

Biphenylbisfenchol-Phosphan-Systeme (BIFOPs):
Synthesen, strukturelle Studien & Einsatz in
enantioselektive Katalyse

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Kristina Tina Kop-Weiershausen

aus Slovenj Gradec

(Slowenien)

Köln 2005

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen Dezember 2002 und November 2005 unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. Bernd Goldfuß am Organisch-Chemischen Institut der Universität zu Köln.

Herrn Prof. Dr. Bernd Goldfuß danke ich für die interessante Themenstellung, die persönliche Betreuung und die freundliche Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. Axel Griesbeck danke ich für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 02. 2006

Für Vanessa C. und Rainer C.

Inhaltsverzeichnis

1. ZUSAMMENFASSUNG	5
2. EINLEITUNG	15
2.1 Die Bedeutung der enantioselektiven Katalyse	15
2.1.1 Enantioselektive Reduktionen	17
2.1.2 Enantioselektive Oxidation	20
2.1.3 Enantioselektive C-C-Knüpfungsreaktionen	21
2.2 Enantioselektive 1,4-Addition	21
2.3 Enantioselektive Allylische Substitution	26
2.3.1 Enantioselektive Suzuki Kupplung	38
2.4 Chirale Phosphor-Nukleophile und -Elektrophile	39
2.4.1 Chirale Phosphor-Nukleophile auf BIFOL-Basis	39
2.4.2 Chirale Phosphor-Elektrophile auf BIFOL-Basis	40
3. ZIELSETZUNG DER ARBEIT	42
3.1 Vorarbeiten im Arbeitskreis	42
3.2 Zielsetzung	42
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	45
4.1 M-BIFOPs: neuartige Phosphor-Liganden	45
4.1.1 Synthesen von M-BIFOPs: Stabilitätstests von M-BIFOP-Cl 1	45
4.1.2 Strukturelle Diskussion der M-BIFOPs	57
4.1.3 Synthese von P-BICARVOL 17	66
4.2 Enantioselektive 1,4-Addition	69
4.3 Enantioselektive Allylische Substitution	75

4.3.1	Enantioselektive Suzuki Kupplung	88
4.4	Phosphor-Nukleophile und -Elektrophile auf <i>M</i>-BIFOP-Basis	90
4.4.1	Synthese und Charakterisierung von <i>M</i> -BIFOP [⊖] 11 und <i>M</i> -BIFOP(O) [⊖] 12	90
4.4.2	Synthese und Charakterisierung von <i>M</i> -BIFOP [⊕] 15 und <i>M</i> -BIFOP(O) [⊕] 16	105
5.	EXPERIMENTELLER TEIL	108
5.1	Arbeitstechniken	108
5.1.1	Allgemeine Methoden	108
5.1.2	Analytik	108
5.1.3	Reagenzien	109
5.2	Arbeitsvorschriften	110
5.2.1	Synthese von <i>M</i> -BIFOL	110
5.2.2	Synthese von <i>M</i> -BIFOP-Cl 1	111
5.2.3	Synthese von <i>M</i> -BIFOP-Br 2	112
5.2.4	Synthese von <i>M</i> -BIFOP-H 3	113
5.2.5	Synthese von <i>M</i> -BIFOP-Et 4	115
5.2.6	Synthese von <i>M</i> -BIFOP-nBu 5	116
5.2.7	Synthese von <i>M</i> -BIFOP-O-Ph 6	117
5.2.8	Synthese von <i>M</i> -BIFOP-NEt ₂ 7	118
5.2.9	Synthese von <i>M</i> -BIFOP(O)-H 8	119
5.2.10	Synthese von <i>M</i> -BIFOP(O)-Cl 9	120
5.2.11	Synthese von <i>M</i> -BIFOP(O)-I 10	121
5.2.12	Synthese von <i>M</i> -BIFOP [⊖] 11	122
5.2.13	Synthese von <i>M</i> -BIFOP(O) [⊖] 12	122
5.2.14	Synthese von <i>M</i> -BIFOP-D 13	122
5.2.15	Synthese von <i>M</i> -BIFOP(O)-D 14	123
5.2.16	Synthese von <i>M</i> -BIFOP [⊕] 15	124
5.2.17	Synthese von <i>M</i> -BIFOP(O) [⊕] 16	125

5.2.18	Synthese von <i>P</i> -BICARVOL 17	125
5.2.19	Synthese von <i>P</i> -BICARVOP(O)-H 18	126
5.2.20	Synthese von FENOP 19	128
5.2.21	Synthese von FENOP 29	128
5.2.22	Synthese von FENOP 21	128
5.2.23	Synthese von (η^3 -Allyl)Pd(20)-Komplex 22	128
5.2.24	Synthese von (η^3 -Allyl)Pd(21)-Komplex 23	129
5.2.25	Synthese von α -Hydroxyphosphonat 24	130
5.3	Kupfer(I)-katalysierte 1,4-Addition	132
5.4	Palladium(II)-katalysierte Allylische Substitution	133
5.4.1	Palladium(0)-katalysierte Suzuki-Kupplung	136
5.4.2	Silyl-Benzoin-Kupplung (Organokatalyse)	137
6. ANHANG		141
6.1	Daten der Röntgenstrukturanalysen	142
6.1.1	Molekülstruktur von <i>M</i> -BIFOP-Cl 1	142
6.1.2	Molekülstruktur von <i>M</i> -BIFOP-Br 2	145
6.1.3	Molekülstruktur von <i>M</i> -BIFOP-H 3	148
6.1.4	Molekülstruktur von <i>M</i> -BIFOP-H 3*	151
6.1.5	Molekülstruktur von <i>M</i> -BIFOP-nBu 5	154
6.1.6	Molekülstruktur von <i>M</i> -BIFOP-OPh 6	157
6.1.7	Molekülstruktur von <i>M</i> -BIFOP-NEt ₂ 7	160
6.1.8	Molekülstruktur von <i>M</i> -BIFOP(O)-H 8	163
6.1.9	Molekülstruktur von <i>M</i> -BIFOP(O)-Cl 9	166
6.1.10	Molekülstruktur von <i>M</i> -BIFOP(O)-I 10	169
6.1.11	Molekülstruktur von <i>P</i> -BICARVOL 17	172
6.1.12	Molekülstruktur von (η^3 -Allyl)Pd(20)-Komplex 22	175
6.1.13	Molekülstruktur von (η^3 -Allyl)Pd(21)-Komplex 23	179

