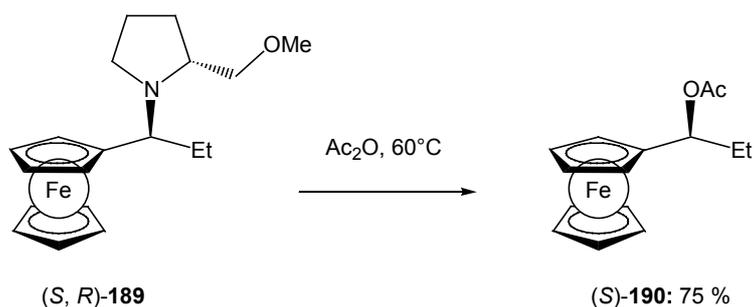
Zur Entwicklung einer kompletten Synthesesequenz sollte ausgehend von dem Propargylamin (*S, R*)-**187a** zunächst ein Ethyl-substituiertes JOSIPHOS-Analogon hergestellt werden. Daher wurde ausgehend von (*S, R*)-**187a** erst die TMS-Gruppe entfernt und die Dreifachbindung mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium auf Aktivkohle reduziert (Schema 124).



**Schema 124.** Darstellung der Ligandvorstufe (*S, R*)-**189**.

Leider gelang ausgehend von dem Ethyl-substituierten Ferrocenyl-Amin (*S, R*)-**189** die diastereoselektive *ortho*-Lithiierung zur Einführung der planaren Chiralität nicht.<sup>196</sup> Deshalb wurde über das Ferrocenyl-Acetat (*S*)-**190** eine Dimethylamin-Einheit als *ortho*-dirigierende Gruppe eingeführt.

Das bereits aus der Synthese neuer TANIAPHOS-analoger Diphosphanliganden (Kapitel 4.1) bekannte Ferrocenyl-Acetat (*S*)-**190** wurde dabei durch Umsetzen desamins (*S, R*)-**189** mit Essigsäureanhydrid bei 60 °C erhalten (Schema 125).<sup>197</sup>

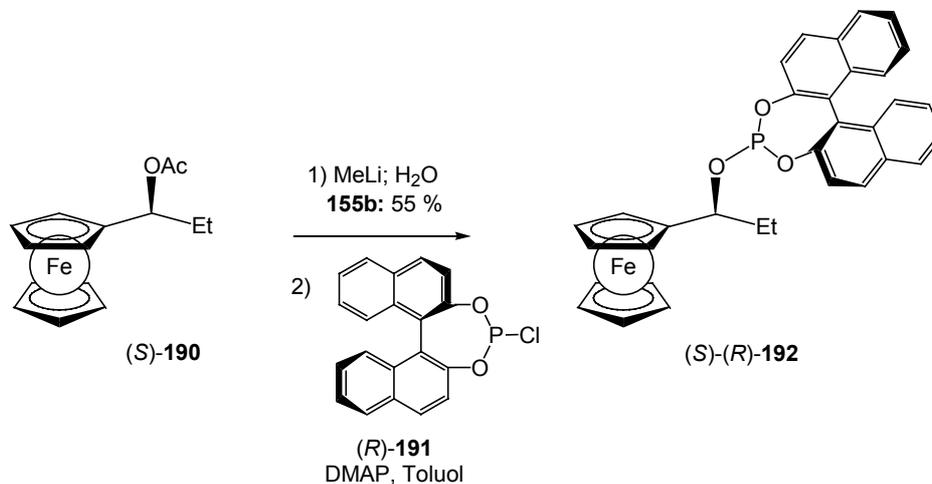


**Schema 125.** Darstellung des Ferrocenyl-Acetats (*S*)-**190**.

<sup>196</sup> L. Xiao, K. Mereiter, W. Weissensteiner, M. Widhalm, *Synthesis* **1999**, 8, 1354.

<sup>197</sup> C. Ganter, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1157.

Da die ausgehend von dem Propargylamin (*S, R*)-**187a** durchgeführten Reaktionen nicht die Konfiguration der  $\alpha$ -Position beeinflussen, wurde das Ferrocenyl-Acetat (*S*)-**190** als Startpunkt zur Bestimmung der absoluten Konfiguration und der Diastereomenüberschüsse der chiralen Propargylamine (*S, R*)-**187a** und **b** gewählt (Schema 126).



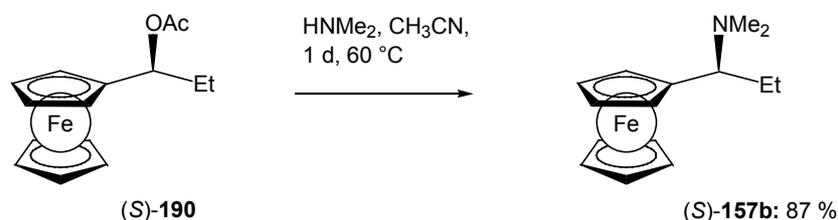
**Schema 126.** Bestimmung der absoluten Konfiguration und des Enantiomerenüberschusses des Acetats (*S*)-**190**.

Dabei wurde das Acetat (*S*)-**190** zur Verseifung bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Methyllithium umgesetzt. Nach der Hydrolyse wurde der entsprechende Alkohol erhalten, dessen absolute Konfiguration durch Vergleich der Vorzeichen der Drehwerte der Alkohole (*S*)-**155b** und (*R*)-**156a** zu (*S*) bestimmt werden konnte. Da mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie keine ausreichende Trennung zur Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse erzielt werden konnte und leider im Falle der Alkohole (*S*)-**155b** und (*R*)-**156a** stark unterschiedliche Zahlenwerte der Drehwerte erhalten wurden, wurde der aus dem Acetat (*S*)-**190** erhaltene Alkohol (*S*)-**155b** in Gegenwart von DMAP mit dem Chlorid (*R*)-**191** umgesetzt und das erhaltene Phosphonit (*S*)-(*R*)-**192** <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht.<sup>198</sup> Die beiden diastereomeren Phosphoratome des racemischen Phosphonits *rac*-**192** zeigen eine Differenz von 0.8 ppm im <sup>31</sup>P-NMR und können somit gut voneinander unterschieden werden. Im <sup>31</sup>P-NMR der Verbindung (*S*)-(*R*)-**192** wurde allein die Anwesenheit eines Diastereomeren nachgewiesen.

Wie bereits in Kapitel 4.1 erwähnt, verläuft die Umsetzung des Ethyl-substituierten Ferrocenyl-Acetats (*S*)-**190** mit Dimethylamin sehr langsam. Da die Darstellung des

<sup>198</sup> a) S. D. Pastor, S. P. Shum, R. K. Rodebaugh, A. D. Debellis, F. H. Clarke, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 900;  
 b) P. H. Dussault, K. R. Woller, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1556.

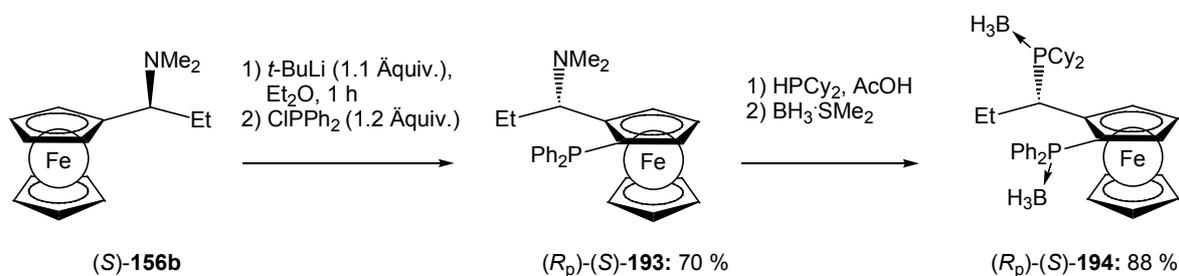
reaktiveren Chloracetats ausgehend von (*S*)-**189** lediglich zur Bildung von Zersetzungsprodukten führte, wurde zur Beschleunigung der Reaktion das Acetat (*S*)-**190** unter Erwärmen mit Dimethylamin umgesetzt. Um ein Entweichen desamins zu verhindern, wurde die Reaktion in einem Hochdruck-Reaktionsgefäß durchgeführt (Schema 127).



**Schema 127.** Darstellung des Amins (*S*)-**157b**.

Mit dieser Methode konnte das Amin (*S*)-**157b** nach einem Tag Reaktionszeit in 87 % Ausbeute erhalten werden.

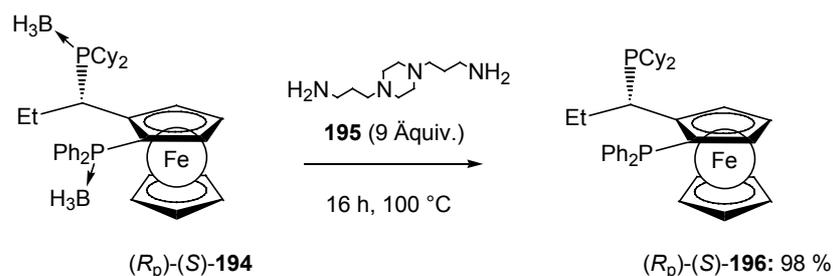
Diastereoselektive *ortho*-Lithiierung mit *t*-Butyllithium und anschließendes Abfangen mit Chlordiphenylphosphan führten zu dem Monophosphan (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-**193**. Nukleophile Substitution der Dimethylamino-Funktion mit Dicyclohexylphosphan in Gegenwart konzentrierter Essigsäure ergab nach Umsetzung mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex das Boran-geschützte Diphosphan (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-**194** (Schema 128).



**Schema 128.** Darstellung des Boran-geschützten Diphosphans (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-**194**.

In Versuchen zur Entschützung des Diphosphan-Boran-Komplexes (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-**194** mit Diethylamin konnte nur das Startmaterial zurückgewonnen werden. Deshalb wurde der Komplex (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-**194** nach einer von Gavriouchine<sup>199</sup> entwickelten Methode mit 1,4-Bis-(3-aminopropyl)piperazin **195** umgesetzt, das das Boran wesentlich besser komplexieren und damit entfernen kann (Schema 129).

<sup>199</sup> A. Gavriouchine, unveröffentlichte Ergebnisse.

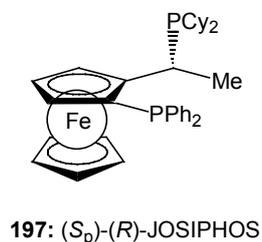


**Schema 129.** Entsch\u00fctzen von  $(R_p)-(S)\text{-194}$  mit 1,4-Bis-(3-aminopropyl)piperazin **195**.

Auch unter Verwendung dieser neuen Methode waren ein gro\u00dfer \u00dcberschuss des Piperazins **195** und drastische Reaktionsbedingungen n\u00f6tig (16 h, 100 °C), um beide Phosphan-Einheiten zu entsch\u00fctzen. Der neue Ethyl-substituierte, JOSIPHOS-analoge Ligand  $(R_p)-(S)\text{-196}$  ist luftempfindlich und wurde daher nach dem Entsch\u00fctzen als L\u00f6sung in trockenem Dichlormethan unter Argon aufbewahrt.

#### 4.2.3 Anwendung des neuen Ethyl-substituierten JOSIPHOS-analogen Diphosphan-Liganden $(R_p)-(S)\text{-196}$ in der asymmetrischen Katalyse

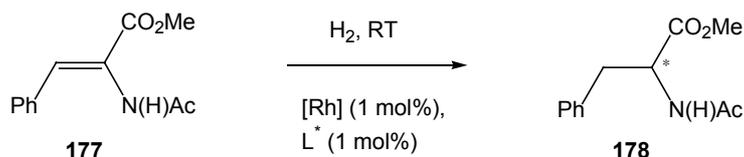
Um einen \u00dcberblick \u00fcber die Effizienz des neuen Diphosphanliganden  $(R_p)-(S)\text{-196}$  in der asymmetrischen Katalyse zu erhalten, wurde er in der Rhodium-katalysierten Hydrierung von C=C-Doppelbindungen, in der Rhodium-katalysierten Hydroborierung und in der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung getestet. Die erhaltenen Resultate wurden mit den unter Verwendung von  $(S_p)-(R)\text{-JOSIPHOS}$  (**197**) (Abbildung 23) erzielten Ergebnissen verglichen.<sup>26</sup>



**Abbildung 23.**  $(S_p)-(R)\text{-JOSIPHOS}$ .

### 4.2.3.1 Asymmetrische Hydrierung von C=C-Doppelbindungen.

Als Testreaktion wurde die asymmetrische Rhodium-katalysierte Hydrierung von *N*-Acetyldehydrophenylalaninmethylester (**177**) gewählt (Schema 130, Tabelle 31). Der Katalysator (1 mol%) wurde *in situ* aus [Rh] = Rh(cod)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (1 mol%) und dem jeweiligen Liganden (1 mol%) hergestellt.



**Schema 130.** Asymmetrische Rhodium-katalysierte Hydrierung von *N*-Acetyldehydrophenylalaninmethylester (**177**).

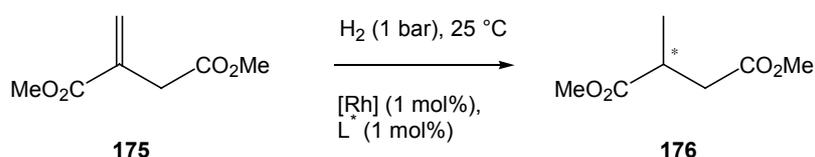
**Tabelle 31.** Ergebnisse der asymmetrischen Rhodium-katalysierten Hydrierung von *N*-Acetyldehydrophenylalaninmethylester (**177**).

Eintrag	Ligand (L*)	LM	Temp. [°C]	Reaktions- zeit	Umsatz [%]	<i>ee</i> <sup>c</sup> [%]
1	<b>197</b> <sup>a</sup> (JOSIPHOS)	MeOH	35	20 min	100	96 ( <i>R</i> )
2	<b>196</b> <sup>b</sup>	MeOH	35	30 min	87	75 ( <i>S</i> )
3	<b>196</b> <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH (10 :1)	25	40 min	42	85 ( <i>S</i> )
4	<b>196</b> <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH (10 :1)	25	3 h	100	81 ( <i>S</i> )

<sup>a</sup> Unter Verwendung von [Rh] = [Rh(nbd)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>. <sup>b</sup> Unter Verwendung von [Rh] = [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>. <sup>c</sup> Der Enantiomeren-überschuss wurde durch GC (Säule: Chirasil-*L*-Val) bestimmt. Die absolute Stereochemie wurde durch Vergleich mit Literaturdaten ermittelt.

Es zeigte sich, dass bei Anwendung der für JOSIPHOS ((*S*<sub>p</sub>)-(*R*)-**197**) so erfolgreichen Reaktionsbedingungen sowohl Umsatz auch Enantioselektivität für das Ethyl-JOSIPHOS (*R*<sub>p</sub>)-(*S*)-**196** niedriger waren als die mit (*S*<sub>p</sub>)-(*R*)-**197** erzielten Resultate (Eintrag 2). Der Wechsel des Lösungsmittels von Methanol zu dem für die TANIAPHOS-analogen Diphosphanliganden bereits erfolgreich eingesetzten System Dichlormethan/Methanol (10:1) steigerte die Enantioselektivität auf 85 %. Allerdings sank der Umsatz weiter (42 %, Eintrag 3). Erst nach 3 h Reaktionszeit wurde ein quantitativer Umsatz bei einer Enantioselektivität von 81 % erzielt (Eintrag 4).

Weiterhin wurde die Rhodium-katalysierte Hydrierung von Dimethylitaconat (**175**) studiert (Schema 131, Tabelle 32).



**Schema 131.** Asymmetrische Rhodium-katalysierte Hydrierung von Dimethylitaconat (**175**).

**Tabelle 32.** Ergebnisse der asymmetrischen Rhodium-katalysierten Hydrierung von Dimethylitaconat (**175**).

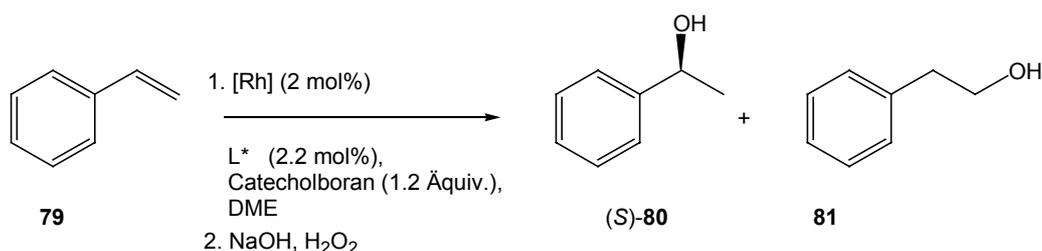
Eintrag	Ligand (L*)	Reaktionszeit	Umsatz [%]	<i>ee</i> <sup>c</sup> [%]
1	<b>197<sup>a</sup></b> (JOSIPHOS)	30 min	100	96-99 ( <i>S</i> )
2	<b>196<sup>b</sup></b>	21 h	14	99 ( <i>R</i> )

<sup>a</sup> Unter Verwendung von [Rh] = [Rh(nbd)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>. <sup>b</sup> Unter Verwendung von [Rh] = [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>. <sup>c</sup> Der Enantiomeren-überschuss wurde durch HPLC (Säule: Chiracel OD) bestimmt. Die absolute Stereochemie wurde durch Vergleich mit Literaturdaten ermittelt.

Bei der Rhodium-katalysierten Hydrierung von Dimethylitaconat (**175**) konnte eine ausgezeichnete Enantioselektivität von 99 % erzielt werden (Eintrag 2) bei einem nur geringen Umsatz von 14 % nach selbst 21 h Reaktionszeit (vgl. quantitativer Umsatz für JOSIPHOS ((*S*<sub>p</sub>)-(*R*)-**197**) nach einer Reaktionszeit von 30 min, Eintrag 1).

#### 4.2.3.2 Asymmetrische Rhodium-katalysierte Hydroborierung von Styrol (**79**)

Der Ligand **196** wurde ebenfalls in der asymmetrischen Rhodium-katalysierten Hydroborierung von Styrol (**79**) getestet (Schema 132). Die Ergebnisse sind in Tabelle 33 zusammengefasst.



**Schema 132.** Asymmetrische Rhodium-katalysierte Hydroborierung von Styrol (**79**).

**Tabelle 33.** Ergebnisse der asymmetrischen Rhodium-katalysierten Hydroborierung von Styrol (**79**).

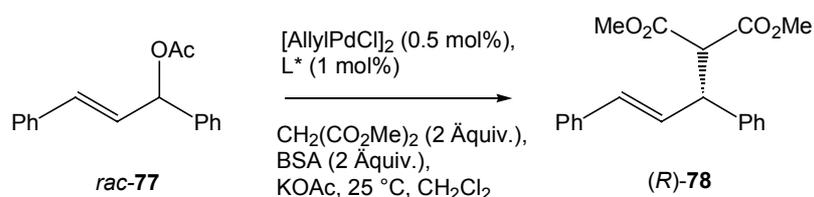
Eintrag	Ligand (L*)	T [°C]	Reaktions- zeit [h]	Ausbeute <sup>c</sup> [%]	<i>ee</i> <sup>d</sup> [%]	Regioselektivität <sup>e</sup> ( <b>18:19</b> )
1	<b>197</b> <sup>a</sup> (JOSIPHOS)	-78	9	65	92 ( <i>R</i> )	>99:<1
2	<b>196</b> <sup>b</sup>	-78	8	11	28 ( <i>S</i> )	>99:<1
3	<b>196</b> <sup>b</sup>	-10	17	93	65 ( <i>S</i> )	>99:<1
4	<b>196</b> <sup>b</sup>	10	17	73	63 ( <i>S</i> )	7:1

<sup>a</sup> Unter Verwendung von [Rh] = [Rh(nbd)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>. <sup>b</sup> Unter Verwendung von [Rh] = [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>. <sup>c</sup> Isolierte Ausbeute. <sup>d</sup> Der Enantiomerenüberschuß wurde durch HPLC (Säule: Chiracel OD-H) bestimmt. Die absolute Stereochemie wurde durch Vergleich mit Literaturdaten ermittelt. <sup>e</sup> Der Anteil der Isomere wurde durch <sup>1</sup>H-NMR bestimmt.

Unter den für JOSIPHOS ((*S*<sub>p</sub>)-(*R*)-**197**) verwendeten Reaktionsbedingungen wurden für Ligand (*R*<sub>p</sub>)-(*S*)-**196** erneut deutlich schlechtere Ausbeuten bei sehr guter Regioselektivität, aber 28 % *ee* beobachtet (Eintrag 2). Die Durchführung der Reaktion bei -10 °C statt -78 °C konnte sowohl die Ausbeute (93 %) als auch die Enantioselektivität (65 % *ee*) steigern bei gleichbleibend hervorragender Regioselektivität (Eintrag 3). Ein weiteres Anheben der Reaktionstemperatur auf 10 °C führte dagegen zu einer starken Verschlechterung der Regioselektivität von >99:<1 zu 7:1 (Eintrag 4).

#### 4.2.3.3 Palladium-katalysierte allylische Alkylierung von 1,3-Diphenyl-3-acetoxypropen (*rac*-**77**)

Der Ligand (*R*<sub>p</sub>)-(*S*)-**196** wurde auch in der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung von racemischem 1,3-Diphenyl-3-acetoxypropen (*rac*-**77**) mit Dimethylmalonat getestet (Schema 133). Die Reaktionen wurden in Gegenwart von 1 mol% Katalysator durchgeführt, der *in situ* aus [AllylPdCl]<sub>2</sub> (0.5 mol%) und dem entsprechenden Liganden generiert wurde. Als Base wurde *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 34 zusammengefasst.



**Schema 133.** Asymmetrische Palladium-katalysierte allylische Alkylierung von 1,3-Diphenyl-3-acetoxypropen (*rac-77*).

**Tabelle 34.** Ergebnisse der asymmetrischen Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung von 1,3-Diphenyl-3-acetoxypropen (*rac-77*).

Eintrag	Ligand (L*)	Reaktionszeit [h]	Ausbeute <sup>b</sup> [%]	<i>ee</i> <sup>a</sup> [%]
1	<b>197</b> (JOSIPHOS)	2	99	93 ( <i>S</i> )
2	<b>196</b>	24.5	74	75 ( <i>R</i> )

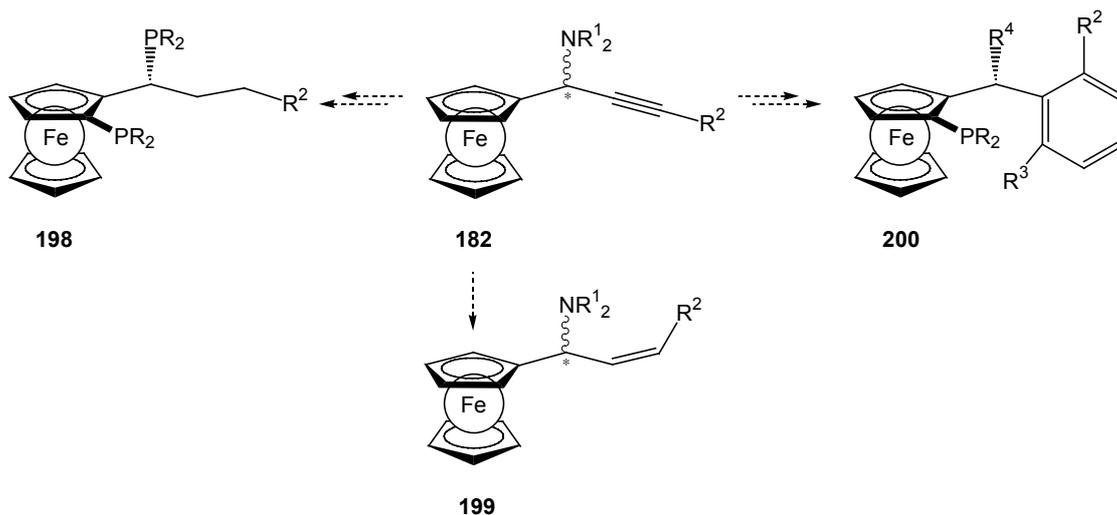
<sup>a</sup> Der Enantiomerenüberschuß wurde durch HPLC (Säule: Chiracel OD-H) bestimmt. Die absolute Stereochemie wurde durch Vergleich mit Literaturdaten ermittelt. <sup>b</sup> Isolierte Ausbeute.

Doch auch hier war der Ligand (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-**196** weniger reaktiv als das Original-System (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**197** (74 % Ausbeute nach 24.5 h Reaktionszeit im Vergleich zu 99 % Ausbeute bei 2 h Reaktionszeit). Die Enantioselektivität betrug 75 % (*R*) (Eintrag 2).

#### 4.2.4 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend konnte basierend auf der Kupfer-katalysierten Drei-Komponenten Reaktion ein völlig neuer Zugang zu JOSIPHOS-analogen Ferrocenyl-Diphosphanliganden **183** gefunden werden. Dieses neue Verfahren wird in Kooperation mit der Degussa AG als Patent geschützt.

Gerade im Hinblick auf eine industrielle Anwendung könnte in zukünftigen Arbeiten untersucht werden, ob durch Variation der Ligandenstruktur eine Verbesserung der katalytischen Eigenschaften erzielt werden kann (Schema 134).



**Schema 134.** Vorschläge zur Variation der Ligandenstruktur neuer Ferrocenyl-Liganden ausgehend von dem chiralen Propargylamin **182**.

Die Verwendung verschiedener Alkin-Derivate ermöglicht z. B. eine Variation des sterischen Anspruchs der Gruppe  $R^2$  des Liganden **198**, wobei dies aufgrund der großen Entfernung zu den komplexierenden Phosphoratomen wahrscheinlich einen geringen Einfluss auf die Selektivitäten ausüben wird. Interessanter ist die partielle Reduktion der Dreifachbindung des Propargylamins **182** zu einer Doppelbindung wie in der Vorstufe **199**, die besonders vielfältige Variationen der Ligandenstruktur erlaubt, wie die anschließende Umwandlung in eine Cyclopropylgruppe. *Diels-Alder*-Reaktionen ausgehend von **182** sollten wiederum die Darstellung Aryl-substituierter Ferrocenyl-Liganden **200** mit entweder JOSIPHOS-ähnlicher (für  $R^4 = PR_2$ ) oder TANIAPHOS-ähnlicher Struktur (für  $R^4 = NR_2$  und  $R^3 = PAr_2$ ) ermöglichen.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

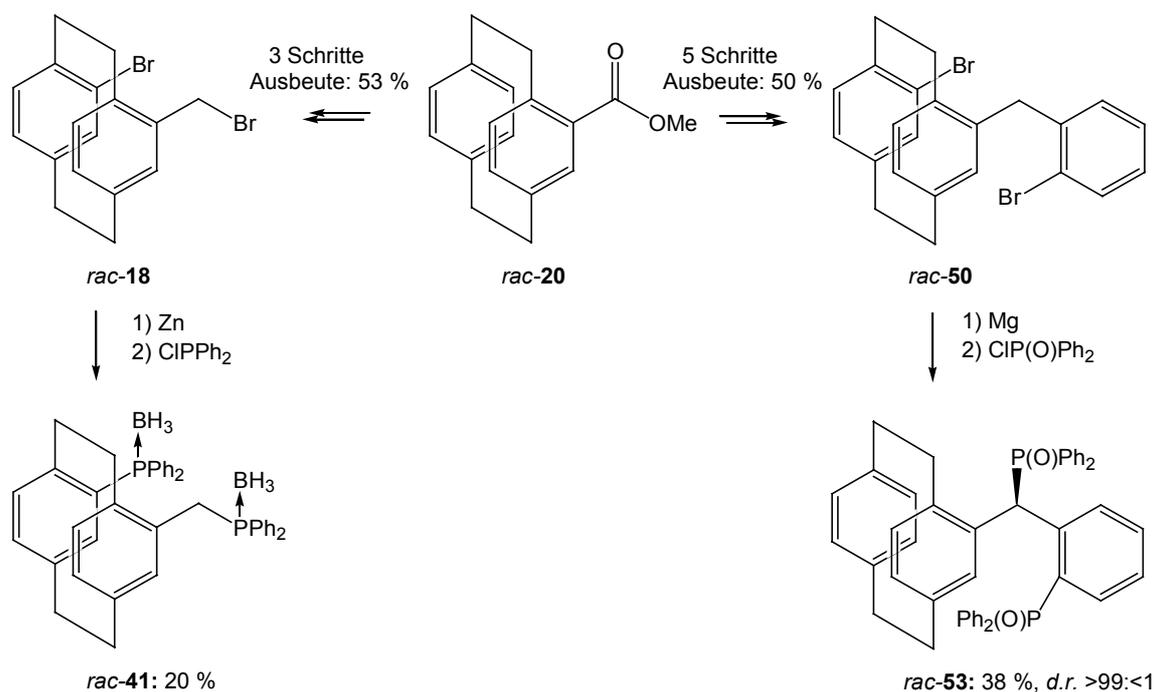
Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese neuer, planar-chiraler Phosphanliganden und deren Anwendung in der asymmetrischen Katalyse untersucht. Dieses Ziel sollte unter der Verwendung zweier Grundgerüste verwirklicht werden: das des [2.2]-Paracyclophans und des Ferrocens.

### A Neue Phosphan-Liganden mit [2.2]-Paracyclophan-Grundgerüst

In drei Projekten wurden verschiedene Substitutionsmuster untersucht.

#### A.1 Pseudo-geminal disubstituierte [2.2]-Paracyclophane

Ausgehend von dem leicht in enantiomerenreiner Form darstellbaren [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäuremethylester (*rac-20*) konnten in guten Ausbeuten die beiden Ligandvorstufen *rac-18* und *rac-50* dargestellt werden (Schema 135).

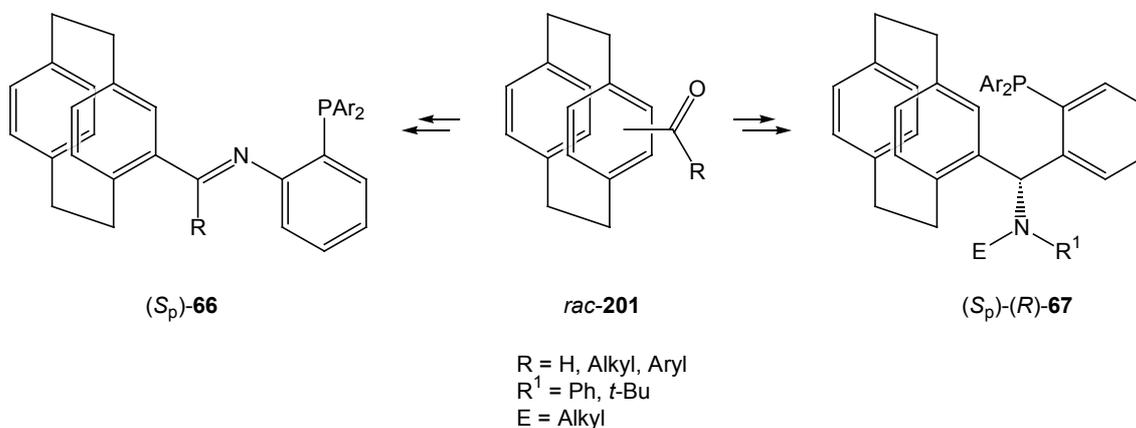


**Schema 135.** Darstellung neuer Diphosphan-Liganden ausgehend von dem Ester *rac-20*.

Über die entsprechenden Bis-Magnesium- oder Zink-organischen Reagenzien konnten aus den Vorstufen *rac-18* bzw. *rac-50* die beiden Diphosphan-Liganden *rac-41* bzw. *rac-53* erhalten werden.

## A.2 Mono-substituierte [2.2]-Paracyclophane

Ausgehend von den paracyclophanylischen Carbonyl-Verbindungen *rac*-**201** wurde eine Synthesesequenz zur Darstellung neuer P,N-Liganden des Typs (*S<sub>p</sub>*)-**66** und (*S<sub>p</sub>*)-(R)-**67** entwickelt (Schema 136).



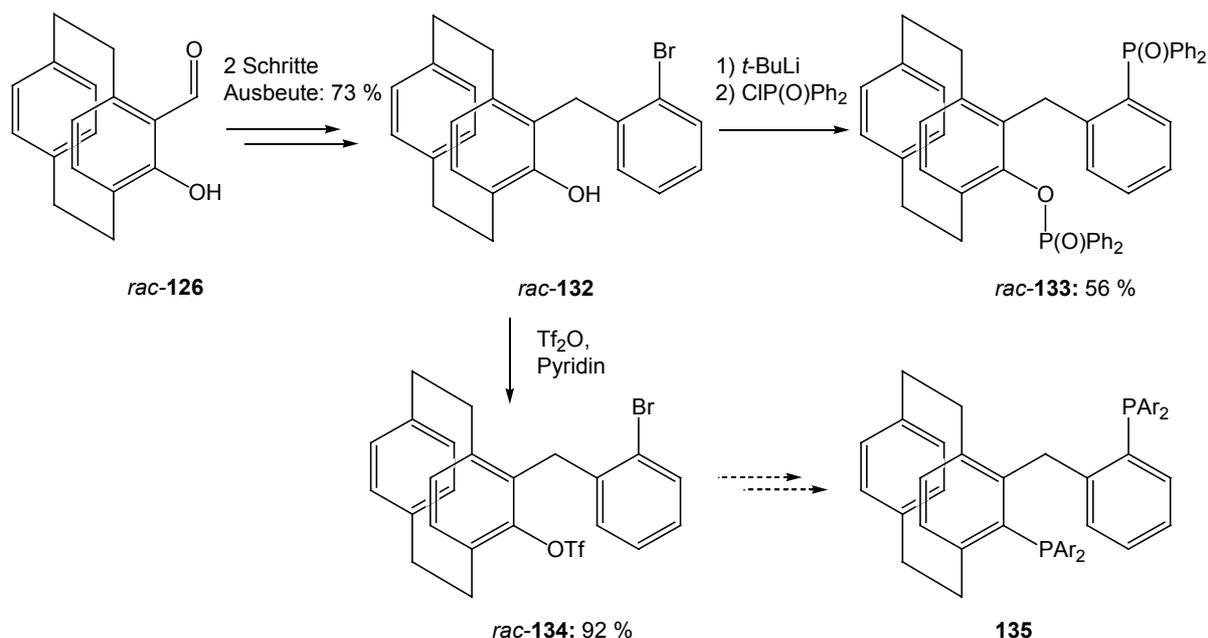
**Schema 136.** Darstellung neuer P,N-Liganden des Typs (*S<sub>p</sub>*)-**66** und (*S<sub>p</sub>*)-(R)-**67** basierend auf mono-substituierten [2.2]-Paracyclophanen.

Vertreter dieser Liganden mit  $R = \text{H}$  und  $\text{Ar} = \text{Ph}$ , sowie  $R^1 = \text{Ph}$  und  $E = \text{Me}$  wurden unter anderem in der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung von 1,3-Diphenyl-3-acetoxypropen (*rac*-**77**) mit Dimethylmalonat getestet und ergaben das entsprechende Substitutionsprodukt (*S*)-**78** in 97-99 % Ausbeute und Enantiomerenüberschüssen von 25-78 %.

Für zukünftige Arbeiten wäre es interessant, den modularen Aufbau dieser Ligandsysteme auszunutzen und den Einfluss der Variation der Gruppen  $R$ ,  $R^1$ ,  $E$  und  $\text{Ar}$  auf katalytische Reaktionen zu untersuchen.

## A.3 Ortho-disubstituierte [2.2]-Paracyclophane

Nach der Untersuchung der Orthometallierungsreaktion von [2.2]-Paracyclophanen gelang ausgehend von 5-Formyl-4-hydroxy-[2.2]-paracyclophan (FHCP, *rac*-**126**) die Darstellung der interessanten Ligandvorstufe *rac*-**132** (Schema 137).



**Schema 137.** Neue Diphosphanliganden ausgehend von der Ligandvorstufe *rac-132*.

Die Darstellung der Modellverbindung *rac-133* in einem Schritt ausgehend von *rac-132* konnte den Zugang zu neuen Phosphan-Phosphinit-Liganden aufzeigen.

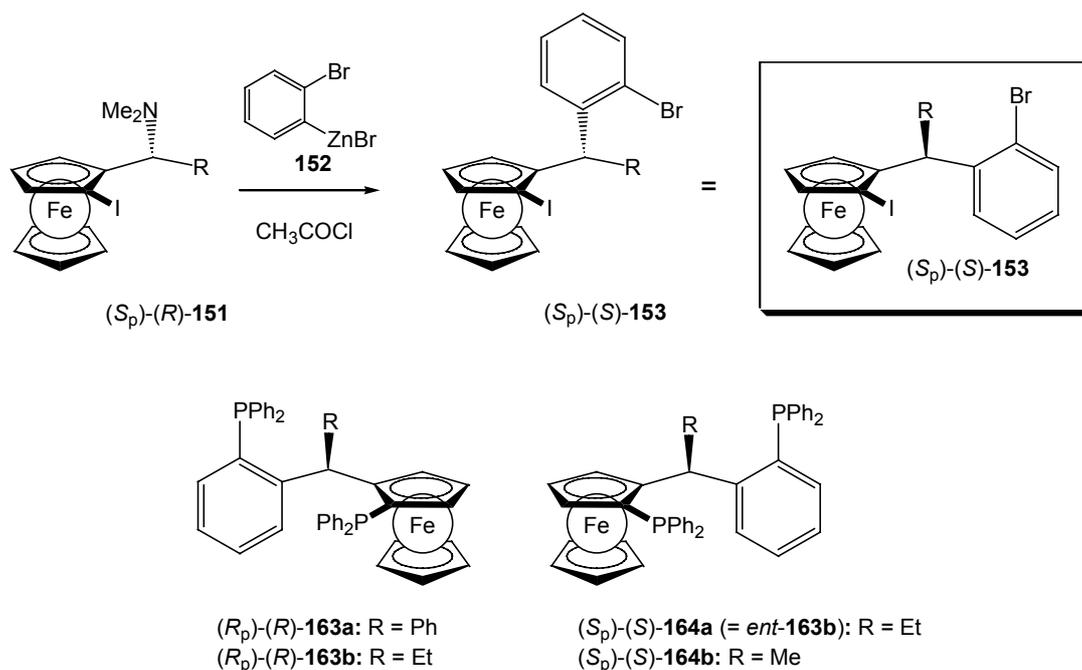
Es wäre nun interessant, dass aus der Vorstufe *rac-132* darstellbare Triflat *rac-134* zur Synthese neuer Diphosphan-Liganden **135** zu nutzen.

## B Neue Diphosphan-Liganden mit Ferrocen-Grundgerüst

Hierzu wurden zwei Projekte bearbeitet.

### B.1 Darstellung neuer TANIAPHOS-analoger Ferrocenyl-1,5-diphosphanliganden

Über die nukleophile Substitution einer Dimethylaminofunktion in  $\alpha$ -Position der Ferrocenylseitenkette konnte die Darstellung neuer TANIAPHOS-analoger Ligandensysteme ( $R_p$ )-( $R$ )-**163a** und **b**, sowie ( $S_p$ )-( $S$ )-**164a** (= *ent*-**163b**) und **b** mit den bisher nur schwer zugänglichen ( $S_p$ ,  $\alpha S$ )- bzw. ( $R_p$ ,  $\alpha R$ )-Konfigurationen realisiert werden (Schema 138).



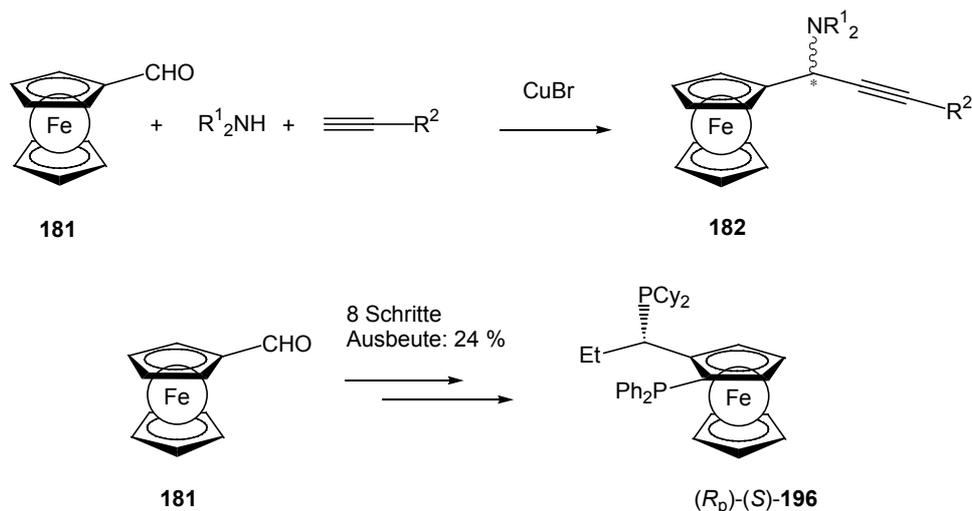
**Schema 138.** Darstellung neuer TANIAPHOS-analoger Ligandensysteme  $(R_p)$ -(R)-163a und b, sowie  $(S_p)$ -(S)-164a (= ent-163b) und b.

Die neuen Diphosphan-Liganden konnten erfolgreich in der asymmetrischen Rhodium- und Ruthenium-katalysierten Hydrierung von C=O-, C=C- und C=N-Doppelbindungen (34 - 99 % *ee*) eingesetzt werden.

Für weitere Arbeiten scheint es interessant, die entwickelte Synthesesequenz zur Verwendung Heteroaryl-substituierter Zinkreagenzien zu testen. Weiterhin könnte das Substitutionsmuster der Ligandvorstufe  $(S_p)$ -(S)-153 ausgenutzt werden, um die Auswirkungen verschieden substituierter Phosphane auf Katalyseexperimente zu untersuchen.

## B.2 Neuer Syntheseweg zur Darstellung JOSIPHOS-analoger Ferrocenyl-Liganden

Unter Verwendung der in unserer Gruppe entwickelten, Kupfer-katalysierten Synthese chiraler Propargylamine **182** konnte ein völlig neuer Zugang zu JOSIPHOS-analogen Diphosphanliganden  $(R_p)$ -(S)-196 entwickelt werden. Dieser Syntheseweg kann auf die wenig ökonomische Racematspaltung verzichten (Schema 139).



**Schema 139.** Darstellung eines neuen JOSIPHOS-analogen Diphosphan-Liganden  $(R_p)-(S)$ -**196** über eine asymmetrische, Kupfer-katalysierte Synthese chiraler Propargylamine **182**.

Der neue Diphosphan-Ligand  $(R_p)-(S)$ -**196** wurde ausgehend von Ferrocencarbaldehyd (**181**) in 8 Schritten mit einer Gesamtausbeute von 24 % erhalten und in verschiedenen katalytischen Reaktionen getestet.

Es ist nun von Interesse, ob durch eine Variation der Gruppe  $R^2$  oder eine weitere Funktionalisierung der Dreifachbindung des Propargylamins **182** dieses Konzept zur Darstellung neuer JOSIPHOS-, aber auch TANIAPHOS-analoger Ligandsysteme angewendet werden kann. Gerade im Hinblick auf eine industrielle Verwertung sollte weiterhin die Rückgewinnung des im ersten Schritt verwendeten chiralen Amins bzw. die Steigerung der Enantioselektivitäten der Kupfer-QUINAP-katalysierten Drei-Komponenten-Reaktion untersucht werden.

## **Experimenteller Teil**



# 1 Vorbemerkungen

## Allgemeines

Sämtliche Reaktionen unter Verwendung hydrolyse- oder luftempfindlicher Reagenzien wurden in Glasapparaturen, die zuvor im Ölpumpenvakuum ausgeheizt wurden, unter einer Argonatmosphäre ausgeführt. Die zum Transfer der Reagenzien und trockener Lösungsmittel benutzten Spritzen und Kanülen wurden vor Gebrauch mehrmals mit Argon gespült.

## Vakuum

Folgende, nicht korrigierte Enddrücke wurden für die verwendeten Vakuumpumpen gemessen:

- Membranpumpenvakuum (MPV): 10 mbar
- Ölpumpenvakuum (ÖPV):  $10^{-1}$  mbar

## Lösungsmittel

Mit Hilfe der nachfolgend aufgeführten Standardverfahren wurden die Lösungsmittel, die zur Ausführung hydrolyseempfindlicher Reaktionen benötigt wurden, getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt:

- **Dichlormethan** wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet und anschließend über frischem Calciumhydrid in einer Umlaufapparatur destilliert.
- **Diethylether** wurde über Calciumchlorid und Natrium vorgetrocknet und anschließend über Natrium/Benzophenon in einer Umlaufapparatur destilliert.
- **Dimethylformamid** wurde über Calciumhydrid refluxiert (14 h) und anschließend im MPV destilliert.
- **Dimethylsulfoxid** wurde über Calciumhydrid refluxiert (4 h) und anschließend im MPV destilliert.
- **Ethanol** wurde über Natrium/Phtalsäurediethylester (27 g/L) unter Rückfluß erhitzt (6 h) und anschließend destilliert.
- **Methanol** wurde über Magnesium (20 g/L) refluxiert (6 h) und anschließend destilliert.

- **N-Methylpyrrolidinon** wurde über Calciumhydrid unter Rückfluß erhitzt (6 h) und anschließend destilliert.
- **n-Pentan** wurde über Calciumhydrid gerührt und anschließend destilliert.
- **Tetrahydrofuran** wurde über Calciumchlorid und Natrium vorgetrocknet und anschließend über Natrium/Benzophenon in einer Umlaufapparatur destilliert.
- **Toluol** wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet und in einer Umlaufapparatur über Natrium destilliert.
- **Triethylamin** wurde über Kaliumhydroxid gerührt (6 h) und anschließend destilliert.

## Reagenzien

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden bei einer Reinheit >97 % ohne weitere Reinigung eingesetzt.

- **Boran** wurde als 10 M Lösung in Dimethylsulfid eingesetzt.
- **n-Butyllithium** wurde als 1.5 M Lösung in Hexan der Firma Chemetall eingesetzt.
- **s-Butyllithium** wurde als 0.79 M Lösung in Cyclohexan der Firma Chemetall eingesetzt.
- **t-Butyllithium** wurde als 1.5 M Lösung in Pentan der Firma Chemetall eingesetzt.
- **CuCN·2LiCl** wurde hergestellt, indem CuCN (0.896 g, 10 mmol) und LiCl (0.846 g, 20 mmol) in einem 25 mL Schlenk-Kolben im ÖPV für 3 h bei 120 °C getrocknet wurden. Nach dem Abkühlen auf RT wurden die Salze unter Argon in trockenem THF (10 mL) gelöst.
- **Di-iso-propylamin** wurde 12 h über Calciumhydrid gerührt und anschließend bei Normaldruck destilliert.
- **Lithiumnaphthalenid**<sup>200</sup> wurde aus Lithiumpulver (80 mg, 11.5 mmol) und Naphthalin (1.48 g, 11.5 mmol) in trockenem THF (11.5 mL) hergestellt. Nach 4 h Rühren bei 25 °C wurden 0.1 mL der erhaltenen Lösung mit Wasser hydrolysiert und anschließend in Gegenwart von Phenolphthalein mit Salzsäure (0.1 M) titriert.
- **Methylithium** wurde als 1.6 M Lösung in Diethylether der Firma Chemetall eingesetzt.
- **Methylmagnesiumchlorid** wurde als 3.0 M Lösung in THF der Firma Chemetall eingesetzt.

---

<sup>200</sup> A. P. Krapcho, W. P. Stephens, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1106.

- **Phenylmagnesiumchlorid** wurde als 1.4 M Lösung in THF der Firma Chemetall eingesetzt.
- **iso-Propylmagnesiumchlorid**<sup>201</sup> wurde durch Zugabe einer Lösung von *iso*-Propylchlorid (12.3 g, 100 mmol) in trockenem THF (150 mL) zu Magnesium (3.65 g, 150 mmol) bei 25 °C gewonnen. Die Reaktionslösung wurde 10 h bei 25 °C gerührt. Überschüssiges Magnesium wurde durch Filtration unter Argon entfernt.
- **Zinkbromid** wurde für 4 h bei 130 °C im ÖPV getrocknet und nach dem Abkühlen auf 25 °C unter Argon in trockenem THF gelöst.

Folgende Reagenzien wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:

1,3-Diphenyl-3-acetoxypenten (77),<sup>202</sup> (*R*)- und (*S*)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -Diphenylprolinol,<sup>203</sup> Rh(cod)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>,<sup>204</sup> Schwartz Reagenz (Cp<sub>2</sub>(Zr(H)Cl),<sup>205</sup> 2-Diphenylphosphananilin,<sup>206</sup> 2-Iodpyrimidin.<sup>207</sup>

## Gehaltsbestimmung von metallorganischen Reagenzien

Der Gehalt von lithium- und magnesiumorganischen Lösungen wurde nach der Methode von Paquette durch Titration bestimmt.<sup>208</sup>

## Chromatographie

Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Kieselgel der Firma Merck (Kieselgel 60, Korngröße 0.040 - 0.063 mm, 230-400 mesh ASTM für die Flash-Säulenchromatographie) bzw. mit Aluminiumoxid (neutral) der Firma Merck (Korngröße 0.05 - 0.15 mm) durchgeführt. Säulendurchmesser und Kieselgelmengen richteten sich nach den von Still ausgearbeiteten Parametern.<sup>209</sup> Die eingesetzten Laufmittel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O, EtOAc, *n*-Pentan, Toluol) wurden vor Gebrauch am Rotationsverdampfer destilliert.

<sup>201</sup> L. Bérillon, *Dissertation*, München 2000.

<sup>202</sup> D. Kauffmann, *Dissertation*, Marburg 1996.

<sup>203</sup> D. J. Mathre, T. K. Jones, L. C. Xavier, T. J. Blacklock, R. A. Reamer, J. J. Mohan, E. T. Turner Jones, K. Hoogsteen, M. W. Baum, E. J. J. Grabowski, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 751.

<sup>204</sup> a) M. D. Fryzuk, B. J. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6262; b) J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4735.

<sup>205</sup> a) S. L. Buchwald, S. J. LaMaire, R. B. Nielsen, B. T. Watson, S. M. King, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3895; b) D. B. Carr, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3521; c) P. C. Wailes, H. Weigold, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, 405.

<sup>206</sup> a) O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, P. Machnitzki, M. Tepper, O. Stelzer, *Catalysis Today* **1998**, 42, 413; b) O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 522, 69.

<sup>207</sup> D. J. Brown, P. Waring, *Aust. J. Chem.* **1973**, 26, 443.

<sup>208</sup> H.-S. Lin, L. Paquette, *Synth. Commun.* **1994**, 24, 2503.

<sup>209</sup> W. C. Still, M. Khan, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923.