6.1.14	Molekülstruktur von 1-Butyl-Fluorenol 25	184
6.2	Theoretische Daten und Strukturen	187
6.2.1	Optimierte Struktur von <i>P</i> -BIFOP-Cl 1a	187
6.2.2	Optimierte Struktur von <i>P</i> -BIFOP-Br 2a	188
6.2.3	Optimierte Struktur von <i>P</i> -BIFOP-H 3a	189
6.2.4	Optimierte Struktur von <i>P</i> -BIFOP-nBu 5a	190
6.2.5	Optimierte Struktur von <i>P</i> -BIFOP-OPh 6a	191
6.2.6	Optimierte Struktur von <i>P</i> -BIFOP-NEt ₂ 7a	192
6.2.7	Optimierte Struktur von <i>P</i> -BICARVOL 17a	193
6.2.8	Optimierte Struktur von <i>M</i> -BICARVOL 17b	194
6.2.9	Optimierte Struktur von (R)- α -Hydroxyphosphit 24a	195
6.2.10	Optimierte Struktur von (S)- α -Hydroxyphosphit 24b	196
7.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	197
8.	DANKSAGUNG	210
9.	VERZEICHNIS DER VERBINDUNGEN	211
10.	LITERATURVERZEICHNIS	199

1. ZUSAMMENFASSUNG

Der Bedarf an enantiomerenreinen Substanzen (Pharmaka, Feinchemikalien,...) erfuhr in den letzten Jahren ein ständiges Wachstum. Metall-Ligand-Komplexe und Organo-Katalysatoren ermöglichen einen Zugang zu enantiomerenreinen Substanzen. Der Bedarf an neuen, hocheffizienten chiralen Liganden ist folglich gestiegen. Die chiralen Phosphor-Liganden liefern aufgrund ihrer Donor- (Übergangsmetall-Katalyse) und Akzeptor-Eigenschaften (Lewissäuren) ein breites Spektrum in der Anwendung der enantioselektiven Katalyse. In der vorliegenden Arbeit werden Synthesen und Charakterisierung von chiralen, auf C₂-Biaryl-Rückgrat basierenden, neutrale, nukleophile und elektrophile Biphenylbisfenchol-Phosphor-Liganden (*M*-BIFOPs) und deren Einsatz in der enantioselektiven Katalyse vorgestellt (Abbildung 1).

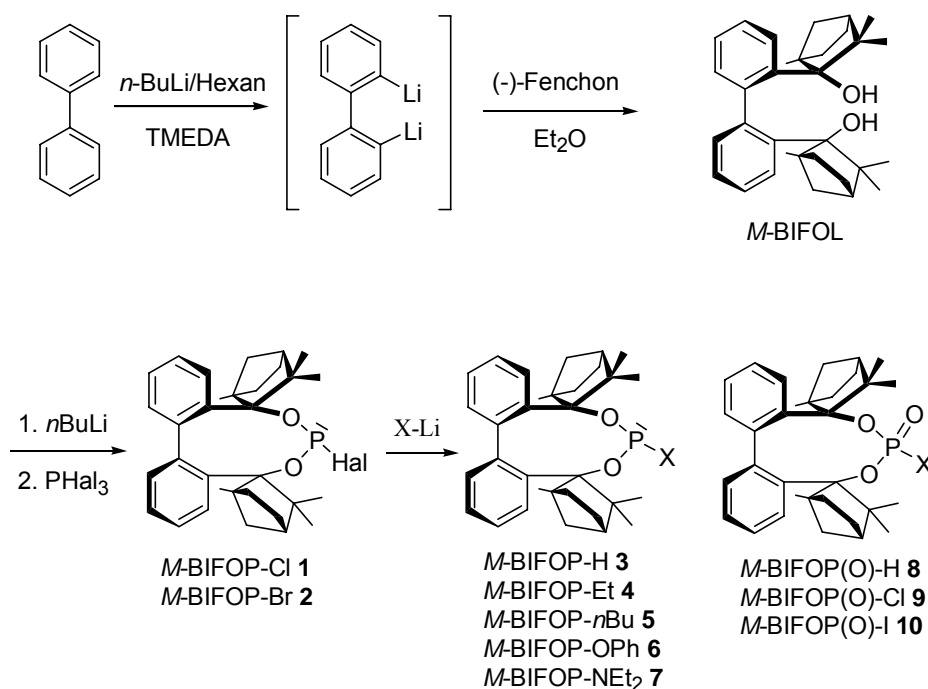


Abbildung 1: Syntheseweg der Biphenylbisfenchol-Phosphor-Liganden *M*-BIFOPs (**1-10**).

Halogenphosphite sind hochreaktive Intermediate und reagieren in der Regel *in situ* schon bei tiefen Temperaturen mit Alkoholen oder Aminen zu den entsprechenden Phosphor-Liganden. Hier vorgestellte Halogenphosphite *M*-BIFOP-Cl **1** und

M-BIFOP-Br **2** konnten dagegen isoliert und erstmals röntgenspektroskopisch charakterisiert werden. Weitere Reaktionen (unter drastischen Bedingungen) von Chlorophosphit **1** führt zu dem Hydridophosphit (*M*-BIFOP-H **3**), den Phosphoniten (*M*-BIFOP-Et **4**, *M*-BIFOP-nBu **5** und *M*-BIFOP-OPh **6**) und dem Phosphoramidit (*M*-BIFOP-NEt₂ **7**). Alle BIFOPs wurden als *M* (Minus)-Konformere hinsichtlich der Biaryl-Achse röntgenspektroskopisch charakterisiert. Die geometrischen Merkmale wurden mit den berechneten *P* (Plus)-Isomeren verglichen und diskutiert.