Fertigplatten Kieselgel 60 F<sub>254</sub> der Firma Merck wurden für die Dünnschichtchromatographie (DC) verwendet. Die Entwicklung der Chromatogramme wurde wie folgt ausgeführt:

- Bestrahlung der DC-Platte mit UV-Licht ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ).
- Eintauchen der DC-Platte in eine basische Kaliumpermanganat-Lösung (3.0 g  $\text{KMnO}_4$ , 20.0 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 0.3 g  $\text{KOH}$  in 300 mL Wasser) und anschließendes Erwärmen mit dem Heißluftfön.

### **Analytik**

Für literaturbekannte Substanzen (gekennzeichnet durch die entsprechende Fußnote) wurden die analytischen Daten mit den in der Literatur beschriebenen verglichen.

### **Gaschromatographie**

Für die analytische Gaschromatographie (GC) standen die Gaschromatographen 5890 Series 2 und 6890 der Firma Hewlett & Packard zur Verfügung.

Säule: Methylpolysiloxan-Säule HP 1 der Firma Hewlett & Packard ( $30 \text{ m} \times 250 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$ ).

Säulenvordruck: 25 PSI; Stickstofffluss: 1.3 mL/min.

Chirale Säule: Chirasil-*L*-Valin der Firma Chrompak ( $25 \text{ m} \times 0.12 \mu\text{m} \times 0.22 \mu\text{m}$  fused silica WCOT).

Säulenvordruck: 12 PSI, Wasserstofffluss: 2.4 mL/min.

Zur Detektion der getrennten Verbindungen wurden Flammenionisationsdetektoren (FID's) eingesetzt.

### **Hochleistungsflüssigkeitschromatographie**

Zur Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) standen Geräte der Firma Dionex mit automatischem Probengeber und UV-Vis-Diodenarraydetektor zur Verfügung. Es wurden ausschließlich Säulen des Herstellers Daicel vom Typ *Chiracel OD*, *OD-H* oder *OJ* benutzt. Als Laufmittel dienten isokratische Gemische von *iso*-Propanol und *n*-Heptan.

## Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden an einem Nicolet 510 FT-IR-Spektrometer bzw. an einem Perkin-Elmer 281 IR-Spektrometer aufgenommen. Flüssige Proben wurden als Film zwischen zwei Kaliumbromid-Platten, feste Proben als Kaliumbromid-Pressling vermessen. Die Absorptionen wurden in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben und erstreckten sich auf einen Aufnahmebereich von  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

Zur Charakterisierung der beobachteten Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach), br (breites Signal).

## Massenspektrometrie

Massenspektren (MS) wurden an einem Gerät des Typs Varian MAT CH 7A (Elektronenstoßionisation (EI), 70 eV) bzw. Jeol MS Station JMS 700 (doppelfokussierend, FAB) durchgeführt. Für hochaufgelöste Massenspektren (HRMS) wurde ein Varian MAT 711 (EI) bzw. ein Jeol MS Station JMS 700 (doppelfokussierend, FAB) benutzt.

Eine GC/MS-Kombination der Firma Hewlett & Packard (HP 6890/MSD 5973) wurde zur Kopplung von Gaschromatographie (HP-5MS, Säule A:  $30\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ , Säule B:  $15\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ , Säulenvordruck: 7 PSI, Heliumfluss: 1.0 mL/min) und massenspektrometrischer Detektion eingesetzt.

## Polarimetrie

Die Messung von Drehwerten erfolgte mit dem Polarimeter 241 der Firma Perkin-Elmer in einer Messzelle von 5 bzw. 10 cm Schichtdicke bei RT. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf  $c = \text{g}/100\text{ mL}$ .

## Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden mit einer Apparatur nach Dr. Tottoli der Firma Büchi durchgeführt. Die angegebenen Temperaturen sind nicht korrigiert.

## Kernresonanzspektroskopie

Die gemessenen Kernresonanzspektren wurden an den Geräten ARX-200 und AC-300 der Firma Bruker aufgenommen.

Alle chemischen Verschiebungen sind als  $\delta$ -Werte in ppm bezogen auf Tetramethylsilan gegen den Restprotonengehalt des verwendeten Chloroforms- $d_1$  als internen Standard bei 7.24 ppm ( $^1\text{H-NMR}$ ) bzw. gegen das deuteriumgekoppelte Triplet des Chloroforms- $d_1$  als internen Standard bei 77.0 ppm ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) angegeben. Zur Kalibrierung der  $^{31}\text{P-NMR}$  Spektren wurde Phosphorsäure (w = 85 %) als externer Standard benutzt.

Zur Beschreibung der beobachteten Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen bzw. entsprechende Kombinationen verwendet:

s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multiplet) und br zur Kennzeichnung breiter Signalformen.

## Elementaranalyse

Die Verbrennungsanalysen wurden an einem CHN-Rapid-Elementaranalysator der Firma Heraeus im Routineanalytiklabor des Departments Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt.

## 2 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

### 2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Iminen ausgehend von [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (70) (AAV 1)

In einem ausgeheizten, mit Argon befüllten Rundkolben mit Argoneinlaß wurden [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (70) (236 mg, 1 mmol) und das Amin (1 mmol, 1 Äquiv.) in trockenem Toluol (20 mL) gelöst und MS 4 Å zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei 25 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Kieselgur abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Umkristallisieren des Rohprodukts aus *n*-Hexan ergab das entsprechende Imin.

## 2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Halogen-Magnesium-Austausch in Lösung (AAV 2)

Eine Lösung von *iso*-Propylmagnesiumchlorid (1.31 mL, 1.05 mmol, 0.8 M in THF) wurde unter Rühren während 5 min zu einer auf -35 °C gekühlten Lösung des Aryliodids (1 mmol) in trockenem THF (3 mL) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde bei -35 °C gerührt. Der Umsatz wurde durch die Entnahme von Proben, nach Hydrolyse und anschließender Extraktion mit Et<sub>2</sub>O verfolgt. Die Proben wurden gaschromatographisch analysiert. Nachdem vollständiger Umsatz nachgewiesen werden konnte, wurde das Elektrophil (1.20 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren auf 25 °C erwärmt, mit ges. NaCl-Lösung (20 mL) versetzt und mit Et<sub>2</sub>O (2 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt.

## 2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Trifluormethan-sulfonyl-substituierten [2.2]-Paracyclophanen (AAV 3)

Das Hydroxy-[2.2]-paracyclophan (1 mmol) wurde in trockenem Pyridin (4 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (0.24 mL, 1.40 mmol, 1.4 Äquiv.) versetzt. Nach Rühren über Nacht wurde die Reaktionslösung in Et<sub>2</sub>O (10 mL) und H<sub>2</sub>O (10 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Et<sub>2</sub>O (2 × 10 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit H<sub>2</sub>O (4 × 5 mL) und mit ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel) oder in *n*-Hexan (15 mL) aufgenommen und die erhaltene Lösung vom entstehenden Präzipitat abfiltriert. Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Trocknen im ÖPV ergab das entsprechende Trifluormethansulfonyl-substituierte Produkt.

## 2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Acylierung von Ferrocen (AAV 4)

Zu einer Lösung von Ferrocen (1.86 g, 10.0 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) wurde bei 0 °C während 20 min eine Lösung von Aluminium(III)chlorid (1.47 g, 11.0 mmol, 1.1 Äquiv.) und Säurechlorid (11.0 mmol, 1.1 Äquiv.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde weiter bei 0 °C gerührt und dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung

der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren zu Eis gegeben und gerührt, bis das Eis geschmolzen war. Die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 15 \text{ mL}$ ) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung ( $2 \times 30 \text{ mL}$ ) und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung ( $40 \text{ mL}$ ) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$ / $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im angegebenen Verhältnis).

## 2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur CBS-Reduktion von Acylferrocenen (AAV 5)

### Herstellung des Oxazaborolidins (*S*)- bzw. (*R*)-5 (CBS-Katalysator)

In einem ausgeheizten, mit Argon befüllten 250 mL Rundkolben mit Argoneinlaß und aufgesetztem Wasserabscheider wurden (*S*)- bzw. (*R*)- $\alpha,\alpha$ -Diphenylprolinol (15.1 g, 59.5 mmol) und Methanboronsäure (3.56 g, 59.5 mmol) in Toluol (200 mL) gelöst und für 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Wasserabscheider durch einen Glasstopfen ersetzt und das Lösungsmittel im ÖPV abkondensiert. Der klare, ölige Rückstand kristallisierte über Nacht bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  zu einem farblosen Feststoff, der ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde.

### Durchführung der enantioselektiven Reduktion

In einem ausgeheizten, mit Argon befüllten 250 mL Rundkolben mit Argoneinlaß wurde das Oxazaborolidin (*S*)- oder (*R*)-5 (0.83 g, 3.0 mmol, 0.3 Äquiv.), gelöst in THF (10 mL), bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  vorgelegt. Aus einer Spritze, befüllt mit  $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$  (10.0 mmol, gelöst in 10 mL THF) wurde 20 % des Volumens zu der Katalysatorlösung gegeben und 15 min gerührt. Anschließend wurde das restliche  $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$  und gleichzeitig aus einer zweiten Spritze eine Lösung des verwendeten Ketons (10.0 mmol) in THF (30 mL) innerhalb von 45 min zugetropft. Die erhaltene gelbe Reaktionslösung wurde noch 10 min bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und der Überschuss an  $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$  durch tropfenweise Zugabe von MeOH (4 mL) zerstört (Vorsicht: Gasentwicklung!). Nachdem keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte, wurde die Reaktionsmischung in ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (150 mL) gegeben und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (200 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \times 100 \text{ mL}$ ) und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (100 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am

Rotationsverdampfer abdestilliert. Das so gewonnene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O im angegebenen Verhältnis).

## 2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Acetylierung von Ferrocenylalkoholen (AAV 6)

### Method A: Darstellung von $\alpha$ -Acetoxyferrocenyl-Verbindungen

Der Ferrocenylalkohol (2.9 mmol) wurde in Pyridin (5 mL, 21 Äquiv.) gelöst, mit Essigsäureanhydrid (2 mL, 7 Äquiv.) versetzt und das Reaktionsgemisch 12 h bei 25 °C gerührt. Flüchtige Bestandteile wurden im ÖPV abdestilliert (0.1 mbar, 6 h). Zur vollständigen Entfernung des Pyridins wurde das Rohprodukt in CHCl<sub>3</sub> (3 × 0.5 mL) aufgenommen und erneut im ÖPV getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt (100 %, Reinheit >95 % laut NMR-Analyse) wurde ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

### Method B: Darstellung von $\alpha$ -(Chloracetoxy)ferrocenyl-Verbindungen

Der Ferrocenylalkohol (1 mmol) wurde in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt und nacheinander mit Pyridin (0.24 mL, 3 mmol, 3 Äquiv.) und Chloressigsäurechlorid (0.12 mL, 1.5 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei -78 °C gerührt, anschließend in ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (5 mL) und Et<sub>2</sub>O (5 mL) aufgenommen und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 4 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Nach dem Trocknen im ÖPV wurde das erhaltene Rohprodukt (100 %, Reinheit >95 % laut NMR-Analyse) ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

## 2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Substitution von Ferrocenylacetaten mit einem Amin (AAV 7)

### Method A: Ausgehend von $\alpha$ -Acetoxyferrocenyl-Verbindungen

Die  $\alpha$ -Acetoxyferrocenylverbindung (2.92 mmol) wurde in THF, CH<sub>3</sub>CN oder MeOH (10 mL) gelöst und mit Dimethylamin (2 mL, 40 %ige Lösung in H<sub>2</sub>O) oder einem Überschuss Amin (5 Äquiv.) versetzt. Nach 12 h Rühren bei 25 °C wurde die

Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingeeengt und in ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (10 mL) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $2 \times 5$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (15 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  im angegebenen Verhältnis) oder durch Säure-Base-Trennung gereinigt.

**Methode B:** Ausgehend von  $\alpha$ -(Chloracetoxy)ferrocenyl-Verbindungen

Die  $\alpha$ -(Chloracetoxy)ferrocenyl-Verbindung (2 mmol) wurde in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (5 mL) gelöst, auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und mit Dimethylamin (3 mL, 40 %ige Lösung in  $\text{H}_2\text{O}$ ) oder einem Überschuss Amin (5 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 12 h gerührt und dabei auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (10 mL) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (7 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 5$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (15 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  im angegebenen Verhältnis) oder durch Säure-Base-Trennung gereinigt.

**2.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur diastereoselektiven Deprotonierung von  $\alpha$ -*N,N*-Dimethylferrocenylaminen (AAV 8)**

Das  $\alpha$ -*N,N*-Dimethylferrocenylamin (1 mmol) wurde in trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) gelöst, auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit *t*-BuLi (0.73 mL, 1.1 mmol, 1.5 M Lösung in Pentan, 1.1 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde zu der nun roten Reaktionslösung mit der Spritzenpumpe während 20 min eine Lösung des Elektrophils (1.2 mmol, 1.2 Äquiv.) in trockenem THF (4 mL) zugetropft. Bei Verwendung von Iod als Elektrophil wurde nach Beendigung der Zugabe überschüssiges Iod sofort durch Zugabe ges.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung (15 mL) zerstört. In allen anderen Fällen wurde die Reaktionslösung über Nacht gerührt, dabei auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt und anschließend durch Zugabe von ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (15 mL) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 15$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (15 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die

Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O im angegebenen Verhältnis) gereinigt.

### **2.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Substitution von Ferrocenylaminen mit *o*-Bromphenylzinkbromid (152) (AAV 9)**

*o*-Bromiodbenzol (0.19 mL, 1.5 mmol, 1.5 Äquiv.) wurde in trockenem THF (6 mL) gelöst, auf -30 °C gekühlt und tropfenweise mit *iso*-Propylmagnesiumchlorid (0.79 mL, 1.55 mmol, 1.95 M Lösung in THF, 1.55 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 20 min bei -30 °C gerührt, Zinkbromid (1.05 mL, 1.8 mmol, 1.72 M Lösung in THF, 1.8 Äquiv.) zugegeben und erneut 30 min bei -30 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf -78 °C gekühlt und mit einer Lösung des Ferrocenylamins (1 mmol) in trockenem THF (6 mL) und mit Acetylchlorid (0.09 mL, 1.2 mmol, 1.2 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren über Nacht auf 25 °C erwärmt und anschließend in Et<sub>2</sub>O (10 mL) und ges. NaCl-Lösung (10 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (2 × 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit H<sub>2</sub>O (15 mL) und ges. NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O im angegebenen Verhältnis).

### **2.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift zum zweifachen Halogen-Lithium-Austausch von 1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*o*-bromphenyl)alkyl]ferrocenen (AAV 10)**

1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*o*-bromphenyl)alkyl]ferrocen (1 mmol) wurde in trockenem THF (15 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit *t*-BuLi (2.8 mL, 4.2 mmol, 1.5 M Lösung in Pentan, 4.2 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 40 min bei -78 °C gerührt. Das Kältebad wurde entfernt und Chlordiphenylphosphan (0.41 mL, 2.3 mmol, 2.3 Äquiv.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 25 °C gerührt. Nach Hydrolyse mit H<sub>2</sub>O (10 mL) wurde die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (2 × 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O im angegebenen Verhältnis) gereinigt.

## 2.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Entschützung borangeschützter Phosphane (AAV 11)

### Methode A: Unter Verwendung von Diethylamin

In einem ausgeheizten, mit Argon befüllten 25 mL Schlenkrohr wurde das borangeschützte Phosphan (1 mmol) in Diethylamin (1.5 mL) gelöst und für 30 min auf 50 °C erhitzt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile im ÖPV entfernt. Nachdem dieser Vorgang viermal wiederholt worden war, wurde das Phosphan in Deuteriochloroform gelöst und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch der vollständige Umsatz nachgeprüft. Nach erneuter Entfernung des Lösungsmittels im ÖPV wurde das Phosphan mehrfach in dem für die Katalyse verwendeten Lösungsmittel gelöst und das Lösungsmittel im ÖPV abdestilliert. Der so gewonnene Phosphanligand wurde direkt für die Katalyse eingesetzt.

### Methode B: Unter Verwendung von 1,4-Bis-(3-aminopropyl)piperazin (195)

In einem ausgeheizten, mit Argon befüllten 50 mL Schlenkrohr wurde das borangeschützte Phosphan (1 mmol) in trockenem Toluol (7 mL) gelöst, mit 1,4-Bis-(3-aminopropyl)piperazin (**195**) (1.9 mL, 9.1 mmol, 9 Äquiv.) versetzt und auf 100 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nachdem vollständiger Umsatz nachgewiesen werden konnte, wurde die Reaktionslösung auf 25 °C gekühlt, in trockenem Et<sub>2</sub>O (3 mL) aufgenommen und unter Argon Flash-säulenchromatographisch (Kieselgel, Et<sub>2</sub>O) gereinigt. Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im ÖPV ergab den entsprechenden Phosphanligand, der direkt für die Katalyse eingesetzt wurde.

## 2.12 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Rhodium-katalysierten Hydrierung bei Atmosphärendruck (AAV 12)

### Methode A: Rhodium-katalysierte Hydrierung von Dimethylitaconat (175)

In einem ausgeheizten, mit Argon befüllten 50 mL Schlenkgefäß wurden unter Argon [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (4.1 mg, 1 mol%) und der Diphosphanligand (1 mol%) in trockenem MeOH (5 mL) gelöst. Nachdem der Rhodiumkomplex vollständig in Lösung gegangen war, wurde eine Lösung aus Dimethylitaconat (**175**) (158 mg, 1 mmol) in trockenem MeOH (5 mL) zugegeben. Anschließend wurde das Schlenkgefäß über einen Dreiweghahn mit einem

Wasserstoffballon und einer Ölpumpe verbunden und die Inertgasatmosphäre durch Wasserstoff ersetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei 25 °C für die angegebene Zeit gerührt und das Lösungsmittel danach im ÖPV entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Et<sub>2</sub>O) gereinigt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Enantiomerenüberschuß wurde durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) ermittelt.

#### **Methode B:** Rhodium-katalysierte Hydrierung von *N*-Acetyldehydrophenylalanin (**177**)

In einem ausgeheizten, mit Argon befüllten 50 mL Schlenkgefäß wurden unter Argon [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (4.1 mg, 1 mol%), der Diphosphanligand (1 mol%) und *N*-Acetyldehydrophenylalanin (**177**) (220 mg, 1 mmol) in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) gelöst und dann mit trockenem MeOH (1 mL) versetzt. Anschließend wurde das Schlenkgefäß über einen Dreiweghahn mit einem Wasserstoffballon und einer Ölpumpe verbunden und die Inertgasatmosphäre durch Wasserstoff ersetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei 25 °C für die angegebene Zeit gerührt und das Lösungsmittel danach im ÖPV entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde durch eine Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Et<sub>2</sub>O) gereinigt und der Enantiomerenüberschuß durch Gaschromatographie (GC) ermittelt.

#### **2.13 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Rhodium-katalysierten Hydrierung von 1-Phenyl-1-(2-benzoylhydrazino)ethan (**179**) unter Druck (AAV 13)**

In einem ausgeheizten, mit Argon befüllten 50 mL Schlenkgefäß wurden unter Argon [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (4.1 mg, 1 mol%) und der Diphosphanligand (1 mol%) in trockenem MeOH (5 mL) gelöst. Nachdem der Rhodiumkomplex vollständig in Lösung gegangen war, wurde eine Lösung aus 1-Phenyl-1-(2-benzoylhydrazino)ethan (**179**) (238 mg, 1 mmol) in trockenem MeOH (5 mL) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit einer Einwegspritze im Argongegenstrom in einen mehrfach evakuierten und mit Argon befüllten Autoklaven transferiert. Es wurden dreimal 10 bar Wasserstoff aufgedrückt und der Druck wieder abgelassen. Schließlich wurde 30 bar Wasserstoff aufgedrückt und das Reaktionsgemisch für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im ÖPV entfernt, der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Et<sub>2</sub>O) gereinigt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer wieder abdestilliert. Der Enantiomerenüberschuß wurde durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) ermittelt.

### 2.14 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Ruthenium-katalysierten Hydrierung von 1,3-Diketonen und $\beta$ -Ketoestern (AAV 14)

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten 50 mL Schlenkgefäß wurden  $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{C}_4\text{H}_7)_2]$  (3.2 mg, 0.01 mmol, 0.5 mol%) und der Diphosphanligand (0.01 mmol, 0.5 mol%) in trockenem Aceton (3 mL) gelöst. Nachdem der Metall-Komplex in Lösung gegangen war, wurde HBr-Lösung (0.2 mL, 0.3 M in MeOH) zugegeben und die erhaltene Lösung 30 min bei 25 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im ÖPV entfernt, der Rückstand in trockenem EtOH (12 mL) gelöst und das Substrat (2 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde mit einer Einwegspritze mit aufgesetzter Stahlkanüle im Argongegenstrom in einen mehrfach evakuierten und mit Argon befüllten Autoklaven transferiert. Es wurden dreimal 10 bar Wasserstoff aufgedrückt und der Druck wieder abgelassen. Schließlich wurde 50 bar Wasserstoff aufgedrückt und das Reaktionsgemisch für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im ÖPV abkondensiert, der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Et<sub>2</sub>O) gereinigt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses erfolgte mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC).

### 2.15 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Rhodium-katalysierten Hydroborierung von Styrol (79) (AAV 15)

In einem ausgeheizten, mit Argon befüllten 50 mL Rundkolben mit Argoneinlaß wurden  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  (16.2 mg, 0.04 mmol, 2 mol%) und der verwendete Ligand (2.2 mol%) in trockenem Lösungsmittel (3 mL) gelöst. Nach 30 min Rühren bei RT wurde Styrol (79) (0.23 mL, 2 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde auf die angegebene Temperatur gekühlt und Catecholboran (0.23 mL, 2.2 mmol, 1.1 Äquiv.) zugetropft. Der Reaktionsverlauf wurde durch die Entnahme von Proben, nach oxidativer Aufarbeitung und anschließender Extraktion mit Et<sub>2</sub>O verfolgt. Die Proben wurden mittels GC analysiert. Sobald kein Fortschreiten der Reaktion mehr beobachtet werden konnte, wurde die Reaktion durch Zugabe von MeOH (4 mL) abgebrochen. Natronlauge (4.8 mL, 3 M) und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (0.41 mL, 35 %) wurden nacheinander zugegeben und das Gemisch während 2 h unter heftigem Rühren auf 25 °C erwärmt. Die Lösung wurde mit Et<sub>2</sub>O (2 × 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Natronlauge (10 mL, 2 M) und ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (10 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Nach

säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1) wurde der Enantiomerenüberschuss des erhaltenen Produkts über HPLC bestimmt.

### 2.16 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung von 1,3-Diphenyl-3-acetoxyprom (77) (AAV 16)<sup>210</sup>

In einem 50 mL Schlenkgefäß wurden unter Argon Allylpalladiumchlorid-Dimer (2.3 mg, 0.0064 mmol, 0.5 mol%) und der Ligand (0.0128 mmol, 1 mol%) in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) gelöst. Nach 15 min Rühren bei 25 °C wurden 1,3-Diphenyl-3-acetoxyprom (77) (323 mg, 1.28 mmol), *N,O*-Bistrimethylsilylacetamid (0.63 mL, 2.56 mmol, 2 Äquiv.), Dimethylmalonat (0.29 mL, 2.56 mmol, 2 Äquiv.) und Kaliumacetat (6 mg, 0.06 mmol, 0.05 Äquiv.) in dieser Reihenfolge zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde durch die Entnahme von Proben, nach wässriger Aufarbeitung und anschließender Extraktion mit Et<sub>2</sub>O verfolgt. Die Proben wurden dünnschichtchromatographisch analysiert. Nach Hydrolyse der Reaktion mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (10 mL) wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer abdestilliert und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 9:1). Das Malonat 78 wurde in Form eines farblosen Öles erhalten. Der Enantiomerenüberschuss wurde durch HPLC ermittelt.

### 2.17 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Kupfer-katalysierten 1,4-Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexen-1-on (82) (AAV 17)

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkgefäß wurden Cu(OTf)<sub>2</sub> (3.6 mg, 1 mol%) und das Aminophosphan (2.5 mol%) in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.5 mL) gelöst und 30 min bei 25 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und nacheinander wurden 2-Cyclohexen-1-on (82) (0.1 mL, 1 mmol) und eine Lösung von Diethylzink (1.5 mL, 1.5 mmol, 1 M in *n*-Hexan, 1.5 Äquiv.) zugegeben. Nach der angegebenen Zeit wurde die Reaktion durch Zugabe von 1N Salzsäure-Lösung (1 mL) beendet und das Gemisch mit Et<sub>2</sub>O (2 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (15 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 9:1)

<sup>210</sup> J. C. Anderson, R. J. Cubbon, J. D. Harling, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 923.

gereinigt und ergab 3-Ethylcyclohexanon (**83**) als farbloses Öl. Der Enantiomerenüberschuss wurde  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopisch ermittelt.<sup>211</sup>

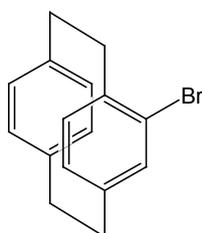
### 2.18 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Iridium-katalysierten Hydroborierung des bicyclischen Hydrazins (**88**) (AAV 18)

$[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (3.4 mg, 0.005 mmol, 1 mol%), der Ligand ( $S_p$ )-**87a** (6.5 mg, 0.011 mmol, 2.1 mol%) und das Hydrazin **88** (182 mg, 0.05 mmol) wurden unter Argon in trockenem THF (0.85 mL) gelöst und auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt, auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und mit Catecholboran (0.11 mL, 1 mmol) versetzt. Nach 7 h Rühren bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  wurden EtOH (0.5 mL), 3M NaOH (0.85 mL) und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.5 mL, 30 %ige Lösung in  $\text{H}_2\text{O}$ ) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und mit EtOAc ( $3 \times 10$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 1M NaOH ( $5 \times 10$  mL) und ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc 1:1) lieferte das Produkt **89** als farbloses Öl.

## 3 Experimente zur Synthese neuer Ligandsysteme basierend auf pseudo-geminal substituierten [2.2]-Paracyclophanen

### 3.1 Diphosphanliganden ausgehend von 4-Brom-15-brommethyl-[2.2]-paracyclophan (**18**)

Darstellung von 4-Brom-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**26**)<sup>62b</sup>



[2.2]-Paracyclophan (3.0 g, 14.4 mmol) wurde in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (120 mL) und  $\text{CCl}_4$  (35 mL) gelöst. Anschließend wurden Eisenpulver (Ferrum reductum, 132 mg, 2.4 mmol, 0.17 Äquiv.) und Brom (0.74 mL, 2.3 g, 14.4 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionslösung bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt, wobei der Reaktionsverlauf

<sup>211</sup> A. Alexakis, J. C. Frutos, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2431.

gaschromatographisch verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde überschüssiges Brom durch Zugabe ges.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung zerstört und die Reaktionslösung in  $\text{H}_2\text{O}$  (150 mL) aufgenommen. Nach dem Trennen der Phasen wurde die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 70$  mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \times 100$  mL) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Die Lösungsmittel wurden im Rotationsverdampfer abdestilliert. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  9:1) des farblosen Rohprodukts ergab 4-Brom-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**26**) (4.0 g, 13.9 mmol, 97 %) als farblosen Feststoff (Schmp.: 145-146 °C, Lit.<sup>62b</sup>: 136-138 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2927 (vs), 2851 (m), 1587 (m), 1498 (m), 1478 (m), 1411 (m), 1392 (m), 1036 (m), 841 (m), 720 (m), 710 (m).

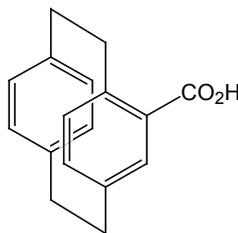
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 7.16$  (dd,  $J = 7.9, 1.5$  Hz, 1H), 6.57-6.42 (m, 6H), 3.50-3.41 (m, 1H), 3.24-2.76 (m, 7H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 143.7, 141.4, 141.2, 139.4, 137.2, 135.4, 135.1, 135.0, 134.4, 133.6, 130.8, 129.1, 38.0, 37.6, 36.9, 35.6$ .

**MS** (ED): 288 ( $M^+ + 1$ , 17), 286 ( $M^+ - 1$ , 17), 184 (11), 182 (11), 104 (100), 103 (17), 77 (10).

**$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Br}$**  (287.20): HRMS: Ber.: 286.0357.  
Gef.: 286.0347.

#### Darstellung von [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäure (*rac*-**19**)<sup>64</sup>



4-Brom-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**26**) (4.98 g, 17.4 mmol) wurde unter Argon in trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (300 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit *n*-BuLi (17.7 mL, 26.0 mmol, 1.47 M Lösung in *n*-Hexan, 1.5 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 25 °C gerührt. Anschließend wurde vorsichtig ein Überschuss Trockeneis zugegeben. Nach dem Aufwärmen auf 25 °C wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der erhaltene Feststoff wurde in  $\text{H}_2\text{O}$  (400 mL) aufgenommen und unlösliches [2.2]-Paracyclophan abfiltriert. Nun wurde das milchige Filtrat mehrere Male mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 200$  mL) gewaschen, bis auch letzte Spuren an [2.2]-Paracyclophan entfernt waren. Die wässrige Phase wurde anschließend mit konz. HCl angesäuert. Das gebildete Präzipitat wurde abfiltriert, mit etwas kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, im ÖPV getrocknet und ergab [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäure (*rac*-**19**) (3.18 g, 12.6 mmol, 73 %) als farblosen Feststoff (Schmp.: 226-227 °C, Lit.<sup>64</sup>: 223-224 °C).

**IR** (KBr): 3435 (br, vs), 2929 (m), 1684 (s), 1435 (w), 1301 (w), 1185 (w), 797 (w).

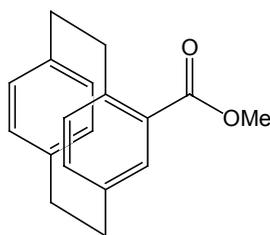
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 7.23$  (s, 1H), 6.66-6.63 (m, 1H), 6.55-6.39 (m, 5H), 4.20-4.12 (m, 1H), 3.15-2.78 (m, 7H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 171.6, 142.8, 139.1, 139.0, 138.4, 136.4, 135.4, 135.2, 132.1, 131.8, 131.3, 130.7, 128.6, 35.3, 34.2, 34.1, 33.9$ .

**MS** (ED): 252 ( $M^+$ , 20), 148 (14), 105 (99), 104 (100), 103 (10).

**$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$**  (252.31): Ber.: C 80.93, H 6.39.  
Gef.: C 80.80, H 6.41.

### Darstellung von [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäuremethylester (*rac*-20)



[2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäure (*rac*-19) (144 mg, 0.57 mmol) wurde in trockenem MeOH (7 mL) gelöst und mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 Tropfen) versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei 25 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde in H<sub>2</sub>O (10 mL) und Et<sub>2</sub>O (10 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et<sub>2</sub>O (10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (10 mL) und ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Trocknung des Rohprodukts im ÖPV ergab [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäuremethylester (*rac*-20) (135 mg, 0.51 mmol, 89 %) als farblosen Feststoff (Schmp.: 154-155 °C, Lit.<sup>57b</sup>: 139-140 °C).

**IR** (KBr): 3432 (br, m), 2932 (m), 1710 (vs), 1594 (w), 1556 (w), 1500 (w), 1489 (w), 1434 (s), 1320 (w), 1292 (m), 1270 (s), 1194 (s), 1077 (s).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.05 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 1H), 6.57 (dd,  $J$  = 7.8, 2.1 Hz, 1H), 6.48-6.34 (m, 5H), 4.01 (ddd,  $J$  = 12.8, 9.5, 2.0 Hz, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.14-2.87 (m, 6H), 2.82-2.72 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 167.9, 143.0, 140.4, 140.3, 139.8, 136.8, 136.5, 135.7, 133.5, 133.1, 132.7, 132.0, 131.1, 52.2, 36.5, 35.7, 35.5, 35.4.

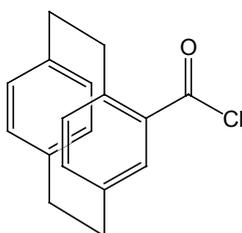
**MS** (EI): 267 (M<sup>+</sup> +1, 13), 266 (M<sup>+</sup>, 76), 162 (73), 119 (25), 104 (100), 103 (15).

**C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>** (266.34): Ber.: C 81.17, H 6.81.

Gef.: C 80.82, H 6.60.

**HPLC** (OD, *n*-Heptan/*i*-Propanol 95:5, 0.6 mL/min, 21 °C):  $t_R$ /min = 12.8 (*R*<sub>p</sub>), 16.7 (*S*<sub>p</sub>).

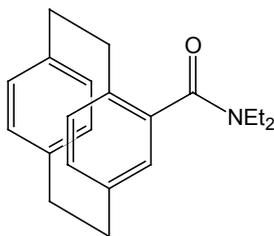
### Darstellung von [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurechlorid (*rac*-28)<sup>212</sup>



[2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäure (*rac*-19) (2.2 g, 8.8 mmol) wurde in Thionylchlorid (30 mL) gelöst, mit einigen Tropfen DMF versetzt und 1 h bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf 25 °C wurde das Thionylchlorid im ÖPV entfernt und ergab [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurechlorid (*rac*-28) (2.5 g, 8.8 mmol, quant.) als hellgelben Feststoff, der ohne weitere Reinigung zur Reaktion eingesetzt wurde.

**C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>ClO** (286.80)

<sup>212</sup> H. A. Staab, R. Reimann-Haas, P. Ulrich, C. Krieger, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2808.

**Darstellung von [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurediethylamid (*rac*-21)**

[2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurechlorid (*rac*-28) (3.4 g, 12.0 mmol) wurde unter Argon in trockenem THF (90 mL) gelöst und langsam mit einer Lösung aus frisch destilliertem Diethylamin (18.3 mL, 177 mmol, 15 Äquiv.) in trockenem THF (20 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei 25 °C gerührt, in Eiswasser (350 mL) gegeben und unter Rühren mit 2N HCl angesäuert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Et<sub>2</sub>O (3 × 200 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit H<sub>2</sub>O (3 × 200 mL) und ges. NaCl-Lösung (300 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1) gereinigt und ergab [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurediethylamid (*rac*-21) (3.3 g, 10.7 mmol, 89 %) als blassgelben Feststoff (Schmp.: 83 - 84 °C, Lit.<sup>59</sup>: 118-119 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2929 (m), 1624 (vs), 1467 (m), 1429 (s), 1285 (m), 822 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.21 (dd,  $J$  = 7.9, 1.7 Hz, 1H), 6.61-6.40 (m, 6H), 3.70-3.58 (m, 1H), 3.49-3.37 (m, 1H), 3.29-2.82 (m, 10H), 1.26 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H), 0.85 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H).

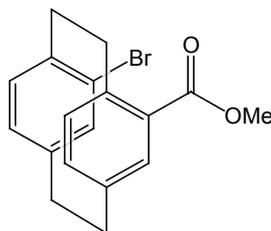
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 171.1, 140.2, 139.7, 139.5, 137.3, 135.2, 134.2, 134.0, 133.4, 132.7, 132.1, 130.3, 42.8, 39.5, 35.7, 35.6, 35.5, 33.8, 14.3, 13.4.

**MS** (EI): 308 (M<sup>+</sup> +1, 16), 307 (M<sup>+</sup>, 66), 278 (10), 204 (14), 203 (100), 175 (10), 174 (11), 132 (18), 131 (13), 104 (38), 103 (22), 77 (13).

**C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>NO** (307.43): HRMS: Ber.: 307.1936.

Gef.: 307.1941.

**HPLC** (OD, *n*-Heptan/*i*-Propanol 95:5, 0.6 mL/min, 21 °C):  $t_R$ /min = 11.0 (*R*<sub>p</sub>), 19.8 (*S*<sub>p</sub>).

**Darstellung von 4-Brom-[2.2]-paracyclophan-15-carbonsäuremethylester (*rac*-23)<sup>57b</sup>**

[2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäuremethylester (*rac*-20) (1.52 g, 5.70 mmol) wurde in einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) und CCl<sub>4</sub> (15 mL) gelöst und nacheinander mit Eisenpulver (Ferrum reductum, 64 mg, 1.15 mmol) und Brom (0.36 mL, 7.01 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde bei 25 °C gerührt und der Reaktionsverlauf durch die Entnahme von Proben, nach wässriger Aufarbeitung und anschließender Extraktion mit Et<sub>2</sub>O verfolgt. Die Proben wurden gaschromatographisch analysiert. Nach 5 h wurde das Reaktionsgemisch in ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lösung (60 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige

Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 50$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung (60 mL),  $\text{H}_2\text{O}$  (60 mL) und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (60 mL) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert, das Rohprodukt auf Kieselgel aufgenommen und säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  4:1) gereinigt. Nach Trocknen im ÖPV wurde 4-Brom-[2.2]-paracyclophan-15-carbonsäuremethylester (*rac*-**23**) (1.63 g, 4.71 mmol, 83 %) als farbloser, kristalliner Feststoff (Schmp.: 156 °C, Lit.<sup>57b</sup>: 159-160 °C) erhalten.

**IR** (KBr): 3430 (br, m), 2944 (m), 1710 (vs), 1586 (w), 1434 (m), 1267 (s), 1195 (s), 1076 (s).

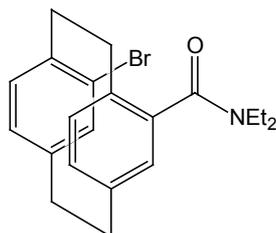
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.27 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H), 6.61 (dd,  $J = 7.8, 2.1$  Hz, 1H), 6.53-6.52 (m, 1H), 6.49-6.46 (m, 3H), 4.37-4.27 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.55-3.44 (m, 1H), 3.05-2.86 (m, 6H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 167.7, 143.0, 141.6, 139.4, 136.8, 136.7, 136.4, 135.1, 134.7, 131.9, 128.9, 127.5, 52.0, 35.6, 35.3, 34.9, 33.9.

**MS** (EI): 346 ( $M^+ + 1$ , 33), 344 ( $M^+ - 1$ , 34), 184 (19), 182 (19), 163 (10), 162 (100), 147 (11), 104 (10), 103 (15), 77 (13).

**$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$**  (345.23):  
 Ber.: C 62.62, H 4.96, Br 23.15.  
 Gef.: C 62.84, H 4.98, Br 23.35.

#### Darstellung von 4-Brom-[2.2]-paracyclophan-15-carbonsäurediethylamid (*rac*-**24**)<sup>59</sup>



[2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurediethylamid (*rac*-**21**) (1.64 g, 5.33 mmol) wurde in einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (45 mL) und  $\text{CCl}_4$  (13 mL) gelöst und nacheinander mit Eisenpulver (Ferrum reductum, 48 mg, 0.86 mmol) und Brom (0.27 mL, 5.25 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde bei 25 °C gerührt und der Reaktionsverlauf durch die Entnahme von Proben, nach wässriger Aufarbeitung und anschließender Extraktion mit  $\text{Et}_2\text{O}$  verfolgt. Die Proben wurden gaschromatographisch analysiert. Nach 3 h wurde das Reaktionsgemisch in ges.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung (50 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 40$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung (50 mL),  $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL) und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (50 mL) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert, das Rohprodukt auf Kieselgel aufgenommen und säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1) gereinigt. Nach Trocknen im ÖPV wurde 15-Brom-[2.2]-paracyclophan-4-carbonsäurediethylamid (*rac*-**24**) (1.61 g, 4.17 mmol, 78 %) als hellgelber Feststoff (Schmp.: 105-106 °C, Lit.<sup>59</sup>: 94-96 °C) erhalten.

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2926 (m), 1621 (vs), 1588 (m), 1430 (s), 1285 (m), 1033 (w), 836 (m).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 6.92 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 6.64 (s, 1H), 6.54-6.51 (m, 3H), 6.42-6.39 (m, 1H), 3.77-3.75 (m, 1H), 3.52-3.29 (m, 13H), 1.19-1.10 (m, 3H), 0.81-0.76 (m, 3H).

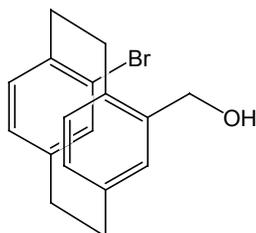
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 169.5, 141.6, 139.0, 138.9, 137.7, 136.3, 135.5, 135.2, 134.5, 134.3, 132.0, 131.1, 125.8, 43.6, 40.4, 36.9, 35.6, 35.0, 31.8, 14.3, 13.5.

**MS** (EI): 387 ( $\text{M}^+ + 1$ , 9), 307 (22), 306 (100), 204 (13), 203 (83), 175 (12), 174 (10), 132 (22), 131 (15), 104 (10), 103 (14).

**$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NOBr}$**  (386.33): Ber.: C 65.29, H 6.26, N 3.63, Br 20.68.  
Gef.: C 65.01, H 6.41, N 3.58, Br 20.58.

**HPLC** (OD, *n*-Heptan/*i*-Propanol 95:5, 0.6 mL/min, 21 °C):  $t_R$ /min = 12.7 ( $R_p$ ), 39.3 ( $S_p$ ).

### Darstellung von 4-Brom-15-hydroxymethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-29)



4-Brom-[2.2]-paracyclophan-15-carbonsäuremethylester (*rac*-23) (1.21 g, 3.49 mmol) wurde in trockenem THF (10 mL) gelöst und bei 25 °C zu einer Suspension von  $\text{LiAlH}_4$  (146 mg, 3.84 mmol, 1.1 Äquiv.) in trockenem THF (5 mL) zugetropft. Nach 6 h Rühren bei 25 °C wurde die Reaktionslösung vorsichtig durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL) hydrolysiert, mit 2N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 10$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (20 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Flashchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1) ergab den Alkohol *rac*-29 (822 mg, 2.59 mmol, 74 %) als farblosen Feststoff (Schmp.: 204-205 °C).

**IR** (KBr): 3435 (br, vs), 2929 (m), 1630 (br, m), 1587 (m), 1476 (m), 1391 (m), 1032 (m).

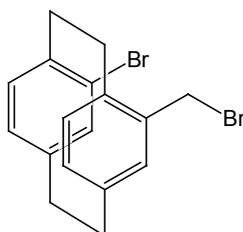
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 6.53 (s, 2H), 6.47-6.41 (m, 4H), 4.91 (d,  $J = 12.9$  Hz, 1H), 4.69 (d,  $J = 12.9$  Hz, 1H), 3.48-3.45 (m, 2H), 3.07-2.88 (m, 6H), 1.42 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 142.0, 141.3, 139.8, 138.8, 137.0, 136.3, 135.5, 135.4, 133.0, 132.8, 131.6, 125.6, 64.5, 35.4, 35.2, 35.1, 31.8.

**MS** (EI): 318 ( $\text{M}^+ + 1$ , 17), 316 ( $\text{M}^+ - 1$ , 20), 237 (17), 185 (18), 184 (23), 183 (19), 182 (22), 135 (10), 134 (100), 133 (40), 132 (16), 119 (56), 106 (18), 105 (56), 103 (15), 91 (33), 77 (13).

**$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrO}$**  (317.23): Ber.: C 64.37, H 5.40, Br 25.19.  
Gef.: C 64.35, H 5.32, Br 24.96.

### Darstellung von 4-Brom-15-brommethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-18)



4-Hydroxy-15-bromomethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-29) (297 mg, 0.94 mmol) wurde in trockenem THF (10 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit Phosphortribromid (0.10 mL,

1.05 mmol, 1.04 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde nach 2 h Rühren bei 0 °C in ein eisgekühltes Gemisch von *n*-Hexan (10 mL) und H<sub>2</sub>O (10 mL) gegeben und erneut 10 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *n*-Hexan (2 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde im ÖPV getrocknet und ergab 4-Brom-15-brommethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**18**) (310 mg, 0.82 mmol, 87 %) als farblosen Feststoff (Schmp.: 163-166 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, vs), 2928 (s), 2854 (m), 1628 (m), 1586 (m), 1538 (w), 1433 (m), 1390 (m), 1262 (m), 1210 (m), 1097 (br, m), 1031 (s).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ<sub>ppm</sub> = 6.51-6.49 (m, 1H), 6.46-6.39 (m, 4H), 5.13 (d, *J* = 10.2 Hz, 1H), 4.40 (d, *J* = 10.2 Hz, 1H), 3.50-3.44 (m, 2H), 3.02-2.86 (m, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ<sub>ppm</sub> = 140.8, 138.9, 137.6, 137.2, 136.7, 135.3, 134.9, 134.2, 133.2, 132.9, 131.6, 125.0, 34.1, 33.9, 33.8, 33.4, 30.6.

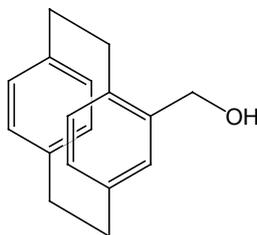
**MS** (EI): 382 (M<sup>+</sup> + 2, 20), 380 (M<sup>+</sup>, 42), 378 (21), 306 (13), 302 (17), 301 (65), 300 (17), 299 (66), 220 (11), 219 (11), 203 (19), 198 (43), 196 (45), 184 (34), 182 (34), 118 (44), 117 (100), 116 (12), 115 (45), 103 (17), 91 (20), 77 (14).

**C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>** (380.12): HRMS : Ber.: 377.9619.

Gef.: 377.9589.

**HPLC** (OD, *n*-Heptan/*i*-Propanol 98:2, 0.5 mL/min, 21 °C): *t<sub>R</sub>*/min = 35.8, 38.4.

### Darstellung von 4-Hydroxymethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**30**)



Natriumhydrid (63 mg, 1.6 mmol, 60% in Öl, 3 Äquiv.) wurde unter Argon in trockenem THF (5 mL) suspendiert, auf 0 °C gekühlt, mit Dimethylzink (0.79 mL, 1.6 mmol, 2M Lösung in THF, 3 Äquiv.) versetzt und 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurediethylamid (*rac*-**21**) (162 mg, 0.5 mmol) in trockenem THF (5 mL) zugetropft und die Reaktionslösung über Nacht bei 25 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde durch vorsichtige Zugabe ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (5 mL) hydrolysiert und in Et<sub>2</sub>O (5 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase mit H<sub>2</sub>O (2 × 10 mL), ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (2 × 10 mL), H<sub>2</sub>O (2 × 10 mL) und ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1) und ergab 4-Hydroxymethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**30**) (113 mg, 0.5 mmol, 90 %) als farblosen, in langen Nadeln kristallisierenden Feststoff (Schmp.: 138-139 °C, Lit.<sup>213</sup>: 154-155 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, s), 2926 (vs), 2851 (s), 1594 (m), 1498 (m), 1437 (m), 1413 (m), 1213 (w), 1213 (w), 1021 (s), 901 (m), 868 (m), 796 (m), 717 (s).

<sup>213</sup> D. J. Cram, L. A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1078.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 6.53-6.36 (m, 5H), 6.31-6.28 (m, 2H), 4.59 (d,  $J$  = 12.8 Hz, 1H), 4.27 (d,  $J$  = 12.8 Hz, 1H), 3.35-3.26 (m, 1H), 3.10-2.90 (m, 6H), 2.82-2.72 (m, 1H), 1.45 (s, 1H).

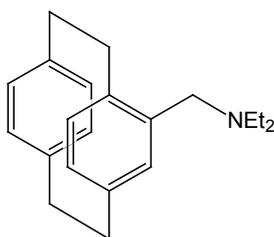
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 140.7, 140.1, 139.9, 139.7, 137.9, 135.4, 133.7, 133.6, 132.8, 132.6, 132.5, 129.4, 64.8, 35.7, 35.4, 34.8, 33.2.

**MS** (EI): 238 (M<sup>+</sup>, 44), 134 (55), 133 (13), 119 (33), 106 (16), 105 (100), 104 (97), 103 (30), 91 (46), 78 (24), 77 (21), 51 (10).

**C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O** (238.33): HRMS: Ber.: 238.1358.

Gef.: 238.1336.

### Darstellung von 4-*N,N*-Diethylaminomethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**31**)



[2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurediethylamid (*rac*-**21**) (153 mg, 0.5 mmol), Natriumborhydrid (38 mg, 1 mmol, 2 Äquiv.) und Zink(II)chlorid (68 mg, 0.5 mmol, 1 Äquiv.) wurden unter Argon in trockenem THF (10 mL) suspendiert, mit *N,N*-Dimethylanilin (0.06 mL, 0.5 mmol, 1 Äquiv.) versetzt und 18 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wurde die Reaktionsmischung in ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (7 mL) und Et<sub>2</sub>O (7 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase mit H<sub>2</sub>O (2 × 10 mL), ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (2 × 10 mL), H<sub>2</sub>O (2 × 10 mL) und ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1) und ergab 4-*N,N*-Diethylaminomethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**31**) (14 mg, 0.05 mmol, 10 %) als farblosen Feststoff (Schmp.: 114-115 °C) neben zurückgewonnenem [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurediethylamid (*rac*-**21**) (136 mg, 0.4 mmol, 80 %).

**IR** (KBr): 3436 (br, vs), 2929 (m), 2855 (w), 2380 (m), 1630 (m), 1458 (w), 1390 (w), 1162 (m), 1045 (w).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.20-7.17 (m, 1H), 6.69-6.63 (m, 1H), 6.49-6.33 (m, 4H), 6.26-6.25 (m, 1H), 3.85 (d,  $J$  = 13.6 Hz, 1H), 3.71 (d,  $J$  = 13.6 Hz, 1H), 3.52-3.37 (m, 1H), 3.14-2.78 (m, 7H), 2.66-2.49 (m, 2H), 2.48-2.28 (m, 2H), 1.19-1.14 (m, 3H), 1.11-1.06 (m, 3H).

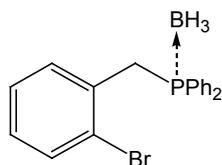
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 140.2, 138.5, 138.4, 138.2, 137.9, 134.3, 132.4, 132.3, 131.9, 131.0, 129.4, 128.0, 111.6, 59.9, 52.1, 49.6, 34.2, 33.9, 33.8, 33.7, 8.7, 8.6.

**MS** (EI): 294 (M<sup>+</sup> +1, 14), 293 (69), 278 (28), 264 (17), 222 (20), 221 (42), 220 (11), 207 (15), 206 (10), 205 (24), 189 (59), 129 (19), 119 (11), 118 (100), 117 (39), 116 (10), 115 (25), 105 (10), 104 (29), 103 (13), 91 (18), 72 (13).

**C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>N** (293.45): HRMS: Ber.: 293.2143.

Gef.: 293.2133.

### Darstellung von (2-Brombenzyl)-diphenylphosphan-Borankomplex (34)



In einem Zweihals-Stickstoffkolben mit Argoneinlaß und aufgesetztem Rückflusskühler wurden Zink-Späne (1.31g, 20.0 mmol, 2 Äquiv.) in trockenem THF (2 mL) suspendiert. Die Lösung wurde mit Dibrommethan (0.05 mL, 0.58 mmol) versetzt und mit dem Heißluftfön zum Sieden erhitzt. Dann wurde 5 min gerührt und der Vorgang zweimal wiederholt. Anschließend wurde TMSCl (0.1 mL, 0.8 mmol) zugetropft, die Lösung auf 0 °C gekühlt und langsam eine Lösung von 2-Brombenzylbromid (**33**) (2.50 g, 10.00 mmol) in trockenem THF (8 mL) zugetropft, so dass die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 1-2 °C stieg. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei 25 °C gerührt, wieder auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit Chlordiphenylphosphan (2.15 mL, 12.00 mmol, 1.2 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 25 °C gerührt, dann wurde Boran-Dimethylsulfid-Komplex (10 mL, 20 mmol, 2 M Lösung in THF, 2 Äquiv.) zugetropft. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei 25 °C wurde das Zink abfiltriert, die Reaktionslösung in Et<sub>2</sub>O (10 mL) aufgenommen und die organische Phase mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (2 × 10 mL), mit H<sub>2</sub>O (15 mL) und ges. NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1) ergab **34** (3.26 g, 8.84 mmol, 88 %) als farblosen Feststoff (Schmp.: 57-58 °C).

**IR** (KBr): 3507 (m), 2388 (s), 1589 (w), 1486 (m), 1472 (m), 1437 (vs), 1108 (s), 1060 (s), 1025 (s), 777 (s), 755 (s), 693 (s).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.58-7.51 (m, 4H), 7.44-7.38 (m, 2H), 7.35-7.29 (m, 4H), 7.22-7.16 (m, 2H), 7.11-7.06 (m, 1H), 6.99-6.93 (m, 1H), 3.78 (d,  $J$  = 12.0 Hz, 2H), 1.55-0.52 (br, m, 3H).

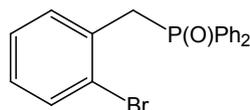
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 133.3-133.2 (m), 132.7 (d,  $J$  = 4.1 Hz), 132.4 (d,  $J$  = 3.8 Hz), 131.8 (d,  $J$  = 2.3 Hz), 129.1-129.0 (m), 128.2, 127.6-127.5 (m), 126.1-126.0 (m), 33.8 (d,  $J$  = 32.0 Hz).

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$ ppm = 19.57 (br d,  $J$  = 69.4 Hz).

**MS** (EI): 368 (M<sup>+</sup> -1, 2), 356 (29), 355 (13), 354 (29), 287 (12), 276 (28), 275 (100), 185 (39), 183 (48), 165 (9).

**C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>BBrP** (369.05):      HRMS      Ber.: 368.0501.  
Gef.: 365.0301.

### Darstellung von (2-Brombenzyl)-diphenylphosphanoxid (35)



Diphenylphosphanoxid (395 mg, 1.95 mmol, 1.2 Äquiv.) wurde in trockenem THF (13 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit *t*-BuLi (1.37 mL, 2.05 mmol, 1.5 M Lösung in Hexan, 1.26 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 15 min bei 0 °C gerührt, dann wieder auf -78 °C gekühlt und mit einer Lösung aus 2-Brombenzylbromid (**33**) (252 mg, 1.63 mmol) in trockenem THF (4 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren über Nacht auf 25 °C erwärmt und dann in einer ges. NaCl-Lösung (15 mL) aufgenommen.

Die wässrige Phase wurde mit Et<sub>2</sub>O (3 × 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 1:1) ergab (2-Brombenzyl)-diphenylphosphanoxid (**35**) (393 mg, 1.06 mmol, 65 %) als farbloses Öl.

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 3050 (m), 1469 (m), 1437 (s), 1192 (vs), 1120 (m), 720 (s), 710 (s), 693 (s).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.66-7.59 (m, 4H), 7.50 (dt,  $J$  = 7.7, 1.9 Hz, 1H), 7.46-7.40 (m, 2H), 7.38-7.32 (m, 5H), 7.16-7.11 (m, 1H), 6.99-6.92 (m, 1H), 3.82 (d,  $J$  = 13.9 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 133.1-133.0 (m), 132.3, 131.9 (d,  $J$  = 7.0 Hz), 131.7, 131.6 (d,  $J$  = 9.4 Hz), 129.0, 128.9, 128.8, 128.7, 127.9 (d,  $J$  = 2.3 Hz), 125.7 (d,  $J$  = 7.6 Hz), 37.7 (d,  $J$  = 66.6 Hz).

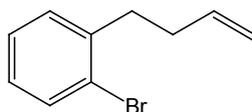
**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$ ppm = 30.7 (s).

**MS** (EI): 371 (M<sup>+</sup>, 1), 293 (21), 292 (100), 202 (11), 201 (84), 77 (13).

**C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>BrOP** (371.21): HRMS (M<sup>+</sup>-H): Ber.: 369.0044.

Gef.: 369.0020.

### Darstellung von 1-Brom-2-but-3-enylbenzol (**36**)<sup>214</sup>



In einem Zweihals-Stickstoffkolben mit Argoneinlaß und aufgesetztem Rückflusskühler wurden Zink-Späne (592 mg, 9.05 mmol, 2 Äquiv.) in trockenem THF (1 mL) suspendiert. Die Lösung wurde mit Dibromethan (0.02 mL, 0.22 mmol) versetzt und mit dem Heißluftfön zum Sieden erhitzt. Dann wurde 5 min gerührt und der Vorgang zweimal wiederholt. Anschließend wurde TMSCl (0.04 mL, 0.32 mmol) zugetropft, die Lösung auf 0 °C gekühlt und langsam eine Lösung von 2-Brombenzylbromid (**33**) (1.12 g, 4.48 mmol) in trockenem THF (4 mL) zugetropft, so dass die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 1-2 °C stieg. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei 25 °C gerührt und tropfenweise bei -40 °C zu einer Lösung von CuCN·2LiCl (1.34 mL, 1.34 mmol, 1 M Lösung in THF, 0.3 Äquiv.) in trockenem THF (1 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 5 min bei -20 °C gerührt, dann auf -78 °C gekühlt und mit Allylbromid (1.89 mL, 22.4 mmol, 5 Äquiv.) versetzt. Die Lösung wurde 6 h gerührt und dabei langsam auf 25 °C erwärmt. Anschließend wurde vom Zink abfiltriert, die Reaktionslösung in Et<sub>2</sub>O (10 mL) aufgenommen und die organische Phase mit H<sub>2</sub>O (2 × 10 mL) und ges. NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 9:1) ergab **36** (708 mg, 3.35 mmol, 75 %) als farbloses Öl.

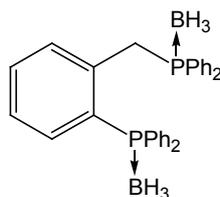
**C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Br** (211.10)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.48-7.43 (m, 1H), 7.17-7.08 (m, 2H), 7.01-6.93 (m, 1H), 5.87-5.73 (m, 1H), 5.02-4.89 (m, 2H), 2.77-2.72 (m, 2H), 2.33-2.25 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 141.5, 138.0, 132.2, 130.8, 128.0, 127.7, 124.9, 115.6, 36.0, 34.2.

<sup>214</sup> J. F. Garst, J. R. Boone, L. Webb, K. Easton Lawrence, J. T. Baxter, F. Ungvary, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 296, 52.

### Darstellung von (2-Diphenylphosphanbenzyl)-diphenylphosphan-Diborankomplex (37)



(2-Brombenzyl)-diphenylphosphan-Borankomplex (**34**) (378 mg, 1.02 mmol) wurde nach AAV 11 (Methode A) mit Diethylamin ( $3 \times 1.5$  mL) entschützt und das erhaltene Phosphan in trockenem THF (4 mL) gelöst, auf  $-78$  °C gekühlt und während 30 sec mit *n*-BuLi (0.81 mL, 1.43 mmol, 1.77 M in Hexan, 1.4 Äquiv.) versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde sofort eine Lösung von Chlordiphenylphosphan (0.46 mL, 2.56 mmol, 2.5 Äquiv.) in trockenem THF (2 mL) zugegeben und die Reaktionslösung während 4 h unter Rühren auf  $25$  °C erwärmt. Nach Zugabe von Boran-Dimethylsulfid-Komplex (4 mL, 42 mmol, 42 Äquiv.) wurde die Reaktionslösung über Nacht gerührt und in Et<sub>2</sub>O (10 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung ( $2 \times 10$  mL), H<sub>2</sub>O (10 mL) und ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1) und ergab den Diborankomplex **37** (201 mg, 0.41 mmol, 40 %) als farblosen Feststoff (Schmp.:  $116$ - $117$  °C).

**IR** (KBr): 3420 (br, m), 3224 (br, m), 2379 (vs), 2342 (m), 1601 (w), 1494 (m), 1485 (m), 1453 (m), 1436 (s), 1181 (m), 1126 (m), 1106 (s), 1058 (s), 791 (s), 734 (s).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.61-7.50 (m, 7H), 7.45-7.29 (m, 11H), 7.11-7.02 (m, 3H), 6.88-6.83 (m, 3H), 3.51 (d,  $J = 11.9$  Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 133.4 (d,  $J = 9.4$  Hz), 133.1 (d,  $J = 9.1$  Hz), 132.3 (d,  $J = 4.4$  Hz), 132.1 (d,  $J = 2.3$  Hz), 131.7 (d,  $J = 2.4$  Hz), 130.7 (d,  $J = 4.4$  Hz), 129.5 (d,  $J = 10.3$  Hz), 129.5, 129.1 (d,  $J = 10.0$  Hz), 128.8, 128.5 (d,  $J = 2.6$  Hz), 127.4 (d,  $J = 2.9$  Hz), 127.0, 126.3, 34.5 (d,  $J = 32.0$ ).

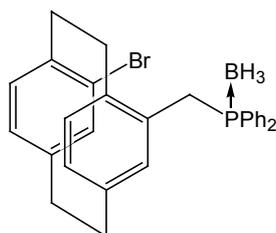
**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$ ppm = 19.2 (br d,  $J = 64.8$  Hz), 2.4 (br d,  $J = 48.5$  Hz).

**MS** (FAB): 460 (M<sup>+</sup> -2BH<sub>3</sub>, 18), 454 (13), 443 (15), 442 (60), 349 (42), 343 (17), 287 (81), 277 (24), 276 (36), 259 (17), 219 (15), 203 (100), 185 (19), 165 (14).

**C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>** (488.16): HRMS (M+H): Ber.: 489.2244.

Gef.: 489.2254.

### Darstellung von 4-Brom-15-diphenylphosphanmethyl-[2.2]-paracyclophan-Boran-komplex (*rac*-40)



In einem Zweihals-Stickstoffkolben mit Argoneinlaß und aufgesetztem Rückflusskühler wurden Zink-Späne (153 mg, 2.34 mmol, 2.3 Äquiv.) mit trockenem THF (0.5 mL)

suspendiert. Die Lösung wurde mit Dibromethan (0.01 mL, 0.12 mmol) versetzt und mit dem Heißluftfön zum Sieden erhitzt. Dann wurde 5 min gerührt und der Vorgang zweimal wiederholt. Anschließend wurde TMSCl (0.02 mL, 0.16 mmol) zugetropft, die Lösung auf 0 °C gekühlt und langsam eine Lösung von 4-Brom-15-brommethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**18**) (388 mg, 1.02 mmol) in trockenem THF (2.5 mL) zugetropft, so dass die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 1-2 °C ansteigt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei 25 °C gerührt, wieder auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit Chlordiphenylphosphan (0.24 mL, 1.33 mmol, 1.3 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei 25 °C gerührt, dann wurde Boran-Dimethylsulfid-Komplex (1 mL, 10.5 mmol, 10 Äquiv.) zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei 25 °C wurde das Zink abfiltriert und die Reaktionslösung in Et<sub>2</sub>O (10 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (2 × 10 mL), mit H<sub>2</sub>O (15 mL) und ges. NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1) ergab *rac*-**40** (108 mg, 0.22 mmol, 22 %) als farblosen Schaum.

**IR** (KBr): 3436 (br, vs), 2927 (w), 2383 (w), 1631 (m), 1436 (m), 1108 (w), 1058 (w), 1030 (w).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.69-7.56 (m, 1H), 7.47-7.33 (m, 6H), 7.31 (m, 3H), 6.55 (s, 1H), 6.40-6.39 (m, 2H), 6.33-6.25 (m, 2H), 6.03-6.02 (m, 1H), 4.11 (dd,  $J$  = 13.8, 11.6 Hz, 1H), 3.63 (dd,  $J$  = 13.9, 11.8 Hz, 1H), 3.46-3.31 (m, 1H), 3.12 (ddd,  $J$  = 13.8, 10.2, 3.6 Hz, 1H), 2.93-2.79 (m, 5H), 2.57 (ddd,  $J$  = 14.0, 10.6, 3.8 Hz, 1H), 2.09-0.81 (br m, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 141.9, 138.8 (d,  $J$  = 12.6 Hz), 138.7 (d,  $J$  = 13.2 Hz), 136.2, 135.8 (d,  $J$  = 5.3 Hz), 135.3, 135.1 (d,  $J$  = 3.5 Hz), 133.4 (d,  $J$  = 9.7 Hz), 133.1 (d,  $J$  = 12.4 Hz), 132.8, 132.7 (d,  $J$  = 3.8 Hz), 131.4, 131.3, 129.7-129.4 (m), 129.0-128.7 (m), 35.3, 35.2, 35.0, 34.2 (d,  $J$  = 32.9 Hz), 32.6.

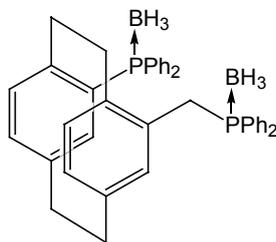
**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$ ppm = 19.4 (br s).

**MS** (EI): 500 (M<sup>+</sup> +1, 2), 499 (M<sup>+</sup>, 3), 486 (13), 484 (13), 418 (11), 417 (31), 406 (31), 405 (95), 314 (14), 313 (14), 303 (24), 302 (100), 301 (42), 183 (17), 117 (15).

**C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>BBrP** (499.24): HRMS Ber.: 498.1283.  
Gef.: 498.1254.

**HPLC** (OD, *n*-Heptan/*i*-Propanol 95:5, 0.6 mL/min, 21 °C):  $t_R$ /min = 24.8, 32.2.

### Darstellung von 4-Diphenylphosphan-15-diphenylphosphanmethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**41**)



Analog der Darstellung des Monophosphan-Borankomplexes *rac*-**40** wurde 4-Brom-15-brommethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**18**) (537 mg, 1.41 mmol) mit Zink-Spänen (188 mg, 2.88 mmol, 2.0 Äquiv.) und Chlordiphenylphosphan (0.63 mL, 3.53 mmol, 2.5 Äquiv.) zur Reaktion gebracht. Nach dem Schützen mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex (1.4 mL, 2.8 mmol, 2 M Lösung in THF, 2 Äquiv.) und Aufarbeiten wurde *rac*-**41** (168 mg, 0.28 mmol, 20 %) als farbloser Schaum erhalten.

**IR** (KBr): 3430 (br, s), 3217 (br, s), 2928 (s), 2365 (s), 2336 (m), 1636 (br, w), 1586 (m), 1476 (m), 1436 (vs), 1410 (m), 1390 (m), 1189 (m), 1107 (m), 1058 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):  $\delta$ ppm = 7.74-7.63 (m, 4H), 7.49-7.41 (m, 12H), 7.35-7.31 (m, 4H), 6.62 (s, 1H), 6.46 (s, 2H), 6.37 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 6.33 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 6.10 (s, 1H), 4.20-4.16 (m, 1H), 3.72-3.68 (m, 1H), 3.49-3.44 (m, 1H), 3.21-3.16 (m, 1H), 2.96-2.83 (m, 5H), 2.66-2.61 (m, 1H), 1.32-0.70 (br m, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 151 MHz):  $\delta$ ppm = 142.0, 138.9-138.7 (m), 136.3, 135.9 (d,  $J = 5.3$  Hz), 135.4, 135.1, 133.4 (d,  $J = 9.4$  Hz), 133.1 (d,  $J = 8.2$  Hz), 132.8-132.7 (m), 132.1, 131.7-131.5 (m), 129.6-128.8 (m), 126.9, 126.5, 125.9, 35.3, 35.2, 35.1, 34.3 (d,  $J = 32.9$  Hz), 32.7.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$ ppm = 20.0 (br s), 2.3 (br s).

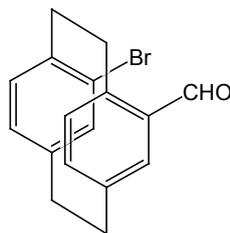
**MS** (EI): 604 (M<sup>+</sup> -BH<sub>3</sub>, 6), 603 (25), 602 (61), 601 (49), 600 (100), 599 (38), 598 (50), 566 (14), 564 (25), 562 (12), 522 (28), 521 (53), 520 (42), 519 (50), 518 (23), 502 (16), 501 (50).

**C<sub>41</sub>H<sub>42</sub>B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>** (618.34): HRMS: Ber.: 618.2948.  
Gef.: 618.2962.

**HPLC** (OD, *n*-Heptan/*i*-Propanol 95:5, 0.6 mL/min, 21 °C):  $t_R$ /min = 22.9, 29.6.

### 3.2 Darstellung neuer Diphosphanliganden durch Addition funktionalisierter Aryl-Magnesium-Verbindungen

#### Darstellung von 4-Brom-[2.2]-paracyclophan-15-carbaldehyd (*rac*-**32**)



Eine Lösung von 4-Brom-[2.2]-paracyclophan-15-carbonsäurediethylamid (*rac*-**24**) (386 mg, 1.0 mmol) in trockenem THF (5 mL) wurde unter starkem Rühren zu dem *Schwartz Reagenz* (387 mg, 1.5 mmol, 1.5 Äquiv.) zugetropft und die erhaltene hellgelbe Suspension über Nacht bei 25 °C gerührt. Die nun klare Lösung wurde mit Kieselgel versetzt und das Lösungsmittel im ÖPV abgezogen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Toluol/EtOAc 1:1) und ergab eine 1:2 Mischung von 15-Brom-[2.2]-paracyclophan-4-carbaldehyd (**32**) und 4-Brom-15-hydroxymethyl-[2.2]-paracyclophan (**29**), die in 1,4-Dioxan (15 mL) gelöst und bei 25 °C mit einer Lösung von DDQ (182 mg, 0.8 mmol, 0.8 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (6 mL) versetzt wurde. Nach 5 h Rühren bei 25 °C wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des erhaltenen Rohprodukts (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ergab 4-Brom-[2.2]-paracyclophan-15-carbaldehyd (*rac*-**32**) (287 mg, 0.91 mmol, 91 %) als hellgelben Feststoff (Schmp.: 206-208 °C (Zers.)).

**IR** (KBr): 3436 (m), 2929 (m), 1681 (vs), 1585 (m), 1390 (m), 1223 (m), 1030 (m).

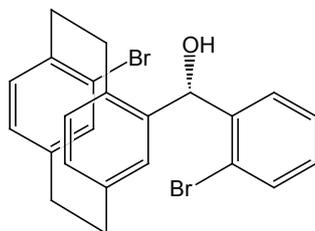
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 10.22 (s, 1H), 7.04 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 6.69 (dd,  $J = 7.7, 2.0$  Hz, 1H), 6.57-6.42 (m, 4H), 4.08 (ddd,  $J = 13.3, 9.6, 3.2$  Hz, 1H), 3.47 (ddd,  $J = 12.9, 10.2, 2.7$  Hz, 1H), 3.09-2.84 (m, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 190.9, 143.0, 141.8, 140.2, 138.9, 138.2, 136.9, 136.5, 136.2, 135.2, 134.1, 131.6, 128.7, 35.7, 35.1, 34.9, 30.5.

**MS** (EI): 316 ( $M^+ +1$ , 45), 314 ( $M^+ -1$ , 47), 235 (14), 184 (100), 182 (98), 132 (81), 131 (83), 104 (89), 103 (88), 102 (17), 78 (25), 77 (52), 51 (14).

**C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>BrO** (315.21): Ber.: C 64.78, H 4.80, Br 25.35.  
Gef.: C 65.02, H 4.80, Br 25.06.

**Darstellung von 4-Brom-15-( $\alpha$ -(2-bromphenyl)-hydroxymethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-45)**



2-Bromiodbenzol (0.18 mL, 2.17 mmol, 0.91 Äquiv.) wurde in trockenem THF (5 mL) gelöst und nach AAV 2 mit *iso*-Propylmagnesiumchlorid (1.40 mL, 2.28 mmol, 1.62 M Lösung in THF, 0.96 Äquiv.) und einer Lösung von 15-Brom-[2.2]-paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-32) (751 mg, 2.38 mmol, 1.1 Äquiv.) in trockenem THF (2 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1) ergab 4-Brom-15-(2-bromphenyl-hydroxymethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-45) (963 mg, 2.04 mmol, 94 %, *d.r.* >99:<1) als farblosen Feststoff (Schmp.: 208.8 °C).

**IR** (KBr): 3548 (s), 3436 (br, m), 2930 (s), 1587 (m), 1468 (s), 1437 (s), 1389 (m), 1372 (m), 1213 (m), 1028 (vs), 764 (vs).

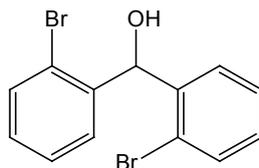
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.47-7.44 (m, 1H), 7.00-6.99 (m, 1H), 6.96-6.93 (m, 2H), 6.72 (d,  $J = 4.1$  Hz, 1H), 6.66 (s, 1H), 6.55-6.46 (m, 4H), 6.36 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 3.61 (ddd,  $J = 14.1, 9.6, 4.2$  Hz, 1H), 3.23 (ddd,  $J = 13.5, 10.1, 3.3$  Hz, 1H), 3.09-2.94 (m, 5H), 2.78-2.68 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 143.4, 142.2, 142.1, 139.7, 138.9, 136.2, 136.3, 135.7, 135.5, 133.2, 132.9, 132.7, 130.2, 129.5, 129.1, 128.1, 124.6, 124.4, 72.2, 35.6, 35.1, 34.8, 33.0.

**MS** (EI): 472 ( $M^+$ , 5), 456 (11), 454 (21), 452 (11), 393 (20), 391 (20), 289 (12), 287 (12), 271 (19), 269 (18), 209 (28), 208 (17), 207 (10), 192 (19), 191 (100), 185 (27), 183 (27), 165 (13), 132 (16), 104 (11).

**C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>O** (472.21): Ber.: C 58.50, H 4.27, Br 33.84.  
Gef.: C 58.76, H 4.30, Br 33.34.

**Darstellung von Bis-(2-bromphenyl)-methanol (47)**



2-Bromiodbenzol (0.42 mL, 5.0 mmol) wurde in trockenem THF (10 mL) gelöst und nach AAV 2 mit *iso*-Propylmagnesiumchlorid (3.2 mL, 5.3 mmol, 1.33 M Lösung in THF, 1.05 Äquiv.) und 2-Brombenzaldehyd (0.7 mL, 6.0 mmol, 1.2 Äquiv.) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1) ergab

Bis-(2-bromphenyl)-methanol (**47**) (1.23 g, 3.60 mmol, 72 %) als farblosen Feststoff (Schmp.: 74-75 °C).

**IR** (KBr): 3233 (s), 1955 (w), 1921 (w), 1568 (m), 1466 (s), 1439 (s), 1201 (m), 1183 (m), 1120 (m), 1054 (m), 1038 (m), 1020 (s), 749 (vs).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.49 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.47-7.16 (m, 4H), 7.12-7.06 (m, 2H), 6.31 (s, 1H), 2.58 (s, 1H).

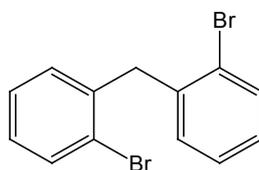
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 141.3, 133.3, 129.8, 129.1, 128.0, 124.3, 74.6.

**MS** (EI): 344 ( $M^+$  + 2, 21), 342 ( $M^+$ , 41), 340 (21), 263 (34), 261 (36), 187 (20), 186 (10), 185 (100), 183 (81), 181 (22), 165 (17), 158 (16), 157 (16), 156 (18), 153 (12), 152 (23), 77 (32), 76 (18).

**C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>O** (342.03): HRMS: Ber.: 339.9098.

Gef.: 339.9070.

### Darstellung von Bis-(2-bromphenyl)-methan (**49**)



Bis-(2-bromphenyl)-methanol (**47**) (701 mg, 2.1 mmol) wurde in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt und nacheinander mit Triethylsilan (3.9 mL, 24.6 mmol, 12 Äquiv.) und Bortrifluorid-Diethylether-Komplex (0.5 mL, 4.1 mmol, 2 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren über Nacht auf 25 °C erwärmt und anschließend in ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (20 mL) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (20 mL), H<sub>2</sub>O (20 mL) und ges. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1) ergab Bis-(2-bromphenyl)-methan (**49**) (629 mg, 1.93 mmol, 94 %) als farbloses Öl (Lit.<sup>215</sup>).

**IR** (KBr): 3058 (w), 1568 (m), 1467 (m), 1439 (s), 1047 (m), 1026 (s), 746 (vs).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.50 (dd,  $J$  = 7.8, 0.9 Hz, 2H), 7.14-7.09 (m, 2H), 7.03-6.98 (m, 2H), 6.89 (dd,  $J$  = 7.5, 1.2 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 139.3, 133.3, 131.1, 128.5, 127.9, 125.5, 42.5.

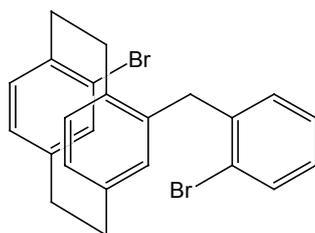
**MS** (EI): 326 ( $M^+$ , 14), 245 (10), 166 (78), 165 (100), 164 (12), 163 (14).

**C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>** (326.03): HRMS: Ber.: 323.9149.

Gef.: 323.9170.

<sup>215</sup> W. Y. Lee, C. H. Park, Y. D. Kim, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4074.

### Darstellung von 4-Brom-15-(2-bromphenylmethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-50)



4-Brom-15-(2-bromphenyl-hydroxymethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-45) (692 mg, 1.47 mmol) wurde in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (14 mL) gelöst, auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und nacheinander mit Triethylsilan (2.3 mL, 14.6 mmol, 10 Äquiv.) und Bortrifluorid-Diethylether-Komplex (0.36 mL, 2.8 mmol, 1.9 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren über Nacht auf  $25\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und anschließend in ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (20 mL) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (20 mL),  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL) und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (20 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  4:1) ergab 4-Brom-15-(2-bromphenylmethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-50) (598 mg, 1.3 mmol, 89 %) als farblosen, feinkristallinen Feststoff (Schmp.:  $160.2\text{ }^\circ\text{C}$ ).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2931 (s), 1585 (m), 1464 (s), 1436 (s), 1022 (s), 754 (vs).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.42 (dd,  $J = 7.9, 1.4$  Hz, 1H), 6.97 (td,  $J = 7.4, 1.5$  Hz, 1H), 6.89 (td,  $J = 7.6, 1.9$  Hz, 1H), 6.68 (d,  $J = 1.4$  Hz, 1H), 6.61 (dd,  $J = 7.6, 1.8$  Hz, 1H), 6.49-6.41 (m, 4H), 6.29 (d,  $J = 1.4$  Hz, 1H), 4.54 (d,  $J = 16.4$  Hz, 1H), 4.07 (d,  $J = 16.4$  Hz, 1H), 3.58 (ddd,  $J = 13.3, 9.8, 3.6$  Hz, 1H), 3.38 (ddd,  $J = 12.9, 10.0, 2.9$  Hz, 1H), 3.03-2.82 (m, 6H).

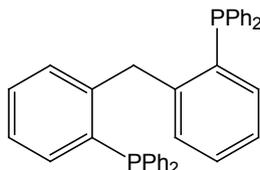
**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 141.8, 141.7, 139.8, 139.7, 139.0, 138.4, 136.2, 135.5, 135.2, 134.6, 133.0, 132.8, 132.0, 130.5, 127.7, 127.6, 125.2, 124.9, 41.1, 35.4, 35.2, 35.1, 32.8.

**MS** (EI): 456 ( $\text{M}^+$ , 6), 377 (17), 375 (17), 273 (39), 272 (10), 271 (41), 194 (16), 193 (100), 192 (24), 191 (28), 189 (10), 179 (16), 178 (60), 165 (10), 83 (12).

**$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Br}_2$**  (456.21): HRMS: Ber.: 453.9932.  
Gef.: 453.9914.

**HPLC** (OD, *n*-Heptan/*i*-Propanol 95:5, 0.6 mL/min,  $21\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $t_R$ /min = 13.3 (S), 16.3 (R).

### Darstellung von Bis-(2-diphenylphosphanphenyl)-methan (51)



Zu einer Lösung von *n*-BuLi (1.21 mL, 1.87 mmol, 1.55 M Lösung in Hexan, 2.1 Äquiv.) in trockenem THF (3 mL) wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung von Bis-(2-bromphenyl)-methan (49) (290 mg, 0.89 mmol) in trockenem THF (7 mL) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 10 min bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Es wurde Chlordiphenylphosphan (0.37 mL, 2.05 mmol, 2.3 Äquiv.) zugegeben und die erhaltene Lösung unter Rühren während 3 h auf  $25\text{ }^\circ\text{C}$

erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in H<sub>2</sub>O (10 mL) und Et<sub>2</sub>O (10 mL) aufgenommen, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (2 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1) ergab Bis-(2-diphenylphosphanphenyl)-methan (**51**) (125 mg, 0.23 mmol, 26 %) als farblosen Schaum (Lit.<sup>89</sup>).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 3052 (m), 1634 (br, w), 1584 (m), 1478 (m), 1465 (m), 1434 (s), 1263 (w), 1091 (m), 743 (vs), 696 (vs).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ/ppm = 7.20-7.10 (m, 20H), 7.04 (td, *J* = 7.4, 1.5 Hz, 2H), 7.00-6.94 (m, 2H), 6.84-6.79 (m, 4H), 4.37 (s, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ/ppm = 144.4-144.0 (m), 135.7-135.3 (m), 133.0-132.3 (m), 129.0-128.9 (m), 127.8, 127.5-127.3 (m), 125.3, 37.6-37.0 (m).

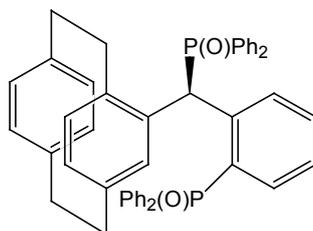
**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz): δ/ppm = -13.6 (s).

**MS** (EI): 535 (M<sup>+</sup> -1, 0.5), 459 (4), 352 (26), 351 (100), 271 (3), 183 (6).

**C<sub>37</sub>H<sub>30</sub>P<sub>2</sub>** (536.58): HRMS: Ber.: 536.1823.

Gef.: 536.1809.

#### Darstellung von 4-[α-(2-Diphenylphosphanoxid-phenyl)-diphenylphosphanoxid-methyl]-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**53**)



In einem Zweihals-Stickstoffkolben mit Argoneinlaß und aufgesetztem Rückflusskühler wurden Magnesium-Späne (51 mg, 2.10 mmol, 8 Äquiv.) in trockenem THF (1 mL) suspendiert. Die Lösung wurde mit Dibrommethan (0.01 mL, 0.11 mmol) versetzt und mit dem Heißluftfön zum Sieden erhitzt. Dann wurde 5 min gerührt und der Vorgang zweimal wiederholt. Anschließend wurde eine Lösung von 4-Brom-15-(2-bromphenylmethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**50**) (120 mg, 0.26 mmol) in trockenem THF (2 mL) zugetropft und die Reaktionslösung bei 25 °C gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde durch die Entnahme von Proben, nach wässriger Aufarbeitung und anschließender Extraktion mit Et<sub>2</sub>O verfolgt. Die Proben wurden gaschromatographisch analysiert. Nachdem nach 3 h vollständiger Umsatz nachgewiesen werden konnte, wurde Chlordiphenylphosphanoxid (0.5 mL, 2.6 mmol, 10 Äquiv.) zugetropft und erneut für 3 h bei 25 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in H<sub>2</sub>O (8 mL) und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8 mL) aufgenommen, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 8 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen (10 mL), über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 1:1) ergab das Diphosphanoxid *rac*-**53** (69 mg, 0.09 mmol, 38 %, *d.r.* >99:<1) als hellgelben Feststoff (Schmp.: 236-237 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, s), 3056 (m), 2928 (m), 1630 (br, w), 1591 (m), 1483 (m), 1437 (s), 1192 (s), 1175 (m), 1115 (s), 716 (s), 559 (vs).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 8.84-8.74 (m, 1H), 7.87-7.81 (m, 2H), 7.77-7.67 (m, 2H), 7.58-7.44 (m, 7H), 7.35-7.05 (m, 11H), 6.64-6.57 (m, 2H), 6.34 (dd,  $J = 7.8, 1.8$  Hz, 1H), 6.22 (dd,  $J = 7.7, 1.8$  Hz, 1H), 5.97 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 5.88 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 5.68 (dd,  $J = 7.8, 1.8$  Hz), 5.21 (s, 1H), 4.91 (dd,  $J = 7.9, 1.7$  Hz, 1H), 3.50-3.36 (m, 1H), 2.96-2.81 (m, 4H), 2.62-2.53 (m, 1H), 2.15-2.06 (m, 1H), 1.67-1.58 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 142.2-142.1 (m), 138.7 (d,  $J = 11.5$  Hz), 138.4, 137.7 (d,  $J = 23.5$  Hz), 135.2, 133.9 (d,  $J = 13.4$  Hz), 133.3-133.1 (m), 132.1-129.5 (m), 127.8 (d,  $J = 11.7$  Hz), 127.1 (d,  $J = 12.3$  Hz), 126.9-126.7 (m), 126.0 (d,  $J = 6.7$  Hz), 124.9-124.7 (m), 41.8-41.0 (m), 34.3, 34.2, 33.5, 31.9.

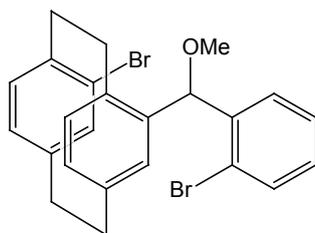
**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$ ppm = 35.9 (d,  $J = 3.1$  Hz), 35.2 (d,  $J = 3.0$  Hz).

**MS** (EI): 700 ( $M^+ + 1$ , 13), 699 ( $M^+$ , 57), 698 (100), 595 (20), 594 (47), 498 (18), 497 (27), 496 (10), 394 (10), 393 (23), 392 (22), 391 (15), 273 (16), 219 (28), 218 (17), 217 (45), 202 (16), 201 (59), 199 (25), 193 (17), 191 (20), 183 (11), 178 (11), 83 (14), 78 (13), 77 (23).

**C<sub>47</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>** (698.77): HRMS : Ber.: 698.2504.

Gef.: 698.2499.

### Darstellung von 4-Brom-15-(2-bromphenyl-methoxymethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-58)



4-Brom-15-(2-bromphenyl-hydroxymethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-45) (646 mg, 1.37 mmol) wurde in trockenem MeOH (50 mL) suspendiert, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1.4 mL) versetzt und 4 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (30 mL) versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Trocknen des Rohprodukts an der Luft ergab 4-Brom-15-(2-bromphenyl-methoxymethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-58) (615 mg, 1.27 mmol, 93 %, *d.r.* >99:<1) als farblosen Feststoff (Schmp.: 188-189 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, vs), 2928 (s), 1629 (br, m), 1588 (m), 1434 (m), 1390 (w), 1185 (m), 1100 (m), 1080 (m), 1030 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.45-7.41 (m, 1H), 7.00-6.90 (m, 3H), 6.69 (s, 1H), 6.59-6.56 (m, 1H), 6.44-6.41 (m, 3H), 6.34 (s, 1H), 6.29 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 3.64 (ddd,  $J = 13.7, 9.8, 4.1$  Hz, 1H), 3.42-3.25 (m, 4H), 3.09-2.89 (m, 5H), 2.68 (ddd,  $J = 13.9, 10.3, 3.7$  Hz, 1H).

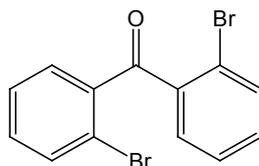
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 140.9, 140.4, 138.1, 137.5, 134.8, 134.7, 134.0, 133.9, 131.3, 131.0, 130.9, 129.9, 127.8, 127.1, 126.9, 123.7, 123.6, 78.2, 54.5, 34.2, 33.8, 33.7, 31.6.

**MS** (EI): 486 ( $M^+$ , 5), 454 (11), 375 (10), 304 (31), 302 (31), 271 (16), 269 (11), 193 (24), 192 (54), 189 (11), 179 (12), 178 (19), 165 (13).

**C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>O** (486.24): HRMS: Ber.: 484.0037.

Gef.: 484.0033.

### Darstellung von Bis-(2-bromphenyl)-methanon (**63**)



Eine Lösung von Oxalylchlorid (0.98 mL, 11.2 mmol, 1.1 Äquiv.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL) wurde auf  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt, mit einer Lösung von DMSO (1.6 mL, 22.4 mmol, 2.2 Äquiv.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) versetzt und 2 min bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Während 5 min wurde eine Lösung von Bis-(2-bromphenyl)-methanol (**47**) (3.34 g, 9.77 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) zugegeben und die Reaktionslösung erneut 15 min bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe von Triethylamin (7.2 mL, 51.3 mmol, 5 Äquiv.) wurde das Reaktionsgemisch 5 min bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt, dann 1 h bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Reaktion wurde durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 15\text{ mL}$ ) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  4:1) ergab das Keton **63** (3.05 g, 8.97 mmol, 92 %) als farblosen, kristallinen Feststoff (Schmp.:  $85\text{--}86\text{ }^\circ\text{C}$ , Lit.<sup>215</sup>:  $87\text{--}88\text{ }^\circ\text{C}$ ).

**IR** (KBr): 3436 (br, w), 1670 (vs), 1586 (m), 1564 (w), 1465 (m), 1430 (m), 1293 (m), 1273 (m), 1244 (m), 1055 (w), 1044 (w), 1029 (m).

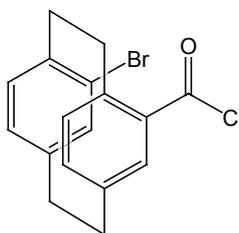
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 7.58\text{--}7.55$  (m, 2H),  $7.40\text{--}7.36$  (m, 2H),  $7.32\text{--}7.18$  (m, 4H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 195.8, 139.7, 134.5, 132.9, 131.7, 127.7, 121.6$ .

**MS** (EI): 342 ( $\text{M}^+ + 2$ , 22), 340 ( $\text{M}^+$ , 45), 338 (23), 185 (97), 183 (100), 157 (17), 155 (18), 76 (12), 75 (10).

**$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$**  (340.01): HRMS: Ber.: 337.8942.  
Gef.: 337.8934.

### Darstellung von 4-Brom-[2.2]-paracyclophan-15-carbonsäurechlorid (*rac*-**64**)



4-Brom-[2.2]-paracyclophan-15-carbonsäure (*rac*-**22**) (365 mg, 1.10 mmol) wurde in Thionylchlorid (10 mL, 137.1 mmol) suspendiert und mit DMF (3 Tropfen) versetzt. Die nun klare Reaktionslösung wurde 4 h bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Einengen der Lösung und Trocknen des Rückstandes über Nacht im ÖPV ergab 4-Brom-[2.2]-paracyclophan-15-carbonsäurechlorid (*rac*-**64**) (384 mg, 1.10 mmol, quant.) als hellgelben Feststoff (Schmp.:  $143\text{--}144\text{ }^\circ\text{C}$ ).

**IR** (KBr): 3435 (br, m), 2933 (m), 1755 (vs), 1681 (m), 1585 (w), 1476 (w), 1436 (w), 1223 (m), 1199 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.51 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 1H), 6.72 (dd,  $J$  = 7.7, 2.0 Hz, 1H), 6.53-6.49 (m, 5H), 4.21-4.14 (m, 1H), 3.57-3.49 (m, 1H), 3.17-2.82 (m, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 167.4, 145.0, 141.5, 140.5, 139.2, 138.8, 138.3, 137.1, 136.5, 135.0, 131.6, 131.5, 129.1, 35.5, 35.2, 34.8, 33.6.

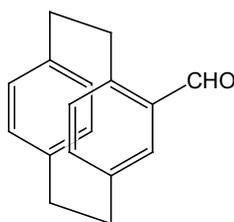
**MS** (EI): 350 (M<sup>+</sup>, 43), 348 (32), 184 (76), 182 (77), 166 (16), 138 (16), 132 (12), 131 (100), 104 (15), 103 (50), 102 (12), 77 (39).

**C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>BrClO** (349.65): HRMS: Ber.: 347.9917.  
Gef.: 347.9921.

## 4 Experimente zur Darstellung neuer P,N-Liganden basierend auf mono-substituierten [2.2]-Paracyclophanen

### 4.1 Darstellung neuer Imin-Phosphan-Liganden basierend auf mono-substituierten [2.2]-Paracyclophanen

#### Darstellung von [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-70)<sup>125c</sup>



[2.2]-Paracyclophan (3.11 g, 14.9 mmol) wurde unter Argon in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (310 mL) gelöst, auf 8 °C gekühlt und mit einer Lösung aus Titantetrachlorid (2.5 mL, 22.6 mmol, 1.5 Äquiv.) in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) versetzt. Die intensiv orange Reaktionslösung wurde 3 min bei 8 °C gerührt, dann wurde eine Lösung aus  $\alpha,\alpha$ -Dichlormethylmethylether (2.0 mL, 21.9 mmol, 1.5 Äquiv.) in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) zugetropft. Die nun tiefschwarze Reaktionslösung wurde 1 h bei 25 °C gerührt, dann unter Rühren auf Eis (300 g) gegeben und erneut 1 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase mit 2N HCl (2 × 200 mL), H<sub>2</sub>O (3 × 200 mL) und ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (1 × 200 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1) wurde [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-70) (3.0 g, 12.7 mmol, 85 %) als cremefarbener Feststoff (Schmp.: 151-152 °C, Lit.<sup>125c</sup>: 140-142 °C) erhalten.

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2927 (m), 1681 (vs), 1590 (m), 1498 (m), 1410 (m), 1228 (m), 720 (s).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 9.87 (s, 1H), 6.93 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H), 6.64 (dd,  $J$  = 7.8, 1.9 Hz, 1H), 6.52-6.25 (m, 5H), 4.06-3.98 (m, 1H), 3.22-2.82 (m, 7H).

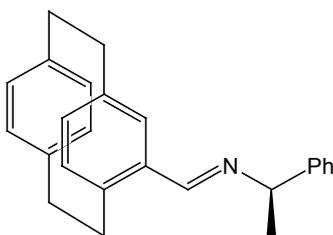
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 192.3, 143.6, 141.1, 139.9, 139.8, 138.5, 137.0, 136.7, 136.5, 133.7, 133.3, 132.8, 132.7, 35.7, 35.6, 35.4, 34.0.

**MS** (EI): 236 (M<sup>+</sup>, 53), 132 (12), 131 (10), 105 (11), 104 (100), 103 (22), 78 (18).

**C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O** (236.31): Ber.: C 86.40, H 6.82.  
Gef.: C 86.33, H 6.68.

**HPLC** (OD, *n*-Heptan/*i*-Propanol 95:5, 0.6 mL / min, 21 °C):  $t_R$ /min = 23.4 (S), 32.4 (R).

**Darstellung von (*S<sub>p</sub>*)-(4-Brom-15-[2.2]-paracyclophanyliden)-(*R*)-*N*-1-phenylethylamin ((*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-71)<sup>127</sup>**



[2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-70) (7.88 g, 33.4 mmol) wurde in trockenem Toluol (200 mL) gelöst. Reaktion mit (*R*)-(+)-Phenylethylamin (4.3 mL, 33.4 mmol, 1 Äquiv.) nach AAV 1 und dreifaches Umkristallisieren aus *n*-Hexan ergab das Imin (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-71 (1.24 g, 5.24 mmol, 16 %, >99 % *de*) als farblosen Feststoff (Schmp.: 140-141 °C, Lit.<sup>127</sup>: 140-141 °C).

$[\alpha]_D^{20} = +246.1$  ( $c = 0.81$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2967 (m), 2922 (m), 1640 (vs), 1492 (m), 1450 (m).

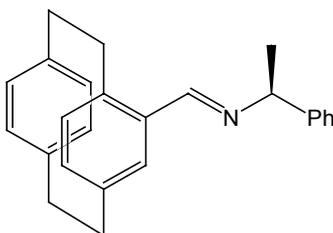
**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ ppm = 8.28 (s, 1H), 7.46-7.43 (m, 2H), 7.34-7.29 (m, 2H), 7.21-7.16 (m, 1H), 6.92 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 6.49 (dd,  $J = 7.8, 1.8$  Hz, 1H), 6.42-6.39 (m, 3H), 6.30 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 6.21 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 4.48 (q,  $J = 6.6$  Hz, 1H), 3.86-3.77 (m, 1H), 3.13-2.91 (m, 5H), 2.84-2.72 (m, 2H), 1.58 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ ppm = 159.0, 146.1, 140.8, 140.4, 139.8, 139.7, 136.5, 135.7, 134.7, 134.0, 133.6, 133.3, 132.4, 131.5, 128.9, 127.2, 127.0, 70.7, 35.7, 35.5, 35.4, 34.3, 25.4.

**MS** (EI): 340 ( $M^+ + 1$ , 14), 339 ( $M^+$ , 44), 235 (27), 234 (26), 131 (52), 130 (57), 105 (100), 104 (20), 103 (14).

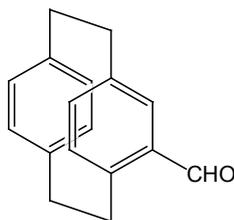
**C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>N** (339.47): Ber.: C 88.45, H 7.42, N 4.13.  
Gef.: C 88.35, H 7.57, N 4.09.

**Darstellung (*R<sub>p</sub>*)-(4-Brom-15-[2.2]-paracyclophanyliden)-(*S*)-*N*-1-phenylethylamin ((*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-71)**



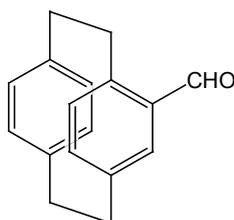
[2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-70) (9.62 g, 40.7 mmol) wurde in trockenem Toluol (400 mL) gelöst. Reaktion mit (*S*)-(-)-Phenylethylamin (5.25 mL, 40.7 mmol, 1 Äquiv.) nach AAV 1 und dreifaches Umkristallisieren aus *n*-Hexan ergab das Imin (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-71 (4.25 g, 12.52 mmol, 31 %, *d.r.* 98:2) als farblosen Feststoff (Schmp.: 139-140 °C).

$[\alpha]_D^{20} = -239.0$  ( $c = 0.82$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**Darstellung von (*S<sub>p</sub>*)-[2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd ((*S<sub>p</sub>*)-70)**

(*S<sub>p</sub>*)-(4-Brom-15-[2.2]-paracyclophanyliden)-(*R*)-*N*-1-phenylethylamin (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-71 (195 mg, 0.57 mmol) wurde über Kieselgel filtriert (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Trocknen des Rohprodukts im ÖPV ergab (*S<sub>p</sub>*)-[2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd ((*S<sub>p</sub>*)-70) (118 mg, 0.50 mmol, 88 %, >99 % *ee*) als farblosen Feststoff.

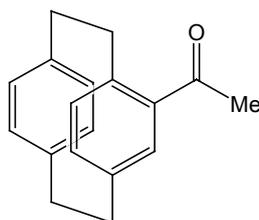
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +244.3$  ( $c = 1.01$ , CHCl<sub>3</sub>). (Lit.<sup>127</sup>: +244 ( $c = 1.00$ , CHCl<sub>3</sub>))

**Darstellung von (*R<sub>p</sub>*)-[2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd ((*R<sub>p</sub>*)-70)**

(*R<sub>p</sub>*)-(4-Brom-15-[2.2]-paracyclophanyliden)-(*S*)-*N*-1-phenylethylamin (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-71 (4.21 g, 12.4 mmol) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) gelöst, auf 0 °C abgekühlt und mit H<sub>2</sub>O (25 mL) und konz. HCl (25 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 25 °C gerührt. Die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 1N HCl (20 mL), H<sub>2</sub>O (20 mL) und ges. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flashchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ergab (*R<sub>p</sub>*)-[2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd ((*R<sub>p</sub>*)-70) (2.07 g, 8.77 mmol, 71 %, 96 % *ee*) als farblosen Feststoff.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -234.4$  ( $c = 0.92$ , CHCl<sub>3</sub>).

### Darstellung von 4-Acetyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-72)<sup>128 a</sup>



Aluminiumtrichlorid (569 mg, 4.3 mmol, 1.8 Äquiv.) wurde unter Argon in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) gelöst und auf -30 °C gekühlt. Acetylchlorid (0.34 mL, 4.8 mmol, 2 Äquiv.) wurde zugetropft, die Reaktionslösung auf -20 °C erwärmt, [2.2]-Paracyclophan (498 mg, 2.4 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 5 min bei -20 °C gerührt. Die erhaltene orange Lösung wurde anschließend auf -40 °C gekühlt und durch Zugabe von 2N HCl (1.8 mL) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 5 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit H<sub>2</sub>O (2 × 10 mL), ges. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (2 × 10 mL) und mit ges. NaCl-Lösung (1 × 10 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der erhaltene farblose Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1) und ergab 4-Acetyl-[2.2]paracyclophan (*rac*-72) (414 mg, 1.7 mmol, 71 %) als farblosen Feststoff (Schmp.: 112-113 °C, Lit.<sup>128a</sup>: 107-108 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2924 (s), 1898 (w), 1683 (vs), 1592 (w), 1552 (w), 1434 (w), 1351 (m), 1267 (s), 1186 (w), 854 (m), 617 (m), 511 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 6.84 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 6.57 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 6.49-6.38 (m, 4H), 6.31-6.28 (m, 1H), 3.93-3.85 (m, 1H), 3.13-2.90 (m, 6H), 2.81-2.71 (m, 1H), 2.38 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 200.6, 141.9, 140.7, 140.1, 139.5, 138.3, 136.8, 136.7, 134.6, 133.4, 133.3, 132.4, 131.6, 36.4, 35.6, 35.5, 35.3, 29.1.

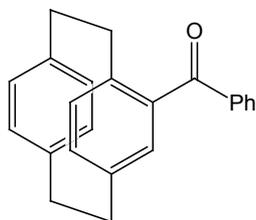
**MS** (EI): 251 (M<sup>+</sup> +1, 16), 250 (M<sup>+</sup>, 94), 146 (100), 145 (35), 131 (11), 105 (25), 104 (80), 103 (22), 77 (10).

**C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O** (250.34): Ber.: C 86.36, H 7.25.

Gef.: C 86.63, H 7.46.