Die katalytische Wirkung der *M*-BIFOPs (**1-10**) wurde zunächst in der Kupfer(I)-katalysierten 1,4-Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexen-1-on getestet (Umsätze bis 98%, bis 65% ee, Abbildung 2).

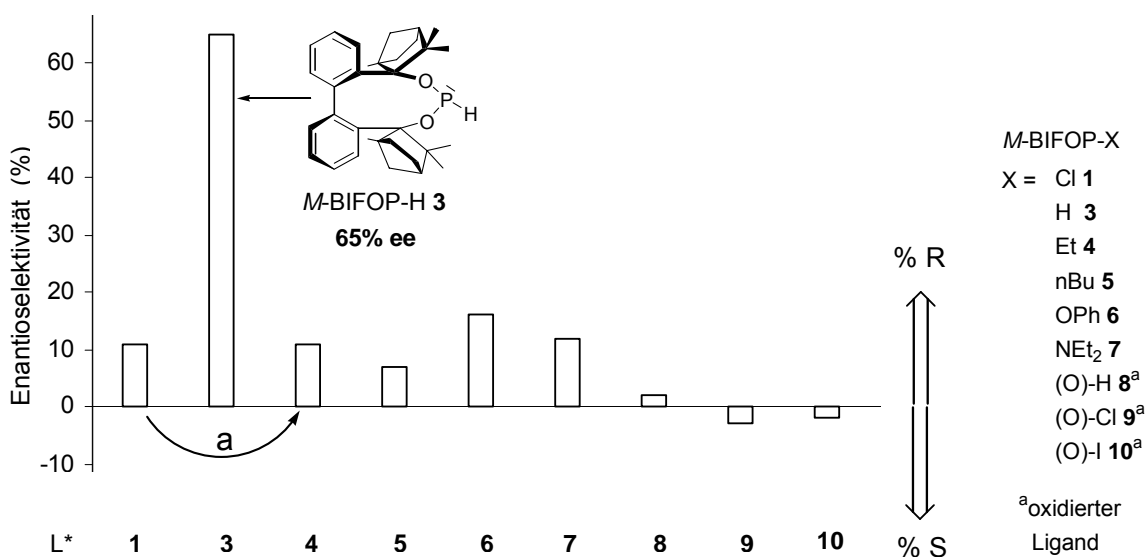
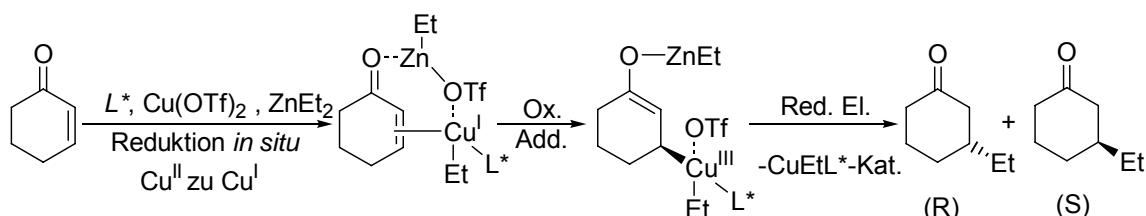


Abbildung 2: Kupfer(I)-katalysierte 1,4-Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexen-1-on mit *M*-BIFOPs (**1-10**). a) Ligand **1** wird unter Katalyse-Bedingungen in Ligand **4** umgesetzt.

Das erstmalig in einer enantioselektiven Katalyse eingesetzte Hydridophosphit *M*-BIFOP-H **3** lieferte den höchsten Enantiomerenüberschuss von 65%. Bei den trivalenten *M*-BIFOPs (**1-7**) wurden deutlich niedrigere Enantioselectivitäten

beobachtet (7-16% ee). Diese geringe Selektivität lässt sich durch die sehr hohe sterische Hinderung vom Phosphoratom durch Phenyl- und Fenchyl-Reste in dem chiralen Gerüst erklären. Weiterhin wurde durch den Substituenten X (Cl, Br, H, Et, *n*Bu, OPh, NEt₂) an dem Phosphoratom noch zusätzliche sterische Hinderung hervorgerufen.

Als eine weitere Reaktion, die *M*-BIFOPs **1-9** auf ihre katalytische Aktivität zu testen, wurde die Palladium-katalysierte allylische Substitution von 1-Phenylallylacetat mit Natrium-Dimethylmalonat als Nukleophil durchgeführt. Aufgrund des unsymmetrischen Substrats konnte sowohl die Regio- als auch die Enantioselektivität untersucht werden (Abbildung 3).

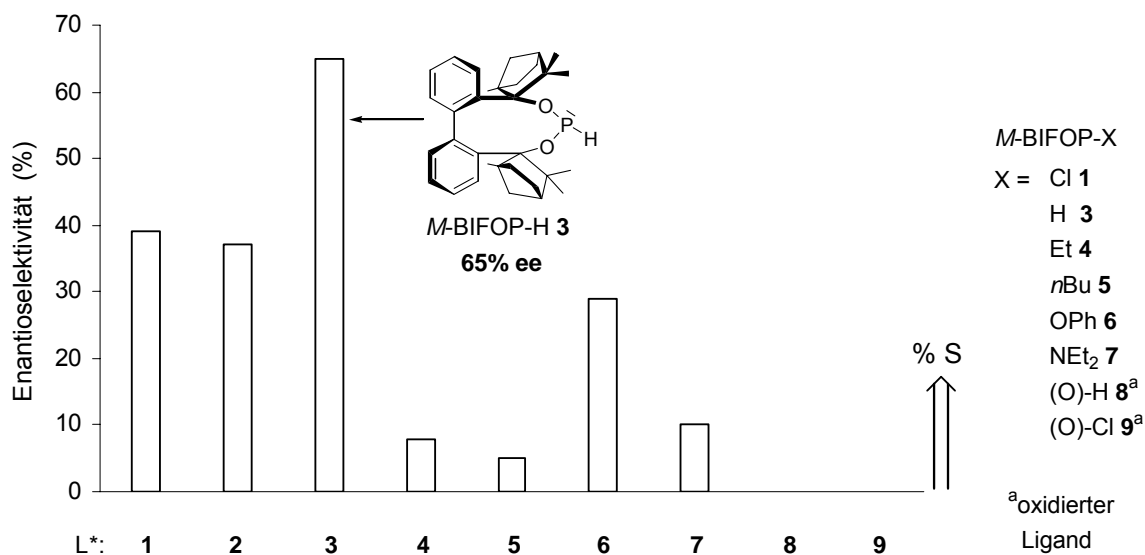
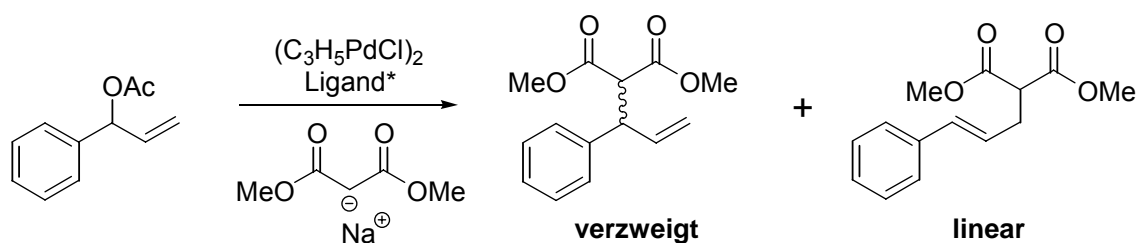