**HPLC** (OD, *n*-Heptan/*i*-Propanol 95:5, 0.6 mL/min, 21 °C): *t<sub>R</sub>*/min = 17.9, 20.3.

### Darstellung von 4-Benzoyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-73)<sup>128 b</sup>



Aluminiumtrichlorid (568 mg, 4.3 mmol, 1.9 Äquiv.) wurde unter Argon in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) gelöst und auf -30 °C gekühlt. Anschließend wurde Benzoylchlorid (0.5 mL, 4.3 mmol, 1.9 Äquiv.) zugetropft, das Reaktionsgemisch auf -20 °C erwärmt und [2.2]-Paracyclophan (478 mg, 2.3 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde weiter bei -20 °C gerührt und der Reaktionsverlauf durch die Entnahme von Proben gaschromatographisch verfolgt. Nach 2 h wurde die Reaktion durch Zugabe von 1N HCl (2 mL) beendet. Die Phasen

wurden getrennt und die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 7$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \times 10$  mL) und ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung ( $1 \times 10$  mL) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  9:1) gereinigt und 4-Benzoyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**73**) (488 mg, 1.6 mmol, 70 %) konnte als farbloser, kristalliner Feststoff (Schmp.: 120-121 °C, Lit.<sup>128b</sup>: 126-128 °C) erhalten werden.

**IR** (KBr): 3054 (w), 2923 (m), 1652 (vs), 1596 (m), 1447 (m), 1296 (m), 1272 (s), 977 (m), 702 (s).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.64-7.60 (m, 2H), 7.48-7.42 (m, 1H), 7.34-7.29 (m, 2H), 6.69-6.59 (m, 3H), 6.49-6.46 (m, 3H), 6.26 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 3.26-2.78 (m, 8H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 197.0, 142.0, 140.3, 139.7, 139.2, 136.7, 136.4, 136.1, 134.6, 133.1, 133.0, 132.8, 132.7, 131.5, 130.3, 128.6, 35.9, 35.6, 35.5, 35.4.

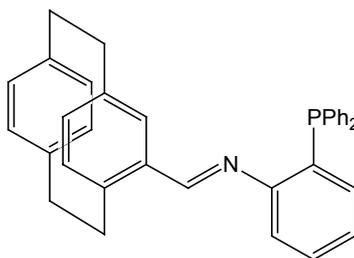
**MS** (EI): 312 ( $\text{M}^+$ , 100), 208 (96), 178 (12), 165 (14), 104 (20), 77(7).

**$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}$**  (312.41): Ber.: C 88.43, H 6.45.

Gef.: C 88.69, H 6.54.

**HPLC** (OD, *n*-Heptan/*i*-Propanol 95:5, 0.6 mL/min, 21 °C):  $t_R$ /min = 13.4, 14.4.

### Darstellung von 4-[2.2]-Paracyclophanyliden-(2-diphenylphosphanphenyl)amin (( $S_p$ )-**74**)



[2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (( $S_p$ )-**70**) (405 mg, 1.7 mmol) wurde in trockenem Toluol (20 mL) gelöst. Reaktion mit 2-Diphenylphosphanyl-phenylamin (**75**) (475 mg, 1.71 mmol, 1 Äquiv.) nach AAV 1 ergab das Imin ( $S_p$ )-**74** (541 mg, 1.1 mmol, 64 %) als hellgelben Feststoff (Schmp.: 110 °C).

**$[\alpha]_D^{20}$**  = +120.1 ( $c = 1.55$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**IR** (KBr): 3433 (br, m), 3052 (w), 2927 (w), 1680 (s), 1612 (s), 1588 (s), 1475 (s), 1434 (s), 1299 (m), 748 (vs).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 9.86 (s, 1H), 7.26-7.24 (m, 11H), 7.11-7.06 (m, 1H), 6.93 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 6.71-6.57 (m, 4H), 6.50 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 6.47-6.39 (m, 1H), 6.36-6.30 (m, 2H), 4.05-3.98 (m, 2H), 3.22-2.81 (m, 6H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 192.3, 150.2 (d,  $J = 20.0$  Hz), 143.6, 141.1, 139.9 (d,  $J = 4.8$  Hz), 138.5, 137.0, 136.6 (d,  $J = 17.1$  Hz), 135.9 (d,  $J = 8.0$  Hz), 134.7 (d,  $J = 2.2$  Hz), 134.1 (d,  $J = 19.3$  Hz), 133.5 (d,  $J = 25.1$  Hz), 132.7 (d,  $J = 15.4$  Hz), 130.8, 129.2-128.9 (m), 119.8 (d,  $J = 8.5$  Hz), 119.1 (d,  $J = 2.1$  Hz), 115.8 (d,  $J = 2.7$  Hz), 35.7, 35.6, 35.4, 34.0.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz):  $\delta$ /ppm = -19.3 (s).

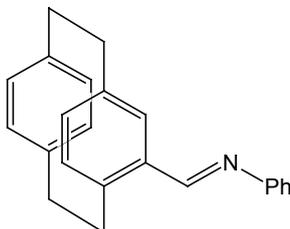
**MS** (EI): 496 ( $\text{M}^+ + 1$ , 24), 495 ( $\text{M}^+$ , 67), 494 (21), 418 (12), 392 (28), 391 (100), 390 (17), 292 (13), 278 (15), 277 (80), 276 (52), 261 (28), 236 (17), 218 (10), 205 (16), 199 (17), 198 (76), 184 (11), 183 (66), 169 (16), 167 (11), 152 (13), 122 (13), 105 (12), 104 (33), 103 (11), 91 (10), 85 (11), 83 (19), 78 (23), 77 (15), 44 (28).

**$\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{NP}$**  (495.59): HRMS: Ber.: 495.2116.

Gef.: 495.2133.

## 4.2 Darstellung neuer Amin-Phosphan-Liganden basierend auf mono-substituierten [2.2]-Paracyclophanen

### Darstellung von 4-[2.2]-Paracyclophanyliden-phenylamin ((*S<sub>p</sub>*)-**84a**)



[2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd ((*S<sub>p</sub>*)-**70**) (308 mg, 1.3 mmol) wurde in trockenem Toluol (20 mL) gelöst. Reaktion mit Anilin (0.12 mL, 1.3 mmol, 1 Äquiv.) nach AAV 1 ergab das Imin ((*S<sub>p</sub>*)-**84a**) (405 mg, 1.3 mmol, quant.) als hellgelben Feststoff (Schmp.: 102 °C).

$[\alpha]_D^{20} = +484.1$  ( $c = 0.43$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 3008 (w), 2926 (s), 2850 (m), 1621 (s), 1590 (vs), 1552 (w), 1486 (s), 1430 (m), 1202 (m), 695 (s).

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ ppm = 8.36 (s, 1H), 7.38-7.33 (m, 2H), 7.20-7.14 (m, 3H), 7.10 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 6.57-6.53 (m, 1H), 6.48-6.41 (m, 5H), 3.88-3.80 (m, 1H), 3.21-2.80 (m, 7H).

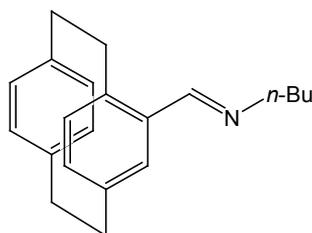
**<sup>13</sup>C-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ ppm = 159.8, 153.5, 141.9, 140.8, 140.0, 139.7, 136.4, 135.9, 135.7, 133.8, 133.7, 133.3, 132.5, 131.9, 129.6, 126.1, 121.3, 35.9, 35.8, 35.5, 34.3.

**MS** (ED): 311 ( $\text{M}^+$ , 23), 208 (16), 207 (100), 206 (80), 104 (11), 77 (11).

**$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}$**  (311.42): HRMS : Ber.: 311.1674.

Gef.: 311.1654.

### Darstellung von 4-[2.2]-Paracyclophanyliden-*n*-butylamin (*rac*-**84b**)



[2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-**70**) (677 mg, 2.9 mmol) wurde in trockenem Toluol (30 mL) gelöst. Reaktion mit *n*-Butylamin (0.28 mL, 2.9 mmol, 1 Äquiv.) nach AAV 1 ergab das Imin *rac*-**84b** (814 mg, 2.8 mmol, 97 %) als hellgelben Feststoff (Schmp.: 57-58 °C).

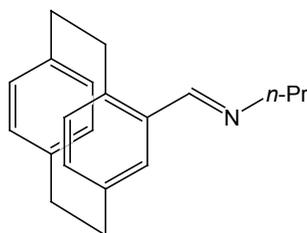
**IR** (KBr): 3437 (br, w), 2953 (s), 2927 (vs), 2851 (s), 1896 (w), 1640 (s), 1591 (m), 1500 (m), 1448 (m), 1431 (m), 1412 (m), 1378 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ ppm = 8.23-8.22 (m, 1H), 6.90 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 6.50-6.39 (m, 6H), 3.79-3.70 (m, 1H), 3.59 (tt,  $J = 7.1, 1.5$  Hz, 2H), 3.17-2.74 (m, 7H), 1.74-1.61 (m, 2H), 1.46-1.34 (m, 2H), 0.93 (t,  $J = 1.4$  Hz, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ ppm = 159.9, 140.6, 140.5, 139.9, 139.6, 136.4, 135.7, 134.6, 133.6, 133.4, 133.2, 133.1, 132.5, 131.6, 62.5, 35.8, 35.7, 35.4, 34.0, 33.8, 21.0, 14.3.

**MS** (ED): 292 ( $M^+ + 1$ , 8), 291 ( $M^+$ , 26), 188 (10), 187 (100), 186 (39), 144 (17), 130 (15).  
**C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>N** (291.43): HRMS : Ber.: 291.1987.  
Gef.: 291.2008.

#### Darstellung von 4-[2.2]-Paracyclophanyliden-(*n*-propyl)-amin (*rac*-84c)



[2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-70) (302 mg, 1.28 mmol) wurde in trockenem Toluol (20 mL) gelöst. Reaktion mit *n*-Propylamin (0.11 mL, 1.28 mmol, 1 Äquiv.) nach AAV 1 ergab das Imin *rac*-84c (355 mg, 1.28 mmol, quant.) als hellgelben Feststoff (Schmp.: 79-80 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2953 (m), 2926 (vs), 2851 (m), 1640 (s), 1592 (w), 1450 (w), 1436 (m), 1381 (m), 1338 (m).

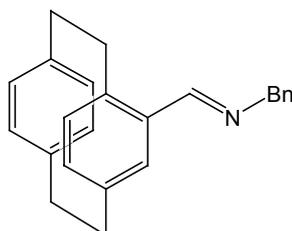
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 8.21 (s, 1H), 6.89 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 6.49-6.35 (m, 6H), 3.74-3.69 (m, 1H), 3.57-3.52 (m, 2H), 3.15-2.73 (m, 7H), 1.78-1.65 (m, 2H), 0.95 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 159.1, 139.7, 139.6, 139.0, 138.7, 135.5, 134.8, 133.8, 132.7, 132.3, 132.2, 131.6, 130.7, 63.7, 34.9, 34.8, 34.5, 33.1, 23.9, 11.5.

**MS** (ED): 278 ( $M^+ + 1$ , 7), 277 ( $M^+$ , 23), 174 (13), 173 (100), 172 (59), 145 (13), 144 (28), 131 (11), 130 (27), 129 (10), 104 (16), 103 (12).

**C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N** (277.40): Ber.: C 86.59, H 8.36, N 5.05.  
Gef.: C 86.36, H 8.44, N 4.81.

#### Darstellung von 4-[2.2]-Paracyclophanyliden-benzylamin (*rac*-84d)



[2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-70) (1.2 g, 5.1 mmol) wurde in trockenem Toluol (50 mL) gelöst. Reaktion mit *N*-Benzylamin (0.6 mL, 5.1 mmol, 1 Äquiv.) nach AAV 1 ergab das Imin *rac*-84d (1.5 g, 4.7 mmol, 93 %) als hellgelben Feststoff (Schmp.: 94-95 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 3009 (m), 2870 (s), 2851 (m), 1896 (w), 1627 (vs), 1588 (m), 1495 (m), 1453 (m), 1436 (m), 1381 (m), 1340 (m), 1028 (m), 750 (s), 726 (s).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 8.32 (s, 1H), 7.34-7.27 (m, 4H), 7.23-7.17 (m, 1H), 6.97 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 6.51-6.31 (m, 6H), 4.80-4.79 (m, 2H), 3.79-3.69 (m, 1H), 3.14-2.88 (m, 6H), 2.84-2.73 (m, 1H).

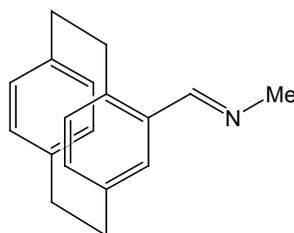
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 161.3, 140.9, 140.6, 140.2, 139.9, 139.7, 136.3, 135.8, 135.0, 133.6, 133.4, 133.3, 132.5, 131.7, 129.0, 128.3, 127.4, 66.1, 35.8, 35.7, 35.4, 34.1$ .

**MS** (EI): 326 ( $\text{M}^+ + 1$ , 16), 325 ( $\text{M}^+$ , 63), 222 (16), 221 (100), 220 (58), 130 (89), 129 (17), 104 (27), 103 (15), 91 (91).

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}$  (325.45): HRMS : Ber.: 325.1830.

Gef.: 325.1832.

### Darstellung von 4-[2.2]-Paracyclophanyliden-methylamin (*rac*-84e)



[2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-70) (691 mg, 2.9 mmol) wurde in trockenem Toluol (30 mL) gelöst. Reaktion mit Methylamin (1.5 mL, 2.9 mmol, 2 M Lösung in MeOH, 1 Äquiv.) nach AAV 1 ergab das Imin *rac*-84e (694 mg, 2.8 mmol, 95 %) als hellgelben Feststoff (Schmp.: 119-120 °C).

**IR** (KBr): 3434 (br, m), 2929 (s), 2851 (s), 2766 (m), 1898 (w), 1643 (vs), 1593 (m), 1500 (m), 1454 (m), 1433 (m), 1412 (m), 1398 (m).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 8.24$  (d,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 6.90 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H), 6.50-6.37 (m, 6H), 3.73-3.64 (m, 1H), 3.50 (d,  $J = 1.8$  Hz, 3H), 3.17-2.74 (m, 7H).

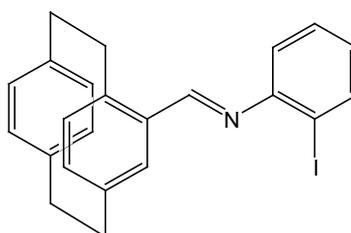
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 161.4, 140.6, 140.0, 139.6, 136.4, 135.7, 134.8, 133.6, 133.4, 133.2, 132.7, 132.5, 131.7, 49.3, 36.1, 35.8, 35.4, 33.9$ .

**MS** (EI): 249 ( $\text{M}^+$ , 14), 145 (100), 144 (88).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}$  (249.36): HRMS : Ber.: 249.1517.

Gef.: 249.1504.

### Darstellung von 4-[2.2]-Paracyclophanyliden-(2-iodphenyl)amin (*rac*-84f)



[2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-70) (1.1 g, 4.4 mmol) wurde in trockenem Toluol (45 mL) gelöst. Reaktion mit 2-Iodanilin (973 mg, 4.4 mmol, 1 Äquiv.) nach AAV 1 ergab das Imin *rac*-84f (1.1 g, 2.5 mmol, 56 %) als hellgelben Feststoff (Schmp.: 99-100 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2926 (m), 1617 (vs), 1574 (m), 1462 (m), 1433 (m), 1016 (m).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 8.19$  (s, 1H), 7.87 (dd,  $J = 8.3, 1.4$  Hz, 1H), 7.32 (td,  $J = 7.7, 1.4$  Hz, 1H), 7.21 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 6.88 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 6.62-6.57 (m, 2H), 6.51-6.47 (m, 4H), 3.93-3.85 (m, 1H), 3.16-2.84 (m, 7H).

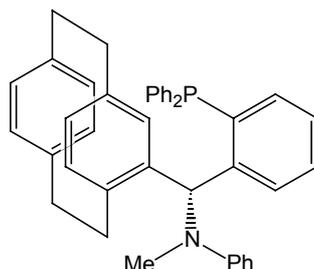
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 160.2, 154.5, 142.4, 140.9, 139.9, 139.7, 139.5, 136.1, 136.0, 134.2, 133.5, 133.3, 132.8, 132.4, 129.8, 127.2, 119.0, 95.2, 35.9, 35.8, 35.5, 34.2$ .

**MS** (EI): 438 ( $\text{M}^+ + 1$ , 8), 437 ( $\text{M}^+$ , 35), 334 (16), 333 (100), 332 (51), 310 (11), 206 (24), 204 (16), 104 (13).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{IN}$  (437.32): HRMS : Ber.: 437.0640.

Gef.: 437.0639.

### Darstellung von 4- $(S_p)$ -[ $\alpha$ -( $R$ )-( $N$ -Methyl- $N$ -phenylamino)-(2-diphenylphosphanphenyl)-methyl]-[2.2]-paracyclophan ( $(S_p)$ -( $R$ )-**87a**)



(2-Bromphenyl)-diphenylphosphan (**86**) (731 mg, 2.1 mmol, 1.1 Äquiv.) wurde in trockenem THF (10 mL) gelöst, auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und mit *t*-BuLi (2.7 mL, 4.3 mmol, 2.2 Äquiv.) versetzt. Die orange Reaktionslösung wurde 30 min bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus  $(S_p)$ -4-[2.2]-Paracyclophanyliden-phenylamin ( $(S_p)$ -**84a**) (606 mg, 2.0 mmol) in trockenem THF (6 mL) zugetropft. Nach 2 h Rühren bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde die Lösung auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und Iodmethan (0.15 mL, 2.3 mmol, 1.2 Äquiv.) zugetropft. Nach 5 min Rühren wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von ges. NaCl-Lösung (15 mL) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase in einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  9:1) ergab das Aminophosphan  $(S_p)$ -( $R$ )-**87a** (593 mg, 1.0 mmol, 52 %) als farblosen Feststoff (Schmp.:  $116\text{--}117\text{ }^\circ\text{C}$ ).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +49.2$  ( $c = 0.62$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**IR** (KBr): 3436 (br, s), 3052 (w), 2927 (m), 1599 (s), 1503 (vs), 1434 (m), 1370 (w), 1311 (w), 1108 (w), 763 (s), 694 (s).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 7.29\text{--}7.23$  (m, 3H), 7.18-6.98 (m, 10H), 6.88 (dd,  $J = 7.8, 1.5$  Hz, 1H), 6.83-6.74 (m, 5H), 6.63-6.59 (m, 1H), 6.54-6.49 (m, 2H), 6.35-6.32 (m, 1H), 6.28-6.25 (m, 2H), 6.10 (dd,  $J = 8.0, 1.7$  Hz, 1H), 3.04-2.94 (m, 2H), 2.88-2.69 (m, 4H), 2.56-2.40 (m, 2H), 2.21 (s, 3H).

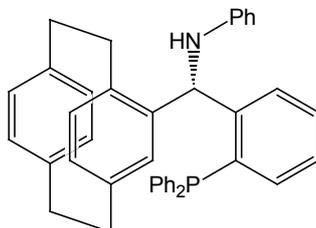
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 149.6, 148.7$  (d,  $J = 27.4$  Hz), 140.1, 139.8 (d,  $J = 1.8$  Hz), 139.6 (d,  $J = 2.0$  Hz), 139.5, 139.0 (d,  $J = 10.9$  Hz), 138.0 (d,  $J = 14.1$  Hz), 136.1, 135.3, 134.0 (d,  $J = 2.4$  Hz), 133.8 (d,  $J = 2.2$  Hz), 133.0 (d,  $J = 12.9$  Hz), 132.8 (d,  $J = 18.2$  Hz), 130.9 (d,  $J = 5.4$  Hz), 130.5 (d,  $J = 11.8$  Hz), 128.9-128.8 (m), 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 127.4, 116.8, 113.9 (d,  $J = 2.2$  Hz), 63.4 (d,  $J = 23.2$  Hz), 35.7, 35.6, 35.5, 34.3, 34.0.

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = -15.5$  (s).

**MS** (EI): 588 ( $\text{M}^+$ , 28), 587 (64), 586 (12), 572 (15), 483 (29), 482 (85), 481 (100), 480 (16), 378 (21), 377 (45), 376 (10), 364 (21), 363 (11), 312 (11), 208 (10), 191 (10), 107 (11), 106 (14).

**C<sub>42</sub>H<sub>38</sub>NP** (587.73): Ber.: 587.2742.  
Gef.: 587.2741.

**Darstellung von 4-[ $\alpha$ -(*N*-phenylamino)-(2-diphenylphosphanphenyl)methyl]-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**93**)**



(2-Bromphenyl)-diphenylphosphan (**86**) (879 mg, 2.6 mmol, 1.2 Äquiv.) wurde in trockenem THF (10 mL) gelöst, auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit *t*-BuLi (3.1 mL, 5.2 mmol, 1.65 M Lösung in Pentan, 2.4 Äquiv.) versetzt. Die orange Reaktionslösung wurde 15 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus 4-[2.2]-Paracyclophanyliden-phenylamin (*rac*-**84a**) (668 mg, 2.15 mmol) in trockenem THF (10 mL) zugetropft. Nach 45 min Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde die Lösung 45 min bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von ges. NaCl-Lösung (15 mL) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde in *n*-Pentan (5 mL) aufgenommen. Das auskristallisierte Produkt wurde mit kaltem *n*-Pentan (3 mL) gewaschen. Anschließendes Umkristallisieren aus *n*-Pentan ergab das Aminophosphan *rac*-**93** (615 mg, 1.1 mmol, 50 %, *d.r.* >99:<1) als farblosen Feststoff (Schmp.:  $206\text{--}207\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**IR** (KBr): 3445 (br, s), 3050 (w), 2926 (m), 1601 (s), 1500 (vs), 1480 (m), 1434 (m), 1311 (m), 1254 (m), 1179 (m), 744 (s).

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.25-6.85 (m, 15H), 6.69 (dd,  $J = 8.0, 1.7$  Hz, 1H), 6.63-6.56 (m, 3H), 6.53-6.45 (m, 3H), 6.41 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 6.28 (dd,  $J = 8.0, 1.7$  Hz, 1H), 6.20 (dd,  $J = 7.5, 1.8$  Hz, 1H), 6.05 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 3.22-3.13 (m, 1H), 3.02-2.76 (m, 6H), 2.68-2.59 (m, 1H).

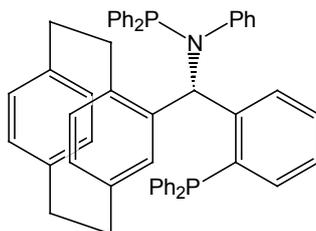
**<sup>13</sup>C-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ ppm = 150.0 (d,  $J = 25.1$  Hz), 147.4, 140.2 (d,  $J = 14.9$  Hz), 139.9 (d,  $J = 1.7$  Hz), 138.2, 137.2 (d,  $J = 19.7$  Hz), 137.2, 135.6 (d,  $J = 26.5$  Hz), 135.2 (d,  $J = 14.0$  Hz), 134.2 (d,  $J = 19.6$  Hz), 133.6 (d,  $J = 19.0$  Hz), 133.4 (d,  $J = 5.7$  Hz), 132.2 (d,  $J = 49.1$  Hz), 130.4 (d,  $J = 23.5$  Hz), 129.9, 129.1 (d,  $J = 62.3$  Hz), 128.8 (d,  $J = 7.3$  Hz), 128.5 (d,  $J = 5.4$  Hz), 127.4, 127.3 (d,  $J = 5.9$  Hz), 117.8, 113.9, 57.3 (d,  $J = 25.6$  Hz), 35.7, 35.6, 34.3, 34.2.

**<sup>31</sup>P-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz):  $\delta$ ppm = -17.3 (s).

**MS** (EI): 573 ( $\text{M}^+$ , 6), 313 (14), 312 (61), 278 (31), 277 (100), 276 (33), 263 (16), 262 (90), 261 (23), 260 (32), 259 (12), 229 (45), 228 (27), 208 (48), 207 (21), 206 (18), 202 (14), 201 (30), 200 (14), 199 (47), 185 (13), 184 (21), 183 (100), 152 (34), 108 (20), 85 (27), 83 (38), 77 (16).

**C<sub>41</sub>H<sub>36</sub>NP** (573.71): HRMS: Ber.: 573.2585.  
Gef.: 573.2629.

### Darstellung von 4-[ $\alpha$ -(*N*-Diphenylphosphan-*N*-phenylamino)-(2-diphenylphosphan-phenyl)-methyl]-[2.2]-paracyclophan (*rac*-94)



Di-*iso*-propylamin (0.05 mL, 0.33 mmol, 1.15 Äquiv.) wurde in trockenem THF (3 mL) gelöst, auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit *n*-BuLi (0.21 mL, 0.32 mmol, 1.1 Äquiv.) versetzt. Nach 30 min Rühren bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde eine Lösung von 4-[ $\alpha$ -(*S*)-(N-Phenylamino)-(2-diphenylphosphan-phenyl)methyl]-[2.2]-paracyclophan (*rac*-93) (166 mg, 0.29 mmol) in trockenem THF (3 mL) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde zunächst 30 min bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, dann 20 min bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nach erneutem Abkühlen auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde Chlordiphenylphosphan (0.07 mL, 0.38 mmol, 1.3 Äquiv.) zugetropft und die erhaltene Lösung über Nacht bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im ÖPV eingengt, getrocknet und in trockenem Toluol (6 mL) aufgenommen. Das Lösungsmittel wurde vom gebildeten Präzipitat mit einer Spritze abdekantiert und unter Argon in einen Schlenkrohr transferiert. Das Präzipitat wurde erneut mit trockenem Toluol (6 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen im ÖPV eingengt und getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde in trockenem Et<sub>2</sub>O (10 mL) aufgenommen und unter Argon über neutralem Aluminiumoxid filtriert. Das nach dem Einengen der Etherphase im ÖPV erhaltene Produkt wurde durch Lösen in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mL) und Versetzen mit trockenem *n*-Hexan (6 mL) umkristallisiert und ergab *rac*-94 (74 mg, 0.098 mmol, 34 %, *d.r.* >99:<1) als farblosen, feinkristallinen Feststoff (Schmp.:  $131\text{-}132\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**IR** (KBr): 3435 (br, vs), 2925 (w), 1636 (br, m), 1489 (w), 1434 (w).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.88-7.82 (m, 2H), 7.70-7.64 (m, 2H), 7.52-7.47 (m, 2H), 7.45-7.39 (m, 3H), 7.31-6.98 (m, 19H), 6.93-6.80 (m, 3H), 6.61-6.56 (m, 2H), 6.44 (d,  $J = 8.0\text{ Hz}$ , 2H), 6.27 (d,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 1H), 3.13-3.05 (m, 1H), 2.98-2.51 (m, 6H), 2.37-2.28 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 149.9 (dd,  $J = 27.8, 6.6\text{ Hz}$ ), 149.2 (d,  $J = 12.1\text{ Hz}$ ), 142.3, 141.3 (d,  $J = 19.2\text{ Hz}$ ), 139.0 (d,  $J = 30.6\text{ Hz}$ ), 138.6 (d,  $J = 17.3\text{ Hz}$ ), 138.2 (d,  $J = 25.4\text{ Hz}$ ), 137.4 (d,  $J = 12.1\text{ Hz}$ ), 137.1 (d,  $J = 11.8\text{ Hz}$ ), 136.0 (d,  $J = 13.5\text{ Hz}$ ), 135.5-134.4 (m), 133.9 (d,  $J = 20.5\text{ Hz}$ ), 133.3 (d,  $J = 19.1\text{ Hz}$ ), 132.8, 132.4, 132.0 (d,  $J = 18.7\text{ Hz}$ ), 131.6-131.1 (m), 129.7, 128.6-126.1 (m), 122.9, 70.6 (dd,  $J = 32.6, 24.9\text{ Hz}$ ), 34.9, 34.8, 34.6, 34.3.

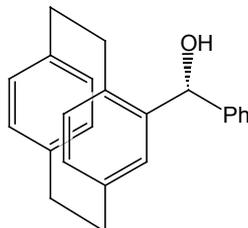
**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 81 MHz):  $\delta$ ppm = 48.9 (br s), -17.6 (d,  $J = 9.0\text{ Hz}$ ).

**MS** (FAB): 773 (M<sup>+</sup> + O, 13), 758 (M<sup>+</sup> + 1, 42), 757 (M<sup>+</sup>, 62), 756 (37), 573 (34), 572 (48), 482 (27), 481 (100), 468 (11), 378 (12), 377 (35), 308 (15), 307 (60), 289 (31), 276 (16), 183 (35).

**C<sub>53</sub>H<sub>45</sub>NP<sub>2</sub>** (757.88): HRMS : Ber.: 757.3027.  
Gef.: 757.3027.

### 4.3 Weitere Experimente zur Synthese neuer Liganden basierend auf mono-substituierten [2.2]-Paracyclophanen

#### Darstellung von 4-[ $\alpha$ -(Hydroxy)-phenylmethyl]-[2.2]-paracyclophan (*rac*-95a)



Phenylmagnesiumchlorid (4.5 mL, 6.2 mmol, 1.4 M Lösung in THF, 1.1 Äquiv.) wurde bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung aus [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-70) (1.3 g, 5.7 mmol) in trockenem THF (10 mL) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 6 h gerührt und dabei langsam auf  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von ges. NaCl-Lösung (15 mL) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  4:1) und ergab *rac*-95a (1.49 g, 4.74 mmol, 84 %, *d.r.* 18:1) als farblosen Feststoff (Schmp.:  $125\text{-}127\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**IR** (KBr): 3566 (vs), 3554 (s), 3436 (br, m), 2926 (m), 1890 (br, w), 1594 (m), 1492 (m), 1453 (m), 1413 (m), 1106 (m), 1030 (m), 1021 (m), 705 (s).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 7.19\text{-}7.09$  (m, 5H), 6.74-6.70 (m, 2H), 6.48-6.40 (m, 4H), 6.30 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 5.67 (s, 1H), 3.17-2.96 (m, 7H), 2.68-2.59 (m, 1H), 1.96 (br s, 1H).

Minderdiastereomer, getrennte Signale:  $\delta_{\text{ppm}} = 6.06$  (d,  $J = 7.8$  Hz), 5.72 (s, 1H), 1.46 (br s).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 144.4, 142.1, 140.6, 140.1, 139.7, 136.4, 135.6, 133.9, 133.4, 132.8, 132.3, 130.3, 129.9, 128.9, 128.1, 127.7, 74.6, 35.8, 35.7, 34.7, 34.0$ .

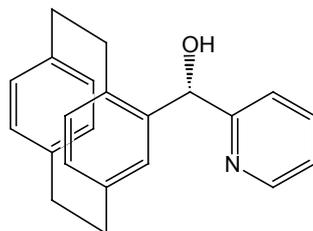
Minderdiastereomer, getrennte Signale:  $\delta_{\text{ppm}} = 136.3, 133.2, 132.7, 130.0, 127.9$ .

**MS** (EI): 315 ( $\text{M}^+ + 1$ , 20), 314 ( $\text{M}^+$ , 100), 313 (28), 297 (15), 296 (59), 210 (16), 209 (96), 195 (24), 193 (11), 192 (49), 191 (85), 178 (12), 165 (16), 132 (43), 105 (74), 104 (85), 103 (19), 78 (17), 77 (19).

**$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}$**  (314.42): HRMS: Ber.: 314.1671.

Gef.: 314.1691.

#### Darstellung von 4-[ $\alpha$ -(Hydroxy)-(2-pyridyl)methyl]-[2.2]-paracyclophan (*rac*-95b)



2-Brompyridin (0.9 mL, 9.4 mmol, 1.1 Äquiv.) wurde in trockenem THF (15 mL) gelöst, auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit *t*-BuLi (12.0 mL, 18.8 mmol, 1.57 M Lösung in Pentan, 2.2 Äquiv.)

versetzt. Die orange Reaktionslösung wurde 10 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-**70**) (2.0 g, 8.6 mmol) in trockenem THF (15 mL) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 4 h gerührt und dabei langsam auf  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von ges. NaCl-Lösung (15 mL) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  9:1) und ergab *rac*-**95b** (1.3 g, 4.2 mmol, 49 %, *d.r.* 5:1) als farblosen Feststoff (Schmp.:  $124\text{--}129\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**IR** (KBr): 3401 (br, s), 3011 (m), 2927 (vs), 2852 (s), 1594 (vs), 1569 (m), 1474 (m), 1434 (s), 1412 (m), 1150 (m), 1108 (m), 1038 (s), 1004 (m).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 8.41$  (ddd,  $J = 5.0, 1.7, 0.9$  Hz, 1H), 7.38 (td,  $J = 7.7, 1.8$  Hz, 1H), 7.02-6.98 (m, 1H), 6.88-6.78 (m, 2H), 6.62 (s, 1H), 6.51-6.46 (m, 3H), 6.36 (d,  $J = 1.2$  Hz, 2H), 5.80 (s, 1H), 5.14 (br s, 1H), 3.53-3.45 (m, 1H), 3.19-2.80 (m, 7H).

Minderdiastereomer, getrennte Signale:  $\delta_{\text{ppm}} = 8.52$  (ddd,  $J = 4.8, 1.8, 0.9$  Hz), 7.51 (td,  $J = 7.8, 1.8$  Hz), 7.14-7.09 (m), 5.56 (s), 4.79 (br s).

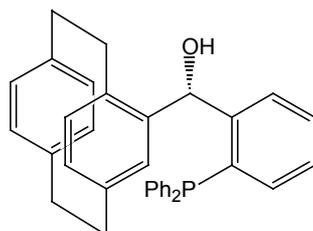
**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 161.5, 148.1, 141.6, 140.9, 139.9, 139.5, 137.1, 136.8, 135.5, 133.6, 133.3, 132.8, 132.7, 132.7, 130.6, 122.5, 121.9, 72.2, 35.8, 35.7, 35.3, 34.1$ .

Minderdiastereomer, getrennte Signale: 161.8, 140.4, 140.3, 140.1, 139.6, 136.9, 133.7, 133.5, 133.2, 133.0, 132.9, 122.7, 122.3, 76.0, 35.5.

**MS** (EI): 316 ( $\text{M}^+ + 1$ , 20), 315 ( $\text{M}^+$ , 100), 286 (11), 211 (49), 194 (10), 193 (15), 182 (26), 181 (10), 180 (40), 104 (11).

**$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}$**  (315.41): HRMS : Ber.: 315.1623.  
Gef.: 315.1612.

#### Darstellung von 4- $[\alpha$ -(Hydroxy)-(2-diphenylphosphanphenyl)methyl]-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**95c**)



(2-Bromphenyl)-diphenylphosphan (**86**) (2.8 g, 8.1 mmol, 1.1 Äquiv.) wurde in trockenem THF (15 mL) gelöst, auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit *t*-BuLi (10.4 mL, 16.3 mmol, 1.57 M Lösung in Pentan, 2.2 Äquiv.) versetzt. Die orange Reaktionslösung wurde 20 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus [2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-**70**) (1.8 g, 7.4 mmol) in trockenem THF (15 mL) zugetropft. Nach 50 min Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde die Lösung 45 min bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von ges. NaCl-Lösung (15 mL) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  4:1). Umkristallisieren aus *n*-Pentan ergab *rac*-**95c** (1.8 g, 3.6 mmol, 49 %, *d.r.* >99:<1) als farblosen Feststoff (Schmp.:  $259\text{--}260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**IR** (KBr): 3439 (br, vs), 2928 (m), 1629 (br, w), 1593 (w), 1479 (m), 1435 (s), 1106 (m), 1014 (m), 743 (s), 696 (vs).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.36-7.33 (m, 9H), 7.05-7.02 (m, 2H), 6.92-6.88 (m, 1H), 6.77-6.76 (m, 1H), 6.66-6.62 (m, 2H), 6.44-6.23 (m, 7H), 3.11-2.92 (m, 5H), 2.88-2.70 (m, 2H), 2.49-2.38 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 148.8 (d,  $J$  = 24.2 Hz), 141.6, 140.3-139.8 (m), 137.0 (d,  $J$  = 8.8 Hz), 136.8, 136.5-136.0 (m), 135.2, 134.4 (d,  $J$  = 19.9 Hz), 133.9-132.9 (m), 132.0, 130.8, 130.0-129.1 (m), 128.3, 71.7 (d,  $J$  = 23.4 Hz), 35.7, 35.6, 34.5 (d,  $J$  = 2.0 Hz), 34.3 (d,  $J$  = 2.6 Hz).

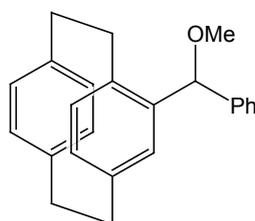
**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$ /ppm = -15.1 (s).

**MS** (EI): 499 ( $M^+$  + 1, 35), 498 ( $M^+$ , 100), 497 (20), 395 (15), 380 (15).

**C<sub>35</sub>H<sub>31</sub>OP** (498.59): HRMS : Ber.: 498.2113.

Gef.: 498.2107.

### Darstellung von 4-Methoxyphenylmethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**99**)



4-Hydroxyphenylmethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**95a**) (1.7 g, 5.4 mmol) wurde in trockenem MeOH (20 mL) suspendiert, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5 mL) versetzt und 4 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (20 mL) versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Trocknen des Rohprodukts an der Luft ergab 4-Methoxyphenylmethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**99**) (549 mg, 1.67 mmol, 31 %, *d.r.* >99:<1) als farblosen Feststoff (Schmp.: 134-135 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, vs), 2927 (m), 1629 (br, w), 1593 (w), 1453 (w), 1184 (w), 1107 (m), 1094 (m), 1080 (m).

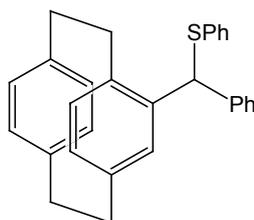
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.19-7.08 (m, 5H), 6.71 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 1H), 6.64-6.62 (m, 1H), 6.46-6.40 (m, 3H), 6.33 (dd,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.23 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 3.39-3.35 (m, 3H), 3.25-3.16 (m, 1H), 3.12-2.88 (m, 6H), 2.69-2.59 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 141.9, 141.8, 140.3, 140.0, 139.5, 135.9, 135.5, 133.5, 133.4, 133.3, 133.0, 132.1, 131.1, 130.1, 128.7, 128.3, 127.9, 83.7, 57.1, 35.8, 35.7, 34.9, 34.2.

**MS** (EI): 328 ( $M^+$ , 3), 297 (24), 296 (19), 207 (25), 205 (9), 193 (30), 192 (100), 191 (67), 179 (23), 178 (28), 165 (16), 104 (20).

**C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O** (328.45): HRMS : Ber.: 328.1827.

Gef.: 328.1831.

**Darstellung von 4-Phenylsulfanylphenylmethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-100)**

4-Methoxyphenylmethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-99) (154 mg, 0.47 mmol) wurde in trockenem THF (6 mL) gelöst, auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und tropfenweise frisch präparierte Lithiumnaphthalenid-Lösung (0.81 mL, 1.03 mmol, 1.27 M Lösung in THF, 2.2 Äquiv.) zugegeben. Nach 10 min Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde langsam eine Lösung von Diphenyldisulfid (113 mg, 0.52 mmol, 1.1 Äquiv.) in trockenem THF (4 mL) zugetropft, das Kühlbad nach 10 min entfernt und das Gemisch 3 h bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Die Reaktionslösung wurde in  $\text{H}_2\text{O}$  (5 mL) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL) aufgenommen und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  (5 mL) und ges. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  1:1) und ergab *rac*-100 (36 mg, 0.09 mmol, 19 %, *d.r.* 7:1) als farblosen Feststoff (Schmp.:  $138\text{-}141\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) neben unreactiertem *rac*-99 (103 mg, 0.31 mmol, 67 %).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2926 (w), 1577 (m), 1475 (m), 1438 (m), 1022 (m), 740 (vs).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.52-7.48 (m, 2H), 7.35-7.30 (m, 2H), 7.13-7.04 (m, 4H), 6.48-6.27 (m, 5H), 6.02 (s, 1H), 5.88-5.86 (m, 1H), 5.35 (s, 1H), 5.20 (s, 1H), 3.83-3.74 (m, 1H), 3.11-3.07 (m, 2H), 3.02-2.90 (m, 3H), 2.85-2.80 (m, 2H), 2.73-2.64 (m, 1H).

Minderdiastereomer, getrennte Signale:  $\delta$ /ppm = 5.34 (s), 5.18 (s).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 138.9, 138.8, 138.4, 138.1, 137.4, 137.0, 135.2, 134.7, 132.0, 131.9, 131.7, 131.4, 131.3, 131.2, 130.2, 129.0, 128.9, 127.6, 127.4, 126.4, 125.7, 55.4, 34.1, 34.0, 33.8, 32.9.

Minderdiastereomer, getrennte Signale:  $\delta$ /ppm = 138.6, 128.0, 127.2, 126.8, 124.7.

**MS** (EI): 406 ( $\text{M}^+$ , 1), 298 (22), 297 (100), 205 (13), 194 (12), 193 (81), 192 (36), 191 (40), 179 (16), 178 (78), 165 (12), 119 (33), 104 (15).

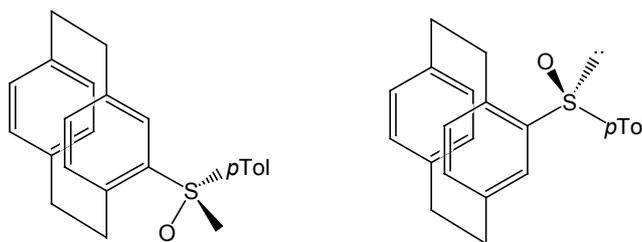
**$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{S}$**  (406.58): HRMS: Ber.: 406.1755.

Gef.: 406.1768.

## 5 Experimente zur Darstellung neuer Ligandsysteme basierend auf *ortho*-substituierten [2.2]-Paracyclophanen

### 5.1 Die Orthometallierungsreaktion an [2.2]-Paracyclophanen

Darstellung von (+)-(*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-4-(*p*-Tolylsulfinyl)-[2.2]-paracyclophan ((*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**102**) und (-)-(*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-4-(*p*-Tolylsulfinyl)-[2.2]-paracyclophan ((*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-**102**)<sup>157a</sup>



4-Brom-[2.2]-paracyclophan (**26**) (520 mg, 1.8 mmol) wurde unter Argon in trockenem THF (10 mL) gelöst, auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit *n*-BuLi (3.14 mL, 4.7 mmol, 1.5 M Lösung in *n*-Hexan, 1.1 Äquiv.) versetzt. Die hellgelbe Reaktionslösung wurde 10 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und dann mittels einer Teflon-Kanüle zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung aus (-)-(*S*)-*p*-Tolylsulfin säurementhylester (602 mg, 2.0 mmol, 1.1 Äquiv.) in trockenem THF (10 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 10 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und 30 min bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und dann zu einer ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (7 mL) zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit  $\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \times 10\text{ mL}$ ) und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung ( $1 \times 10\text{ mL}$ ) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1) gereinigt und ergab (+)-(*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-4-(*p*-Tolylsulfinyl)-[2.2]-paracyclophan ((*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**102**) (174 mg, 0.52 mmol, 29 %, *d.r.* >99:<1) als farblose Nadelchen (Schmp.:  $173.5\text{--}174.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Lit.<sup>157a</sup>:  $176\text{--}177\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und (-)-(*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-4-(*p*-Tolylsulfinyl)-[2.2]-paracyclophan ((*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-**102**) (191 mg, 0.57 mmol, 32 %, *d.r.* >99:<1) als farblosen, kristallinen Feststoff (Schmp.:  $160\text{--}161\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Lit.<sup>157a</sup>:  $151\text{--}155\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

(+)-(*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-4-(*p*-Tolylsulfinyl)-[2.2]-paracyclophan ((*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**102**):

**IR** (KBr): 2924 (s), 1586 (w), 1490 (w), 1446 (w), 1182 (w), 1079 (m), 1037 (vs), 817 (m), 719 (m), 497 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.40 (d,  $J = 9.0\text{ Hz}$ , 2H), 7.25 (d,  $J = 9.0\text{ Hz}$ , 2H), 6.80 (d,  $J = 9.0\text{ Hz}$ , 1H), 6.59–6.54 (m, 4H), 6.46 (d,  $J = 9.0\text{ Hz}$ , 1H), 6.38 (d,  $J = 6.0\text{ Hz}$ , 1H), 3.78 (ddd,  $J = 13.1, 10.5, 2.6\text{ Hz}$ , 1H), 3.30 (ddd,  $J = 12.7, 10.5, 4.9\text{ Hz}$ , 1H), 3.13–2.83 (m, 5H), 2.72 (ddd,  $J = 13.0, 10.6, 5.0\text{ Hz}$ , 1H), 2.38 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ ppm = 141.0, 140.3, 140.0, 139.7, 139.6, 139.0, 138.1, 136.5, 135.5, 132.1, 131.7, 131.6, 131.5, 131.4, 128.6, 124.2, 34.5, 34.2, 33.9, 31.9, 20.3.

**MS** (EI): 346 ( $\text{M}^+$ , 15), 331 (26), 330 (100), 329 (19), 315 (10), 227 (12), 226 (57), 225 (68), 223 (26), 211 (39), 210 (15), 193 (24), 178 (28), 105 (26), 104 (21), 91 (12).

**$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{OS}$**  (346.49): Ber.: C 79.00, H 6.63, S 9.59.  
Gef.: C 78.80, H 6.48, S 8.87.

(-)-(*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-4-(*p*-Tolylsulfinyl)-[2.2]-paracyclophan ((*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-**102**):

**IR** (KBr): 3436 (m), 2925 (s), 1594 (m), 1500–1412 (mult., m), 1182 (w), 1082 (s), 1060 (vs), 1030 (vs), 910 (m), 809 (s), 720 (s), 621 (m), 512 (s).

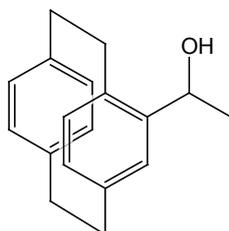
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.29 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H), 7.08 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.04 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 1H), 6.89 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 1H), 6.55-6.52 (m, 2H), 6.45 (s, 2H), 6.36 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 3.48-3.39 (m, 1H), 3.31-3.22 (m, 1H), 3.14-2.96 (m, 5H), 2.85-2.75 (m, 1H), 2.22 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 143.4, 141.2, 140.9, 140.3, 138.6, 138.0, 135.6, 134.8, 134.3, 132.1, 132.0, 131.9, 130.5, 128.9, 126.8, 124.7, 34.3, 34.2, 33.7, 31.9, 20.3.

**MS** (EI): 347 (M<sup>+</sup> +1, 14), 346 (M<sup>+</sup>, 56), 331 (27), 330 (100), 329 (25), 315 (12), 242 (43), 240 (12), 227 (16), 226 (65), 225 (89), 224 (48), 212 (12), 211 (60), 210 (27), 209 (18), 207 (11), 193 (38), 178 (57), 165 (22), 105 (79), 104 (83), 103 (30), 91 (80), 78 (28), 65 (11), 51 (11).

**C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>OS** (346.49): Ber.: C 79.00, H 6.63, S 9.59.  
Gef.: C 79.27, H 6.40, S 8.95.

### Darstellung von 4-( $\alpha$ -Hydroxyethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-108)



LiAlH<sub>4</sub> (130 mg, 3.43 mmol, 1.04 Äquiv.) wurde unter Argon in trockenem THF (8 mL) suspendiert. Während 90 min wurde eine Lösung aus 4-Acetyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-72) (814 mg, 3.3 mmol) in trockenem THF (20 mL) zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht bei 25 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch vorsichtige Zugabe von ges. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (10 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase mit 1N HCl (3 × 15 mL) und ges. NaCl-Lösung (2 × 15 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen des Rohprodukts erhält man ohne weitere Reinigung 4-( $\alpha$ -Hydroxyethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-108) (764 mg, 3.0 mmol, 91 %, *d.r.* 1.3:1) als farbloses Öl.

**IR** (KBr): 3620 (m), 3351 (br, s), 3010 (m), 2968 (s), 2926 (vs), 2852 (m), 1891 (w), 1594 (m), 1500 (m), 1485 (m), 1444 (m), 1414 (s), 1368 (m), 1246 (w), 1153 (m), 1145 (m), 1078 (s), 1028 (m), 903 (m), 852 (s), 716 (s), 654 (m), 610 (m), 506 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 6.53-6.52 (m, 1H), 6.45-6.25 (m, 6H), 4.80-4.73 (m, 1H), 3.56 (ddd,  $J$  = 15.8, 7.4, 2.6 Hz, 1H), 3.12-2.69 (m, 7H), 1.50 (d,  $J$  = 6.4 Hz, 3H).

Minderdiastereomer, getrennte Signale:  $\delta$ /ppm = 6.55 (d,  $J$  = 1.7 Hz), 4.87-4.80 (m), 3.24 (ddd,  $J$  = 13.6, 13.6, 2.2 Hz), 1.20 (d,  $J$  = 6.4 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 142.6, 140.7, 139.9, 139.8, 138.9, 136.1, 133.7, 133.5, 133.0, 132.4, 130.2, 130.1, 67.9, 35.7, 35.6, 34.8, 33.7, 21.6.

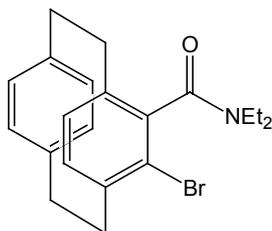
Minderdiastereomer, getrennte Signale:  $\delta$ /ppm = 145.2, 140.8, 140.1, 139.7, 135.5, 135.3, 134.0, 133.4, 132.6, 132.0, 130.4, 128.6, 68.3, 35.7, 35.6, 34.8, 33.6, 26.2.

**MS** (EI): 252 (M<sup>+</sup>, 30), 237 (37), 234 (16), 147 (24), 133 (12), 131 (18), 130 (100), 129 (74), 119 (12), 115 (27), 105 (81), 104 (61), 103 (22), 91 (15), 78 (16), 77 (15), 43 (15).

**C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O** (252.36): HRMS: Ber.: 252.1514.  
Gef.: 252.1506.

**HPLC** (OD, *n*-Heptan/*i*-Propanol 95:5, 0.6 mL/min, 21 °C):  $t_R$ /min = 22.1, 34.7, 40.2, 50.5.

### Darstellung von 4-Brom-[2.2]-paracyclophan-5-carbonsäurediethylamid (*rac*-113)



[2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurediethylamid (*rac*-**21**) (342 mg, 1.1 mmol) wurde in trockenem Et<sub>2</sub>O (40 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt und mit TMEDA (0.4 mL, 2.7 mmol, 2.4 Äquiv.) und *t*-BuLi (1.8 mL, 2.7 mmol, 1.5 M Lösung in Pentan, 2.4 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 3 h gerührt und dabei auf 0 °C erwärmt. Anschließend wurde Brom (0.06 mL, 1.1 mmol, 1 Äquiv.) bei 0 °C zugetropft und das Reaktionsgemisch unter Rühren über Nacht auf 25 °C erwärmt. Das Gemisch wurde in ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lösung (40 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lösung (40 mL), H<sub>2</sub>O (30 mL) und ges. NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1) ergab 4-Brom-[2.2]-paracyclophan-5-carbonsäurediethylamid (*rac*-**113**) (94 mg, 0.24 mmol, 22 %) als orangefarbenes Öl (Schmp. (Lit.<sup>59</sup>: 94-96 °C).

**IR** (KBr): 3438 (br, w), 2969 (m), 2932 (s), 2854 (m), 1711 (w), 1634 (vs), 1474 (m), 1455 (m), 1431 (s), 1380 (m), 1285 (m), 1220 (m), 1129 (m), 1086 (m).

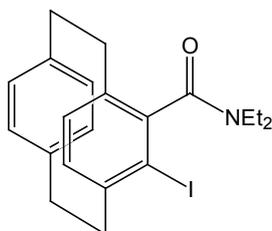
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.27 (dd,  $J$  = 8.0, 1.7 Hz, 1H), 6.81 (dd,  $J$  = 8.0, 1.7 Hz, 1H), 6.54-6.47 (m, 2H), 6.43-6.37 (m, 2H), 3.68-3.61 (m, 1H), 3.39-3.30 (m, 1H), 3.27-3.17 (m, 2H), 3.15-3.05 (m, 1H), 3.00-2.80 (m, 5H), 2.78-2.59 (m, 2H), 1.18 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H), 0.74 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 166.9, 138.7, 138.3, 138.0, 137.9, 134.1, 133.2, 132.2, 132.0, 131.6, 130.5, 128.1, 121.7, 40.7, 38.0, 34.2, 34.1, 32.7, 32.1, 12.7, 11.6.

**MS** (EI): 388 (M<sup>+</sup> + 2, 21), 387 (M<sup>+</sup> + 1, 100), 386 (22), 385 (100), 358 (13), 356 (13), 314 (10), 306 (16), 284 (10), 283 (72), 282 (12), 281 (74), 255 (10), 254 (10), 253 (11), 212 (11), 211 (14), 210 (11), 209 (13), 104 (65), 103 (16), 102 (19).

**C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>BrNO** (386.33): HRMS : Ber.: 385.1041.  
Gef.: 385.1057.

### Darstellung von 4-Iod-[2.2]-paracyclophan-5-carbonsäurediethylamid (*rac*-114)



[2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurediethylamid (*rac*-**21**) (305 mg, 1.0 mmol) wurde in trockenem Et<sub>2</sub>O (30 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt und mit TMEDA (0.60 mL, 3.97 mmol, 4 Äquiv.) und *t*-BuLi (2.7 mL, 4.0 mmol, 1.5 M Lösung in Pentan, 4 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 1.5 h gerührt und dabei auf -50 °C erwärmt. Anschließend wurde eine

Lösung von Iod (779 mg, 3.1 mmol, 3 Äquiv.) in trockenem THF (15 mL) bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  zugetropft und das Reaktionsgemisch unter Rühren über Nacht auf  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Das Gemisch wurde in ges.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung (40 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit ges.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung (40 mL),  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL) und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (40 mL) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1) ergab 4-Iod-[2.2]-paracyclophan-5-carbonsäurediethylamid (*rac*-**114**) (207 mg, 0.48 mmol, 48 %) als orangefarbenes Öl.

**IR** (KBr): 2970 (m), 2930 (s), 1634 (vs), 1473 (m), 1454 (m), 1429 (m), 1379 (m), 1284 (m), 1220 (m), 1126 (m), 1080 (m).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.26-7.23 (m, 1H), 6.88-6.85 (m, 1H), 6.54-6.48 (m, 2H), 6.42-6.36 (m, 2H), 3.78-3.66 (m, 1H), 3.34-3.07 (m, 4H), 2.99-2.83 (m, 5H), 2.80-2.53 (m, 2H), 1.20 (t,  $J = 7.2\text{ Hz}$ , 3H), 0.75 (t,  $J = 7.1\text{ Hz}$ , 3H).

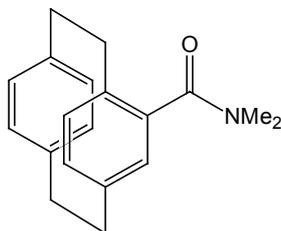
**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 170.0, 144.1, 139.4, 139.2, 138.7, 134.3, 134.1, 133.5, 132.9, 131.9, 129.8, 102.1, 42.2, 39.9, 39.5, 35.7, 33.9, 33.8, 14.0, 12.9.

**MS** (EI): 434 ( $\text{M}^+ + 1$ , 23), 433 ( $\text{M}^+$ , 100), 404 (16), 329 (34), 306 (20), 300 (21), 257 (11), 202 (48), 173 (14), 131 (35), 104 (36), 103 (14), 102 (13).

**$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{INO}$**  (433.33): HRMS : Ber.: 433.0903.

Gef.: 433.0863.

### Darstellung von [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäuredimethylamid (*rac*-**116**)



[2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurechlorid (*rac*-**28**) (1.39 g, 4.8 mmol) wurde unter Argon in trockenem THF (50 mL) gelöst und langsam mit einer Lösung aus Dimethylamin (36 mL, 73 mmol, 2 M in THF, 15 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, in Eiswasser (50 mL) gegeben und unter Rühren mit 2N  $\text{HCl}$  angesäuert. Das Reaktionsgemisch wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 50\text{ mL}$ ) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \times 50\text{ mL}$ ) und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (100 mL) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1) gereinigt und ergab [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäuredimethylamid (*rac*-**116**) (1.3 g, 4.5 mmol, 93 %) als blassgelben Feststoff (Schmp.:  $110\text{-}111\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2928 (s), 1627 (vs), 1502 (s), 1449 (m), 1410 (m), 1386 (s), 1265 (m), 1159 (m), 1123 (m), 1064 (s).

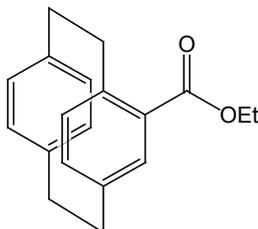
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.01 (dd,  $J = 7.8, 1.8\text{ Hz}$ , 1H), 6.52-6.40 (m, 4H), 6.33 (d,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 2H), 3.21-2.79 (m, 11H), 2.57 (s, 3H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 171.5, 140.2, 139.7, 139.5, 138.1, 135.3, 134.6, 133.6, 133.4, 133.1, 132.8, 132.1, 131.2, 38.8, 35.7, 35.6, 35.5, 35.3, 34.0.

**MS** (EI): 280 ( $\text{M}^+ + 1$ , 13), 279 ( $\text{M}^+$ , 70), 176 (11), 175 (100), 132 (13), 131 (12), 104 (36), 103 (17), 76 (10).

**C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO** (279.38): Ber.: C 81.68, H 7.58, N 5.01.  
 Gef.: C 81.43, H 7.62, N 4.97.

### Darstellung von [2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäureethylester (*rac*-118)



[2.2]-Paracyclophan-4-carbonsäurechlorid (*rac*-28) (2.4 g, 8.5 mmol) wurde in trockenem EtOH (20 mL) gelöst und mit trockenem Pyridin (3.4 mL, 42.6 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei 25 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt in Et<sub>2</sub>O (15 mL) und H<sub>2</sub>O (15 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (3 × 15 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit ges. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flashchromatographische Reinigung (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) des Rohprodukts ergab *rac*-118 (2.2 g, 7.7 mmol, 91 %) als farblosen Feststoff (Schmp.: 77-78 °C).

**IR** (KBr): 3434 (br, m), 2927 (m), 1709 (vs), 1267 (s), 1190 (m), 1071 (m).

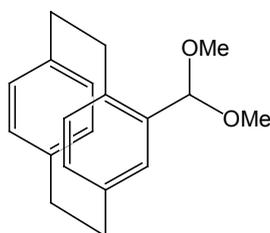
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ/ppm = 7.06 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 6.57 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.48-6.35 (m, 5H), 4.31 (q, *J* = 1.1 Hz, 2H), 4.02 (ddd, *J* = 12.7, 9.7, 1.9 Hz, 1H), 3.14-2.88 (m, 6H), 2.82-2.72 (m, 1H), 1.36 (t, *J* = 8.0 Hz, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ/ppm = 167.5, 142.9, 140.3, 140.2, 139.8, 136.7, 136.5, 135.7, 133.5, 133.1, 132.6, 131.9, 131.4, 60.9, 36.6, 35.6, 35.5, 35.4, 14.9.

**MS** (EI): 281 (M<sup>+</sup> +1, 15), 280 (M<sup>+</sup>, 74), 251 (13), 235 (11), 176 (19), 148 (82), 133 (61), 131 (13), 105 (84), 104 (100), 103 (26), 91 (14), 78 (14), 77 (15).

**C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>** (280.36): Ber.: 280.1463.  
 Gef.: 280.1447.

### Darstellung von 4-Dimethoxymethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-121)



[2.2]-Paracyclophan-4-carbaldehyd (*rac*-70) (1.4 g, 5.9 mmol) wurde in trockenem MeOH (55 mL) gelöst, mit Orthoameisensäuretrimethylester (26 mL, 237 mmol, 40 Äquiv.) und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 Tropfen) versetzt und 20 h bei 25 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (80 mL) aufgenommen und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (80 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (neutrales Aluminiumoxid, *n*-

Pentan/Et<sub>2</sub>O 20:1) und ergab 4-Dimethoxymethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**121**) (1.1 g, 3.9 mmol, 66 %) als farblosen, kristallinen Feststoff (Schmp.: 72-73 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2952 (s), 2928 (s), 2852 (m), 1893 (m), 1594 (m), 1498 (m), 1442 (m), 1367 (m), 1352 (m), 1188 (s), 1147 (s), 1118 (s), 1051 (vs).

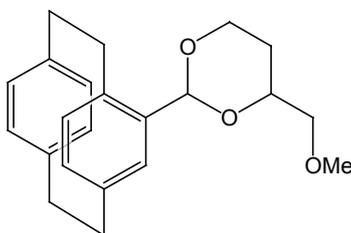
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 6.53-6.33 (m, 7H), 5.25 (s, 1H), 3.44 (s, 3H), 3.01-2.90 (m, 10H), 2.75-2.64 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 138.5, 138.2, 136.8, 135.3, 134.1, 132.1, 131.8, 131.4, 130.6, 129.1, 128.0, 127.2, 101.3, 53.7, 49.3, 34.2, 34.1, 33.6, 32.3.

**MS** (EI): 283 (M<sup>+</sup> +1, 17), 282 (M<sup>+</sup>, 100), 267 (16), 251 (13), 179 (10), 178 (90), 148 (47), 147 (38), 133 (19), 121 (21), 119 (10), 118 (28), 105 (14), 104 (45), 103 (19), 78 (13).

**C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>** (282.38): Ber.: C 80.82, H 7.85.  
Gef.: C 81.00, H 7.92.

### Darstellung von 4-(4-Methoxymethyl-[1,3]dioxanyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**120**)



4-Dimethoxymethyl-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**121**) (633 mg, 2.2 mmol) wurde in trockenem CHCl<sub>3</sub> (20 mL) gelöst und mit 1,2,4-Butantriol (3.0 mL, 33 mmol, 15 Äquiv.) und *p*-Toluolsulfonsäure (kat.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei 25 °C gerührt, dann das Lösungsmittel im ÖPV entfernt. Der erhaltene Alkohol wurde über Nacht im ÖPV getrocknet, anschließend in trockenem THF (25 mL) gelöst und bei 0 °C zu einer Suspension von Natriumhydrid (3.5 g, 145 mmol, 65 Äquiv.) in trockenem THF (25 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 25 °C gerührt, tropfenweise mit Iodmethan (9.0 mL, 145 mmol, 65 Äquiv.) versetzt und 1 h bei 25 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde unter Eiskühlung mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (40 mL) versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (70 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (neutrales Aluminiumoxid, Toluol/EtOAc 1:1) gereinigt und ergab *rac*-**120** (468 mg, 1.38 mmol, 62 %) als farbloses Öl.

**IR** (KBr): 3436 (m), 2953 (vs), 1686 (s), 1595 (m), 1452 (m), 1373 (m), 1242 (m), 1199 (m), 1148 (s), 1115 (vs), 1100 (vs), 1027 (m).

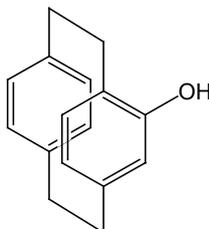
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.21-7.08 (m, 1H), 6.63-6.56 (m, 1H), 6.44-6.29 (m, 5H), 5.36 (d, *J* = 10.2 Hz, 1H), 4.32-4.15 (m, 1H), 4.09-3.85 (m, 2H), 3.62-3.24 (m, 7H), 3.11-2.85 (m, 8H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 138.7-138.2, 136.3 (d, *J* = 18.5 Hz), 135.2-135.1 (m), 134.2 (d, *J* = 24.4 Hz), 132.3-131.6 (m), 130.6 (d, *J* = 32.6 Hz), 129.4 (d, *J* = 22.0 Hz), 127.6 (d, *J* = 61.0 Hz), 124.3, 99.9 (d, *J* = 67.9 Hz), 75.4 (d, *J* = 15.1 Hz), 74.7 (d, *J* = 4.7 Hz), 66.0 (d, *J* = 6.7 Hz), 58.4 (d, *J* = 9.4 Hz), 34.3-34.1 (m), 34.0 (d, *J* = 3.8 Hz), 32.3 (d, *J* = 14.7 Hz), 27.2 (d, *J* = 5.9 Hz).

**MS** (EI): 339 ( $M^+ + 1$ , 22), 338 ( $M^+$ , 100), 293 (17), 237 (15), 236 (65), 222 (30), 220 (13), 218 (28), 144 (11), 133 (10), 132 (33), 131 (19), 118 (14), 105 (17), 104 (89), 103 (17), 101 (14).

**C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>** (338.44): HRMS: Ber.: 338.1882.  
Gef.: 338.1899.

### Darstellung von 4-Hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**124**)<sup>172a</sup>



4-Brom-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**26**) (25.2 g, 88 mmol) wurde in einem Gemisch aus trockenem Et<sub>2</sub>O (600 mL) und trockenem THF (150 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit *n*-BuLi (80 mL, 128 mmol, 1.6 M Lösung in Hexan, 1.5 Äquiv.) versetzt. Die erhaltene gelbe Reaktionslösung wurde 20 min bei 25 °C gerührt, erneut auf 0 °C gekühlt und Borsäuretrimethylester (16 mL, 175 mmol, 2 Äquiv.) zugetropft. Die nun farblose Reaktionslösung wurde 1 h bei 25 °C gerührt, dann wurden unter Eiskühlung nacheinander Natronlauge (44 mL, 22 mmol, 0.5 M Lösung in Wasser, 0.25 Äquiv.) und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (33 mL, 329 mmol, 30 % in H<sub>2</sub>O, 3.75 Äquiv.) zugegeben und das Reaktionsgemisch erneut 1 h bei 25 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit ges. NaCl-Lösung (700 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (2 × 700 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (2 × 700 mL) und ges. NaCl-Lösung (1 L) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und ergab 4-Hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**124**) (13.1 g, 58.4 mmol, 67 %) als hellgelben Feststoff (Schmp.: 224-227 °C, Lit.<sup>172a</sup>: 225 °C).

**IR** (KBr): 3437 (br, vs), 2928 (s), 1601 (m), 1499 (m), 1418 (vs), 1264 (m), 1142 (m), 1088 (m), 717 (s).

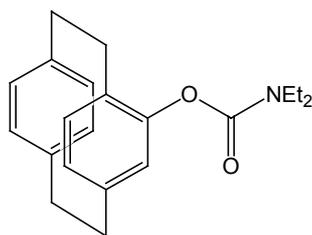
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 6.91 (dd,  $J$  = 7.9, 1.9 Hz, 1H), 6.47 (dd,  $J$  = 7.8, 1.9 Hz, 1H), 6.37-6.29 (m, 3H), 6.17 (dd,  $J$  = 7.7, 1.7 Hz, 1H), 5.43 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 1H), 4.4 (s, 1H), 3.29-3.20 (m, 1H), 3.03-2.80 (m, 6H), 2.62-2.52 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 154.1, 142.4, 140.1, 139.2, 135.9, 134.0, 133.2, 132.3, 128.4, 125.9, 125.4, 123.0, 35.7, 35.2, 34.2, 31.5.

**MS** (EI): 225 ( $M^+ + 1$ , 17), 224 ( $M^+$ , 96), 120 (100), 104 (38), 91 (10).

**C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O** (224.30): Ber.: C 85.68, H 7.19.  
Gef.: C 85.36, H 7.12.

### Darstellung von *O*-(4-[2.2]-Paracyclophanyl)-diethylcarbammat (*rac*-**125**)<sup>172b</sup>



In einem 2-Hals-Rundkolben mit Argoneinlass und aufgesetztem Rückflusskühler wurde 4-Hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**124**) (453 mg, 2.02 mmol) in trockenem Toluol (30 mL) gelöst. DMAP (494 mg, 4.04 mmol, 2 Äquiv.) und Diethylcarbamoylchlorid (0.51 mL, 4.04 mmol, 2 Äquiv.) wurden zugegeben und die Reaktionslösung unter Rühren 7 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 25 °C wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von ges. NaCl-Lösung (30 mL) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ergab das Carbamat *rac*-**125** (632 mg, 1.95 mmol, 97 %) als farblosen Feststoff (Schmp.: 159 °C, Lit.<sup>172b</sup>: 152 °C).

**IR** (KBr): 3432 (br, m), 2929 (m), 1714 (vs), 1471 (m), 1406 (s), 1272 (s), 1240 (s), 1161 (s), 1090 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 6.77 (dd,  $J$  = 7.8, 1.9 Hz, 1H), 6.47 (dd,  $J$  = 7.7, 1.9 Hz, 1H), 6.42-6.34 (m, 4H), 5.96 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 1H), 3.54-3.52 (m, 2H), 3.32-3.30 (m, 2H), 3.19-3.11 (m, 1H), 3.07-2.88 (m, 6H), 2.68-2.58 (m, 1H), 1.34 (br s, 3H), 1.13 (br s, 3H).

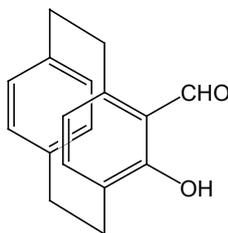
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 154.1, 149.9, 141.7, 139.9, 139.7, 135.5, 133.8, 133.4, 132.6, 131.5, 129.9, 129.8, 128.9, 42.5, 35.7, 35.3, 35.0, 32.1, 14.9, 13.9.

**MS** (ED): 324 (M<sup>+</sup> +1, 11), 323 (M<sup>+</sup>, 43), 100 (100), 72 (26).

**C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>** (323.43): Ber.: C 77.98, H 7.79, N 4.33.

Gef.: C 77.60, H 7.80, N 4.26.

### Darstellung von 5-Formyl-4-hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**126**)<sup>172b</sup>



*O*-(4-[2.2]-Paracyclophanyl)-diethylcarbammat (*rac*-**125**) (381 mg, 1.2 mmol) wurde in trockenem THF (25 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit TMEDA (0.21 mL, 1.4 mmol, 1.2 Äquiv.) und *s*-BuLi (1.8 mL, 1.4 mmol, 0.79 M Lösung in Cyclohexan, 1.2 Äquiv.) versetzt. Die erhaltene gelbe Reaktionslösung wurde 1 h bei -78 °C gerührt. DMF (0.27 mL, 3.5 mmol, 3 Äquiv.) wurde zugetropft und die nun intensiv rote Lösung über Nacht unter Rühren auf 25 °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Zugabe von 1N HCl (30 mL) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2N HCl (30 mL) und

ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene rote Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und ergab 5-Formyl-4-hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**126**) (154 mg, 0.6 mmol, 52 %) als intensiv gelben Feststoff (Schmp.: 205 °C, Lit.<sup>172b</sup>: 193 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, w), 2931 (m), 1898 (w), 1627 (vs), 1606 (s), 1450 (m), 1417 (s), 1341 (m), 1315 (m), 1281 (s), 1222 (s), 1156 (m), 1002 (m).

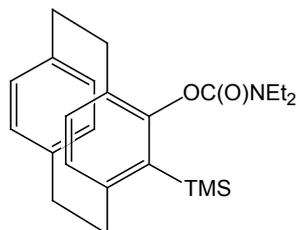
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 11.88 (s, 1H), 9.71 (s, 1H), 9.71 (s, 1H), 6.84 (dd,  $J$  = 7.9, 1.9 Hz, 1H), 6.57-6.54 (m, 2H), 6.33 (dd,  $J$  = 7.9, 1.9 Hz, 1H), 6.22-6.18 (m, 2H), 3.62-3.54 (m, 1H), 3.42-3.33 (m, 1H), 3.25-3.17 (m, 1H), 3.13-3.04 (m, 1H), 3.00-2.95 (m, 1H), 2.92-2.70 (m, 2H), 2.56-2.47 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 192.4, 161.1, 144.5, 141.0, 139.2, 136.6, 132.7, 131.3, 131.2, 127.3, 126.1, 124.6, 120.8, 34.7, 32.8, 30.8, 28.4.

**MS** (EI): 252 (M<sup>+</sup>, 55), 148 (15), 147 (12), 120 (12), 104 (100), 103 (11), 91 (14).

**C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>** (252.31): HRMS : Ber.: 252.1150.  
Gef.: 252.1141.

### Darstellung von 4-Trimethylsilyl-5-diethylcarbamoyloxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**128a**)<sup>172b</sup>



*O*-(4-[2.2]-Paracyclophanyl)-diethylcarbammat (*rac*-**125**) (1.1 g, 3.5 mmol) wurde in trockenem THF (40 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit TMEDA (0.6 mL, 4.2 mmol, 1.2 Äquiv.) und *s*-BuLi (7.6 mL, 4.2 mmol, 0.55 M Lösung in Cyclohexan, 1.2 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei -78 °C gerührt. Chlortrimethylsilan (1.32 mL, 10.5 mmol, 3 Äquiv.) wurde zugetropft und erhaltene Lösung über Nacht unter Rühren auf 25 °C erwärmt. Die Reaktionslösung wurde durch Zugabe von ges. NaCl-Lösung (30 mL) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (30 mL) und ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und ergab 4-Trimethylsilyl-5-diethylcarbamoyloxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**128a**) (1.4 g, 3.5 mmol, quant.) als farblosen Feststoff (Schmp.: 132-133 °C, Lit.<sup>172b</sup>: 107 °C).

**IR** (KBr): 3413 (br, w), 2976 (m), 2961 (m), 2944 (m), 1721 (vs), 1708 (s), 1468 (m), 1450 (m), 1426 (s), 1382 (m), 1314 (m), 1265 (s), 1247 (s), 1216 (s), 1153 (s), 1128 (m), 1096 (m), 1042 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 6.52 (dd,  $J$  = 7.5, 1.8 Hz, 2H), 6.44 (dd,  $J$  = 8.0, 1.7 Hz, 1H), 6.34-6.23 (m, 3H), 3.71-3.59 (m, 1H), 3.44-3.31 (m, 2H), 3.24-3.08 (m, 2H), 3.00-2.79 (m, 3H), 2.79-2.57 (m, 2H), 0.19 (s, 9H).

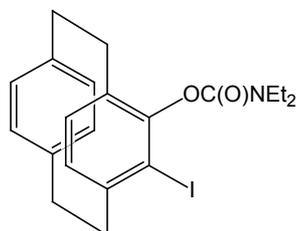
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 153.1, 152.2, 146.7, 138.0, 137.4, 135.5, 131.3, 131.0, 130.6, 129.9, 128.7, 127.7, 40.2, 39.9, 34.6, 34.2, 33.0, 29.6, 13.0, 11.6, 0.0.

MS (ED): 396 ( $M^+$ , 13), 395 (42), 100 (100), 72 (26).

$C_{24}H_{33}NO_2Si$  (395.61): HRMS : Ber.: 395.2281.

Gef.: 395.2270.

### Darstellung von 4-Iod-5-diethylcarbamoyloxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-128b)<sup>177</sup>



*O*-(4-[2.2]-Paracyclophanyl)-diethylcarbamoyloxy (*rac*-125) (1.1 g, 3.5 mmol) wurde in trockenem THF (30 mL) gelöst, auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit TMEDA (0.64 mL, 4.3 mmol, 1.2 Äquiv.) und *s*-BuLi (7.7 mL, 4.3 mmol, 0.55 M Lösung in Cyclohexan, 1.2 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Eine Lösung von Iod (2.7 g, 10.6 mmol, 3 Äquiv.) in trockenem THF (10 mL) wurde zugetropft und die erhaltene Lösung über Nacht unter Rühren auf  $25\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Überschüssiges Iod wurde durch Zugabe von ges.  $Na_2S_2O_5$ -Lösung (30 mL) zerstört. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit  $CH_2Cl_2$  ( $3 \times 30\text{ mL}$ ) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $H_2O$  (30 mL), 2 N HCl (30 mL) und ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel,  $CH_2Cl_2$ ) und ergab 4-Iod-5-diethylcarbamoyloxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-128b) (1.2 g, 3.3 mmol, 73 %) als hellbeigen Feststoff (Schmp.:  $124\text{--}125\text{ }^\circ\text{C}$ ).

IR (KBr): 3421 (br, w), 2973 (m), 2933 (m), 1720 (vs), 1475 (m), 1463 (m), 1421 (s), 1389 (s), 1273 (m), 1239 (s), 1221 (m), 1153 (s), 1111 (m), 1094 (m), 1048 (m).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.07-7.05 (m, 1H), 6.59-6.57 (m, 1H), 6.50 (d,  $J = 7.8\text{ Hz}$ , 1H), 6.46 (br s, 2H), 6.35 (d,  $J = 2.1\text{ Hz}$ , 1H), 3.78-3.66 (m, 1H), 3.53-3.39 (m, 1H), 3.39-3.27 (m, 2H), 3.13-2.86 (m, 5H), 2.78-2.68 (m, 1H), 1.41 (t,  $J = 7.1\text{ Hz}$ , 3H), 1.14 (t,  $J = 7.1\text{ Hz}$ , 3H).

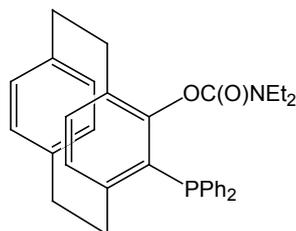
$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ ppm = 153.0, 149.5, 145.6, 139.5, 139.0, 134.8, 133.7, 133.3, 133.2, 131.0, 129.3, 129.0, 103.1, 42.8, 42.5, 39.5, 35.0, 33.4, 32.2, 15.1, 13.8.

MS (ED): 450 ( $M^+ + 1$ , 12), 449 ( $M^+$ , 53), 104 (19), 100 (100), 83 (10), 72 (31).

$C_{21}H_{24}INO_2$  (449.33): Ber.: C 56.13, H 5.38, N 3.12, I 28.24.

Gef.: C 56.15, H 5.38, N 3.11, I 28.13.

### Darstellung von 4-Diphenylphosphan-5-diethylcarbamoyloxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-128c)



*O*-(4-[2.2]-Paracyclophanyl)-diethylcarbammat (*rac*-**125**) (718 mg, 2.22 mmol) wurde in trockenem THF (40 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit TMEDA (0.4 mL, 2.7 mmol, 1.2 Äquiv.) und *s*-BuLi (4.8 mL, 2.7 mmol, 0.55 M Lösung in Cyclohexan, 1.2 Äquiv.) versetzt. Die erhaltene gelbe Reaktionslösung wurde 1 h bei -78 °C gerührt. Chlordiphenylphosphan (1.2 mL, 6.7 mmol, 3 Äquiv.) wurde zugetropft und die erhaltene dunkelrote Lösung über Nacht unter Rühren auf 25 °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Zugabe von 2N HCl (30 mL) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2N HCl (30 mL) und ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 1:1) und ergab 4-Diphenylphosphan-5-diethylcarbamoyloxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**128c**) (459 mg, 0.9 mmol, 41 %) als farblosen Schaum (Schmp.: 70.5-71 °C) neben 4-Diphenylphosphoryl-5-diethylcarbamoyloxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**128d**) (283 mg, 0.5 mmol, 24 %).

**IR** (KBr): 3433 (br, m), 2970 (m), 2932 (m), 1719 (vs), 1630 (br, w), 1475 (m), 1434 (m), 1422 (m), 1268 (m), 1216 (m), 1151 (s), 1126 (m), 1097 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.55-7.49 (m, 2H), 7.38-7.32 (m, 2H), 7.18-7.05 (m, 7H), 6.66 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 1H), 6.53-6.46 (m, 3H), 6.31 (dd, *J* = 7.8, 3.9 Hz, 1H), 3.47-3.35 (m, 1H), 2.92-2.31 (m, 11H), 1.15 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 0.76 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 152.2, 151.0 (d, *J* = 5.0 Hz), 146.0 (d, *J* = 10.0 Hz), 139.6 (d, *J* = 7.9 Hz), 139.2 (d, *J* = 9.3 Hz), 135.5, 134.4 (d, *J* = 22.6 Hz), 133.7 (d, *J* = 22.9 Hz), 133.0-132.7 (m), 131.4 (d, *J* = 18.7 Hz), 130.6 (d, *J* = 6.5 Hz), 129.3-128.4 (m), 42.2, 41.7, 36.2 (d, *J* = 6.1 Hz), 34.7 (d, *J* = 4.8 Hz), 31.7, 15.1, 13.7.

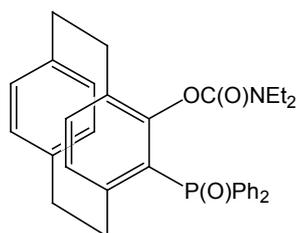
**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$ ppm = -4.9 (s).

**MS** (EI): 508 (M<sup>+</sup> +1, 34), 507 (M<sup>+</sup>, 100), 408 (17), 407 (44), 403 (17), 344 (28), 304 (31), 303 (71), 183 (16), 165 (11), 104 (12), 100 (67), 72 (39).

**C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>NO<sub>2</sub>P** (507.60): HRMS : Ber.: 507.2327.

Gef.: 507.2352.

#### Darstellung von 4-Diphenylphosphoryl-5-diethylcarbamoyloxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**128d**)



*O*-(4-[2.2]-Paracyclophanyl)-diethylcarbammat (*rac*-**125**) (865 mg, 2.7 mmol) wurde in trockenem THF (30 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit TMEDA (0.49 mL, 3.2 mmol, 1.2 Äquiv.) und *s*-BuLi (5.8 mL, 3.2 mmol, 0.55 M Lösung in Cyclohexan, 1.2 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei -78 °C gerührt. Chlordiphenylphosphanoxid (1.0 mL, 5.3 mmol, 2 Äquiv.) wurde zugetropft und die erhaltene dunkelrote Lösung über Nacht unter Rühren auf 25 °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Zugabe von 2N HCl (30 mL) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2N HCl (30 mL) und ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde

säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 1:1) und ergab 4-Diphenylphosphoryl-5-diethylcarbamoyloxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**128d**) (462 mg, 0.9 mmol, 33 %) als hellgelben Schaum (Schmp.: 88-89 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2971 (w), 2932 (m), 1722 (vs), 1636 (br, w), 1438 (m), 1425 (m), 1385 (m), 1267 (m), 1218 (m), 1194 (m), 1150 (s), 1112 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.71-7.63 (m, 2H), 7.58-7.51 (m, 2H), 7.36-7.17 (m, 6H), 7.12 (dd,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.69 (dd,  $J$  = 8.1, 1.8 Hz, 1H), 6.60 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 6.54 (dd,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.48 (dd,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.04-6.36 (m, 1H), 3.67-3.55 (m, 1H), 3.07-2.41 (m, 11H), 1.18 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H), 0.79 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H).

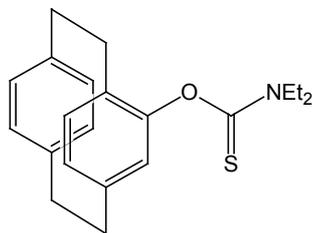
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 153.0, 151.7, 148.2 (d,  $J$  = 7.0 Hz), 140.0 (d,  $J$  = 2.0 Hz), 139.5 (d,  $J$  = 1.2 Hz), 138.4, 137.0 (d,  $J$  = 2.9 Hz), 135.6, 135.2, 133.6-133.4 (m), 132.5, 131.8, 131.3 (d,  $J$  = 2.3 Hz), 131.0-130.9 (m), 130.4 (d,  $J$  = 9.7 Hz), 130.1, 128.8 (d,  $J$  = 5.1 Hz), 128.5 (d,  $J$  = 13.0 Hz), 42.3 (d,  $J$  = 3.9 Hz), 36.5 (d,  $J$  = 4.5 Hz), 36.0, 34.8, 31.5, 15.1, 13.7.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$ ppm = 18.3 (s).

**MS** (EI): 524 (M<sup>+</sup>, 16), 523 (48), 360 (12), 320 (14), 319 (34), 220 (14), 219 (100), 217 (11), 202 (31), 201 (97), 199 (11), 183 (11), 141 (19), 132 (14), 100 (37), 85 (24), 83 (38), 78 (15), 77 (39), 72 (19), 57 (10), 51 (18), 47 (14).

**C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>NO<sub>3</sub>P** (523.60): HRMS : Ber.: 523.2276.  
Gef.: 523.2283.

### Darstellung von *S*-(4-[2.2]-Paracyclophanyl)-diethylthiocarbamat (*rac*-**130**)



In einem 2-Hals-Rundkolben mit Argoneinlass und aufgesetztem Rückflusskühler wurde 4-Hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**124**) (2.3 g, 10.1 mmol) in trockenem Toluol (150 mL) gelöst. DMAP (2.5 g, 20.3 mmol, 2 Äquiv.) und Diethylthiocarbamoylchlorid (3.1 g, 20.3 mmol, 2 Äquiv.) wurden zugegeben und die Reaktionslösung unter Rühren 6 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 25 °C wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von ges. NaCl-Lösung (150 mL) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ergab das Thiocarbamat *rac*-**130** (1.1 g, 3.3 mmol, 32 %) als farblosen Feststoff (Schmp.: 200-201 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, w), 2981 (m), 2928 (m), 1596 (w), 1507 (vs), 1492 (s), 1422 (m), 1415 (m), 1311 (m), 1278 (m), 1223 (s), 1159 (s), 1139 (s), 1088 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 6.74 (dd,  $J$  = 7.8, 2.1 Hz, 1H), 6.51-6.36 (m, 5H), 5.88 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 1H), 3.89-3.76 (m, 4H), 3.13-2.89 (m, 7H), 2.71-2.62 (m, 1H), 1.44 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H), 1.25 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H).

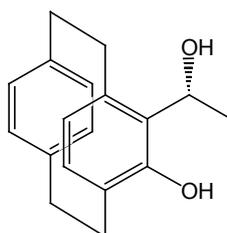
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 186.6, 152.6, 141.8, 139.9, 139.8, 135.6, 134.0, 133.6, 132.6, 132.2, 131.0, 129.9, 129.4, 48.6, 44.5, 35.7, 35.3, 35.1, 31.8, 14.1, 12.3.

**MS** (EI): 340 ( $M^+$ , 13), 339 (58), 235 (13), 116 (100), 104 (22), 103 (10), 100 (39), 91 (11), 88 (42), 60 (20).

**C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>NOS** (339.50): HRMS : Ber.: 339.1657.  
Gef.: 339.1640.

## 5.2 Experimente zur Darstellung neuer Ligandvorstufen durch Addition metallorganischer Reagenzien an FHCP (126)

### Darstellung von 4-Hydroxy-5-[2-( $\alpha$ -Hydroxy)-ethyl]-[2.2]-paracyclophan (*rac*-131a)



5-Formyl-4-hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-126) (635 mg, 2.5 mmol) wurde in trockenem THF (15 mL) gelöst, auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und mit Methylmagnesiumchlorid (2.2 mL, 5.5 mmol, 2.5 M Lösung in THF, 2.2 Äquiv.) versetzt. Die orange Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rühren auf  $25\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt, in  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL) aufgenommen und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL), ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (30 mL),  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL) und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ergab *rac*-131a (566 mg, 2.1 mmol, 84 %, *d.r.* 2.8:1) als farblosen Feststoff (Schmp.:  $153\text{-}158\text{ }^\circ\text{C}$ ).

**IR** (KBr): 3370 (br, vs), 2929 (s), 1606 (br, m), 1569 (m), 1457 (m), 1425 (s), 1369 (m), 1255 (br, m), 1213 (m), 1069 (m), 1004 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ ppm = 8.76 (br s, 1H), 6.89-6.86 (m, 1H), 6.51-6.48 (m, 2H), 6.41-6.26 (m, 2H), 6.08-6.06 (m, 1H), 4.99 (q,  $J = 6.6\text{ Hz}$ , 1H), 3.41-3.32 (m, 1H), 3.18-2.82 (m, 5H), 2.71-2.59 (m, 1H), 2.57-2.44 (m, 1H), 2.38 (br s, 1H), 1.54 (br s, 1H), 1.27 (d,  $J = 6.0\text{ Hz}$ , 3H).

Minderdiastereomer, getrennte Signale:  $\delta$ ppm = 6.76-6.73 (m), 6.16-6.14 (m).

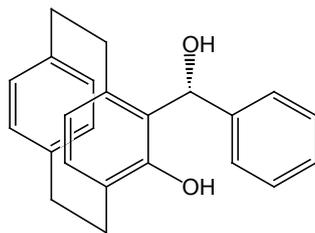
**<sup>13</sup>C-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ ppm = 154.5, 140.6, 138.6, 137.3, 134.6, 134.5, 132.7, 130.6, 129.2, 128.2, 126.8, 126.5, 71.4, 34.7, 34.3, 33.3, 30.7, 25.7.

Minderdiastereomer, getrennte Signale:  $\delta$ ppm = 151.6, 140.4, 140.1, 133.8, 133.6, 133.0, 128.8, 127.6, 126.1, 34.2, 34.1, 33.1, 30.8.

**MS** (EI): 268 ( $M^+$ , 14), 146 (60), 145 (94), 131 (31), 117 (15), 115 (14), 105 (14), 104 (100), 103 (22), 91 (16), 78 (16), 77 (12).

**C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>** (268.35): HRMS : Ber.: 268.1463.  
Gef.: 268.1448.

### Darstellung von 4-Hydroxy-5-[2-( $\alpha$ -Hydroxy)-phenylmethyl]-[2.2]-paracyclophan (*rac*-131b)



5-Formyl-4-hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-126) (892 mg, 3.54 mmol) wurde in trockenem Et<sub>2</sub>O (50 mL) gelöst, auf -30 °C gekühlt und mit Phenylmagnesiumchlorid (5.7 mL, 7.9 mmol, 1.4 M Lösung in THF, 2.24 Äquiv.) versetzt. Die orange Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rühren auf RT angewärmt, in H<sub>2</sub>O (30 mL) aufgenommen und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit H<sub>2</sub>O (30 mL), ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (30 mL), H<sub>2</sub>O (30 mL) und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 1:1) ergab *rac*-131b (1.01 g, 3.05 mmol, 86 %, *d.r.* >99:<1) als rosa Feststoff (Schmp.: 163-164 °C).

**IR** (KBr): 3306 (br, s), 3030 (m), 2931 (s), 1601 (m), 1569 (m), 1499 (m), 1494 (m), 1453 (m), 1440 (s), 1424 (vs), 1253 (m), 1206 (m), 701 (s).

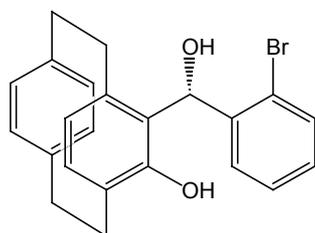
**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 9.32 (s, 1H), 7.29-7.19 (m, 3H), 7.10-7.04 (m, 2H), 6.81 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 1H), 6.58 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1H), 6.46 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 6.39 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.10 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 5.59 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 3.79 (ddd, *J* = 12.6, 10.2, 2.4 Hz, 1H), 3.78-3.28 (m, 1H), 3.10-2.86 (m, 4H), 2.63-2.44 (m, 2H), 2.00 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 155.8, 143.8, 140.9, 138.5, 138.2, 135.2, 134.7, 133.1, 131.2, 129.9, 129.2-127.6 (m), 127.2, 124.5, 77.6, 34.8, 34.0, 31.2.

**MS** (EI): 330 (M<sup>+</sup>, 3), 312 (28), 209 (17), 208 (56), 207 (61), 206 (10), 180 (14), 179 (33), 178 (32), 165 (25), 105 (11), 104 (100), 103 (14), 78 (11).

**C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>** (330.42): HRMS : Ber.: 330.1620.  
Gef.: 330.1626.

### Darstellung von 4-Hydroxy-5-(2-bromphenyl-hydroxymethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-131c)



2-Bromiodbenzol (0.15 mL, 1.7 mmol, 2 Äquiv.) wurde in trockenem THF (4 mL) gelöst und nach AAV 2 mit *iso*-Propylmagnesiumchlorid (0.84 mL, 1.8 mmol, 2.09 M Lösung in THF, 2.05 Äquiv.) und einer Lösung von 5-Formyl-4-hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-126) (216 mg, 0.9 mmol) in trockenem THF (4 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ergab 4-Hydroxy-5-(2-bromphenyl-

hydroxymethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**131c**) (307 mg, 0.75 mmol, 88 %, *d.r.* 2.8:1) als farblosen Feststoff (Schmp.: 158 °C (Zers.)).

**IR** (KBr): 3421 (br, vs), 2955 (s), 2929 (s), 1599 (br, m), 1568 (m), 1500 (m), 1424 (s), 1384 (m), 1252 (m), 1208 (m).

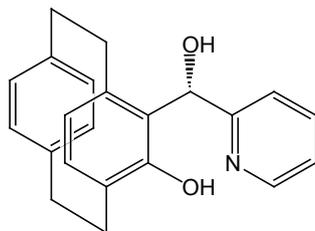
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 8.71 (s, 1H), 7.51-7.48 (m, 1H), 7.05-6.96 (m, 1H), 6.89-6.76 (m, 2H), 6.52-6.47 (m, 2H), 6.41-6.35 (m, 2H), 6.28 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 6.07 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 3.39-3.31 (m, 1H), 3.15-2.82 (m, 5H), 2.71-2.60 (m, 1H), 2.57-2.44 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 155.2, 140.6, 138.7, 138.6, 134.6, 134.4, 133.1, 132.7, 130.7, 130.5, 128.8, 128.7, 128.6, 128.1, 126.6, 124.0, 80.1, 34.7, 34.3, 33.9, 30.7.

**MS** (EI): 410 (M<sup>+</sup> +1, 1), 408 (M<sup>+</sup> -1, 1), 312 (29), 311 (13), 209 (12), 208 (75), 207 (100), 178 (13), 104 (63).

**C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>BrO<sub>2</sub>** (409.32): HRMS : Ber.: 408.0725.  
Gef.: 408.0722.

### Darstellung von 4-Hydroxy-5-[2-(*S*)-(α-Hydroxy)-(2-pyridyl)methyl]-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**131d**)



2-Brompyridin (0.25 mL, 2.6 mmol, 2 Äquiv.) wurde in trockenem THF (5 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt und mit *n*-BuLi (1.8 mL, 2.7 mmol, 1.5 M Lösung in Hexan, 2.1 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 10 min bei -78 °C gerührt und anschließend mit einer Teflonkanüle zu einer Lösung aus 5-Formyl-4-hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**126**) (329 g, 1.3 mmol) und trockenem Certrichlorid (321 mg, 1.3 mmol, 1 Äquiv.) in trockenem THF (8 mL) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei 25 °C gerührt und durch Zugabe von ges. NaCl-Lösung (10 mL) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (20 mL), ges. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (20 mL) und mit ges. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 1:1) und ergab *rac*-**131d** (221 mg, 0.7 mmol, 51 %, *d.r.* 10:1) als farblosen Feststoff (Schmp.: 172 °C (Zers.)).

**IR** (KBr): 3435 (br, m), 3182 (m), 2930 (s), 2678 (br, m), 1594 (s), 1570 (m), 1473 (m), 1435 (vs), 1250 (m), 1207 (m), 1153 (w), 1094 (w), 1036 (w), 1007 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 8.45-8.42 (m, 1H), 7.46 (td,  $J = 7.7, 1.8$  Hz, 1H), 7.10-7.06 (m, 1H), 6.98 (dd,  $J = 7.8, 2.1$  Hz, 1H), 6.85 (dd,  $J = 7.8, 0.9$  Hz, 1H), 6.72 (dd,  $J = 7.8, 1.8$  Hz, 1H), 6.55 (dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, 1H), 6.39 (dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, 1H), 6.33 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 6.18 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 5.76 (s, 1H), 3.37-3.26 (m, 2H), 3.19-2.87 (m, 4H), 2.84-2.74 (m, 1H), 2.52-2.43 (m, 1H).

Minderdiastereomer, getrennte Signale:  $\delta$ ppm = 8.76-8.73 (m), 7.89 (td,  $J = 7.7, 1.8$  Hz), 6.32 (d,  $J = 7.5$  Hz), 6.17 (d,  $J = 7.8$  Hz), 5.54 (s).

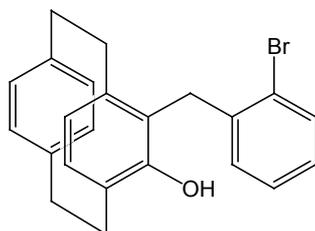
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ ppm = 159.8, 155.7, 147.7, 140.6, 139.4, 138.4, 137.8, 135.5, 133.8, 132.6, 132.5, 129.8, 128.7, 126.9, 123.5, 123.0, 121.5, 73.6, 35.0, 34.5, 33.8, 30.3.

Minderdiastereomer, getrennte Signale:  $\delta$ ppm = 148.5, 139.2, 136.0, 133.4, 133.2, 130.0, 128.0, 124.3, 123.8.

**MS** (EI): 331 ( $\text{M}^+$ , 100), 315 (24), 314 (16), 313 (42), 312 (14), 228 (10), 227 (51), 226 (47), 212 (13), 211 (47), 210 (84), 209 (55), 208 (76), 199 (12), 198 (70), 197 (28), 195 (46), 182 (14), 181 (18), 180 (46), 168 (12), 167 (24), 152 (11), 104 (66), 103 (26), 91 (13), 79 (11), 78 (36), 77 (16), 51 (12).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  (331.41): HRMS: Ber.: 331.1572.  
Gef.: 331.1563.

### Darstellung von 4-Hydroxy-5-(2-bromphenyl-methyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-132)



4-Brom-5-(2-bromphenyl-hydroxymethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-131c) (192 mg, 0.5 mmol) wurde in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (13 mL) gelöst, auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und nacheinander mit Triethylsilan (0.9 mL, 5.6 mmol, 12 Äquiv.) und Bortrifluorid-Diethylether-Komplex (0.12 mL, 0.9 mmol, 2 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren über Nacht auf  $25\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und anschließend in ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (20 mL) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (20 mL),  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL) und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (20 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  4:1) ergab 4-Hydroxy-5-(2-bromphenylmethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-132) (153 mg, 0.4 mmol, 83 %) als farblosen, feinkristallinen Feststoff (Schmp.:  $185\text{-}186\text{ }^\circ\text{C}$ ).

**IR** (KBr): 3545 (vs), 3436 (br, m), 2933 (m), 1596 (m), 1501 (w), 1463 (m), 1435 (m), 1265 (m), 1213 (m), 1181 (m), 1023 (m).

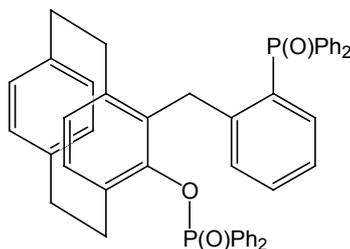
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.46 (dd,  $J = 7.6, 1.7\text{ Hz}$ , 1H), 6.98-6.88 (m, 2H), 6.83 (dd,  $J = 7.9, 1.9\text{ Hz}$ , 1H), 6.68-6.61 (m, 2H), 6.49 (dd,  $J = 7.8, 1.9\text{ Hz}$ , 1H), 6.40-6.36 (m, 2H), 6.25 (d,  $J = 7.7\text{ Hz}$ , 1H), 4.30 (s, 1H), 3.67 (d,  $J = 16.7\text{ Hz}$ , 1H), 3.55 (d,  $J = 16.7\text{ Hz}$ , 1H), 3.15-2.87 (m, 6H), 2.73-2.68 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ ppm = 152.6, 141.5, 139.6, 139.4, 139.0, 133.8, 133.5, 133.1, 132.8, 130.5, 128.5, 128.0, 127.8, 127.7, 127.2, 126.3, 126.2, 124.9, 34.6, 34.0, 33.9, 33.7, 30.8.

**MS** (EI): 394 ( $\text{M}^+$  -1, 6), 313 (16), 289 (35), 287 (36), 210 (21), 209 (100), 208 (11), 191 (11), 179 (11), 178 (12), 166 (10), 165 (20), 104 (20).

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{BrO}$  (393.32): Ber.: C 70.24, H 5.38, Br 20.32.  
Gef.: C 69.87, H 5.43, Br 19.90.

### Darstellung von 5-[2-(Diphenylphosphanoxid-phenyl)-methyl]-4-[2.2]-paracyclophanyl-diphenyl-phosphinat (*rac*-133)



4-Hydroxy-5-(2-bromphenylmethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-132) (124 mg, 0.3 mmol) wurde in trockenem THF (3 mL) gelöst, auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit *t*-BuLi (0.63 mL, 0.95 mmol, 1.5 M Lösung in Pentan, 3 Äquiv.) versetzt. Nach 15 min Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde eine Lösung von Chlordiphenylphosphanoxid (0.24 mL, 1.3 mmol, 4 Äquiv.) in trockenem THF (1 mL) zugetropft und die Reaktionslösung über Nacht unter Rühren auf  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Die Lösung wurde in einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 mL) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung ( $2 \times 10\text{ mL}$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL) und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (10 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  1:1) ergab *rac*-133 (125 mg, 0.2 mmol, 56 %) als farblosen Feststoff (Schmp.:  $121\text{--}123\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 3056 (w), 2932 (w), 1630 (w), 1592 (w), 1438 (m), 1237 (m), 1182 (m), 1129 (m), 1112 (m), 1026 (m), 546 (vs).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.97-7.90 (m, 2H), 7.79-7.65 (m, 4H), 7.57-7.39 (m, 11H), 6.94-6.74 (m, 6H), 6.69 (dd,  $J = 7.9, 1.5\text{ Hz}$ , 1H), 6.44 (d,  $J = 7.9\text{ Hz}$ ), 6.37 (dd,  $J = 7.9, 1.6\text{ Hz}$ , 1H), 6.33 (dd,  $J = 7.8, 1.4\text{ Hz}$ , 1H), 6.25 (dd,  $J = 7.8, 1.0\text{ Hz}$ , 1H), 6.02-5.98 (m, 1H), 4.07 (d,  $J = 17.9\text{ Hz}$ , 1H), 3.58-3.51 (m, 2H), 2.90-2.71 (m, 2H), 2.64-2.52 (m, 2H), 2.34-2.19 (m, 3H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ ppm = 147.5 (d,  $J = 8.8\text{ Hz}$ ), 146.1 (d,  $J = 7.9\text{ Hz}$ ), 142.2, 140.0, 139.1, 134.4-134.1 (m), 133.3, 133.1-131.9 (m), 131.5, 131.2, 130.7, 130.1, 129.6-128.9 (m), 128.2, 128.1, 124.9 (d,  $J = 12.9\text{ Hz}$ ), 34.1, 33.5, 33.4, 33.3, 33.2.