Abbildung 3: Palladium(II) katalysierte allylische Substitution von 1-Phenylallylacetat und Monosäuredimethylester mit *M*-BIFOPs (**1-9**).

Auch in dieser enantioselektiven Katalyse lieferte das Hydridophosphit *M*-BIFOP-H **3** die besten Enantioselektivitäten (65% ee). Diese relativ hohe Enantioselektivität

wurde erstmalig, für den Einsatz von monodentaten P-Liganden in allylischen Substitutionen mit 1-Phenylallylacetat als Substrat beobachtet. Die normalerweise gegenüber Nucleophilen sehr reaktiven Halogenphosphite sind in den BIFOP-Systemen *M*-BIFOP-Cl **1** und *M*-BIFOP-Br **2** überraschend stabil und wurden hier erstmalig, als Liganden in einer enantioselektiven Katalyse erfolgreich eingesetzt (bis 39 % ee; in der Cu-katalysierten 1,4-Addition reagierten diese mit ZnEt₂).

Weiter wurde versucht chirale Phosphor-Nucleophile und -Elektrophile herzustellen. Diese sehr reaktiven und luftempfindlichen Nucleophile *M*-BIFOP[⊖] **11** und *M*-BIFOP(O)[⊖] **12** wurden durch Deprotonierung von *M*-BIFOP-H **3** und *M*-BIFOP(O)-H **8** mit *n*-Butyllithium hergestellt. Die Isolierung bzw. Charakterisierung dieser Nucleophile erfolgte indirekt durch Hydrolyse mit Deuterium-Oxid und führten zu den Liganden *M*-BIFOP-D **13** und *M*-BIFOP(O)-D **14**, Abbildung 4 A).

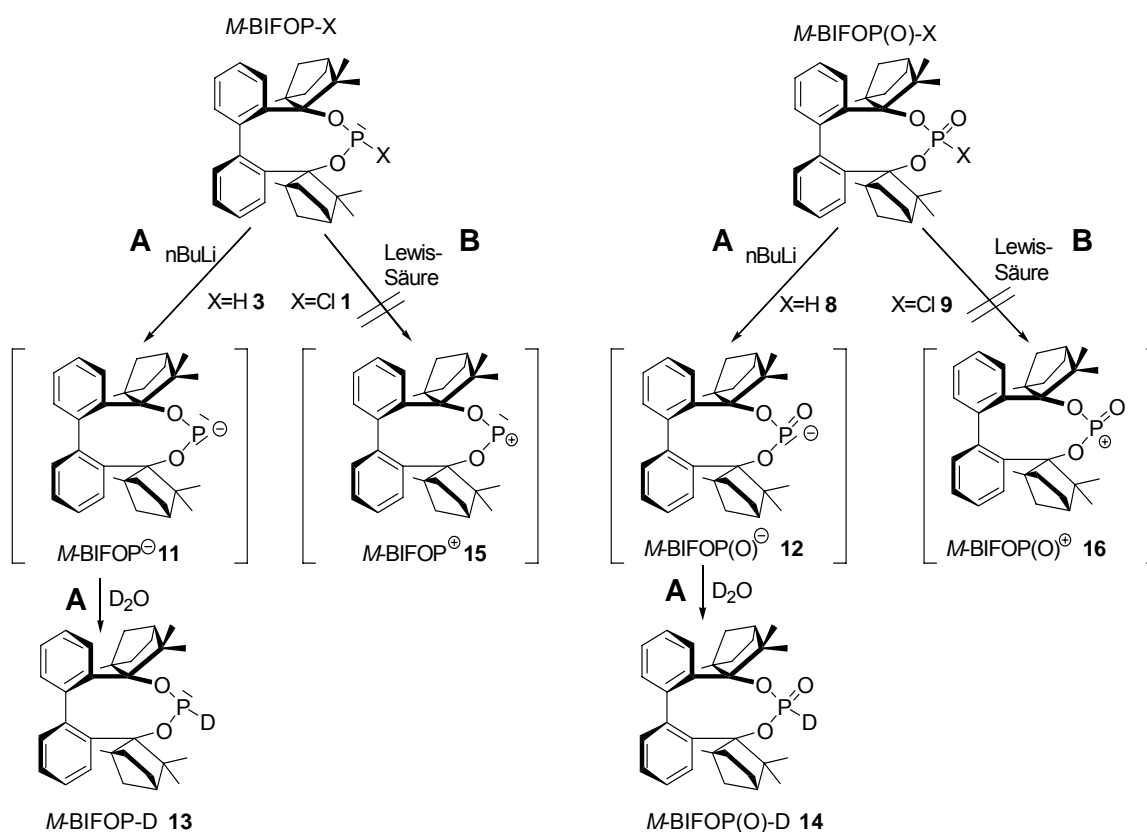


Abbildung 4: Syntheseweg der Phosphor-Nucleophilen *M*-BIFOP[⊖] **11** und *M*-BIFOP(O)[⊖] **12** und anschließende Hydrolyse mit Deuterium-Oxid (*M*-BIFOP-D **13** und *M*-BIFOP(O)-D **14**, A). Der Reaktionsweg B zeigt Versuche zur Darstellung von Phosphor-Elektrophilen *M*-BIFOP[⊕] **15** und *M*-BIFOP(O)[⊕] **16**.