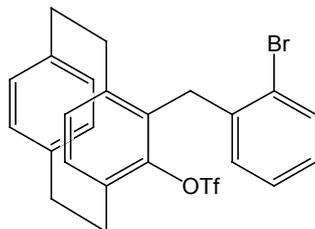
**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz):  $\delta$ ppm = 31.1 (s), 30.5 (s).

**MS** (EI): 716 ( $\text{M}^+ + 1$ , 12), 715 ( $\text{M}^+$ , 49), 714 (100), 610 (13), 210 (30).

**$\text{C}_{47}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{P}_2$**  (714.77): HRMS : Ber.: 714.2453.

Gef.: 714.2473.

### Darstellung von 4-Trifluormethansulfonyl-5-(2-bromphenyl-methyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-134)



4-Hydroxy-5-(2-bromphenylmethyl)-[2.2]-paracyclophan (*rac*-132) (104 mg, 0.3 mmol) wurde in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 mL) gelöst, auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und nacheinander mit trockenem Pyridin (0.03 mL, 0.4 mmol, 1.5 Äquiv.) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (0.11 mL,

0.7 mmol, 2.5 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde nach Rühren über Nacht und Aufwärmen auf 25 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) und ges. NaCl-Lösung (5 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung (8 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ergab *rac*-**134** (125 mg, 0.2 mmol, 92 %) als lachsfarbenes Öl.

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2946 (w), 1628 (br, w), 1415 (s), 1404 (s), 1214 (vs), 1140 (s), 1024 (m), 1002 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.49-7.46 (m, 1H), 6.95-6.92 (m, 2H), 6.77-6.69 (m, 2H), 6.59-6.47 (m, 5H), 3.84 (d,  $J$  = 17.4 Hz, 1H), 3.65 (d,  $J$  = 17.4 Hz, 1H), 3.42-3.33 (m, 1H), 3.06-3.00 (m, 4H), 2.82-2.69 (m, 2H), 2.66-2.55 (m, 1H).

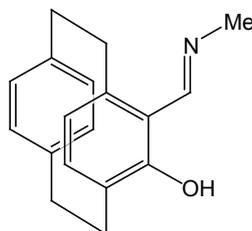
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 145.4, 142.4, 138.2, 137.7, 137.1, 133.6, 133.3, 132.5, 132.4, 132.2, 131.5, 131.1, 128.6, 128.1, 127.0, 126.7, 126.2, 123.7, 33.4, 32.7, 32.6, 31.9, 30.8.

**MS** (EI): 526 (M<sup>+</sup> +1, 10), 524 (M<sup>+</sup> -1, 9), 445 (34), 208 (42), 207 (35), 191 (12), 179 (28), 178 (26), 165 (26), 119 (13), 105 (80), 104 (100), 103 (13).

**C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>BrF<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S** (525.38): HRMS: Ber.: 524.0269.  
Gef.: 524.0259.

### 5.3 Experimente zur Darstellung neuer Imin-Phosphan-Liganden ausgehend von FHCP (126)

#### Darstellung von (4-Hydroxy-5-[2.2]-paracyclophanyliden)-*n*-butylamin (*rac*-139a)



5-Formyl-4-hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-**126**) (519 mg, 2.1 mmol) wurde in trockenem Toluol (20 mL) gelöst. Reaktion mit Methylamin (0.28 mL, 2.9 mmol, 2 M Lösung in MeOH, 1 Äquiv.) nach AAV 1 ergab das Imin *rac*-**139a** (475 mg, 1.8 mmol, 87 %) als hellgelben Feststoff (Schmp.: 133-134 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2933 (s), 1623 (vs), 1597 (s), 1499 (m), 1444 (s), 1436 (s), 1281 (s), 1226 (m), 1006 (m).

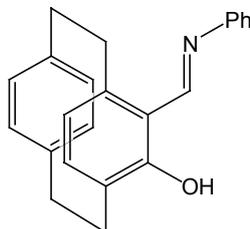
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 8.11-8.10 (m, 1H), 6.78 (dd,  $J$  = 7.7, 2.0 Hz, 1H), 6.51 (dd,  $J$  = 8.0, 2.0 Hz, 1H), 6.39 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 6.34 (dd,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.13 (dd,  $J$  = 7.8, 2.1 Hz, 1H), 6.07 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 3.41-3.30 (m, 5H), 3.15-3.00 (m, 2H), 3.00-2.88 (m, 1H), 2.80-2.73 (m, 1H), 2.70-2.59 (m, 1H), 2.53-2.45 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 163.9, 163.3, 142.2, 140.5, 137.8, 137.7, 133.7, 132.4, 130.9, 128.5, 127.1, 124.1, 119.6, 45.6, 35.7, 34.3, 32.6, 30.3.

**MS** (EI): 266 (M<sup>+</sup> +1, 9), 265 (M<sup>+</sup>, 44), 162 (11), 161 (100), 160 (19), 133 (21), 132 (26), 118 (11).

**C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO** (265.35): HRMS : Ber.: 265.1467.  
Gef.: 265.1479.

### Darstellung von (4-Hydroxy-5-[2.2]-paracyclophanyliden)-phenylamin (*rac*-139b)



5-Formyl-4-hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-126) (1.0 g, 4.1 mmol) wurde in trockenem Toluol (40 mL) gelöst. Reaktion mit Anilin (0.37 mL, 4.1 mmol, 1 Äquiv.) nach AAV 1 ergab das Imin *rac*-139b (1.2 g, 3.5 mmol, 86 %) als intensiv orangen Feststoff (Schmp.: 112-113 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2927 (s), 2854 (m), 1608 (m), 1581 (vs), 1436 (m), 1285 (m), 1197 (m), 1012 (w).

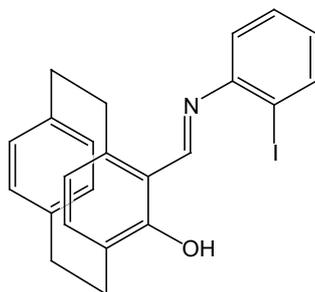
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 13.97 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 7.40-7.34 (m, 2H), 7.23-7.19 (m, 3H), 6.86 (dd,  $J$  = 8.0, 2.0 Hz, 1H), 6.52 (dd,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.47 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 6.35 (dd,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.19 (dd,  $J$  = 7.8, 2.1 Hz, 1H), 6.17 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 3.49-3.38 (m, 2H), 3.19-3.04 (m, 2H), 3.00-2.92 (m, 1H), 2.87-2.77 (m, 1H), 2.72-2.63 (m, 1H), 2.57-2.48 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 162.0, 160.3, 149.3, 143.6, 140.5, 138.7, 137.9, 133.9, 132.5, 131.3, 129.9, 128.5, 127.3, 127.1, 125.1, 121.5, 120.3, 35.9, 34.3, 33.0, 30.3.

**MS** (EI): 328 (M<sup>+</sup> +1, 11), 327 (M<sup>+</sup>, 44), 224 (17), 223 (100), 195 (23), 194 (27), 180 (14), 77 (10).

**C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>NO** (327.42): HRMS : Ber.: 327.1623.  
Gef.: 327.1602.

### Darstellung von (4-Hydroxy-5-[2.2]-paracyclophanyliden)-(2-iodphenyl)-amin (*rac*-139c)



5-Formyl-4-hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-126) (418 mg, 1.7 mmol) wurde in trockenem Toluol (20 mL) gelöst. Reaktion mit 2-Iodanilin (363 mg, 1.7 mmol, 1 Äquiv.) nach AAV 1 ergab das Imin *rac*-139c (734 mg, 1.6 mmol, 98 %) als gelbes Öl.

**IR** (KBr): 3437 (br, s), 2930 (m), 1626 (vs), 1478 (m), 1416 (m), 1281 (m), 1221 (m), 1004 (m).

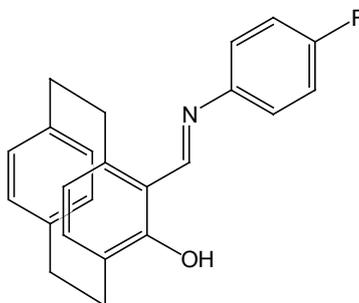
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 11.87 (s, 1H), 9.71 (s, 1H), 7.55 (dd,  $J$  = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 7.08-7.02 (m, 1H), 6.84 (dd,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.66 (dd,  $J$  = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 6.55 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 6.42-6.32 (m, 2H), 6.22-6.19 (m, 2H), 3.99 (br s, 1H), 3.63-3.54 (m, 1H), 3.42-3.33 (m, 1H), 3.26-3.17 (m, 1H), 3.13-3.04 (m, 1H), 3.00-2.95 (m, 1H), 2.92-2.70 (m, 2H), 2.56-2.47 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 192.4, 161.1, 145.7, 144.5, 141.0, 139.2, 137.9, 136.6, 132.7, 131.3, 131.2, 128.3, 127.3, 126.1, 124.6, 120.8, 118.9, 113.7, 83.1, 34.7, 32.8, 30.8, 28.4.

**MS** (EI): 453 (M<sup>+</sup>, 13), 350 (12), 349 (71), 326 (30), 252 (50), 234 (10), 222 (15), 219 (14), 194 (14), 148 (18), 147 (19), 120 (15), 105 (12), 104 (100), 103 (15), 91 (14).

**C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>INO** (453.32): HRMS : Ber.: 453.0590.  
Gef.: 453.0590.

### Darstellung von (4-Hydroxy-5-[2.2]-paracyclophanyliden)-4-fluorphenyl-amin (*rac*-139d)



5-Formyl-4-hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-126) (834 mg, 3.3 mmol) wurde in trockenem Toluol (35 mL) gelöst. Reaktion mit *p*-Flouranilin (0.32 mL, 3.3 mmol, 1 Äquiv.) nach AAV 1 ergab das Imin *rac*-139d (1.1 g, 3.1 mmol, 92 %) als gelborangen Feststoff (Schmp.: 152-153 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2930 (m), 1608 (s), 1584 (m), 1506 (vs), 1429 (m), 1436 (m), 1361 (w), 1282 (m), 1222 (m), 1193 (s), 1094 (w), 1012 (m).

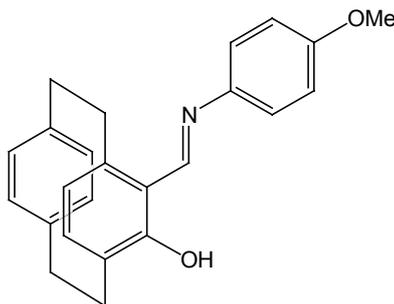
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 13.78 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 7.20-7.15 (m, 2H), 7.09-7.03 (m, 2H), 6.85 (dd,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.56-6.51 (m, 1H), 6.47 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 6.37-6.34 (m, 1H), 6.20-6.15 (m, 2H), 3.48-3.37 (m, 2H), 3.20-3.04 (m, 2H), 3.00-2.92 (m, 2H), 2.88-2.78 (m, 1H), 2.72-2.62 (m, 1H), 2.58-2.48 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 160.2, 158.7, 144.0, 142.1, 139.1, 137.3, 136.4, 132.5, 131.0, 129.8, 127.0, 125.8, 123.8, 121.5, 121.4, 118.8, 115.4, 115.1, 34.5, 32.9, 31.6, 28.8.

**MS** (EI): 346 (M<sup>+</sup> +1, 8), 345 (M<sup>+</sup>, 35), 242 (17), 241 (100), 213 (19), 212 (28), 198 (14), 104 (12).

**C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>FNO** (345.41): HRMS: Ber.: 345.1529.  
Gef.: 345.1521.

### Darstellung von (4-Hydroxy-5-[2.2]-paracyclophanyliden)-4-methoxyphenyl-amin (*rac*-139e)



5-Formyl-4-hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-126) (837 mg, 3.3 mmol) wurde in trockenem Toluol (35 mL) gelöst. Reaktion mit *p*-Anisidin (409 mg, 3.3 mmol, 1 Äquiv.) nach AAV 1 ergab das Imin *rac*-139e (1.1 g, 3.0 mmol, 90 %) als rotorangen Feststoff (Schmp.: 111-112 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 3008 (w), 2961 (m), 2931 (m), 2836 (m), 1612 (s), 1585 (m), 1509 (vs), 1464 (m), 1437 (s), 1296 (m), 1284 (m), 1249 (s), 1198 (m), 1169 (w), 1036 (m), 1014 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 8.43 (s, 1H), 7.23-7.15 (m, 2H), 6.93-6.88 (m, 2H), 6.85 (dd,  $J$  = 7.8, 2.1 Hz, 1H), 6.52 (dd,  $J$  = 8.0, 2.0 Hz, 1H), 6.46 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 6.36 (dd,  $J$  = 9.0, 1.8 Hz, 1H), 6.17 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.50-3.37 (m, 2H), 3.20-3.04 (m, 2H), 3.00-2.92 (m, 1H), 2.87-2.77 (m, 1H), 2.73-2.63 (m, 1H), 2.58-2.48 (m, 1H).

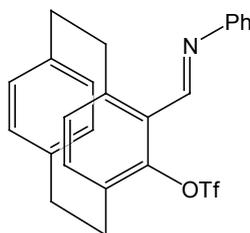
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 161.7, 159.1, 158.4, 143.2, 142.2, 140.5, 138.2, 138.9, 133.8, 132.4, 131.2, 129.4, 128.6, 128.3, 127.2, 125.0, 122.5, 120.4, 115.2, 56.0, 35.9, 34.3, 33.0, 30.3.

**MS** (ED): 357 (M<sup>+</sup>, 27), 254 (17), 253 (100), 225 (10), 224 (13), 210 (16).

**C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>** (357.45): Ber.: C 80.64, H 6.49, N 3.92.

Gef.: C 80.41, H 6.56, N 3.68.

### Darstellung von (4-Trifluormethansulfonyl-5-[2.2]-paracyclophanyliden)-phenyl-amin (*rac*-140b)



(4-Hydroxy-5-[2.2]-paracyclophanyliden)-phenylamin (*rac*-139b) (610 mg, 1.9 mmol) wurde in trockenem Pyridin (8 mL) gelöst und nach AAV 3 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (0.44 mL, 2.6 mmol, 1.4 Äquiv.) umgesetzt. Aufarbeiten des Rohprodukts mit *n*-Hexan ergab *rac*-140b (696 mg, 1.5 mmol, 82 %) als gelben, kristallinen Feststoff (Schmp.: 132-133 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2928 (m), 1624 (m), 1592 (m), 1397 (s), 1248 (m), 1215 (vs), 1135 (m), 1011 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 8.37 (s, 1H), 7.41-7.36 (m, 2H), 7.25-7.19 (m, 3H), 6.71 (dd,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.63 (d,  $J$  = 2.1 Hz, 2H), 6.55 (dd,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.44 (dt,  $J$  = 8.1, 1.8 Hz, 2H), 4.28 (ddd,  $J$  = 12.9, 9.8, 1.5 Hz, 1H), 3.36 (ddd,  $J$  = 13.8, 9.8, 4.1 Hz, 1H), 3.18-2.92 (m, 4H), 2.87-2.74 (m, 2H).

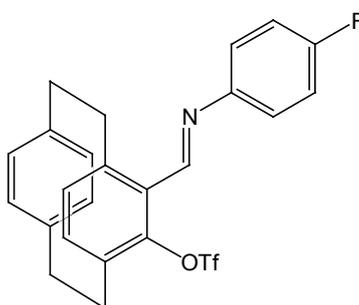
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 154.6, 151.0, 146.1, 143.2, 138.7, 138.0, 136.0, 134.7, 132.7, 132.0, 131.9, 129.6, 129.2, 128.4, 128.0, 125.6, 119.6, 33.6, 33.0, 32.9, 30.3.

**MS** (EI): 459 (M<sup>+</sup>, 19), 327 (24), 326 (82), 234 (16), 233 (22), 223 (21), 222 (100), 221 (11), 194 (41), 193 (11), 105 (13), 104 (23), 77 (16).

**C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>S** (459.48): HRMS: Ber.: 459.1116.

Gef.: 459.1125.

### Darstellung von (4-Trifluormethansulfonyl-5-[2.2]-paracyclophanyliden)-4-fluorphenyl-amin (*rac*-140d)



(4-Hydroxy-5-[2.2]-paracyclophanyliden)-4-fluorphenyl-amin (*rac*-139d) (995 mg, 2.9 mmol) wurde in Pyridin (8 mL) gelöst und nach AAV 3 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (0.68 mL, 4.0 mmol, 1.4 Äquiv.) umgesetzt. Aufarbeiten des Rohprodukts mit *n*-Hexan ergab *rac*-140d (997 mg, 2.1 mmol, 71 %) als braunen Feststoff (Schmp.: 113 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2936 (w), 1628 (m), 1502 (s), 1396 (s), 1247 (m), 1214 (vs), 1141 (s), 1096 (m), 1013 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 8.35 (s, 1H), 7.22-7.18 (m, 2H), 7.10-7.04 (m, 2H), 6.71 (dd,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.64 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 1H), 6.56 (dd,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.46 (dd,  $J$  = 8.1, 1.8 Hz, 1H), 6.41 (dd,  $J$  = 7.8, 2.1 Hz, 1H), 4.24 (ddd,  $J$  = 12.8, 9.6, 1.4 Hz, 1H), 3.36 (ddd,  $J$  = 13.6, 9.9, 3.8 Hz, 1H), 3.19-2.75 (m, 6H).

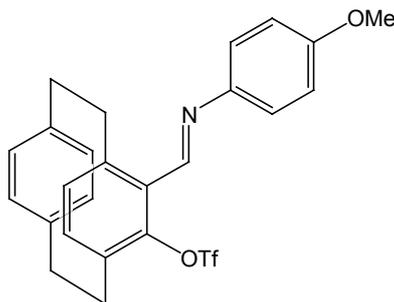
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 155.7, 148.4, 148.3, 147.4, 144.6, 140.0, 139.5, 137.5, 136.1, 134.1, 133.5, 133.4, 131.0, 130.6, 129.4, 122.6, 122.5, 116.7, 116.4, 35.0, 34.5, 34.4, 31.7.

**MS** (EI): 477 (M<sup>+</sup>, 8), 345 (23), 344 (77), 241 (28), 240 (100), 234 (19), 233 (23), 212 (49), 211 (11), 105 (14), 104 (21).

**C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>F<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>S** (477.47): HRMS: Ber.: 477.1022.

Gef.: 477.1042.

**Darstellung von (4-Trifluormethansulfonyl-5-[2.2]-paracyclophanyliden)-4-methoxyphenylamin (*rac*-140e)**



(4-Hydroxy-5-[2.2]-paracyclophanyliden)-4-methoxyphenyl-amin (*rac*-139e) (1.02 g, 2.85 mmol) wurde in Pyridin (8 mL) gelöst und nach AAV 3 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (0.67 mL, 4.0 mmol, 1.4 Äquiv.) umgesetzt. Aufarbeiten des Rohprodukts mit *n*-Hexan ergab *rac*-140e (1.22 g, 2.5 mmol, 87 %) als hellbraunen Feststoff (Schmp.: 134-135 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2933 (w), 1623 (m), 1505 (s), 1421 (m), 1400 (m), 1296 (w), 1248 (s), 1212 (vs), 1140 (m), 1032 (w), 1012 (w).

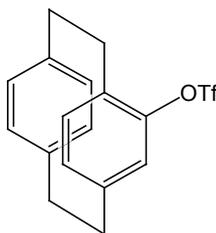
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 8.39 (s, 1H), 7.26-7.21 (m, 2H), 6.95-6.89 (m, 2H), 6.72 (dd,  $J$  = 8.0, 2.0 Hz, 1H), 6.62 (d,  $J$  = 3.9 Hz, 2H), 6.55 (dd,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.44 (td,  $J$  = 7.9, 1.9 Hz, 2H), 4.28 (ddd,  $J$  = 12.7, 9.7, 1.6 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.35 (ddd,  $J$  = 13.8, 9.8, 4.1 Hz, 1H), 3.17-2.74 (m, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 159.3, 153.7, 147.5, 145.3, 144.4, 140.1, 139.4, 137.0, 136.1, 134.1, 133.3, 133.2, 131.0, 130.9, 129.8, 122.5, 115.0, 55.9, 35.1, 34.5, 34.4, 31.7.

**MS** (EI): 489 (M<sup>+</sup>, 15), 357 (24), 356 (69), 253 (32), 252 (100), 234 (12), 233 (18), 224 (32), 105 (10), 104 (13).

**C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>F<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NS** (489.51): HRMS: Ber.: 489.1222.  
Gef.: 489.1242.

**Darstellung von Trifluormethansulfonsäure-[2.2]-paracyclophanylester (*rac*-141)**



4-Hydroxy-[2.2]-paracyclophan (*rac*-124) (3.6 g, 16.0 mmol) wurde in Pyridin (30 mL) gelöst und nach AAV 3 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (3.5 mL, 20.8 mmol, 1.3 Äquiv.) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 1:1) ergab *rac*-141 (5.0 g, 14.1 mmol, 88 %) als orangen Feststoff (Schmp.: 93-94 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, w), 2930 (w), 1606 (w), 1496 (w), 1416 (vs), 1250 (m), 1210 (vs), 1142 (s), 1064 (m).

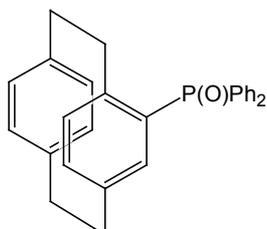
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 6.82 (dd,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.54-6.36 (m, 5H), 6.09 (d,  $J$  = 1.2 Hz, 1H), 3.38-3.29 (m, 1H), 3.13-2.90 (m, 6H), 2.78-2.68 (m, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = 148.5, 143.4, 139.7, 139.5, 136.5, 134.0, 133.4, 132.9, 132.8, 132.4, 129.9, 128.2, 35.5, 35.1, 34.5, 31.9.

**MS** (EI): 356 ( $\text{M}^+$ , 13), 223 (13), 104 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$  (356.36): HRMS : Ber.: 356.0694.  
Gef.: 356.0679.

### Darstellung von [2.2]-Paracyclophanyl-diphenylphosphanoxid (*rac*-142b)



Trifluormethansulfonsäure-[2.2]-paracyclophanylester (*rac*-141) (270 mg, 0.76 mmol), Diphenylphosphanoxid (306 mg, 1.5 mmol, 2 Äquiv.), Palladium(II)acetat (16.9 mg, 0.08 mmol, 10 mol%) und dppb (32.5 mg, 0.08 mmol, 10 mol%) wurden in einem Gemisch aus trockenem Toluol (4 mL) und trockenem Dimethylsulfoxid (2 mL) gelöst und mit Di-*iso*-Propylethylamin (0.52 mL, 3.0 mmol, 4 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 3 d auf 100 °C erhitzt, dann nach dem Abkühlen im ÖPV eingengt. Der Rückstand wurde in  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL) und EtOAc (10 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit EtOAc ( $3 \times 10$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \times 15$  mL) und ges. NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  1:1 + 1 %  $\text{NEt}_3$ ) ergab *rac*-142b (252 mg, 0.6 mmol, 82 %) als farblosen Feststoff (Schmp.: 217-218 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2932 (m), 1629 (br, w), 1437 (m), 1183 (s), 1117 (m), 1104 (m), 556 (vs).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = 7.65-7.58 (m, 2H), 7.50-7.29 (m, 6H), 7.26-7.25 (m, 2H), 7.11 (dd,  $J$  = 8.0, 1.7 Hz, 1H), 6.55-6.42 (m, 4H), 6.22-6.16 (m, 2H), 3.51-3.38 (m, 2H), 3.06-2.61 (m, 6H).

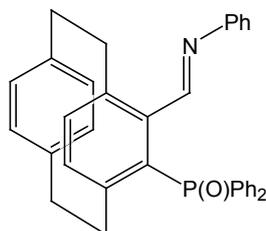
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = 145.1 (d,  $J$  = 7.5 Hz), 139.0, 138.4 (d,  $J$  = 12.8 Hz), 137.9, 135.9, 135.7, 135.1 (d,  $J$  = 12.1 Hz), 133.8, 133.6, 132.5, 131.5 (d,  $J$  = 29.0 Hz), 131.1, 130.9 (d,  $J$  = 12.6 Hz), 130.5-130.3 (m), 129.9, 128.5, 127.3 (d,  $J$  = 7.4 Hz), 127.2 (d,  $J$  = 7.6 Hz), 34.7, 34.6, 34.1, 34.0.

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = 27.8 (s).

**MS** (EI): 409 ( $\text{M}^+ + 1$ , 15), 408 ( $\text{M}^+$ , 51), 305 (22), 304 (100), 303 (36).

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{OP}$  (408.47): HRMS : Ber.: 408.1643.  
Gef.: 408.1629.

### Darstellung von (4-Diphenylphosphoryl-5-[2.2]-paracyclophanyliden)-phenyl-amin (*rac*-**143a**)



(4-Trifluormethansulfonyl-5-[2.2]-paracyclophanyliden)-phenylamin (*rac*-**140b**) (270 mg, 0.59 mmol), Diphenylphosphanoxid (237 mg, 1.2 mmol, 2 Äquiv.), Palladium(II)acetat (13.1 mg, 0.06 mmol, 10 mol%) und dppb (24.8 mg, 0.06 mmol, 10 mol%) wurden in einem Gemisch aus trockenem Toluol (2 mL) und trockenem DMSO (1 mL) gelöst und mit Di-*iso*-propylethylamin (0.38 mL, 2.35 mmol, 4 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 2 d auf 100 °C erhitzt, dann nach dem Abkühlen im ÖPV eingengt. Der Rückstand wurde in H<sub>2</sub>O (5 mL) und EtOAc (5 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit EtOAc (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (2 × 10 mL) und ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 1:1 + 1 % NEt<sub>3</sub>) ergab *rac*-**143a** (88 mg, 0.17 mmol, 29 %) als hellgelbes Öl.

**IR** (KBr): 3426 (br, m), 3053 (m), 2927 (m), 1690 (s), 1601 (s), 1499 (s), 1438 (s), 1309 (w), 1268 (w), 1187 (s), 1116 (m), 1102 (m), 697 (vs).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.69-7.62 (m, 2H), 7.46-7.39 (m, 2H), 7.33-7.24 (m, 2H), 7.19-7.13 (m, 2H), 7.10-7.03 (m, 5H), 6.71 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 6.64-6.61 (m, 2H), 6.54-6.50 (m, 3H), 6.47-6.44 (m, 1H), 4.08-3.99 (m, 1H), 3.20-3.12 (m, 1H), 2.91-2.68 (m, 4H), 3.04-2.95 (m, 1H), 2.59-2.50 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 159.6 (d,  $J$  = 8.7 Hz), 149.8, 147.0 (d,  $J$  = 7.8 Hz), 140.1 (d,  $J$  = 8.5 Hz), 139.3-139.1 (m), 138.2 (d,  $J$  = 39.9 Hz), 137.0, 135.9 (d,  $J$  = 45.7 Hz), 134.9-134.6 (m), 133.1, 131.7, 130.5, 130.0 (d,  $J$  = 6.5 Hz), 129.5-129.3 (m), 128.2-127.3 (m), 125.3, 119.8, 35.5 (d,  $J$  = 5.6 Hz), 34.8, 33.7, 33.3.

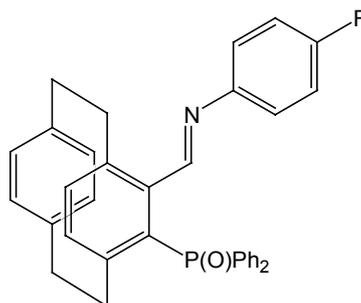
**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$ /ppm = 21.5 (s).

**MS** (EI): 512 (M<sup>+</sup> +1, 24), 511 (M<sup>+</sup>, 64), 510 (26), 408 (15), 407 (54), 406 (100), 330 (16), 282 (13), 104 (11).

**C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>NOP** (511.59): Ber.: 511.2065.

Gef.: 511.2052.

### Darstellung von (4-Diphenylphosphoryl-5-[2.2]-paracyclophanyliden)-4-fluorphenyl-amin (*rac*-**143b**)



(4-Trifluormethansulfonyl-5-[2.2]-paracyclophanyliden)-4-fluorphenylamin (*rac*-**140d**) (347 mg, 0.73 mmol), Diphenylphosphanoxid (295 mg, 1.5 mmol, 2 Äquiv.), Palladium(II)acetat (16.3 mg, 0.07 mmol, 10 mol%) und dppb (31.0 mg, 0.07 mmol, 10 mol%) wurden in einem Gemisch aus trockenem Toluol (4 mL) und trockenem DMSO (2 mL) gelöst und mit Di-*iso*-propylethylamin (0.51 mL, 2.92 mmol, 4 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 24 h auf 110 °C erhitzt, dann nach dem Abkühlen im ÖPV eingeeengt. Der Rückstand wurde in H<sub>2</sub>O (5 mL) und EtOAc (5 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit EtOAc (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (2 × 10 mL) und ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 1:1 + 1 % NEt<sub>3</sub>) ergab *rac*-**143b** (147 mg, 0.28 mmol, 38 %) als braunen Schaum (Schmp.: 82-83 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2927 (w), 1622 (m), 1500 (vs), 1438 (m), 1221 (m), 1189 (m), 1111 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 8.56 (d,  $J$  = 0.9 Hz, 1H), 7.69-7.62 (m, 2H), 7.45-7.38 (m, 2H), 7.33-7.24 (m, 3H), 7.09-7.02 (m, 4H), 6.87-6.81 (m, 2H), 6.70 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 6.64-6.59 (m, 2H), 6.53-6.49 (m, 3H), 6.44-6.40 (m, 1H), 4.03-3.93 (m, 1H), 3.18-3.10 (m, 1H), 3.04-2.93 (m, 1H), 2.89-2.67 (m, 4H), 2.58-2.48 (m, 1H).

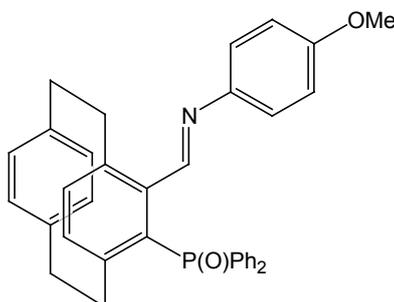
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 147.0 (d,  $J$  = 8.0 Hz), 145.9 (d,  $J$  = 2.3 Hz), 140.0 (d,  $J$  = 8.1 Hz), 139.2, 138.2 (d,  $J$  = 33.1 Hz), 136.7 (d,  $J$  = 36.2 Hz), 135.3 (d,  $J$  = 33.2 Hz), 134.8 (d,  $J$  = 12.3 Hz), 133.1, 131.7, 130.6-129.9 (m), 129.4 (d,  $J$  = 3.0 Hz), 129.3 (d,  $J$  = 3.0 Hz), 128.0, 127.6-127.2 (m), 121.3 (d,  $J$  = 8.3 Hz), 114.3 (d,  $J$  = 22.5 Hz), 35.5 (d,  $J$  = 5.3 Hz), 34.8, 33.7, 33.2.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$ ppm = 21.1 (s).

**MS** (EI): 530 (M<sup>+</sup>, 20), 529 (27), 528 (24), 426 (16), 425 (55), 424 (100), 330 (17), 300 (13), 104 (14).

**C<sub>35</sub>H<sub>29</sub>FNOP** (529.58): HRMS : Ber.: 529.1971.  
Gef.: 529.1946.

### Darstellung von (4-Diphenylphosphoryl-5-[2.2]-paracyclophanyliden)-4-methoxyphenylamin (*rac*-**143c**)



(4-Trifluormethansulfonyl-5-[2.2]-paracyclophanyliden)-4-methoxyphenylamin (*rac*-**140e**) (352 mg, 0.72 mmol), Diphenylphosphanoxid (291 mg, 1.4 mmol, 2 Äquiv.), Palladium(II)acetat (16.1 mg, 0.07 mmol, 10 mol%) und dppb (30.7 mg, 0.07 mmol, 10 mol%) wurden in einem Gemisch aus trockenem Toluol (4 mL) und trockenem DMSO (2 mL) gelöst und mit Di-*iso*-propylethylamin (0.50 mL, 2.88 mmol, 4 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 19 h auf 88 °C erhitzt, dann nach dem Abkühlen im ÖPV eingeeengt. Der Rückstand wurde in H<sub>2</sub>O (5 mL) und EtOAc (5 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit EtOAc (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (2 × 10 mL) und ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 1:1 + 1 % NEt<sub>3</sub>) ergab *rac*-**143c** (155 mg, 0.29 mmol, 40 %) als orangefarbenes Öl.

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2928 (m), 1618 (m), 1504 (vs), 1438 (m), 1295 (m), 1246 (s), 1187 (s), 1110 (m), 1033 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 8.55 (d,  $J$  = 1.2 Hz, 1H), 7.68-7.61 (m, 2H), 7.46-7.39 (m, 2H), 7.29-7.24 (m, 3H), 7.08-7.00 (m, 5H), 6.67 (m, 4H), 6.54-6.42 (m, 4H), 4.03-3.93 (m, 1H), 3.69 (s, 3H), 3.20-3.10 (m, 1H), 3.00-2.45 (m, 5H), 2.56-2.45 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 159.1, 158.7 (d,  $J$  = 8.8 Hz), 148.4 (d,  $J$  = 8.2 Hz), 144.2, 141.9 (d,  $J$  = 8.5 Hz), 140.7 (d,  $J$  = 2.3 Hz), 140.5 (d,  $J$  = 10.2 Hz), 139.9, 139.3, 138.5, 137.7-135.8 (m), 134.5, 133.1, 131.8-130.7 (m), 129.4, 129.0-128.6 (m), 122.6, 114.2, 55.8, 37.0 (d,  $J$  = 5.6 Hz), 36.2, 35.1, 34.7.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$ /ppm = 21.3 (s).

**MS** (EI): 542 (M<sup>+</sup>, 23), 541 (56), 540 (24), 438 (17), 437 (60), 436 (100), 312 (11).

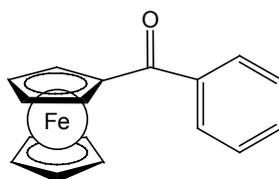
**C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>NO<sub>2</sub>P** (541.62): HRMS : Ber.: 541.2171.

Gef.: 541.2165.

## 6 Experimente zur Synthese neuer Diphosphanliganden basierend auf dem Ferrocen-Grundgerüst

### 6.1 Experimente zur Darstellung neuer TANIAPHOS-analoger Ligandsysteme

#### Darstellung von Benzoylferrocen (**154a**)<sup>216</sup>



Nach AAV 4 wurde Ferrocen (20.8 g, 111.6 mmol) mit Aluminium(III)chlorid (16.4 g, 122.8 mmol, 1.1 Äquiv.) und Benzoylchlorid (14.2 mL, 122.8 mmol, 1.1 Äquiv.) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1 + 1 % CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und ergab das Keton **154a** (22.9 g, 78.9 mmol, 71 %) als roten Feststoff (Schmp.: 106-107 °C, Lit.<sup>216</sup>: 108 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 3114 (w), 3092 (w), 3066 (w), 1627 (vs), 1598 (m), 1578 (m), 1451 (m), 1440 (m), 1376 (m), 1290 (s), 1167 (m), 1057 (m), 1026 (m), 826 (m), 724 (s), 697 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.82-7.79 (m, 2H), 7.47-7.34 (m, 3H), 4.81 (t,  $J$  = 2.0 Hz, 2H), 4.48 (t,  $J$  = 1.8 Hz, 2H), 4.11 (s, 5H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 199.5, 140.2, 131.9, 128.6, 128.5, 78.6, 73.0, 71.9, 70.6.

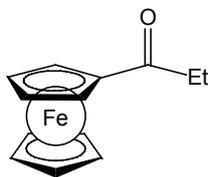
<sup>216</sup> M. Rausch, M. Vogel, H. Rosenberg, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 903.

**MS** (EI): 291 ( $M^+ + 1$ , 29), 290 ( $M^+$ , 100), 288 (9), 197 (6), 133 (6).

**C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>FeO** (290.14): HRMS: Ber.: 290.0394.

Gef.: 290.0395.

### Darstellung von Ethylferrocenylketon (**154b**)<sup>217</sup>



Nach AAV 4 wurde Ferrocen (17.1 g, 91.9 mmol) mit Aluminium(III)chlorid (13.5 g, 101.2 mmol, 1.1 Äquiv.) und Propionsäurechlorid (8.8 mL, 101.1 mmol, 1.1 Äquiv.) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1 + 1 % CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und ergab Ethylferrocenylketon (**154b**) (19.7 g, 81.5 mmol, 89 %) als rotes Öl (Schmp. Lit.<sup>217</sup>: 67-68 °C).

**IR** (KBr): 3930 (br, w), 3097 (m), 2975 (m), 2936 (m), 1669 (vs), 1454 (s), 1413 (m), 1378 (m), 1248 (s), 1106 (m), 1098 (m), 1050 (m), 1026 (m), 1002 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 4.71 (s, 2H), 4.40 (s, 2H), 4.11 (s, 5H), 2.66 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 1.13 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H).

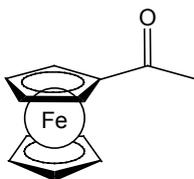
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 205.3, 79.3, 72.4, 70.1, 69.6, 33.1, 8.9.

**MS** (EI): 243 ( $M^+ + 1$ , 25), 242 ( $M^+$ , 100), 240 (10), 213 (60), 186 (19), 185 (87), 129 (59), 128 (16), 121 (32), 56 (14).

**C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>FeO** (242.09): Ber.: C 64.50, H 5.83.

Gef.: C 64.29, H 5.80.

### Darstellung von Acetylferrocen (**154c**)<sup>218</sup>



Nach AAV 4 wurde Ferrocen (10.6 g, 57.2 mmol) mit Aluminium(III)chlorid (8.4 g, 62.9 mmol, 1.1 Äquiv.) und Acetylchlorid (4.5 mL, 62.9 mmol, 1.1 Äquiv.) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1 + 1 % CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Acetylferrocen (**154c**) (11.6 g, 50.9 mmol, 89 %) wurde als roter Feststoff erhalten (Schmp.: 85-86 °C, Lit.<sup>218</sup>: 84-86 °C).

**IR** (KBr): 3436 (br, w), 3096 (w), 1662 (vs), 1457 (m), 1376 (m), 1281 (m), 1115 (w), 1102 (w), 1005 (w).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 4.70 (t,  $J = 2.0$  Hz, 2H), 4.43 (t,  $J = 2.0$  Hz, 2H), 4.13 (s, 5H), 2.32 (s, 3H).

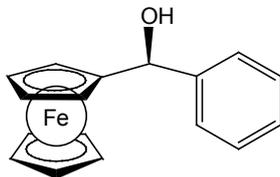
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 202.5, 79.7, 72.7, 70.3, 70.0, 27.8.

<sup>217</sup> W. G. Jary, A.-K. Mahler, T. Purkathofer, J. Baumgartner, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 629, 208.

<sup>218</sup> M. A. Carroll, A. J. P. White, D. A. Widdowson, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1551.

**MS** (EI): 229 ( $M^+ +1$ , 15), 228 ( $M^+$ , 100), 213 (11), 186 (11), 185 (61), 129 (12).  
**C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>FeO** (228.07): Ber.: C 63.20, H 5.30.  
 Gef.: C 63.15, H 5.31.

### Darstellung von (*S*)-( $\alpha$ -Hydroxyphenylmethyl)ferrocen ((*S*)-155a)



Nach AAV 5 wurde Benzoylferrocen (**154a**) (13.1 g, 45.0 mmol) mit dem CBS-Katalysator (*R*)-**5** (3.7 g, 13.5 mmol, 0.3 Äquiv.) und Boran-Dimethylsulfid-Komplex (4.3 mL, 45.0 mmol, 1 Äquiv.) umgesetzt (Zugabezeit: 1 h, Reaktionszeit: 30 min). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1) und ergab den Alkohol (*S*)-**155a** (12.1 g, 41.4 mmol, 92 %, >98 % *ee*) als orangegelben Feststoff (Schmp.: 88-89 °C).

$[\alpha]_D^{20} = +132.2$  ( $c = 0.79$ , CHCl<sub>3</sub>).

**IR** (KBr): 3566 (m), 3401 (br, m), 3082 (m), 3028 (w), 2855 (w), 1652 (br, w), 1494 (m), 1453 (m), 1410 (w), 1320 (w), 1182 (m), 1104 (m), 1048 (m), 1018 (m), 1000 (m), 824 (m), 720 (m), 700 (s), 500 (s), 484 (vs).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.31-7.13 (m, 5H), 5.35 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1H), 4.11 (s, 5H), 4.07 (s, 4H), 2.46 (d,  $J = 3.0$  Hz, 1H).

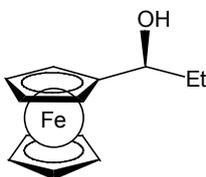
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 142.3, 127.1, 126.4, 125.2, 93.1, 71.0, 67.5, 67.1, 67.0, 66.4, 65.0.

**MS** (EI): 293 ( $M^+ +1$ , 21), 292 ( $M^+$ , 98), 291 ( $M^+ -1$ , 14), 290 (62), 277 (16), 276 (81), 275 (73), 274 (27), 273 (10), 227 (51), 209 (13), 186 (12), 154 (52), 153 (100), 152 (56), 151 (10), 138 (25), 121 (40), 56 (17).

**C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>FeO** (292.15): Ber.: C 69.89, H 5.52.  
 Gef.: C 69.95, H 5.54.

**HPLC** (OD-H, *n*-Heptan/*i*-Propanol 92:8, 0.6 mL/min, 21 °C):  $t_R$ /min = 23.3 (*R*), 37.2 (*S*).

### Darstellung von (*S*)-( $\alpha$ -Hydroxypropyl)ferrocen ((*S*)-155b)



Nach AAV 5 wurde Ethylferrocenylketon (**154b**) (19.2 g, 79.4 mmol) mit dem CBS-Katalysator (*R*)-**5** (6.6 g, 23.8 mmol, 0.3 Äquiv.) und Boran-Dimethylsulfid-Komplex (7.5 mL, 79.4 mmol, 1 Äquiv.) umgesetzt (Zugabezeit: 1 h, Reaktionszeit: 30 min). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1) und ergab den Alkohol (*S*)-**155b** (18.9 g, 77.7 mmol, 98 %, >98 % *ee*) als oranges Öl.

$[\alpha]_D^{20} = +56.9$  ( $c = 1.55$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**IR** (KBr): 3927 (br, w), 3434 (br, m), 3094 (m), 2963 (s), 2932 (m), 2875 (m), 2376 (w), 1643 (br, m), 1463 (m), 1455 (m), 1411 (m), 1385 (m), 1105 (vs), 1090 (m), 1035 (s), 1001 (s), 817 (s).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 4.16\text{-}4.08$  (m, 9H), 1.91 (d,  $J = 3.3$  Hz, 1H), 1.63-1.55 (m, 2H), 0.88 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 94.6, 71.5, 68.6, 68.2, 68.1, 67.7, 65.6, 31.4, 10.8$ .

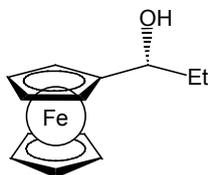
**MS** (EI): 244 ( $\text{M}^+$ , 41), 227 (18), 226 (100), 225 (20), 224 (13), 186 (12), 161 (21), 138 (37), 134 (19), 121 (29), 56 (15).

**$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{FeO}$**  (244.11): HRMS: Ber.: 244.0551.

Gef.: 244.0560.

**HPLC** (OD, *n*-Heptan/*i*-Propanol 92:8, 0.6 mL/min, 21 °C):  $t_R/\text{min} = 12.6$  (*R*), 13.2 (*S*).

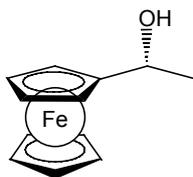
### Darstellung von (*R*)-( $\alpha$ -Hydroxypropyl)ferrocen ((*R*)-156a)



Nach AAV 5 wurde das Keton **154b** (10.8 g, 44.6 mmol) mit dem CBS-Katalysator (*S*)-**5** (4.3 g, 15.6 mmol, 0.3 Äquiv.) und Boran-Dimethylsulfid-Komplex (4.2 mL, 44.6 mmol, 1 Äquiv.) umgesetzt (Zugabezeit: 1 h, Reaktionszeit: 30 min). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  4:1) und ergab den Alkohol (*R*)-**156a** (10.6 g, 43.6 mmol, 98 %, >98 % *ee*) als oranges Öl.

$[\alpha]_D^{20} = -83.6$  ( $c = 0.45$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

### Darstellung von (*R*)-( $\alpha$ -Hydroxyethyl)ferrocen ((*R*)-156b)<sup>33c</sup>



Nach AAV 5 wurde Acetylferrocen (**154c**) (17.5 g, 76.7 mmol) mit dem CBS-Katalysator (*S*)-**5** (6.4 g, 23.0 mmol, 0.3 Äquiv.) und Boran-Dimethylsulfid-Komplex (7.3 mL, 76.7 mmol, 1 Äquiv.) umgesetzt (Zugabezeit: 1 h, Reaktionszeit: 30 min). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1) und ergab den Alkohol (*R*)-**156b** (14.9 g, 65.0 mmol, 85 %, >98 % *ee*) als gelben Feststoff (Schmp.: 77 °C, Lit<sup>33c</sup>: 72-73 °C).

$[\alpha]_D^{20} = -41.2$  ( $c = 0.26$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**IR** (KBr): 3922 (w), 3393 (br, s), 3086 (m), 2972 (m), 2959 (m), 2922 (m), 1642 (br, w), 1456 (m), 1433 (m), 1410 (m), 1364 (m), 1309 (m), 1234 (m), 1105 (s), 1093 (vs), 1071 (m), 1036 (m), 1024 (m), 1011 (m), 1002 (m), 813 (s).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 4.51-4.44 (m, 1H), 4.15-4.08 (m, 9H), 1.86 (d,  $J$  = 4.8 Hz, 1H), 1.37 (d,  $J$  = 6.3 Hz, 3H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 95.1, 68.7, 68.3, 68.2, 66.5, 66.0, 24.1.

**MS** (EI): 213 ( $\text{M}^+$  -OH, 16), 212 (100), 121 (20).

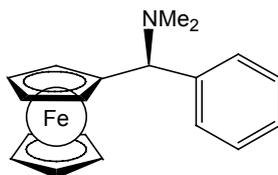
**$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{FeO}$**  (230.08): Ber.: C 62.64, H 6.13.

Gef.: C 62.88, H 6.18.

**HPLC** (OJ, *n*-Heptan/*i*-Propanol 95:5, 0.6 mL/min, 21 °C):  $t_R$ /min = 16.3 (*R*), 18.7 (*S*).

**HPLC** (OD-H, *n*-Heptan/*i*-Propanol 99:1, 0.6 mL/min, 21 °C):  $t_R$ /min = 40.6 (*S*), 42.6 (*R*).

### Darstellung von (*S*)-[ $\alpha$ -(*N,N*-Dimethylamino)phenylmethyl]ferrocen ((*S*)-157a)



(*S*)-( $\alpha$ -Hydroxymethylphenyl)ferrocen ((*S*)-155a) (11.8 g, 40.2 mmol) wurde nach AAV 6 (Methode A) mit Pyridin (40.0 mL) und Essigsäureanhydrid (36.3 mL) umgesetzt. Das als oranges Öl erhaltene Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung nach AAV 7 (Methode A) in Acetonitril (200 mL) gelöst und mit Dimethylamin (45 mL, 40 %ige Lösung in Wasser) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1 + 0.5 %  $\text{NEt}_3$ ) des Rohprodukts ergab das Amin (*S*)-157a (10.9 g, 34.1 mmol, 85 %) als orangegelben Feststoff (Schmp.: 63-64 °C).

$[\alpha]_D^{20} = -135.2$  ( $c = 0.84$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**IR** (KBr): 3436 (br, w), 3088 (w), 2985 (m), 2962 (m), 2942 (m), 2858 (m), 2812 (m), 2762 (m), 1492 (m), 1465 (m), 1453 (m), 1430 (m), 1294 (m), 1202 (m), 1147 (m), 1106 (m), 1038 (m), 1006 (m), 824 (s), 732 (vs), 703 (s), 503 (s), 481 (s).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.43-7.39 (m, 2H), 7.34-7.28 (m, 2H), 7.25-7.18 (m, 1H), 4.12-4.09 (m, 2H), 4.07-4.05 (m, 1H), 4.02-4.00 (m, 1H), 3.70 (s, 1H), 3.66-3.63 (m, 4H), 2.00 (s, 6H).

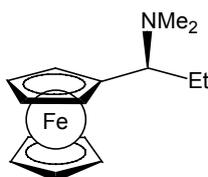
**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 143.9, 128.9, 128.4, 127.5, 90.8, 72.8, 70.9, 69.1, 68.9, 67.7, 66.8, 44.9.

**MS** (EI): 319 ( $\text{M}^+$ , 29), 276 (28), 275 (100), 153 (10), 121 (15).

**$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{FeN}$**  (319.23): HRMS: Ber.: 319.1023.

Gef.: 319.1035.

### Darstellung von (*S*)-[ $\alpha$ -(*N,N*-Dimethylamino)propyl]ferrocen ((*S*)-157b)



(*S*)-( $\alpha$ -Hydroxypropyl)ferrocen ((*S*)-155b) (110 mg, 0.45 mmol) wurde nach AAV 6 (Methode A) mit Pyridin (0.6 mL) und Essigsäureanhydrid (0.4 mL) umgesetzt. Das als oranges Öl erhaltene Acetat wurde ohne weitere Reinigung in einem

Hochdruckreaktionsgefäß in Acetonitril (2 mL) gelöst und mit Dimethylamin (2 mL, 40 %ige Lösung in Wasser) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 19 h bei 60 °C gerührt und anschließend im ÖPV eingengt. Säure-Base-Aufarbeitung des Rohprodukts ergab das Amin (*S*)-**157b** (106 mg, 0.39 mmol, 87 %) als orangegelben Feststoff (Schmp.: 66-67 °C).