Die Deprotonierung von *M*-BIFOP-H **3** erfolgte nur unter drastischen Bedingungen. Eine äquivalente Menge von *n*-Butyllithium führte zu der Koordination von *M*-BIFOP-H **3** an das *n*-Butyllithium. Die Deprotonierung von *M*-BIFOP(O)-H **8** mit *n*-Butyllithium erfolgte vollständig schon bei Raumtemperatur.

Die Chlorid-Anion-Eliminierung aus *M*-BIFOP-Cl **1** und *M*-BIFOP(O)-Cl **3** (Abbildung 4 **B**) konnte auch mit starken Lewissäuren wie Aluminiumchlorid oder Me₃SiOTf unter extremen Bedingungen (Überschuss an Reagenz und hohen Temperaturen) nicht eindeutig nachgewiesen werden, hier wurden harzartige Produkte gebildet.

SUMMARY

The requirement for enantiomerically pure substances (pharmaceuticals, fine chemicals, etc.) has been growing continuously during the past years. Metal-ligand-complexes or organo-catalysts afford access to pure enantiomeric substances in enantioselective catalyses. Consequently, investigation of new highly efficient chiral ligands has also been getting more importance. Due to their donor (transition metal catalysis) and acceptor probabilities chiral phosphorus ligands offer a broad spectrum for usage in enantioselective catalysis. This work shows synthesis and characterisation of chiral, C_2 diol backbone based, neutral, nucleophilic and electrophilic bisphenyl bisfenchole phosphorus ligands (*M*-BIFOPs) and their usage in enantioselective catalysis (Figure 1).

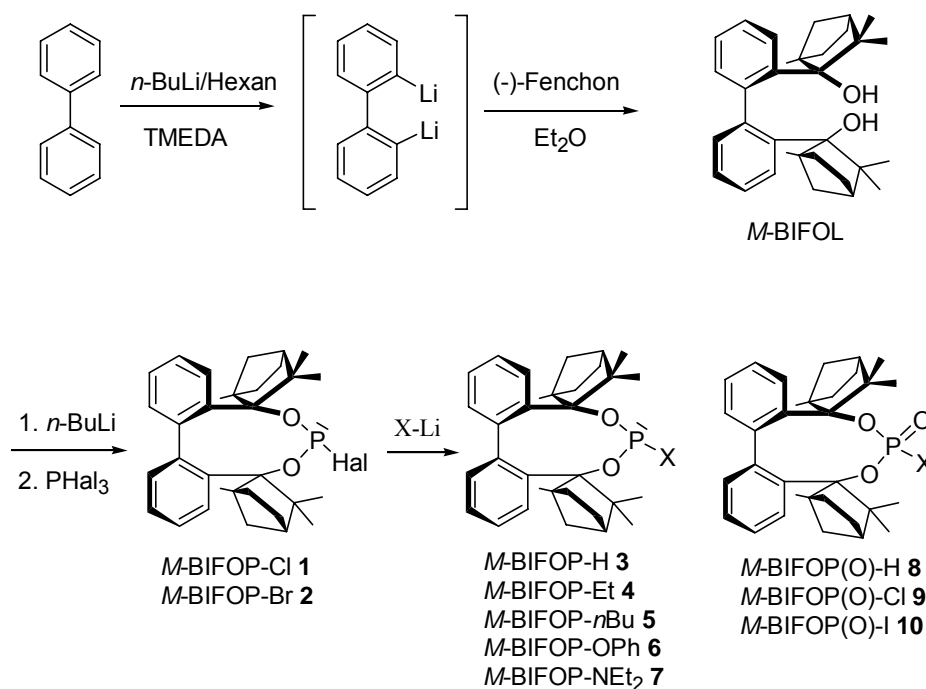


Figure 1: Synthesis pathway of bisphenyl bisfenchole phosphorus ligands (*M*-BIFOPs).

Halogen phosphites are highly reactive intermediates, usually reacting *in situ* even at low temperatures with alcohols or amines under formation of the corresponding phosphorus ligands. The halogen phosphite *M*-BIFOP-Cl **1** and *M*-BIFOP-Br **2** presented here however could be isolated and characterised for the first time by using X-ray spectroscopy. Further reaction (under harsh conditions) of chlorophosphite **1**

yielded the hydridophosphite (*M*-BIFOP-H **3**), the phosphonite (*M*-BIFOP-Et **4**, *M*-BIFOP-*n*Bu **5** as well as *M*-BIFOP-OPh **6**) and the phosphoramidite (*M*-BIFOP-NEt₂ **7**). All BIFOPs were formed as *M* (minus) conformers with respect to their biaryl axis. *M*-BIFOPs were characterised using X-ray spectroscopy and their geometric properties were compared with their computed *P* (plus) isomers.

Catalytic properties of *M*-BIFOPs (1-10) were firstly tested by using the copper (I) catalysed 1,4-addition of diethyl zinc on 2-cyclohexene-2-one as model reaction (up to 98% yield, up to 65% ee, Figure 2).