$[\alpha]_D^{20} = +54.8$  ( $c = 1.39$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**IR** (KBr): 3464 (br, w), 3102 (m), 3088 (m), 2960 (s), 2931 (vs), 2884 (m), 2870 (m), 2851 (m), 2818 (m), 2776 (m), 1768 (w), 1738 (w), 1636 (w), 1472 (m), 1446 (m), 1264 (m), 1255 (m), 1228 (m), 1105 (s), 1024 (m), 1002 (m), 988 (s), 822 (s), 514 (s), 482 (s).

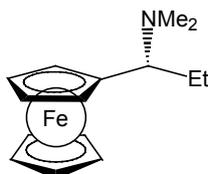
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ ppm = 4.06-3.99 (m, 8H), 3.94-3.93 (m, 1H), 3.18 (dd,  $J = 11.0, 3.5$  Hz, 1H), 2.03-1.93 (m, 7H), 1.73-1.57 (m, 1H), 1.03 (t,  $J = 1.4$  Hz, 3H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ ppm = 86.1, 69.7, 68.9, 67.8, 67.5, 67.2, 65.3, 40.9, 24.8, 12.7.

**MS** (EI): 271 ( $\text{M}^+$ , 23), 243 (15), 242 (100), 227 (18), 226 (18).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeN}$  (271.18): Ber.: C 66.44, H 7.81, N 5.17.  
Gef.: C 66.23, H 7.70, N 5.09.

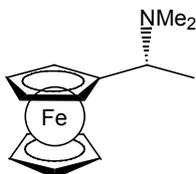
### Darstellung von (*R*)-[ $\alpha$ -(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]ferrocen ((*R*)-**158a**)



(*R*)-( $\alpha$ -Hydroxypropyl)ferrocen ((*R*)-**156a**) (9.98 g, 40.9 mmol) wurde nach AAV 6 (Methode B) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (140 mL) gelöst und mit Pyridin (9.9 mL, 122.4 mmol, 3 Äquiv.) und Chloressigsäurechlorid (4.9 mL, 61.6 mmol, 1.5 Äquiv.) umgesetzt. Das als oranges Öl erhaltene Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung nach AAV 7 (Methode B) in Acetonitril (99 mL) gelöst und mit Dimethylamin (99 mL, 40 %ige Lösung in Wasser) umgesetzt. Säure-Base-Reinigung des Rohprodukts ergab das Amin (*R*)-**158a** (9.97 g, 36.8 mmol, 90 %) als orangen Feststoff (Schmp.: 67 °C).

$[\alpha]_D^{20} = -57.1$  ( $c = 0.50$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

### Darstellung von (*R*)-[ $\alpha$ -(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]ferrocen ((*R*)-**158b**)<sup>28a</sup>



(*R*)-( $\alpha$ -Hydroxyethyl)ferrocen ((*R*)-**156b**) (14.7 g, 64.1 mmol) wurde nach AAV 6 (Methode A) mit Pyridin (100 mL) und Essigsäureanhydrid (44 mL) umgesetzt. Das als oranges Öl erhaltene Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung nach AAV 7 (Methode A) in MeOH (220 mL) gelöst und mit Dimethylamin (44 mL, 40 %ige Lösung in  $\text{H}_2\text{O}$ ) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1 + 0.5 %  $\text{NEt}_3$ ) des Rohprodukts ergab das Amin (*R*)-**158b** (5.5 g, 21.4 mmol, 34 %) als orangegelbes Öl.

$[\alpha]_D^{20} = +8.3$  ( $c = 2.65$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**IR** (KBr): 3928 (w), 3094 (m), 2972 (s), 2935 (s), 2897 (m), 2856 (m), 2819 (s), 2777 (s), 1642 (br, w), 1472 (m), 1455 (s), 1367 (m), 1299 (m), 1261 (m), 1230 (m), 1215 (m), 1181 (m), 1156 (m), 1106 (s), 1083 (m), 1071 (m), 1040 (s), 1001 (m), 817 (vs).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ ppm = 4.08-4.03 (m, 9H), 3.54 (q,  $J = 6.9$  Hz, 1H), 2.02 (s, 6H), 1.38 (d,  $J = 7.2$  Hz, 3H).

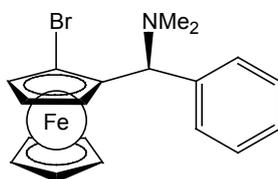
**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ ppm = 87.5, 69.8, 69.0, 67.8, 67.6, 67.3, 59.1, 41.0, 16.5.

**MS** (EI): 258 ( $\text{M}^+ + 1$ , 13), 257 ( $\text{M}^+$ , 95), 243 (13), 242 (100), 227 (10), 214 (22), 213 (100), 212 (40), 186 (38), 121 (41), 72 (12), 56 (11).

**$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{FeN}$**  (257.15): HRMS: Ber.: 257.0867.

Gef.: 257.0845.

### Darstellung von (*R<sub>p</sub>*)-1-Brom-2-[ $\alpha$ -(*S*)-(N,N-dimethylamino)phenylmethyl]ferrocen ((*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-159a)



(*S*)-[ $\alpha$ -(N,N-Dimethylamino)phenylmethyl]ferrocen ((*S*)-157a) (6.2 g, 19.5 mmol) wurde in trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (138 mL) gelöst und nach AAV 8 mit *t*-BuLi (16.8 mL, 29.2 mmol, 1.74 M Lösung in Pentan, 1.5 Äquiv.) und Dibromtetrachlorethan (12.7 g, 38.9 mmol, 2 Äquiv.) in trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  1:1 + 0.5 %  $\text{NEt}_3$ ) des Rohprodukts ergab (*R<sub>p</sub>*)-1-Brom-2-[ $\alpha$ -(*S*)-(N,N-dimethylamino)phenylmethyl]ferrocen ((*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-159a) (960 mg, 2.4 mmol, 12 %, *d.r.* >99:<1) als orangen Feststoff (Schmp.: 96-97 °C).

$[\alpha]_D^{20} = -74.3$  ( $c = 0.90$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**IR** (KBr): 3437 (br, m), 3067 (w), 3033 (w), 2978 (m), 2952 (m), 2858 (m), 2813 (m), 2767 (vs), 1641 (br, w), 1489 (m), 1465 (m), 1452 (m), 1374 (w), 1288 (m), 1242 (m), 1188 (m), 1106 (m), 1008 (m), 824 (s), 731 (s), 702 (s).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.54-7.50 (m, 2H), 7.38-7.33 (m, 2H), 7.28-7.22 (m, 1H), 4.36-4.34 (m, 1H), 4.24-4.23 (m, 1H), 4.10-4.08 (m, 1H), 3.91 (s, 1H), 3.57 (s, 1H), 2.02 (s, 6H).

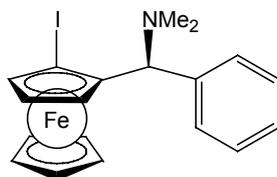
**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ ppm = 144.9, 128.7, 128.6, 127.7, 89.9, 81.5, 71.6, 71.3, 69.7, 69.1, 67.2, 66.0, 44.9.

**MS** (EI): 399 ( $\text{M}^+ + 1$ , 14), 397 ( $\text{M}^+ - 1$ , 16), 356 (13), 355 (54), 354 (12), 353 (62), 309 (14), 275 (21), 274 (22), 273 (100), 217 (29), 216 (14), 215 (41), 203 (11), 202 (33), 154 (46), 153 (73), 134 (75), 121 (29), 56 (19), 43 (41).

**$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BrFeN}$**  (398.12): Ber.: C 57.32, H 5.06, N 3.52, Br 20.07.

Gef.: C 57.59, H 5.14, N 3.44, Br 19.44.

### Darstellung von (*R<sub>p</sub>*)-1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*S*)-(N,N-dimethylamino)phenylmethyl]ferrocen ((*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-159b)



(*S*)-[ $\alpha$ -(N,N-Dimethylamino)phenylmethyl]ferrocen ((*S*)-157a) (614 mg, 1.92 mmol) wurde in trockenem Et<sub>2</sub>O (14 mL) gelöst und nach AAV 8 mit *t*-BuLi (3.6 mL, 2.9 mmol, 0.8 M Lösung in Pentan, 1.5 Äquiv.) und Iod (976 mg, 3.9 mmol, 2 Äquiv.) in trockenem THF (5 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1 + 0.5 % NEt<sub>3</sub>) des Rohprodukts ergab (*R<sub>p</sub>*)-1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*S*)-(N,N-dimethylamino)phenylmethyl]ferrocen ((*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-159b) (716 mg, 1.6 mmol, 84 %, *d.r.* >99:<1) als orangen Feststoff (Schmp.: 95-96 °C).

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -72.9 (*c* = 0.77, CHCl<sub>3</sub>).

IR (KBr): 3436 (br, vs), 2935 (m), 2856 (m), 2810 (m), 1636 (br, m), 1450 (m), 1366 (w), 1186 (m), 1106 (m), 1006 (m).

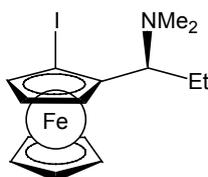
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ 'ppm = 7.54-7.50 (m, 2H), 7.39-7.33 (m, 2H), 7.27-7.21 (m, 1H), 4.37-4.35 (m, 1H), 4.29-4.27 (m, 1H), 4.21-4.19 (m, 1H), 3.81 (s, 1H), 3.52-3.50 (m, 5H), 2.02 (s, 6H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ 'ppm = 145.2, 128.7, 128.6, 127.7, 92.3, 73.6, 72.1, 71.4, 69.8, 66.5, 45.0.

MS (EI): 445 (M<sup>+</sup>, 34), 402 (24), 401 (100), 275 (14), 274 (17), 273 (60), 217 (16), 215 (16), 202 (15), 153 (20), 152 (29), 134 (32), 121 (15).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>FeIN (445.12): HRMS: Ber.: 444.9990.  
Gef.: 444.9971.

### Darstellung von (*R<sub>p</sub>*)-1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*S*)-(N,N-dimethylamino)propyl]ferrocen ((*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-159c)



(*S*)-[ $\alpha$ -(N,N-Dimethylamino)propyl]ferrocen ((*S*)-157b) (4.1 g, 15.1 mmol) wurde in trockenem Et<sub>2</sub>O (100 mL) gelöst und nach AAV 8 mit *t*-BuLi (14.1 mL, 22.6 mmol, 1.6 M Lösung in Pentan, 1.5 Äquiv.) und Iod (5.7 g, 22.6 mmol, 1.5 Äquiv.) in trockenem THF (40 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1 + 0.5 % NEt<sub>3</sub>) des Rohprodukts ergab (*R<sub>p</sub>*)-1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*S*)-(N,N-dimethylamino)propyl]ferrocen ((*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-159c) (3.7 g, 9.3 mmol, 62 %, *d.r.* >99:<1) als orangen Feststoff (Schmp.: 96-97 °C).

$[\alpha]_D^{20} = +26.2$  ( $c = 1.14$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**IR** (KBr): 3436 (br, w), 3090 (w), 2963 (s), 2929 (s), 2818 (m), 2778 (m), 1644 (w), 1470 (m), 1449 (m), 1366 (m), 1259 (m), 1230 (m), 1198 (m), 1154 (m), 1106 (s), 1043 (m), 992 (s), 818 (s), 506 (s), 485 (vs).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 4.39 (s, 1H), 4.17 (s, 1H), 4.05 (s, 5H), 3.97 (s, 1H), 3.30 (dd,  $J = 10.5, 3.3$  Hz, 1H), 2.09-2.01 (m, 7H), 1.85-1.70 (m, 1H), 1.08 (t,  $J = 1.7$  Hz, 3H).

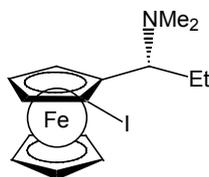
**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 89.1, 74.5, 72.1, 68.5, 66.4, 63.2, 45.7, 41.5, 26.4, 12.8.

**MS** (EI): 397 ( $\text{M}^+$ , 42), 369 (22), 368 (100), 353 (20), 312 (12), 226 (20), 184 (11), 121 (16), 86 (27), 56 (10).

**$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{FeIN}$**  (397.08): HRMS: Ber.: 396.9990.

Gef.: 397.0005.

### Darstellung von (*S<sub>p</sub>*)-1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*R*)-(N,N-dimethylamino)propyl]ferrocen ((*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**160a**)<sup>219</sup>



(*R*)-[ $\alpha$ -(N,N-Dimethylamino)propyl]ferrocen ((*R*)-**158a**) (1.3 g, 4.8 mmol) wurde in trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (40 mL) gelöst und nach AAV 8 mit *t*-BuLi (3.5 mL, 5.3 mmol, 1.5 M Lösung in Pentan, 1.1 Äquiv.) und Iod (1.4 g, 5.5 mmol, 1.15 Äquiv.) in trockenem THF (15 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1 + 0.5 %  $\text{NEt}_3$ ) des Rohprodukts ergab (*S<sub>p</sub>*)-1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*R*)-(N,N-dimethylamino)propyl]ferrocen ((*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**160a**) (1.36 g, 3.43 mmol, 72 %, *d.r.* >99:<1) als orangenen Feststoff (Schmp.: 100 - 101 °C).

$[\alpha]_D^{20} = -29.7$  ( $c = 0.89$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 3090 (m), 2978 (m), 2928 (s), 2882 (m), 2778 (m), 1637 (br, w), 1470 (m), 1449 (m), 1366 (m), 1354 (m), 1259 (m), 1230 (m), 1198 (m), 1154 (m), 1106 (s), 992 (s), 485 (vs).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 4.40-4.38 (m, 1H), 4.17 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 4.05 (s, 5H), 3.97-3.96 (m, 1H), 3.30 (dd,  $J = 10.5, 3.6$  Hz, 1H), 2.12-2.00 (m, 7H), 1.87-1.70 (m, 1H), 1.08 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 89.1, 74.5, 72.1, 68.5, 66.4, 63.2, 45.7, 41.5, 26.4, 12.8.

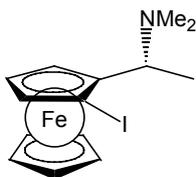
**MS** (EI): 397 ( $\text{M}^+$ , 41), 369 (14), 368 (100), 353 (24), 352 (17), 226 (32), 184 (18), 184 (10), 169 (11), 154 (10), 153 (13), 141 (13), 121 (35), 86 (53), 77 (15), 56 (20), 42 (18).

**$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{FeIN}$**  (397.08): Ber.: C 45.37, H 5.08, N 3.53, I 31.96.

Gef.: C 45.30, H 5.00, N 3.44, I 31.93.

<sup>219</sup> Aufgrund der unterschiedlichen Zahlenwerte für Schmelzpunkt und Drehwert wurden hier und im folgenden die gesamten Analysenergebnisse für die Enantiomeren aufgeführt.

### Darstellung von (*S<sub>p</sub>*)-1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*R*)-(*N,N*-dimethylamino)ethyl]ferrocen ((*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-160b)



(*R*)-[ $\alpha$ -(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]ferrocen ((*R*)-158b) (1.7 g, 6.6 mmol) wurde in trockenem Et<sub>2</sub>O (50 mL) gelöst und nach AAV 8 mit *t*-BuLi (4.8 mL, 7.2 mmol, 1.5 M Lösung in Pentan, 1.1 Äquiv.) und Iod (2.0 g, 7.9 mmol, 1.2 Äquiv.) in trockenem THF (20 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 1:1 + 0.5 % NEt<sub>3</sub>) des Rohprodukts ergab (*S<sub>p</sub>*)-1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*R*)-(*N,N*-dimethylamino)ethyl]ferrocen ((*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-160b) (1.99 g, 5.18 mmol, 79 %, *d.r.* >99:<1) als oranges Öl.

$[\alpha]_D^{20} = -0.33$  (*c* = 0.61, CHCl<sub>3</sub>).

IR (KBr): 3094 (m), 2971 (s), 2935 (vs), 2856 (m), 2817 (s), 2773 (s), 1642 (br, w), 1451 (s), 1373 (m), 1262 (m), 1194 (m), 1156 (m), 1106 (m), 1089 (m), 1057 (m), 1002 (m), 919 (s), 821 (s).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 4.40-4.38 (m, 1H), 4.18-4.16 (m, 1H), 4.09-4.07 (m, 1H), 4.05 (s, 5H), 3.55 (q, *J* = 6.8 Hz, 1H), 2.08 (s, 6H), 1.43 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H).

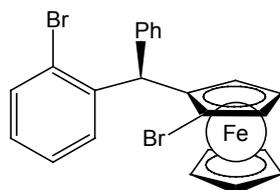
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 90.6, 74.7, 72.1, 68.6, 66.0, 58.0, 45.9, 41.6, 16.3.

MS (EI): 384 (M<sup>+</sup> +1, 19), 383 (M<sup>+</sup>, 100), 369 (14), 368 (79), 340 (18), 339 (97), 338 (72), 337 (12), 336 (10), 312 (41), 213 (16), 212 (18), 211 (12), 208 (10), 184 (13), 155 (20), 154 (13), 153 (30), 152 (12), 128 (11), 121 (28), 72 (21), 56 (16).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>FeIN (383.05): HRMS: Ber.: 382.9833.

Gef.: 382.9846.

### Darstellung von (*R<sub>p</sub>*)-1-Brom-2-[ $\alpha$ -(*R*)-(o-bromphenyl)phenylmethyl]ferrocen ((*R<sub>p</sub>*)-(*R*)-161a)



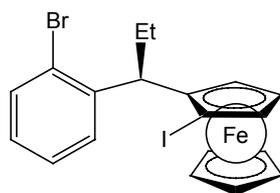
(*R<sub>p</sub>*)-1-Brom-2-[ $\alpha$ -(*S*)-(*N,N*-dimethylamino)phenylmethyl]ferrocen ((*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-159a) (334 mg, 0.84 mmol) wurde in trockenem THF (4 mL) gelöst und nach AAV 9 mit *o*-Bromiodbenzol (0.16 mL, 1.3 mmol, 1.5 Äquiv.), *iso*-Propylmagnesiumchlorid (0.7 mL, 1.3 mmol, 1.95 M Lösung in THF, 1.55 Äquiv.), ZnBr<sub>2</sub> (0.9 mL, 1.6 mmol, 1.7 M Lösung in THF, 1.8 Äquiv.) und Acetylchlorid (0.08 mL, 1.0 mmol, 1.2 Äquiv.) in trockenem THF (4 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 9:1) des Rohprodukts ergab (*R<sub>p</sub>*)-1-Brom-2-[ $\alpha$ -(*R*)-(o-bromphenyl)phenylmethyl]ferrocen ((*R<sub>p</sub>*)-(*R*)-161a) (423 mg, 0.8 mmol, 99 %, *d.r.* 92:8) als orangen Feststoff (Schmp.: 116-117 °C).

$[\alpha]_D^{20} = -79.6$  (*c* = 0.73, CHCl<sub>3</sub>).

IR (KBr): 3431 (br, m), 3056 (w), 3027 (w), 1638 (br, w), 1563 (w), 1492 (w), 1462 (m), 1106 (m), 1022 (m), 1001 (m), 750 (s), 703 (s), 492 (vs).



### Darstellung von (*R<sub>p</sub>*)-1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*R*)-(o-bromphenyl)propyl]ferrocen ((*R<sub>p</sub>*)-(*R*)-161c)<sup>219</sup>



(*R<sub>p</sub>*)-1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*S*)-(N,N-dimethylamino)propyl]ferrocen ((*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-159c) (2.1 g, 5.2 mmol) wurde in trockenem THF (20 mL) gelöst und nach AAV 9 mit *o*-Bromiodbenzol (1.0 mL, 7.8 mmol, 1.5 Äquiv.), *iso*-Propylmagnesiumchlorid (4.2 mL, 8.1 mmol, 1.95 M Lösung in THF, 1.55 Äquiv.), ZnBr<sub>2</sub> (5.5 mL, 9.4 mmol, 1.7 M Lösung in THF, 1.8 Äquiv.) und Acetylchlorid (0.56 mL, 6.3 mmol, 1.2 Äquiv.) in trockenem THF (20 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 20:1) des Rohprodukts und Umkristallisieren aus Et<sub>2</sub>O ergab (*R<sub>p</sub>*)-1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*R*)-(o-bromphenyl)propyl]ferrocen ((*R<sub>p</sub>*)-(*R*)-161c) (1.8 g, 3.6 mmol, 69 %, *d.r.* >99:<1) als orangen Feststoff (Schmp.: 95-96 °C).

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +95.2 (c = 2.51, CHCl<sub>3</sub>).

IR (KBr): 3436 (br, m), 3092 (w), 3054 (w), 2963 (m), 2926 (m), 1641 (br, w), 1466 (s), 1428 (m), 1370 (m), 1106 (m), 1019 (m), 1001 (m), 824 (s), 809 (m), 747 (vs).

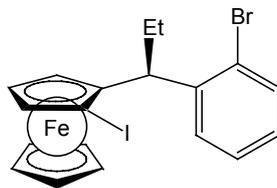
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.43 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.02 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.89 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.74 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 4.33 (s, 1H), 4.29 (s, 1H), 4.23 (dd, *J* = 9.9, 4.2 Hz, 1H), 4.15-4.11 (m, 5H), 2.35-2.22 (m, 1H), 1.81-1.66 (m, 1H), 0.96 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 144.3, 132.7, 129.6, 127.8, 127.7, 126.2, 94.9, 75.3, 72.2, 68.2, 66.7, 45.5, 44.8, 30.1, 12.4.

MS (EI): 510 (M<sup>+</sup>+1, 15), 509 (M<sup>+</sup>, 3), 508 (M<sup>+</sup>-1, 100), 217 (4), 215 (4), 152 (5).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>BrFeI (509.00): Ber.: C 44.83, H 3.56, Br 15.70, I 24.93.  
Gef.: C 45.01, H 3.38, Br 16.39, I 25.08.

### Darstellung von (*S<sub>p</sub>*)-1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*S*)-(o-bromphenyl)propyl]ferrocen ((*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-162a)<sup>219</sup>



(*S<sub>p</sub>*)-1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*R*)-(N,N-dimethylamino)propyl]ferrocen ((*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-160a) (217 mg, 0.55 mmol) wurde in trockenem THF (4 mL) gelöst und nach AAV 9 mit *o*-Bromiodbenzol (0.10 mL, 0.78 mmol, 1.4 Äquiv.), *iso*-Propylmagnesiumchlorid (0.43 mL, 0.84 mmol, 1.95 M Lösung in THF, 1.53 Äquiv.), ZnBr<sub>2</sub> (0.57 mL, 0.98 mmol, 1.72 M Lösung in THF, 1.8 Äquiv.) und Acetylchlorid (0.05 mL, 0.70 mmol, 1.3 Äquiv.) in trockenem THF (4 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 20:1) des Rohprodukts und Umkristallisieren aus Et<sub>2</sub>O ergaben (*S<sub>p</sub>*)-1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*S*)-(o-bromphenyl)propyl]ferrocen ((*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-162a) (196 mg, 0.39 mmol, 71 %, *d.r.* >99:<1) als orangen Feststoff (Schmp.: 101-102 °C).

$[\alpha]_D^{20} = -118.4$  ( $c = 0.44$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**IR** (KBr): 3436 (br, vs), 3092 (w), 2957 (m), 2927 (m), 1636 (br, m), 1564 (w), 1467 (m), 1106 (m), 1022 (m).

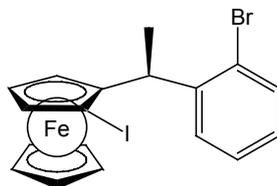
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.43 (dd,  $J = 8.1, 1.2$  Hz, 1H), 7.02 (td,  $J = 7.6, 1.3$  Hz, 1H), 6.92-6.86 (m, 1H), 6.74 (dd,  $J = 7.7, 1.7$  Hz, 1H), 4.33 (dd,  $J = 1.2, 2.4$  Hz, 1H), 4.30-4.29 (m, 1H), 4.23 (dd,  $J = 10.1, 4.4$  Hz, 1H), 4.15-4.13 (m, 1H), 4.13-4.10 (m, 5H), 2.35-2.22 (m, 1H), 1.81-1.66 (m, 1H), 0.96 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 144.3, 132.7, 129.6, 127.9, 127.7, 126.2, 94.9, 75.3, 72.2, 68.2, 66.7, 45.5, 44.8, 30.1, 12.4.

**MS** (EI): 511 ( $\text{M}^+ + 2$ , 20), 510 ( $\text{M}^+ + 1$ , 90), 509 ( $\text{M}^+$ , 22), 508 (100), 481 (10), 479 (11), 273 (11), 217 (48), 216 (21), 215 (37), 202 (46), 180 (10), 179 (14), 178 (12), 166 (17), 165 (40), 153 (14), 152 (61), 151 (14), 121 (16).

**$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{BrFeI}$**  (509.00):  
 Ber.: C 44.83, H 3.56, Br 15.70, I 24.93.  
 Gef.: C 44.79, H 3.32, Br 15.48, I 24.91.

### Darstellung von ( $S_p$ )-1-Iod-2- $[\alpha(S)$ -(*o*-bromphenyl)ethyl]ferrocen (( $S_p$ )-( $S$ )-162b)



( $S_p$ )-1-Iod-2- $[\alpha(R)$ -(*N,N*-dimethylamino)ethyl]ferrocen (( $S_p$ )-( $R$ )-160b) (1.9 g, 4.9 mmol) wurde in trockenem THF (30 mL) gelöst und nach AAV 9 mit *o*-Bromiodbenzol (0.92 mL, 7.3 mmol, 1.5 Äquiv.), *iso*-Propylmagnesiumchlorid (3.9 mL, 7.6 mmol, 1.95 M Lösung in THF, 1.55 Äquiv.),  $\text{ZnBr}_2$  (5.1 mL, 8.8 mmol, 1.72 M Lösung in THF, 1.8 Äquiv.) und Acetylchlorid (0.51 mL, 5.86 mmol, 1.2 Äquiv.) in trockenem THF (30 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Pentan) des Rohprodukts und Umkristallisieren aus  $\text{Et}_2\text{O}$  ergab ( $S_p$ )-1-Iod-2- $[\alpha(S)$ -(*o*-bromphenyl)ethyl]ferrocen (( $S_p$ )-( $S$ )-162b) (2.4 g, 4.9 mmol, 99 %, *d.r.* >99:<1) als orangenen Feststoff (Schmp.: 103-104 °C).

$[\alpha]_D^{20} = -52.1$  ( $c = 1.65$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 2967 (m), 1628 (br, w), 1468 (m), 1458 (m), 1373 (w), 1251 (w), 1240 (w), 1106 (m), 1022 (s), 758 (vs).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.43 (dd,  $J = 8.0, 1.4$  Hz, 1H), 7.00 (td,  $J = 7.6, 3.9$  Hz, 1H), 6.90 (td,  $J = 7.6, 1.7$  Hz, 1H), 6.65 (dd,  $J = 7.7, 1.7$  Hz, 1H), 4.39-4.32 (m, 3H), 4.19 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 4.12 (s, 5H), 1.51 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 144.5, 131.4, 127.3, 126.5, 126.4, 123.0, 92.7, 74.0, 70.7, 66.8, 65.3, 43.9, 38.8, 19.6.

**MS** (EI): 497 ( $\text{M}^+ + 2$ , 20), 496 ( $\text{M}^+ + 1$ , 88), 495 ( $\text{M}^+$ , 21), 494 (100), 288 (15), 273 (12), 217 (36), 216 (17), 215 (29), 202 (28), 167 (53), 166 (56), 165 (83), 153 (13), 152 (69), 151 (13), 121 (25), 115 (11), 58 (13), 56 (12), 43 (37).

**$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BrFeI}$**  (494.97):  
 HRMS: Ber.: 493.8829.  
 Gef.: 493.8860.



2.3 Äquiv.) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 20:1) des Rohprodukts ergab das Diphosphan (*R<sub>p</sub>*)-(*R*)-**163b** (91 mg, 0.14 mmol, 36 %, *d.r.* >99:<1) als orangen Schaum (Schmp.: 150-151 °C).

$[\alpha]_D^{20} = +313.1$  (*c* = 0.19, CHCl<sub>3</sub>).

**IR** (KBr): 3436 (br, vs), 2927 (w), 1629 (br, m), 1479 (w), 1434 (w), 743 (m), 697 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.54-7.48 (m, 2H), 7.27-7.20 (m, 8H), 7.09-6.95 (m, 7H), 6.88-6.70 (m, 5H), 6.51-6.45 (m, 2H), 6.26 (br s, 1H), 4.48 (br s, 1H), 4.23 (s, 1H), 3.90 (s, 5H), 3.78 (br s, 1H), 2.32-2.34 (m, 1H), 1.79-1.76 (m, 1H), 0.53-0.49 (m, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 150.3 (d, *J* = 27.6 Hz), 139.2 (d, *J* = 8.3 Hz), 138.3 (d, *J* = 12.3 Hz), 138.0-137.8 (m), 136.9 (d, *J* = 41.7 Hz), 134.7 (d, *J* = 30.0 Hz), 134.0, 133.1 (d, *J* = 19.9 Hz), 132.2 (d, *J* = 17.5 Hz), 127.9, 127.2 (d, *J* = 3.7 Hz), 127.1, 126.8 (d, *J* = 7.1 Hz), 126.5, 126.1 (d, *J* = 5.3 Hz), 125.5, 124.5, 100.3 (d, *J* = 30.0 Hz), 73.7 (d, *J* = 12.4 Hz), 70.3 (d, *J* = 4.3 Hz), 69.0 (d, *J* = 3.2 Hz), 68.7, 67.9, 41.2-40.8 (m), 29.5, 11.7.

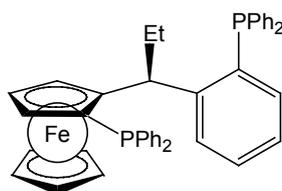
**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$ ppm = -19.2 (d, *J* = 37.0 Hz), -21.7 (d, *J* = 36.6 Hz).

**MS** (EI): 672 (M<sup>+</sup>, 20), 488 (38), 487 (100), 410 (16), 337 (18), 183 (19).

**C<sub>43</sub>H<sub>38</sub>FeP<sub>2</sub>** (672.55): HRMS: Ber.: 672.1798.

Gef.: 672.1788.

**Darstellung von (*S<sub>p</sub>*)-1-Diphenylphosphan-2-[ $\alpha$ -(*S*)-(o-diphenylphosphanphenyl)propyl]ferrocen ((*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**164a**)<sup>219</sup>**



(*S<sub>p</sub>*)-1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*S*)-(o-bromphenyl)propyl]ferrocen ((*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**162a**) (169 mg, 0.33 mmol) wurde in trockenem THF (3 mL) gelöst und nach AAV 10 mit *t*-BuLi (0.93 mL, 1.4 mmol, 1.5 M Lösung in Pentan, 4.2 Äquiv.) und Chlordiphenylphosphan (0.14 mL, 0.76 mmol, 2.3 Äquiv.) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 20:1 + 1% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) des Rohprodukts ergab das Diphosphan (*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**164a** (89 mg, 0.13 mmol, 40 %, *d.r.* >99:<1) als orangen Schaum (Schmp.: 93-93.5 °C).

$[\alpha]_D^{20} = -314.7$  (*c* = 0.27, CHCl<sub>3</sub>).

**IR** (KBr): 3436 (br, m), 3051 (m), 2962 (m), 2929 (w), 2872 (w), 1629 (br, w), 1586 (w), 1479 (m), 1465 (m), 1434 (m), 1164 (m), 1107 (m), 742 (s), 697 (vs).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.54-7.49 (m, 2H), 7.29-7.11 (m, 8H), 7.11-6.95 (m, 7H), 6.87-6.72 (m, 5H), 6.51-6.46 (m, 2H), 5.27 (br s, 1H), 4.49 (br s, 1H), 4.25 (s, 1H), 3.91 (s, 5H), 3.79 (br s, 1H), 2.30-2.24 (m, 1H), 1.77 (br s, 1H), 0.51 (t, *J* = 6.5 Hz, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 139.3 (d, *J* = 10.9 Hz), 138.4 (d, *J* = 12.6 Hz), 137.9 (d, *J* = 10.6 Hz), 136.9 (d, *J* = 10.2 Hz), 134.8 (d, *J* = 22.0 Hz), 134.0 (d, *J* = 2.6 Hz), 133.2 (d, *J* = 20.4 Hz), 132.3 (d, *J* = 17.3 Hz), 130.6 (d, *J* = 16.8 Hz), 127.9-127.1 (m), 126.8 (d, *J* = 7.6 Hz), 126.5-125.4 (m), 124.5, 100.5-100.1 (m), 73.8 (d, *J* = 12.7 Hz), 70.3 (d, *J* = 4.7 Hz), 69.0-68.7 (m), 67.9, 41.1-40.8 (m), 29.6-29.5 (m), 11.7.

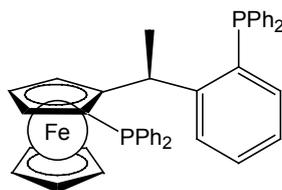
**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$ ppm = -19.2 (d, *J* = 37.0 Hz), -21.7 (d, *J* = 36.7 Hz).

**MS** (EI): 673 (M<sup>+</sup>, 11), 489 (43), 488 (100), 458 (10), 421 (11), 337 (21), 183 (17).

**C<sub>43</sub>H<sub>38</sub>FeP<sub>2</sub>** (672.55): HRMS: Ber.: 673.1876 (M<sup>+</sup> + H).

Gef.: 673.1887 (M<sup>+</sup> + H).

### Darstellung von (*S<sub>p</sub>*)-1-Diphenylphosphan-2-[ $\alpha$ -(*S*)-(o-diphenylphosphanphenyl)ethyl]-ferrocen ((*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-164b)



(*S<sub>p</sub>*)-1-Iod-2-[ $\alpha$ -(*S*)-(o-bromphenyl)ethyl]ferrocen ((*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**162b**) (269 mg, 0.54 mmol) wurde in trockenem THF (5 mL) gelöst und nach AAV 10 mit *t*-BuLi (1.4 mL, 2.3 mmol, 1.61 M Lösung in Pentan, 4.2 Äquiv.) und Chlordiphenylphosphan (0.22 mL, 1.3 mmol, 2.3 Äquiv.) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 20:1 + 1% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) des Rohprodukts ergab das Diphosphan (*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**164b** (145 mg, 0.22 mmol, 41 %, *d.r.* >99:<1) als orangen Schaum (Schmp.: 194-195 °C).

$[\alpha]_D^{20} = -209.4$  ( $c = 0.57$ , CHCl<sub>3</sub>).

IR (KBr): 3436 (br, m), 3052 (w), 2962 (w), 2928 (w), 1635 (br, w), 1586 (w), 1479 (m), 1434 (m), 1240 (w), 1164 (w), 1107 (w), 742 (s), 697 (vs).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.50-7.44 (m, 2H), 7.28-7.24 (m, 8H), 7.17-7.07 (m, 3H), 6.96-6.53 (m, 11H), 5.46-5.35 (m, 1H), 4.57-4.56 (m, 1H), 4.27 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 3.97-3.96 (m, 5H), 3.73-3.72 (m, 1H), 1.26 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 151.3 (d,  $J = 26.2$  Hz), 138.6 (d,  $J = 10.6$  Hz), 137.6-137.3 (m), 136.5 (d,  $J = 11.4$  Hz), 134.6 (d,  $J = 21.4$  Hz), 133.3-133.0 (m), 132.3 (d,  $J = 18.5$  Hz), 130.8 (d,  $J = 17.6$  Hz), 127.9 (d,  $J = 3.8$  Hz), 127.5-127.3 (m), 127.0-126.7 (m), 126.3 (d,  $J = 4.9$  Hz), 126.1 (d,  $J = 5.7$  Hz), 125.5, 124.7, 99.5 (dd,  $J = 27.1, 1.8$  Hz), 74.1 (d,  $J = 11.1$  Hz), 70.6 (d,  $J = 4.8$  Hz), 68.7-68.6 (m), 67.7, 34.9 (dd,  $J = 28.2, 8.3$  Hz), 22.1.

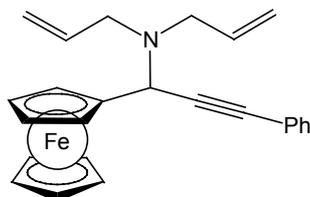
<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$ ppm = -18.6 (d,  $J = 33.2$  Hz), -21.9 (d,  $J = 33.5$  Hz).

MS (FAB): 674 (M<sup>+</sup> +O, 25), 660 (M<sup>+</sup> +1, 17), 659 (M<sup>+</sup>, 69), 658 (49), 657 (21), 609 (12), 93 (13), 581 (23), 475 (12), 474 (44), 473 (100), 443 (12), 409 (14), 351 (26), 337 (17), 331 (19).

C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>FeP<sub>2</sub> (658.54): HRMS: Ber.: 659.1720 (M<sup>+</sup> +H).  
Gef.: 659.1736 (M<sup>+</sup> +H).

## 6.2 Experimente zur Darstellung JOSIPHOS-analoger Ligandsysteme

### Darstellung von (+)-[ $\alpha$ -*N,N*-Diallylamino)- $\gamma$ -phenylpropinyl]ferrocen (**185a**)



In einem ausgeheizten 10 mL Schlenk-Kolben mit Septum wurden unter Stickstoff CuBr (3.6 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und (*R*)-QUINAP (12.1 mg, 0.0275 mmol, 5.5 mol%) vorgelegt, im Hochvakuum getrocknet, in trockenem Toluol (2 mL) suspendiert und 30 min bei 25 °C gerührt. Anschließend wurde MS 4 Å (0.75 g) zugesetzt. Nacheinander wurden Phenylacetylen (51 mg, 0.5 mmol, 1 Äquiv.), Ferrocencarbaldehyd (**181**) (107 mg, 0.5 mmol,

1 Äquiv.) und Diallylamin (49 mg, 0.5 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung 5 d bei 25 °C gerührt. Anschließend wurde vom MS abfiltriert, mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 9:1) und ergab **185a** als rotes Öl (151 mg, 0.38 mmol, 76 %, 70 % *ee*).

$[\alpha]_D^{20} = +240$  (*c* = 1.00, CHCl<sub>3</sub>).

**IR** (KBr): 3080 (m), 2960 (m), 2929 (m), 2815 (m), 1728 (s), 1489 (s), 1444 (m), 1288 (s), 1106 (s), 999 (m), 920 (m), 756 (vs), 691 (s).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ ppm = 7.58-7.56 (m, 2H), 7.39-7.38 (m, 3H), 5.94-5.80 (m, 2H), 5.27 (d, *J* = 17.1 Hz, 2H), 5.17 (d, *J* = 9.9 Hz), 4.91 (s, 1H), 4.51 (s, 1H), 4.33 (s, 1H), 4.23 (s, 5H), 4.19-4.18 (m, 2H), 3.26 (dd, *J* = 14.2, 5.3 Hz, 2H), 3.11 (dd, *J* = 14.2, 7.0 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ ppm = 136.7, 132.5, 131.7, 128.3, 128.0, 117.2, 87.0, 85.8, 85.2, 69.2, 69.0, 68.9, 68.2, 67.4, 53.4, 53.3.

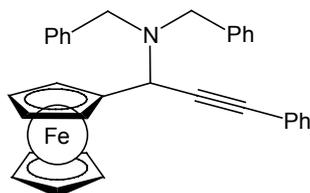
**MS** (EI): 395 (M<sup>+</sup>, 24), 353 (11), 300 (32), 299 (100), 178 (52), 177 (18), 176 (25), 152 (17), 151 (10), 121 (23), 70 (10), 68 (11).

**C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>FeN** (395.33): Ber.: C 75.96, H 6.37, N 3.54.

Gef.: C 75.55, H 6.70, N 3.02.

**HPLC** (OD-H, *n*-Heptan/*i*-Propanol 99:1, 0.2 mL/min): *t<sub>R</sub>*/min = 20.6 (-), 23.8 (+).

### Darstellung von (+)-[ $\alpha$ -*N,N*-Dibenzylamino)- $\gamma$ phenylpropinyl]ferrocen (**185b**)



In einem ausgeheizten 10 mL Schlenk-Kolben mit Septum wurden unter Stickstoff CuBr (3.6 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und (*R*)-QUINAP (12.1 mg, 0.0275 mmol, 5.5 mol%) vorgelegt, im Hochvakuum getrocknet, in trockenem Toluol (2 mL) suspendiert und 30 min bei 25 °C gerührt. Anschließend wurde MS 4 Å (0.75 g) zugesetzt. Nacheinander wurden Phenylacetylen (51 mg, 0.5 mmol, 1 Äquiv.), Ferrocencarbaldehyd (**181**) (107 mg, 0.5 mmol, 1 Äquiv.) und Dibenzylamin (99 mg, 0.5 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung 6 d bei 25 °C gerührt. Anschließend wurde vom MS abfiltriert, mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 9:1) und ergab **185b** als rotes Öl (200 mg, 0.40 mmol, 81 %, 76 % *ee*).

$[\alpha]_D^{20} = +43$  (*c* = 1.09, CHCl<sub>3</sub>).

**IR** (KBr): 3084 (m), 3062 (m), 3028 (m), 2924 (m), 2833 (m), 2806 (m), 1490 (s), 1443 (vs), 1071 (s), 1027 (m), 755 (m), 698 (vs).

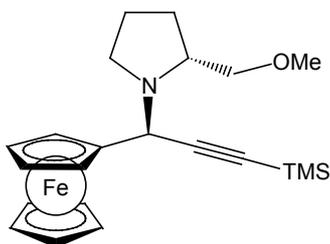
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ ppm = 7.65-7.61 (m, 2H), 7.44-7.24 (m, 13H), 4.80 (s, 1H), 4.56-4.55 (m, 1H), 4.35-4.34 (m, 1H), 4.18-4.16 (m, 2H), 4.11 (s, 5H), 3.83 (d, *J* = 13.7 Hz, 2H), 3.59 (d, *J* = 13.7 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ ppm = 139.9, 131.8, 128.7, 128.4, 128.2, 128.0, 126.8, 123.6, 86.6, 86.3, 85.4, 69.0, 68.9, 68.8, 68.3, 67.3, 54.3, 52.9.

**MS** (EI): 496 (10), 495 (M<sup>+</sup>, 28), 300 (25), 299 (100), 121 (13), 91 (29).

$C_{33}H_{29}FeN$  (495.45): HRMS: Ber.: 495.1649.  
Gef.: 495.1629.

**Darstellung von (*S*)-[ $\alpha$ -(*N*-2-(*R*)-Methoxymethylpyrrolidino)- $\gamma$ trimethylsilylpropinyl]ferrocen ((*S*)-187a)**



In einem 50 mL Schlenk-Kolben wurde unter Stickstoff CuBr (72 mg, 0.5 mmol, 5 mol%) vorgelegt, im Hochvakuum getrocknet, unter Stickstoff in trockenem Toluol (20 mL) suspendiert und MS 4 Å (5 g) zugesetzt. Nacheinander wurden Trimethylsilylacetylen (0.98 g, 10.0 mmol, 1 Äquiv.), Ferrocencarbaldehyd (**181**) (2.14 g, 10.0 mmol, 1 Äquiv.) und (2*R*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (1.15 g, 10.0 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung 5 Tage bei 25 °C gerührt. Anschließend wurde vom MS abfiltriert, mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1) und ergab (*S*, *R*)-**187a** (3.0 g, 7.4 mmol, 74 %) als rotes Öl.

$[\alpha]_D^{20} = -248.0$  ( $c = 0.29$ , CHCl<sub>3</sub>).

IR (KBr): 3096 (m), 2960 (s), 2874 (s), 2825 (m), 2161 (m), 1449 (m), 1249 (s), 1106 (s), 999 (s), 843 (vs).

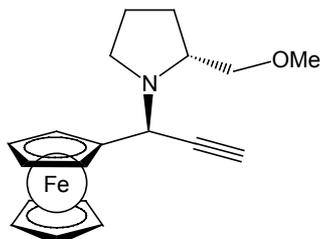
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 4.71 (s, 1H), 4.35-4.33 (m, 1H), 4.22-4.20 (m, 1H), 4.16 (s, 5H), 4.09-4.08 (m, 2H), 3.39 (dd,  $J = 9.2, 5.8$  Hz, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.28 (dd,  $J = 9.2, 6.6$  Hz, 1H), 3.12-3.03 (m, 1H), 2.66-2.59 (m, 2H), 1.86-1.80 (m, 1H), 1.67-1.62 (m, 3H), 0.24 (s, 9H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 103.5, 89.2, 86.7, 76.8, 69.1, 68.7, 68.3, 68.1, 67.5, 59.9, 59.1, 54.2, 48.5, 28.7, 23.0, 0.3.

MS (ED): 365 (M<sup>+</sup>-2H, 1), 311 (23), 310 (100), 91 (64).

$C_{22}H_{31}FeNOSi$  (409.43): Ber.: C 64.54, H 7.63, N 3.42.  
Gef.: C 64.46, H 7.49, N 3.82.

**Darstellung von (*S*)-[ $\alpha$ -(*N*-2-(*R*)-Methoxymethylpyrrolidino)propinyl]ferrocen ((*S*)-188)**



(*S*)-**187a** (2.86 g, 7.0 mmol, 1 Äquiv.) wurde in MeOH (25 mL) gelöst. Bei 25 °C wurde eine KOH-Lösung (10.5 mL, 10.5 mmol, 1 M in H<sub>2</sub>O, 1.5 Äquiv.) zugetropft und 1 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit H<sub>2</sub>O (10 mL) verdünnt und mit Et<sub>2</sub>O (3 × 10 mL) extrahiert.

Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan:Et<sub>2</sub>O 2:1) und ergab (*S<sub>p</sub>*)-[ $\alpha$ -(*N*-2-(*R*)-Methoxymethylpyrrolidino)propinyl]ferrocen ((*S, R*)-**188**) (2.34 g, 6.9 mmol, 99 %) als rotes Öl.

$[\alpha]_D^{20} = -119.3$  ( $c = 0.91$ , CHCl<sub>3</sub>).

**IR** (KBr): 3296 (s), 3095 (m), 2963 (s), 2923 (s), 2874 (s), 2826 (s), 1106 (vs), 820 (s), 505 (s).

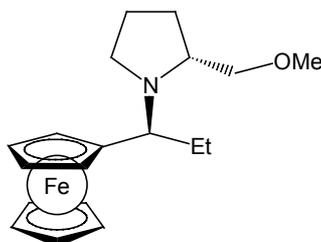
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 4.82 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 4.36 (q,  $J = 1.7$  Hz, 1H), 4.24 (q,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 4.16 (s, 5H), 4.09 (dd,  $J = 1.7, 1.9$  Hz, 2H), 3.40 (dd,  $J = 9.2, 5.8$  Hz, 1H), 3.39 (s, 3H), 3.32 (dd,  $J = 9.2, 5.8$  Hz, 1H), 3.10-3.15 (m, 1H), 2.64-2.59 (m, 2H), 2.41 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 1.88-1.79 (m, 1H), 1.67-1.48 (m, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 86.6, 80.9, 76.9, 72.8, 69.1, 68.6, 68.3, 68.2, 67.4, 59.8, 59.1, 53.4, 48.3, 28.5, 22.7.

**MS** (EI): 337 (M<sup>+</sup>, 12), 224 (47), 223 (100), 120 (40), 70 (17), 56 (34), 45 (34), 42 (20).

**C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>FeNO** (337.24): Ber.: C 67.67, H 6.87, N 4.15.  
Gef.: C 67.60, H 6.96, N 4.13.

### Darstellung von (*S*)-[ $\alpha$ -(*N*-2-(*R*)-Methoxymethylpyrrolidino)propyl]ferrocen ((*S*)-**189**)



(*S*)-**188** (508 mg, 1.5 mmol) wurde in EtOH (15 mL) gelöst und mit 2N Natronlauge (0.1 mL) und Palladium auf Aktivkohle (kat.) versetzt. Die Gasatmosphäre wurde durch Wasserstoff ersetzt und die Reaktionsmischung 24 h bei 25°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 2:1 + 0.5 % NEt<sub>3</sub>) und ergab (*S, R*)-**189** (396 mg, 1.4 mmol, 91 %) als orange-braunes Öl, das unter Argon im Kühlschrank aufbewahrt wurde.

$[\alpha]_D^{20} = -80.7$  ( $c = 0.96$ , CHCl<sub>3</sub>).

**IR** (KBr): 3927 (w), 3094 (m), 2959 (s), 2872 (s), 2822 (s), 1640 (br, w), 1461 (m), 1412 (m), 1370 (m), 1323 (m), 1262 (m), 1225 (m), 1195 (m), 1146 (m), 1107 (vs), 1058 (m), 1025 (m), 1001 (m).

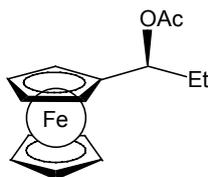
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 4.10-4.09 (m, 1H), 4.05-4.00 (m, 8H), 3.41 (dd,  $J = 9.6, 3.9$  Hz, 1H), 3.25 (s, 3H), 3.14 (dd,  $J = 8.9, 4.1$  Hz, 1H), 2.97 (t,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 2.90-2.75 (m, 2H), 2.70-2.61 (m, 1H), 2.01-1.88 (m, 1H), 1.73-1.29 (m, 5H), 1.05 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 90.6, 68.9, 68.8, 67.6, 67.5, 67.3, 61.8, 59.3, 57.6, 51.4, 29.4, 26.1, 24.2, 12.9.

**MS** (EI): 341 (M<sup>+</sup>, 4), 312 (27), 228 (11), 227 (41), 226 (97), 225 (14), 199 (13), 186 (10), 160 (12), 158 (10), 134 (25), 121 (43), 70 (100), 56 (42), 45 (13), 44 (15), 42 (13).

**C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>** (341.27): HRMS: Ber.: 341.1442.  
Gef.: 341.1430.

### Darstellung von (*S*)-( $\alpha$ -Acetoxypropyl)ferrocen ((*S*)-190)



(*S*)-[ $\alpha$ -(*N*-2-(*R*)-Methoxymethylpyrrolidino)propyl]ferrocen (**189**) (95 mg, 0.28 mmol) wurde in Essigsäureanhydrid (3 mL) gelöst und 18 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 0 °C gekühlt und in Et<sub>2</sub>O (10 mL) und 2N Natronlauge (10 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit 2N Natronlauge (7 mL) und ges. NaCl-Lösung (7 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 2:1 + 1% NEt<sub>3</sub>) des Rohprodukts ergab (*S*)-( $\alpha$ -Acetoxypropyl)ferrocen ((*S*)-190) (59 mg, 0.21 mmol, 75 %) als orangen Feststoff (Schmp.: 50.5 °C).

$[\alpha]_D^{20} = +83.0$  ( $c = 0.07$ , CHCl<sub>3</sub>).

IR (KBr): 3431 (br, m), 3083 (w), 2966 (m), 1733 (s), 1638 (br, w), 1454 (w), 1415 (w), 1373 (m), 1244 (vs), 1106 (m), 1082 (m), 1036 (m), 1021 (m), 1001 (m).