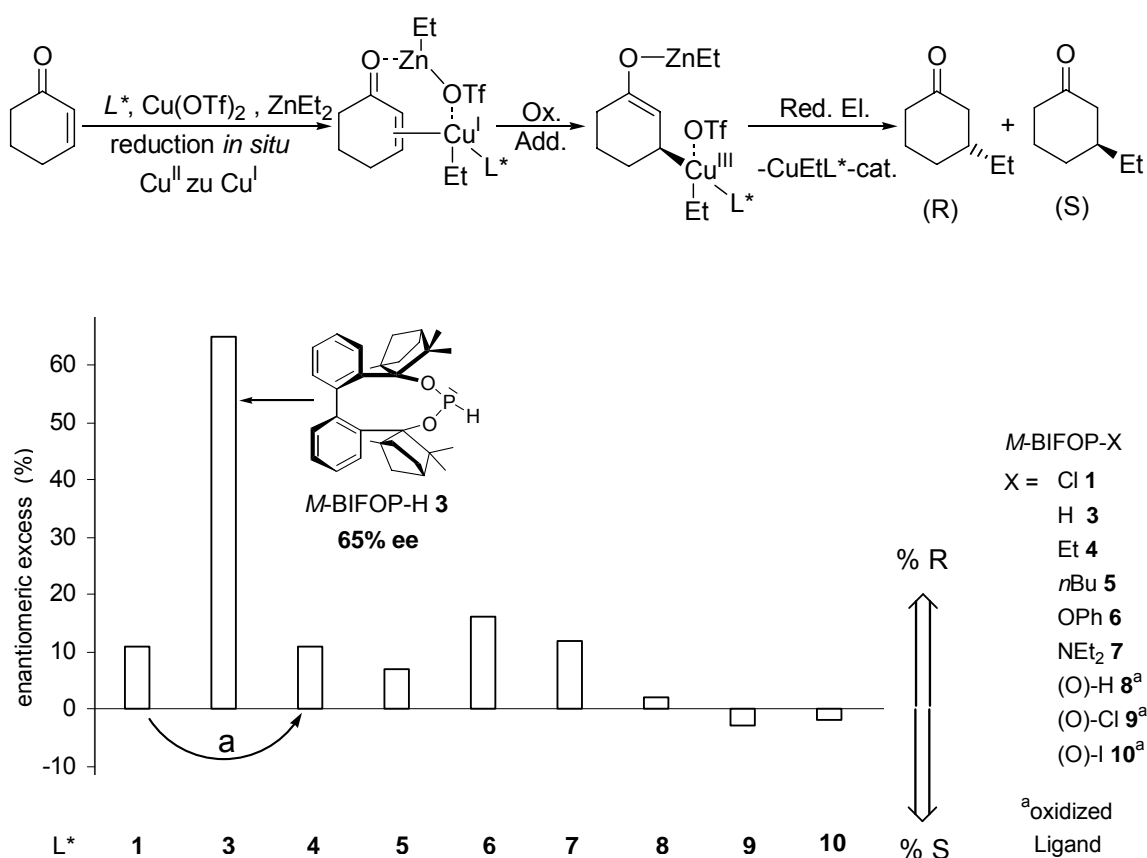


Figure 2: Copper (I) catalysed 1,4-addition of diethyl zinc on 2-cyclohexene-2-one using *M*-BIFOPs (1-10). a) Ligand **1** was converted in ligand **4** (into catalysis connections).

The highest enantiomeric excess of 65% was observed by using hydridophosphite *M*-BIFOP-H **3** whose usage for this purpose is described in this work for the first time. The trivalent *M*-BIFOPs (**1-7**) did not show sufficiently high enantioselectivities

(7 – 16% ee). Steric shielding of the phosphorus atom caused by phenyl and fenchyl residues in the chiral cage is an explanation for this observation. Furthermore, substituent X causes additional steric hindering.

Secondly, the palladium catalysed allylic substitution of 1-phenyl allyl acetate using sodium dimethyl malonate as nucleophilic agent was used for testing the catalytic properties of *M*-BIFOPs **1-9**. Due to the asymmetry of the substrate, regioselectivity as well as enantioselectivity could be investigated (Figure 3).

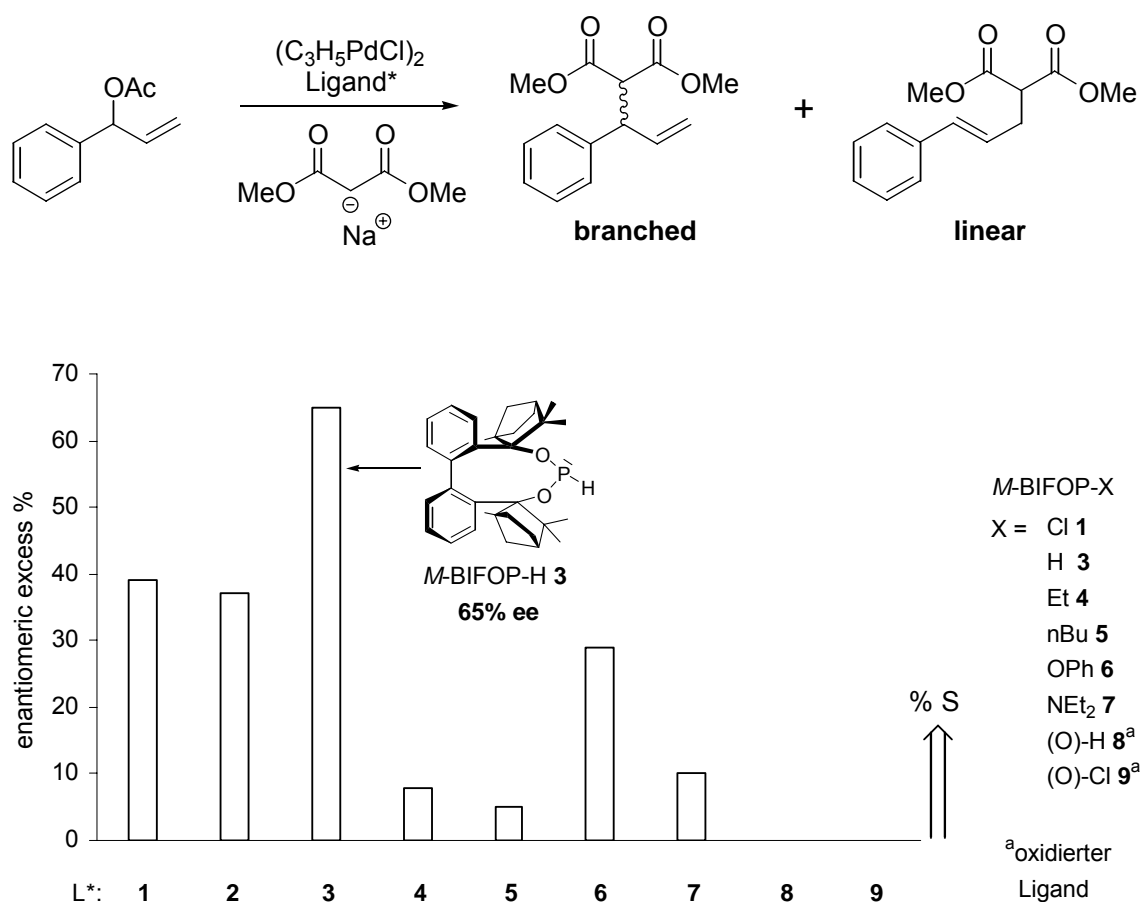


Figure 3: Palladium(II) catalysed allylic substitution of 1-phenyl allyl acetate and monoacid dimethyl ester using *M*-BIFOPs (**1-9**).

Like in the first reaction, hydridophosphite *M*-BIFOP-H **3** showed the highest enantioselectivity (65% ee). Less steric hindering of the small residue X = H is an explanation for this observation. This relatively high enantioselectivity was observed for

the first time using monodentate phosphorus ligands with 1-phenyl allyl acetate as substrate. Halogen phosphites *M*-BIFOP-Cl **1** and *M*-BIFOP-Br **2** also showed catalytic activity (up to 39% ee). Chiral halogen phosphites **1** and **2**, whose analogues are known to be highly reactive intermediates, were for the first time successfully employed in this work as ligands in enantioselective catalyses.

Finally, syntheses of chiral phosphorus nucleophiles and electrophiles were attempted. Syntheses of these highly reactive and air sensitive nucleophiles was achieved via deprotonation of *M*-BIFOP-H **3** and *M*-BIFOP(O)-H **8** using *n*-butyl lithium. The formation of **11** and **12** was proved indirectly by hydrolysis with deuterium oxide and lead to the formation of ligands *M*-BIFOP-D **13** and *M*-BIFOP(O)-D **14** (Figure 4, A).

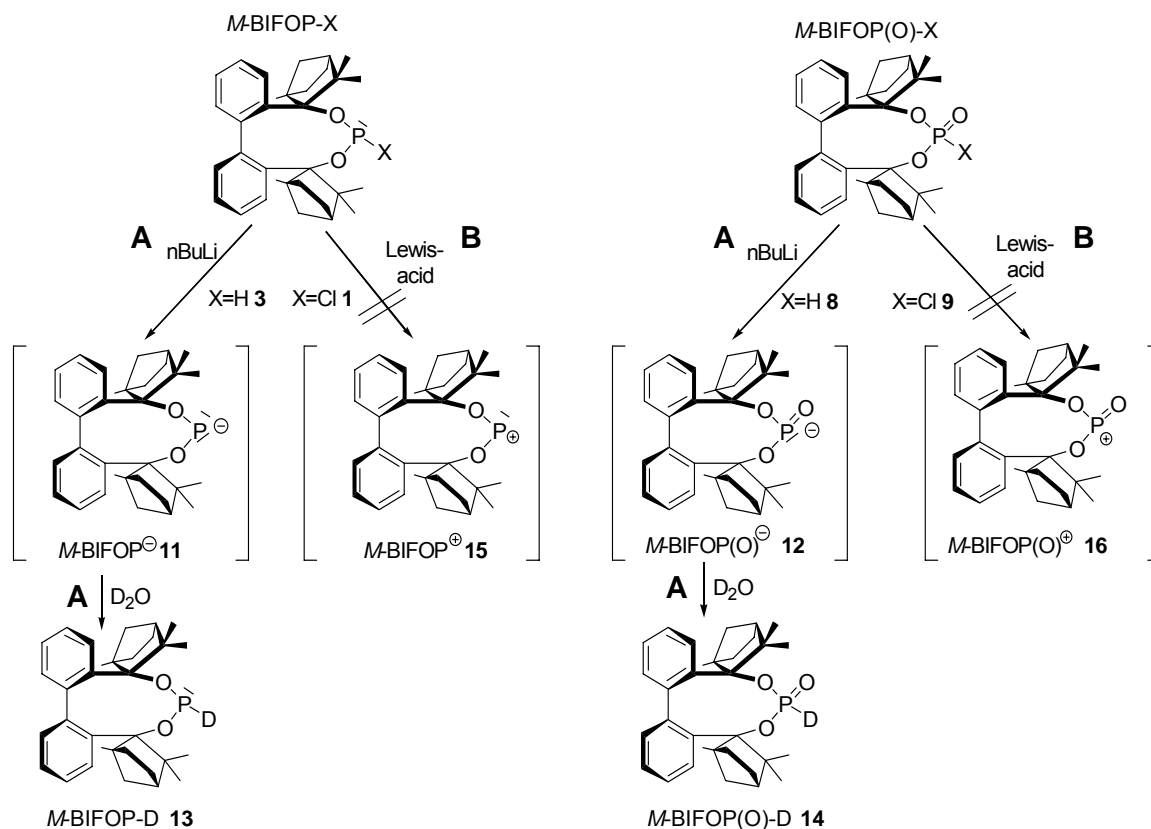


Figure 4: Syntheses pathway of phosphorus nucleophiles *M*-BIFOP[⊖] **11** and *M*-BIFOP(O)[⊖] **12** and subsequent hydrolysis using deuterium oxide (*M*-BIFOP-D **13** and *M*-BIFOP(O)-D **14**, A). Pathway B shows an attempt for the syntheses of phosphorus electrophiles *M*-BIFOP[⊕] **15** and *M*-BIFOP(O)[⊕] **16**.

Deprotonation of *M*-BIFOP-H **3** took place only under harsh conditions. Equivalent quantities of *n*-butyl lithium lead only to coordinative bondage of *M*-BIFOP-H **3** on *n*-butyl lithium. As expected, deprotonation of *M*-BIFOP(O)-H **8** by using *n*-butyl lithium took place quantitatively at room temperature. Elimination of chloride from *M*-BIFOP-Cl **1** and *M*-BIFOP(O)-Cl **3** (figure 4 **B**) could not be proved unequivocally, even in the presence of strong Lewis acids like aluminium chloride or Me₃SiOTf under extreme conditions (excess of the acid and high temperature), as complex product mixtures were formed.