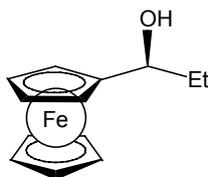
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 5.65-5.60 (m, 1H), 4.19-4.18 (m, 1H), 4.10-4.06 (m, 8H), 2.03 (s, 3H), 1.91-1.69 (m, 2H), 0.87 (t,  $J = 4.4$  Hz, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 171.1, 88.4, 73.9, 69.1, 68.4, 68.0, 67.9, 66.9, 28.6, 21.6, 10.7.

MS (EI): 286 (M<sup>+</sup>, 17), 227 (18), 226 (100), 225 (14).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>FeO<sub>2</sub> (286.15): Ber.: C 62.96, H 6.34.  
Gef.: C 62.99, H 6.37.

### Darstellung von (*S*)-( $\alpha$ -Hydroxypropyl)ferrocen ((*S*)-155b)



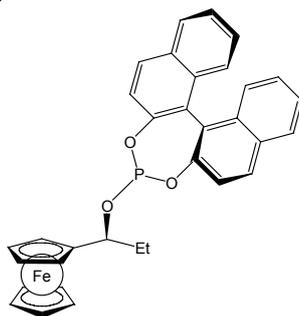
(*S*)-( $\alpha$ -Acetoxypropyl)ferrocen ((*S*)-190) (94 mg, 0.33 mmol) wurde unter Argon in trockenem Et<sub>2</sub>O (2 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt und mit MeLi (0.23 mL, 0.36 mmol, 1.6 M Lösung in Et<sub>2</sub>O, 1.1 Äquiv.) versetzt. Nach 1 h Rühren bei -78 °C wurde die Reaktionslösung durch die Zugabe von H<sub>2</sub>O (5 mL) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (2 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 2:1) ergab den Alkohol (*S*)-155b (43 mg, 0.18 mmol, 55 %) als oranges Öl.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>FeO (244.11)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 4.16-4.08 (m, 9H), 1.91 (d,  $J = 3.3$  Hz, 1H), 1.63-1.55 (m, 2H), 0.88 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ ppm = 94.6, 71.5, 68.6, 68.2, 68.1, 67.7, 65.6, 31.4, 10.8.

**Darstellung von 4-(1-(*S*)-Ferrocenyl-propoxy)-(*R*)-3,5-dioxa-4-phospha-cyclohepta-[2,1-*a*;3,4-*a'*]dinaphtalen ((*S*)-(*R*)-192)<sup>199</sup>**

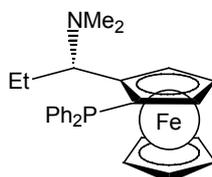


(*S*)-( $\alpha$ -Hydroxypropyl)ferrocen ((*S*)-155b) (77 mg, 0.32 mmol) und DMAP (39 mg, 0.32 mmol, 1 Äquiv.) wurden in trockenem Toluol (5 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit (*R*)-4-Chlor-3,5-dioxa-4-phospha-cyclohepta-[2,1-*a*;3,4-*a'*]dinaphtalen (0.79 mL, 0.32 mmol, 0.4 M Lösung in Toluol, 1 Äquiv.) versetzt. Die milchige Reaktionslösung wurde 15 min bei 0 °C gerührt und unter Argon filtriert. Entfernen des Lösungsmittels im ÖPV ergab (*S*)-(*R*)-192 als oranges Öl, das ohne weitere Reinigung NMR-spektroskopisch untersucht wurde (*d.r.* >99:<1).

**C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>FeO<sub>3</sub>P** (558.38)

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$ ppm = 155.1 (s) ((*R*)-(*R*)-192), 154.3 (s) ((*S*)-(*R*)-192).

**Darstellung von (*R<sub>p</sub>*)-1-Diphenylphosphan-2-[ $\alpha$ -(*S*)-(*N,N*-dimethylamino)propyl]-ferrocen ((*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-193)**



(*S*)-[ $\alpha$ -(*N,N*-Dimethylamino)propyl]ferrocen ((*S*)-156b) (227 mg, 0.8 mmol) wurde in trockenem Et<sub>2</sub>O (7 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit *t*-BuLi (0.6 mL, 0.9 mmol, 1.5 M Lösung in Pentan, 1.1 Äquiv.) versetzt. Nach 1 h Rühren bei 0 °C wurde Chlordiphenylphosphan (0.18 mL, 1.0 mmol, 1.2 Äquiv.) zugetropft und die Reaktionslösung unter Rühren über Nacht auf 25 °C erwärmt. Nach Hydrolyse mit H<sub>2</sub>O (10 mL) wurde die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (2  $\times$  10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1 + 1 % NEt<sub>3</sub>) gereinigt und ergab (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-193 (267 mg, 0.6 mmol, 70 %) als orangen Feststoff (Schmp.: 138-139 °C).

$[\alpha]_D^{20} = +521.1$  (c = 0.57, CHCl<sub>3</sub>).

IR (KBr): 3436 (br, s), 3065 (w), 2959 (m), 2922 (m), 2822 (m), 1638 (br, w), 1476 (m), 1434 (m), 1166 (m), 1105 (m), 745 (s), 698 (vs).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ ppm = 7.55-7.50 (m, 2H), 7.29-7.26 (m, 3H), 7.19-7.08 (m, 5H), 4.25-4.24 (m, 1H), 4.21-4.19 (m, 1H), 3.85-3.81 (m, 6H), 3.80-3.77 (m, 1H), 1.81-1.71 (m, 8H), 1.11 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H).

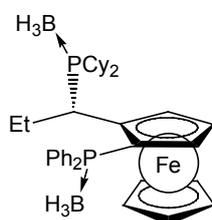
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 141.1$  (d,  $J = 7.2$  Hz), 139.6 (d,  $J = 9.4$  Hz), 135.6 (d,  $J = 21.4$  Hz), 132.7 (d,  $J = 19.1$  Hz), 129.0, 128.2 (d,  $J = 7.6$  Hz), 127.7 (d,  $J = 6.9$  Hz), 127.5, 97.1 (d,  $J = 23.7$  Hz), 76.5 (d,  $J = 8.2$  Hz), 71.8 (d,  $J = 5.1$  Hz), 70.1-69.9 (m), 68.6, 63.7 (d,  $J = 6.1$  Hz), 40.0, 22.5, 13.9.

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -22.4$  (s).

**MS** (ED): 456 ( $\text{M}^+ + 1$ , 17), 455 ( $\text{M}^+$ , 52), 440 (19), 427 (28), 426 (94), 412 (27), 411 (35), 410 (100), 409 (18), 395 (21), 345 (11), 255 (11), 226 (32), 225 (16), 183 (23), 121 (29), 86 (16), 56 (11).

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{FeNP}$  (455.35):      Ber.:    C 71.22,      H 6.64,      N 3.08.  
    Gef.:    C 70.90,      H 6.72,      N 3.06.

### Darstellung von $(R_p)$ -1-Diphenylphosphan-2- $[\alpha$ -( $S$ )-(dicyclohexylphosphan)propyl]-ferrocen-Diborankomplex $((R_p)$ -( $S$ )-194)



$(R_p)$ -1-Diphenylphosphan-2- $[\alpha$ -( $S$ )-(N,N-dimethylamino)propyl]ferrocen  $((R_p)$ -( $S$ )-193) (108 mg, 0.24 mmol) wurde unter Argon in entgaster, konz. Essigsäure (5 mL) gelöst und mit Dicyclohexylphosphan (0.05 mL, 0.25 mmol, 1.13 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 4 ½ h bei 70 °C gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im ÖPV entfernt, das Rohprodukt in trockenem THF (4 mL) aufgenommen und mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex (0.23 ml, 2.4 mmol, 10 Äquiv.) umgesetzt. Nach 1 h Rühren bei 25 °C wurde die Reaktionslösung in  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) aufgenommen und vorsichtig durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 7$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  1:1) und ergab das Diphosphan  $(R_p)$ -( $S$ )-194 (131 mg, 0.21 mmol, 88 %) als orangen Schaum (Schmp.: 113-114 °C).

$[\alpha]_D^{20} = +333.3$  ( $c = 0.20$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**IR** (KBr): 3436 (br, vs), 2930 (m), 2853 (m), 2391 (m), 1629 (br, m), 1437 (m), 1158 (w), 1103 (w), 1062 (w), 1003 (w).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.82$ -7.70 (m, 4H), 7.43-7.31 (m, 6H), 4.85 (s, 1H), 4.48 (t,  $J = 2.7$  Hz, 1H), 4.17-4.15 (m, 1H), 3.89-3.88 (m, 5H), 3.33-3.25 (m, 1H), 2.34-2.03 (m, 1H), 1.95-1.91 (m, 1H), 1.74-1.50 (m, 5H), 1.39-1.10 (m, 12H), 1.00-0.74 (m, 5H), 0.54-0.44 (m, 1H).

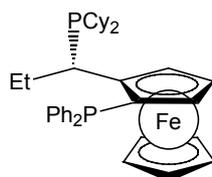
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 133.6$  (d,  $J = 9.4$  Hz), 133.3 (d,  $J = 9.1$  Hz), 132.7, 131.9, 131.5-131.4 (m), 130.8, 129.1 (d,  $J = 9.7$  Hz), 128.6 (d,  $J = 10.4$  Hz), 99.3 (dd,  $J = 17.4$ , 2.8 Hz), 74.1 (dd,  $J = 7.9$ , 3.2 Hz), 72.4 (d,  $J = 2.8$  Hz), 71.2, 70.8 (d,  $J = 6.1$  Hz), 68.8 (d,  $J = 2.6$  Hz), 68.0 (d,  $J = 2.9$  Hz), 66.2, 34.1 (d,  $J = 28.0$  Hz), 32.0 (d,  $J = 34.9$  Hz), 31.9 (d,  $J = 2.0$  Hz), 29.4 (d,  $J = 24.6$  Hz), 28.6 (d,  $J = 1.7$  Hz), 28.1 (d,  $J = 1.7$  Hz), 28.0 (d,  $J = 10.0$  Hz), 27.8 (d,  $J = 10.0$  Hz), 27.7, 27.4 (d,  $J = 2.7$  Hz), 26.8-26.6 (m), 25.9, 15.7, 15.3 (d,  $J = 7.0$  Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 34.5$  (br), 33.8 (br).

**MS** (EI): 637 ( $M^+ + 1$ , 13), 636 ( $M^+$ , 41), 635 (31), 634 (19), 633 (12), 632 (24), 631 (57), 630 (31), 629 (19), 623 (23), 622 (54), 621 (48), 620 (25), 619 (10), 526 (38), 525 (100), 436 (15), 411 (16), 345 (11).

$C_{37}H_{52}B_2FeP_2$  (636.22): Ber.: C 69.85, H 8.24.  
Gef.: C 70.22, H 8.57.

### Darstellung von (*R<sub>p</sub>*)-1-Diphenylphosphan-2-[ $\alpha$ -(*S*)-(dicyclohexylphosphan)propyl]-ferrocen ((*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-196)



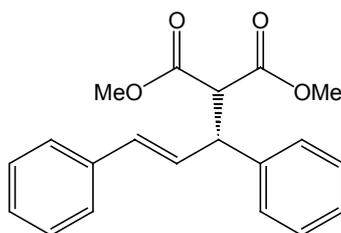
Der Diboran-Komplex (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-**194** (272 mg, 0.43 mmol) wurde in trockenem Toluol (3 mL) gelöst und nach AAV 11 (Methode B) mit 1,4-Bis-(3-aminopropyl)piperazin (0.8 mL, 3.9 mmol, 9 Äquiv.) entschützt (16 h, 100 °C). Trocknen des Rohprodukts im ÖPV ergab das Diphosphan (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-**196** (255 mg, 0.42 mmol, 98 %) als oranges Öl, das ohne weitere Reinigung in der Katalyse eingesetzt wurde.

$C_{37}H_{45}FeP_2$  (607.55)

$^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ , 81 MHz):  $\delta$ ppm = 21.8 (d,  $J=11.9$  Hz), -25.2 (d,  $J=12.1$  Hz).

## 7 Katalyseexperimente

### Darstellung von Methyl-(*R,E*)-2-carbomethoxy-3,5-diphenylpent-4-enoat ((*R*)-78)<sup>220</sup>



3-Acetoxy-1,3-diphenyl-propen (*rac*- **77**) (323 mg, 1.28 mmol) wurde nach AAV 16 mit Allylpalladiumchlorid Dimer (2.3 mg, 0.0064 mmol, 0.5 mol%), (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-**196** (7.76 mg, 0.0128 mmol, 1 mol%), BSA (0.63 mL, 2.56 mmol, 2 Äquiv.), Dimethylmalonat (0.29 mL, 2.56 mmol, 2 Äquiv.) und Kaliumacetat (6 mg, 0.06 mmol, 0.05 Äquiv.) in  $CH_2Cl_2$  (5 mL) bei 25 °C (24 h) zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/ $Et_2O$  9:1) und ergab das Malonat (*R*)-**78** (307 mg, 0.95 mmol, 74 %) als farbloses Öl mit einem Enantiomerenüberschuß von 75 %.

$C_{20}H_{20}O_4$  (324.37)

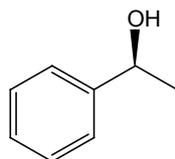
<sup>220</sup> J. Kang, W. O. Cho, H. G. Cho, *Tetrahedron. Asymmetry* **1994**, 5, 1347.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.27-7.06 (m, 10H), 6.40 (d,  $J$  = 15.8 Hz, 1H), 6.25 (dd,  $J$  = 15.8, 8.4 Hz, 1H), 4.19 (dd,  $J$  = 10.9, 8.4 Hz, 1H), 3.88 (d,  $J$  = 10.9 Hz, 1H), 3.61 (s, 3H), 3.43 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 168.1, 167.7, 140.2, 136.8, 131.8, 129.1, 128.7, 128.4, 127.8, 127.5, 127.1, 126.3, 57.6, 52.5, 52.3, 49.1.

**HPLC** (OD-H, *n*-Heptan/*i*-Propanol 98:2, 0.3 mL/min, 30 °C):  $t_R$ /min = 28.5 (*R*), 30.4 (*S*).

### Darstellung von (*S*)-1-Phenylethanol ((*S*)-**80**)<sup>221</sup>



Styrol (0.23 mL, 2 mmol) wurde gemäß AAV 15 mit [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (16.2 mg, 0.04 mmol, 2 mol%), (*R<sub>p</sub>*)-(*S*)-**196** (26.7 mg, 0.044 mmol, 2.2 mol%) und Catecholboran (0.23 mL, 2.2 mmol, 1.1 Äquiv.) in trockenem DME (3 mL) bei -10 °C (17 h) umgesetzt. (*S*)-1-Phenylethanol ((*S*)-**80**) wurde in Form eines farblosen Öles (228 mg, 1.87 mmol, 94 %) mit einem Enantiomerenüberschuß von 65 % isoliert.

**C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O** (122.16)

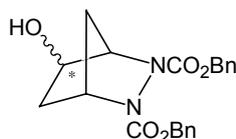
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.20-7.09 (m, 5H), 4.66 (q,  $J$  = 6.5 Hz, 1H), 2.80 (s, br, 1H), 1.30 (d,  $J$  = 6.4 Hz, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 146.4, 128.8, 127.7, 125.9, 70.6, 25.6.

**GC** (50 °C (2 min), bis 150 °C, 25 °C/min, bis 250 °C, 50 °C/min): Styrol:  $t_R$ /min = 3.1; 1-Phenylethanol:  $t_R$ /min = 4.7; 2-Phenylethanol:  $t_R$ /min = 5.1.

**HPLC** (OD-H, *n*-Heptan/*i*-Propanol 98:2, 0.4 mL/min, 21 °C):  $t_R$ /min = 35.5 (*R*), 43.7 (*S*).

### Darstellung von Dibenzyl-5-hydroxy-2,3-diazabicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxylat (*rac*-**89**)



Das Hydrazin **88** (182 mg, 0.05 mmol) wurde gemäß AAV 18 mit [Ir(cod)Cl]<sub>2</sub> (3.4 mg, 0.005 mmol, 1 mol%), Ligand (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**87a** (6.5 mg, 0.011 mmol, 2.1 mol%) und Catecholboran (0.11 mL, 1 mmol) in trockenem THF (0.85 mL) bei 25 °C (7 h) umgesetzt. Das Produkt *rac*-**89** (11.1 mg, 0.029 mmol, 58 %) wurde als farbloses Öl erhalten.

**C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** (381.40)

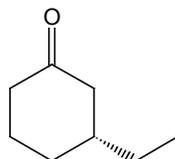
**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.35 (m, 10H), 5.16 (m, 4H), 4.68 (s, 1H), 4.52 (s, 1H), 4.28 (s, 1H), 2.04-1.98 (m, 2H), 1.97 (d,  $J$  = 10.5 Hz, 1H), 1.54 (d,  $J$  = 10.5 Hz, 1H), 1.46 (dt,  $J$  = 13.7, 2.5 Hz, 1H).

<sup>221</sup> S. R. Landor, Y. M. Chan, O. O. Sonola, A. R. Tatchell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 493.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 155.0, 135.9, 135.8, 128.3, 128.0, 70.4, 68.2, 68.1, 64.3, 59.6, 38.0, 34.0$ .

**HPLC** (AD, *n*-Hexan/*i*-Propanol 80:20, 0.8 mL/min, 21 °C):  $t_{\text{R}}/\text{min} = 14.6$  (1*R*, 4*R*, 5*R*), 16.4 (1*S*, 4*S*, 5*S*).

### Darstellung von (*R*)-3-Ethylcyclohexanon ((*R*)-**83**)<sup>133</sup>



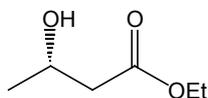
2-Cyclohexen-1-on (0.1 mL, 1 mmol) wurde nach AAV 17 mit  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  (3.6 mg, 1 mol%), (*S<sub>p</sub>*)-(*R*)-**87a** (12.4 mg, 2.5 mol%) und Diethylzink (1.5 mL, 1.5 mmol, 1 M in *n*-Hexan, 1.5 Äquiv.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.5 mL) bei 0 °C (3 h) umgesetzt. (*R*)-3-Ethylcyclohexanon ((*R*)-**83**) (72 mg, 0.57 mmol, 57 %) wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  9:1) als farbloses Öl mit einem Enantiomerenüberschuß von 15 % erhalten.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$  (126.20)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 2.50\text{-}0.70$  (m, 14H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 210.9, 47.9, 41.1, 38.8, 36.0, 31.0, 28.6, 25.0$ .

### Darstellung von (*S*)- $\beta$ -Hydroxybuttersäureethylester ((*S*)-**166**)<sup>222</sup>



Acetessigsäureethylester (**165**) (0.26 mL, 2 mmol) wurde gemäß AAV 14 mit  $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{C}_4\text{H}_7)_2]$  (3.2 mg, 0.5 mol%) und Diphosphan (*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**164b** (6.6 mg, 0.5 mol%) in trockenem EtOH (12 mL) bei 30 °C und mit Wasserstoff (50 bar) hydriert. (*S*)-**166** wurde als farbloses Öl in quantitativer Ausbeute und einem Enantiomerenüberschuß von 90 % erhalten.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$  (132.16)

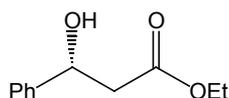
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 4.13\text{-}4.06$  (m, 3H), 3.05 (br s, 1H), 2.39-2.36 (m, 2H), 1.23-1.11 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{ppm}} = 171.7, 63.3, 59.6, 42.2, 21.6, 13.1$ .

**HPLC** (OD, *n*-Heptan/*i*-Propanol 95:5, 0.9 mL/min, 21 °C):  $t_{\text{R}}/\text{min} = 7.7$  (*R*), 9.5 (*S*).

<sup>222</sup> a) (*S*)-(+)-Enantiomer: D. Seebach, F. Giovannini, B. Lamatsch, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 958; G. E. Keck, J. A. Murry, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6606; b) (*R*)-(-)-Enantiomer: K. Mori, H. Watanabe, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 389.

### Darstellung von (*R*)-3-Hydroxy-3-phenylpropansäureethylester ((*R*)-168)<sup>223</sup>



Benzoylessigsäureethylester (**167**) (0.35 mL, 2 mmol) wurde gemäß AAV 14 mit [Ru(cod)(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>] (3.2 mg, 0.5 mol%) und Diphosphan (*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**164b** (6.6 mg, 0.5 mol%) in trockenem EtOH (12 mL) bei 30 °C und mit Wasserstoff (50 bar) hydriert. (*R*)-**168** wurde mit quantitativem Umsatz als farbloses Öl mit einem Enantiomerenüberschuß von 96 % erhalten.

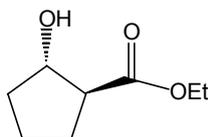
**C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>** (194.23)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ/ppm = 7.23-7.11 (m, 5H),

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ/ppm = 172.5, 143.4, 128.8, 128.0, 126.1, 70.7, 61.1, 44.0, 14.4.

HPLC (OD, *n*-Heptan/*i*-Propanol 95:5, 0.9 mL/min, 30 °C): t<sub>R</sub>/min = 11.1 (*S*), 13.9 (*R*).

### Darstellung von (1*S*,2*S*)-2-Hydroxy-cyclopentancarbonsäureethylester ((1*S*,2*S*)-170)<sup>224</sup>



2-Oxocyclopentancarbonsäureethylester (**169**) (0.30 mL, 2 mmol) wurde gemäß AAV 14 mit [Ru(COD)(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>] (3.2 mg, 0.5 mol%) und Diphosphan (*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**164b** (6.6 mg, 0.5 mol%) in trockenem EtOH (12 mL) bei 50 °C und mit Wasserstoff (50 bar) hydriert. (1*S*,2*S*)-**170** wurde mit quantitativem Umsatz als farbloses Öl mit einem Diastereomerenüberschuß von 99 % (*trans*) und einem Enantiomerenüberschuß von 85 % erhalten.

**C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>** (158.19)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ/ppm = 4.33-4.27 (m, 1H), 4.06 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 3.74 (br s, 1H), 2.63-2.56 (m, 1H), 2.02-1.80 (m, 2H), 1.76-1.51 (m, 4H), 1.18 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H).

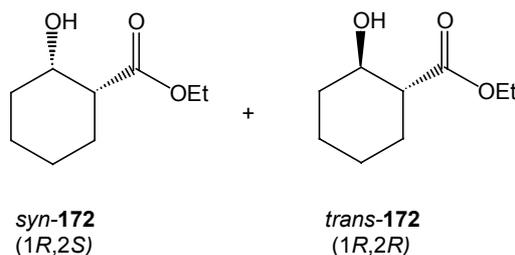
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ/ppm = 175.7, 76.3, 60.7, 53.0, 34.6, 28.0, 22.7, 14.3.

HPLC (OD, *n*-Heptan/*i*-Propanol 98:2, 0.32 mL/min, 40 °C): t<sub>R</sub>/min = 19.7 (1*R*, 2*S*), 25.7 (1*S*, 2*R*), 27.4 (1*R*, 2*R*), 31.1 (1*S*, 2*S*).

<sup>223</sup> T. Ema, H. Moriya, T. Kofukuda, T. Ishida, K. Maehara, M. Utaka, T. Sakai, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8682.

<sup>224</sup> a) E. Ghera, S. Shoua, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1292; b) C. Fang, T. Ogawa, H. Suemune, K. Sakai, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 389; c) D. Seebach, S. Roggo, T. Maetzke, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1605.

### Darstellung von 2-Hydroxy-cyclohexancarbonsäureethylester (**172**)<sup>225</sup>



2-Oxocyclohexancarbonsäureethylester (**171**) (0.32 mL, 2 mmol) wurde gemäß AAV 14 mit [Ru(cod)(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>] (3.2 mg, 0.5 mol%) und Diphosphan (*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**164b** (6.6 mg, 0.5 mol%) in trockenem EtOH (12 mL) bei 50 °C und mit Wasserstoff (50 bar) hydriert. *trans*-**172** wurde mit quantitativem Umsatz und mit einem Diastereomerenüberschuß von 76 %, (1*R*, 2*S*)-**172** mit einem Enantiomerenüberschuß von 80 % und (1*R*, 2*R*)-**172** mit einem Enantiomerenüberschuß von 34 % als farbloses Öl und erhalten.

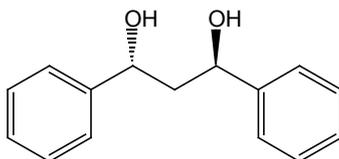
**C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>** (172.22)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ/ppm = (1*R*, 2*S*): 4.18 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H), 4.16-4.12 (m, 1H), 3.10 (br s, 1H), 2.47 (ddd, *J* = 11.0, 4.0, 2.5 Hz, 1H), 2.00-1.31 (m, 8H), 1.27 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ/ppm = (1*R*, 2*S*): 175.6, 66.89, 60.53, 47.01, 32.08, 24.90, 23.84, 20.25, 14.21.

HPLC (OD, *n*-Heptan/*i*-Propanol 98:2, 0.3 mL/min, 35 °C): *t<sub>R</sub>*/min = 18.0 (1*R*, 2*S*), 19.3 (1*S*, 2*R*), 23.0 (1*S*, 2*S*), 23.8 (1*R*, 2*R*).

### Darstellung von (1*R*,3*R*)-Diphenyl-1,3-propan-1,3-diol ((1*R*,3*R*)-**174**)<sup>226</sup>



Dibenzoylmethan (**173**) (449 mg, 2 mmol) wurde gemäß AAV 14 mit [Ru(COD)(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>] (3.2 mg, 0.5 mol%) und Diphosphan (*S<sub>p</sub>*)-(*S*)-**164b** (6.6 mg, 0.5 mol%) in trockenem EtOH (12 mL) bei 50 °C und mit Wasserstoff (50 bar) hydriert. (1*R*,3*R*)-**174** wurde mit quantitativem Umsatz als farbloser Feststoff als einziges Diastereomer und einem Enantiomerenüberschuß von 97 % erhalten.

**C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>** (228.29)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ/ppm = 7.30-7.12 (m, 10H), 4.90-4.85 (m, 2H), 4.44 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 2.03-1.99 (m, 2H).

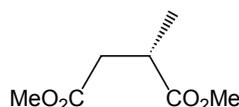
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ/ppm = 144.7, 127.9, 126.6, 125.4, 70.6, 47.0.

HPLC (OD-H, *n*-Heptan/*i*-Propanol 90:10, 0.6 mL/min, 30 °C): *t<sub>R</sub>*/min = 18.2 (*S,S*), 20.8 (*R,R*), 25.4 (*R,S*).

<sup>225</sup> a) D. Seebach, S. Roggo, T. Maetzke, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1605; b) G. Fráter, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1383; c) J. L. van der Baan, J. W. F. K. Barnick, F. Bickelhaupt, *Synthesis* **1990**, 897.

<sup>226</sup> G. H. P. Roos, A. R. Donovan, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 991.

### Darstellung von (*S*)-2-Methylbutansäuredimethylester ((*S*)-176)<sup>227</sup>



Dimethylitaconat (158 mg, 1 mmol) wurde gemäß AAV 12 (Methode A) mit  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  (4.1 mg, 1 mol%) und Diphosphan ( $S_p$ )-(*S*)-**164b** (6.6 mg, 1 mol%) in trockenem MeOH (10 mL) bei 25 °C mit Wasserstoff (1 bar) hydriert (4 h). (*S*)-**176** wurde als farbloses Öl in quantitativer Ausbeute mit einem Enantiomerenüberschuß von 96 % erhalten.

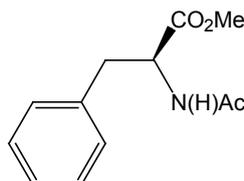
$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$  (160.17)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 3.63 (s, 3H), 3.61 (s, 3H), 2.89-2.80 (m, 1H), 2.68 (dd,  $J = 16.7, 8.1$  Hz, 1H), 2.34 (dd,  $J = 16.7, 6.0$  Hz, 1H), 1.15 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 175.6, 175.2, 51.9, 51.7, 37.4, 35.7, 17.0.

HPLC (OD, *n*-Heptan/*i*-Propanol 95:5, 0.6 mL/min, 21 °C):  $t_R$ /min = 10.2 (*S*), 17.0 (*R*).

### Darstellung von (*S*)-*N*-Acetylphenylalaninmethylester ((*S*)-178)<sup>228</sup>



*N*-Acetyldehydrophenylalaninmethylester (**177**) (220 mg, 1 mmol) wurde gemäß AAV 12 (Methode B) mit  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  (4.1 mg, 1 mol%) und Diphosphan ( $S_p$ )-(*S*)-**164b** (6.6 mg, 1 mol%) in einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (11 mL, 10:1) bei RT mit Wasserstoff (1 bar) hydriert (4 h). (*S*)-**178** wurde als farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute und mit einem Enantiomerenüberschuß von 94 % erhalten.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (221.25)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.25-7.18 (m, 3H), 7.04-7.00 (m, 2H), 5.96 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H), 4.85-4.78 (m, 1H), 3.65 (s, 3H), 3.11-2.97 (m, 2H), 1.90 (s, 3H).

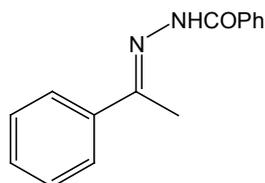
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 172.1, 169.5, 135.9, 129.2, 128.5, 127.1, 53.1, 52.2, 37.8, 23.0.

GC (140 °C, Säule: Chirasil-*L*-Val):  $t_R$ /min = 10.7 (*R*), 12.3 (*S*).

<sup>227</sup> a) U. Behrens, M. J. Burk, A. Gerlach, W. Hems, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1981; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2057; b) A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062.

<sup>228</sup> R. Glaser, B. Vainas, *J. Organometall. Chem.* **1976**, *121*, 249.

### Darstellung von Benzoessäure-(1-phenylethyl)-hydrazid (**179**)<sup>229</sup>



In einem 250 mL Rundkolben wurden Acetophenon (5.3 mL, 45 mmol) und *N*-Benzoylhydrazin (6.1 g, 45 mmol) in THF (70 mL) suspendiert und mit konz. HCl (3 Tropfen) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei RT gerührt und über eine Glasfritte abgesaugt. Das Rohprodukt wurde mit Et<sub>2</sub>O (5 x 10 mL) und *n*-Pentan (2 x 20 mL) gewaschen, aus THF umkristallisiert und ergab **179** (7.7 g, 32 mmol, *syn:anti* 1:6.5, 71 %) als in farblosen, länglichen Blättchen kristallisierenden Feststoff (Schmp.: 157-158 °C).

**IR** (KBr): 3190 (m), 3054 (m), 3007 (m), 2822 (w), 1965 (w), 1639 (vs), 1611 (m), 1579 (m), 1542 (s), 1488 (s), 1444 (m), 1418 (w), 1375 (w), 1285 (s), 1134 (m), 1105 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 8.95 (br s, 1H), 7.89-7.23 (m, 10H), 2.34 (s, 0.4H, *syn*), 2.62 (s, 2.6H, *anti*).

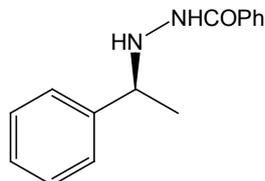
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 138.1, 133.5-126.8 (m), 12.4.

**MS** (EI): 238 (M<sup>+</sup>, 14), 223 (42), 105 (100), 77 (42).

**C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O** (238.29): Ber.: C 75.61, H 5.92, N 11.76.

Gef.: C 75.53, H 5.96, N 11.72.

### Darstellung von (*S*)-*N'*-(1-Phenylethyl)benzohydrazid ((*S*)-**180**)



1-Phenyl-1-(2-benzoylhydrazino)ethan (**179**) (238 mg, 1 mmol) wurde gemäß AAV 13 mit [Rh(COD)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (4.1 mg, 1 mol%) und Diphosphan (*R<sub>p</sub>*)-(*R*)-**163a** (7.2 mg, 1 mol%) in trockenem MeOH (10 mL) bei 25 °C mit Wasserstoff (30 bar) hydriert (22 h). (*S*)-**180** wurde als farbloser Feststoff mit quantitativem Umsatz und einem Enantiomerenüberschuß von 65 % erhalten.

**C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O** (240.30)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.75 (br s, 1H), 7.56-7.53 (m, 2H), 7.30-7.25 (m, 8H), 4.37 (q, *J* = 6.7 Hz, 1H), 1.34-1.32 (m, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ /ppm = 166.4, 142.1, 131.9, 130.7, 127.6-125.9 (m), 59.0, 20.1.

**HPLC** (OJ, *n*-Heptan/*i*-Propanol 90:10, 0.6 mL/min, 30 °C): *t<sub>R</sub>*/min = 13.3 (*R*), 15.7 (*S*).

<sup>229</sup> J. Cronin, A. F. Hegarty, P. A. Cashell, F. L. Schott, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1973**, 1708.

## 8 Daten der Röntgenstrukturanalysen

### Kristallographische Daten für die Ligandvorstufe *rac-50*

Farbe, Habitus	farblose Platte	
Kristallgröße	0.13 × 0.33 × 0.43	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Gitterkonstanten	a = 10.5730(13) Å	α = 90.00(0)°
	b = 11.2088(12) Å	β = 94.005(8)°
	c = 15.6822(13) Å	γ = 90.00(0)°
Volumen	1854.0(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Molekülformel	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub>	
Molekulargewicht	456.21	
Röntgendichte (berechnet)	ρ = 1.634 gcm <sup>-3</sup>	
Absorptionskoeffizient	μ = 4.375 mm <sup>-1</sup>	

### Datensammlung

F (000)	912
Diffraktometertyp	Nonius Mach3
Wellenlänge	λ = 0.71073 Å (Mo-K <sub>α</sub> )
Temperatur	22(2) °C
Gemessener Theta-Bereich	2.40 bis 23.98°
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 0; -12 ≤ k ≤ 0; -17 ≤ l ≤ 17
Scan-Methode	ω-Datensammlung

### Auswertung

Anzahl gemessener Reflexe	3068
davon symmetrieunabhängige	2896 [R <sub>int</sub> = 0.0190]
davon beobachtete	2157 [I > 2σ(I)]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch mit psi-scans
Verfeinerung	full matrix least squares
Benutzte Programme	SHELXL-93 SHELXS-86
Goodness of fit	1.158
Endgültiger R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0482
R-Wert (sämtliche Daten)	ωR <sub>2</sub> = 0.1040

**Kristallographische Daten für das Diphosphanoxid *rac*-53**

Farbe, Habitus	farblose Platte	
Kristallgröße	0.07 × 0.33 × 0.47	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P1	
Gitterkonstanten	a = 8.683(2) Å	$\alpha = 96.37(2)^\circ$
	b = 12.472(2) Å	$\beta = 98.308(11)^\circ$
	c = 18.830(5) Å	$\gamma = 92.809(11)^\circ$
Volumen	2001.0(7) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Molekülformel	C <sub>47</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> · C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	
Molekulargewicht	770.83	
Röntgendichte (berechnet)	$\rho = 1.279 \text{ g cm}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0.153 \text{ mm}^{-1}$	

**Datensammlung**

F (000)	816
Diffraktometertyp	Nonius Mach3
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073 \text{ Å (Mo-K}\alpha)$
Temperatur	22(2) °C
Gemessener Theta-Bereich	2.77 bis 23.98°
Indexbereiche	-9 ≤ h ≤ 0; -14 ≤ k ≤ 14; -21 ≤ l ≤ 21
Scan-Methode	$\omega$ -Datensammlung

**Auswertung**

Anzahl gemessener Reflexe	6830
davon symmetrieunabhängige	6698 [R <sub>int</sub> = 0.0392]
davon beobachtete	4921 [I > 2σ(I)]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch mit psi-scans
Verfeinerung	full matrix least squares
Benutzte Programme	SHELXL-93 SHELXS-86
Goodness of fit	1.017
Endgültiger R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0738
R-Wert (sämtliche Daten)	$\omega$ R <sub>2</sub> = 0.2042

**Kristallographische Daten für den Amin-Phosphan-Liganden *rac*-87a**

Farbe, Habitus	farblose Platte	
Kristallgröße	0.10 × 0.47 × 0.47	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Gitterkonstanten	a = 14.088(3) Å	α = 90.00(0)°
	b = 12.405(4) Å	β = 93.14(2)°
	c = 18.629(4) Å	γ = 90.00(0)°
Volumen	3250.7(14) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Molekülformel	C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> NP	
Molekulargewicht	587.70	
Röntgendichte (berechnet)	ρ = 1.201 gcm <sup>-3</sup>	
Absorptionskoeffizient	μ = 0.115 mm <sup>-1</sup>	

**Datensammlung**

F (000)	1248
Diffraktometertyp	Nonius Mach3
Wellenlänge	λ = 0.71073 Å (Mo-K <sub>α</sub> )
Temperatur	22(2) °C
Gemessener Theta-Bereich	2.90 bis 23.98°
Indexbereiche	-16 ≤ h ≤ 16; -14 ≤ k ≤ 0; -21 ≤ l ≤ 0
Scan-Methode	ω-Datensammlung

**Auswertung**

Anzahl gemessener Reflexe	5481
davon symmetrieunabhängige	5082 [R <sub>int</sub> = 0.0798]
davon beobachtete	1782 [I > 2σ(I)]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch mit psi-scans
Verfeinerung	full matrix least squares
Benutzte Programme	SHELXL-93 SHELXS-86
Goodness of fit	0.966
Endgültiger R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0880
R-Wert (sämtliche Daten)	ωR <sub>2</sub> = 0.1979

**Kristallographische Daten für den Alkohol *rac*-95c**

Farbe, Habitus	farbloser Block	
Kristallgröße	0.27 × 0.43 × 0.53	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Gitterkonstanten	a = 8.530(2) Å	$\alpha = 90.00(0)^\circ$
	b = 13.078(2) Å	$\beta = 90.00(0)^\circ$
	c = 24.141(4) Å	$\gamma = 90.00(0)^\circ$
Volumen	2693.1(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Molekülformel	C <sub>35</sub> H <sub>31</sub> OP	
Molekulargewicht	498.57	
Röntgendichte (berechnet)	$\rho = 1.230 \text{ g cm}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0.128 \text{ mm}^{-1}$	

**Datensammlung**

F (000)	1056
Diffraktometertyp	Nonius Mach3
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073 \text{ Å (Mo-K}\alpha)$
Temperatur	22(2) °C
Gemessener Theta-Bereich	2.53 bis 23.97°
Indexbereiche	0 ≤ h ≤ 9; -14 ≤ k 0; -27 ≤ l ≤ 27
Scan-Methode	$\omega$ -Datensammlung

**Auswertung**

Anzahl gemessener Reflexe	4709
davon symmetrieunabhängige	4202 [R <sub>int</sub> = 0.0179]
davon beobachtete	3573 [I > 2σ(I)]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch mit psi-scans
Verfeinerung	full matrix least squares
Benutzte Programme	SHELXL-93 SHELXS-86
Goodness of fit	1.057
Endgültiger R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0353
R-Wert (sämtliche Daten)	$\omega$ R <sub>2</sub> = 0.0852

**Kristallographische Daten für die Ligandvorstufe *rac*-132**

Farbe, Habitus	farblose Platte	
Kristallgröße	0.33 × 0.50 × 0.53	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Gitterkonstanten	a = 21.404(5) Å	α = 90.00(0)°
	b = 11.833(4) Å	β = 109.80(2)°
	c = 14.878(3) Å	γ = 90.00(0)°
Volumen	3545.4(16) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Molekülformel	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> BrO	
Molekulargewicht	393.31	
Röntgendichte (berechnet)	ρ = 1.474 gcm <sup>-3</sup>	
Absorptionskoeffizient	μ = 2.326 mm <sup>-1</sup>	

**Datensammlung**

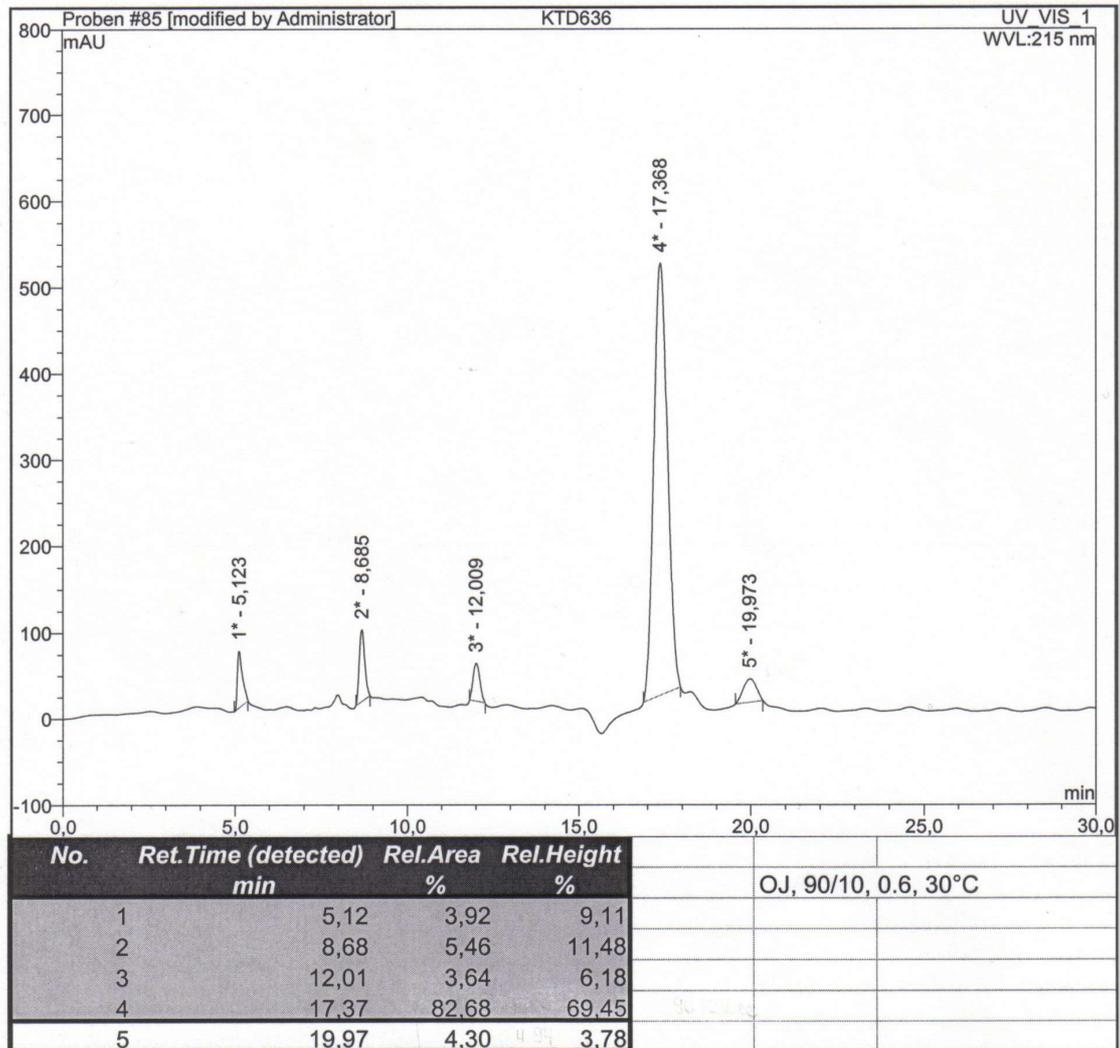
F (000)	1616
Diffraktometertyp	Nonius Mach3
Wellenlänge	λ = 0.71073 Å (Mo-K <sub>α</sub> )
Temperatur	22(2) °C
Gemessener Theta-Bereich	2.66 bis 23.97°
Indexbereiche	0 ≤ h ≤ 24; 0 ≤ k ≤ 13; -17 ≤ l ≤ 16
Scan-Methode	ω-Datensammlung

**Auswertung**

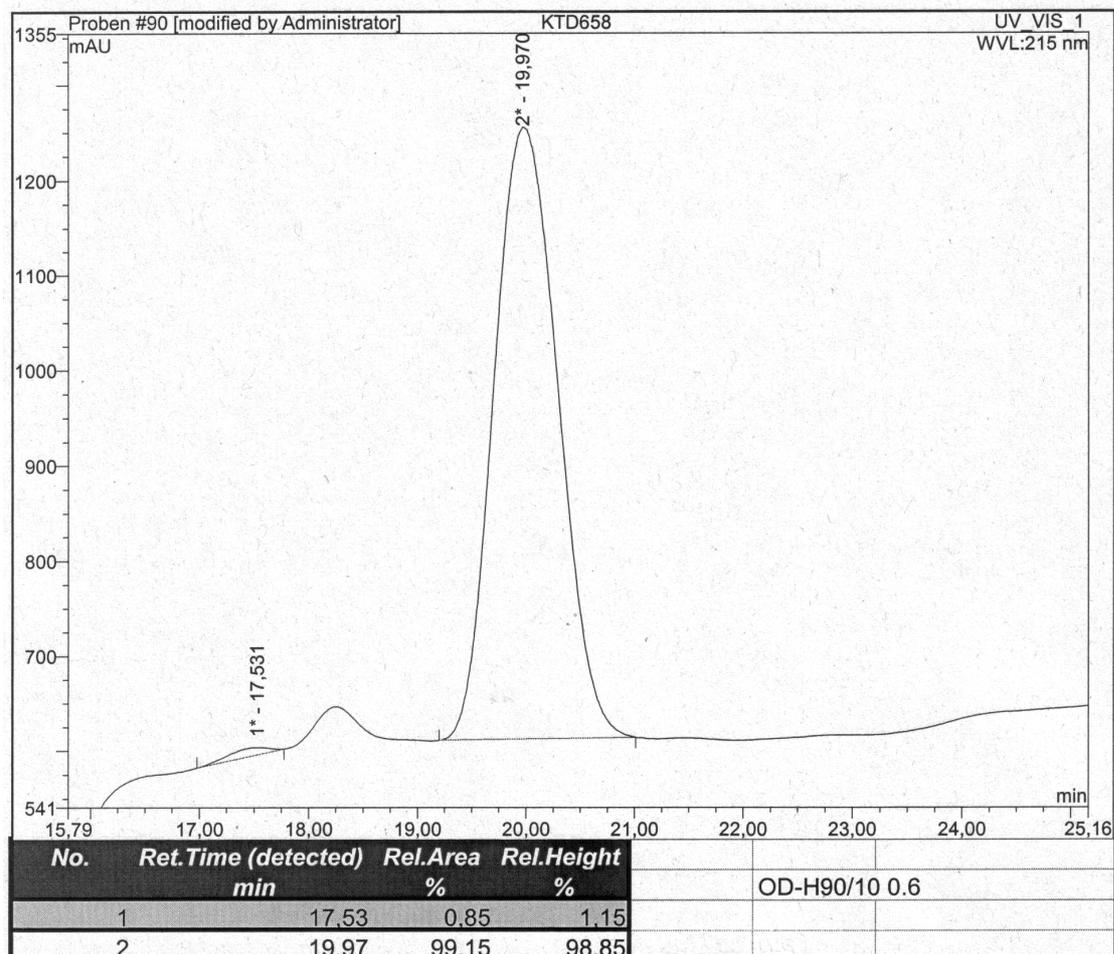
Anzahl gemessener Reflexe	5699
davon symmetrieunabhängige	5536 [R <sub>int</sub> = 0.0273]
davon beobachtete	3563 [I > 2σ(I)]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch mit psi-scans
Verfeinerung	full matrix least squares
Benutzte Programme	SHELXL-93 SHELXS-86
Goodness of fit	1.162
Endgültiger R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0666
R-Wert (sämtliche Daten)	ωR <sub>2</sub> = 0.1274

## 9 Anhang

a) HPLC-Spektrum von (*S,S*)-174 nach der asymmetrischen Ruthenium-katalysierten Hydrierung von Dibenzoylmethan (173) unter Verwendung von Ligand 163b (siehe S. 109, Tabelle 25):



b) HPLC-Spektrum von (*R, R*)-174 nach der asymmetrischen Ruthenium-katalysierten Hydrierung von Dibenzoylmethan (173) unter Verwendung von Ligand *ent*-163b (siehe S. 109, Tabelle 25)



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Katja Tappe  
Geburtsdatum: 04.03.1975  
Geburtsort: Offenbach am Main  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schulbildung

1981 - 1985 Astrid-Lindgren-Schule, Dietzenbach  
1985 - 1994 Adolf-Reichwein-Gymnasium, Heusenstamm  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Note: 1.4)

## Hochschulstudium

10/1994 - 01/2000 Studium der Chemie, Technische Universität Darmstadt  
Abschluss: Diplom-Ingenieur (Note: Sehr gut)  
08/1997 - 09/1997 Summer Session, University of California Los Angeles  
*"Oral Communication for native and non-native speakers"*  
07/1999 - 01/2000 Externe Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. P. Knochel, Ludwig-Maximilians-Universität München, und Prof. Dr. K. Hafner, Technische Universität Darmstadt  
*"Neue chirale Ferrocenyl-1,5-diphosphinliganden für die asymmetrische Katalyse"*  
02/2000 - 09/2003 Promotion bei Prof. Dr. P. Knochel, Ludwig-Maximilians-Universität München  
*"Synthese neuer chiraler Phosphanliganden und ihre Anwendung in der asymmetrischen Katalyse"*

## Praktika

07/1994 - 08/1994 Praktikum in der Abteilung Forschung und Entwicklung Pigmente, Hoechst AG  
*"Physikalisch-chemische Messungen an Pigmenten und Ladungssteuermitteln"*  
08/1998 - 09/1998 Praktikum in der Abteilung Patente und Marken, Freudenberg Forschungsdienste KG

## Lehrerfahrung

- 10/1998 - 04/1999    Praktikumsassistent für Studenten der Materialwissenschaft
- Seit 02/2000        Praktikumsassistent für deutsche und ausländische Chemie- und  
Medizinstudenten: Seminare und Laborpraktikum
- Betreuung technischer Angestellter

## Sprachkenntnisse

Deutsch	Muttersprache
Englisch	fließend in Wort und Schrift
Französisch	gute Kommunikation und Schrift

## Publikationen

- 1) M. Lotz, T. Ireland, K. Tappe, P. Knochel, "Preparation of New Chiral Borane-Protected P,N-Ferrocenyl Ligands Via a Methoxy Directed ortho-Lithiation", *Chirality* **2000**, 12, 389.
- 2) T. Ireland, K. Tappe, G. Grossheimann, P. Knochel, "Synthesis of a new class of chiral 1,5-diphosphino ferrocene ligands and their use in enantioselective hydrogenations", *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 843.

## Buchbeiträge

- 1) M. Lotz, G. Kramer, K. Tappe, P. Knochel, "Facile synthesis of new axially chiral diphosphine complexes for asymmetric catalysis" in *Catalysts for the Fine Chemical Industry, Volume 3-5*, (Hrsg.: J. Whittall), im Druck.

## Veröffentlichte Kongress- und Posterbeiträge

- 1) K. Tappe, P. Knochel, "New Ferrocenyl-1,5-diphosphine Ligands and Their Application in Asymmetric Catalysis", Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, Heidelberg, Juni **2003**, P-63.

München, den 4. September 2003