2. EINLEITUNG

2.1 Die Bedeutung der enantioselektiven Katalyse

Die Anfänge der katalytischen Reaktionen gehen in das 19. Jahrhundert zurück. Im Jahr 1834 berichtete Faraday¹ über die Pt-katalysierte Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff. Schon ein Jahr später wurde der Begriff „catalysis“ von Berzelius¹ eingeführt und von Sabatier¹ definiert. Über die erste katalytische asymmetrische Reaktion (enzymatische Reaktion) berichtete Pasteur² im Jahr 1858. Eine Addition von HCN an Benzaldehyd mit Quinin/Quinidin als Katalysatoren wurde 1908 von Bredig³ durchgeführt. Dies war die erste Charakterisierung einer Katalyse bei nichtenzymatischen Reaktionen. Im Jahre 1912 wurde die Unterteilung der Katalysereaktionen in die Heterogene, Homogene und Biokatalyse von Grignard und Sabatier mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt. In den letzten Jahrzehnten bis heute wurden viele chirale Liganden entwickelt, da die Bedeutung der katalytischen Reaktionen sowohl in der Forschung als auch in der Industrie immer mehr an Wichtigkeit gewonnen hatte. Die erste industrielle asymmetrische Katalyse (L-DOPA, einem Anti-Parkinson Medikament) wurde von Knowles bei Monsanto 1975 entwickelt (Abbildung 5).

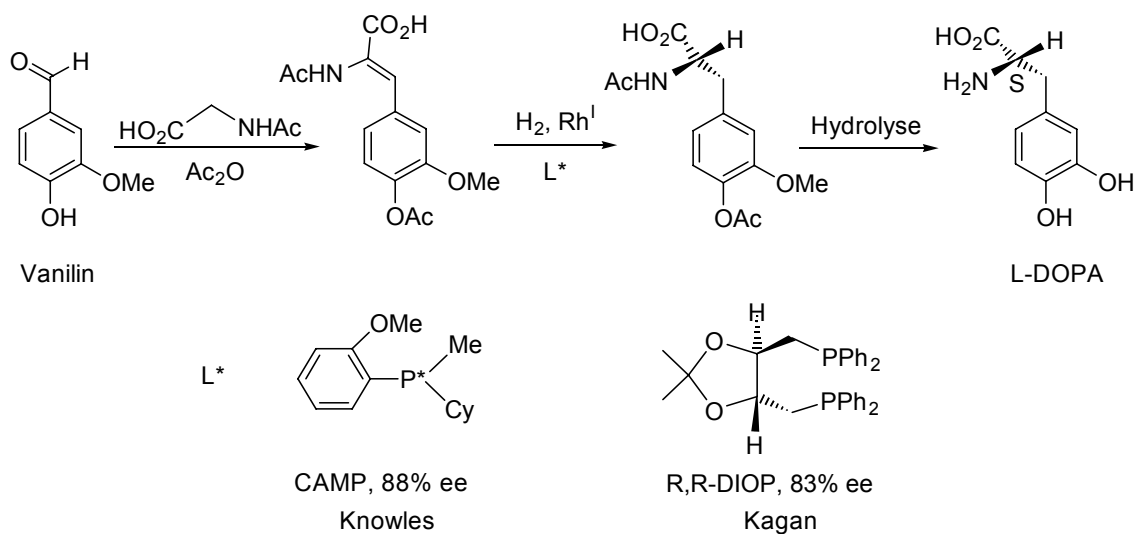
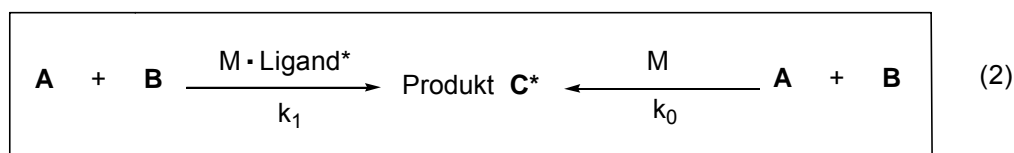
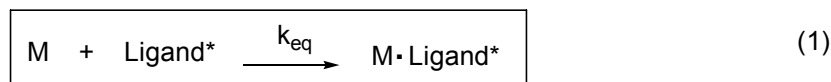


Abbildung 5: Synthese von L-DOPA mit Knowles's CAMP (Monsanto-Verfahren) und Kagan's DIOP.

Die Nachfrage nach dieser raren Aminosäure bewirkte eine schnelle Entwicklung auf dem Gebiet der chiralen Phosphor-Liganden (CAMP, DIOP, BINAP). Der erste Bisphosphan-Chelatligand mit chiraler Information am Kohlenstoffgerüst und nicht am Phosphoratom (CAMP-Ligand) wurde von Kagan *et al.* entwickelt (Abbildung 5). Durch die schnelle Entwicklung und Notwendigkeit an pharmazeutischen Präparaten, Agrarchemikalien, Feinchemikalien, sowie Duft- und Aromastoffen gewann die homogene Katalyse immer mehr an Bedeutung.⁴ Das Prinzip einer katalytischen Reaktion beruht auf die Fähigkeit des Metall-Ligand-Komplexes (M·Ligand*) eine Reaktion stärker zu beschleunigen als das Metall (M) ohne Liganden. Dieses Konzept der ligandenbeschleunigten Katalyse wurde von Sharpless *et al.* beschrieben (Abbildung 6).⁵



$$\boxed{k_1 \cdot k_{\text{eq}} / k_0 > 1} \quad (3)$$

Abbildung 6: Katalytische Reaktion mit und ohne chiraalem Ligand (1, 2) und Ligandenbeschleunigungseffekt (3).

Zur Beschreibung des Ligandenbeschleunigungseffekt muss die Größe der Katalysator/Ligand-Komplexbildungskonstante k_{eq} zusammen mit den Gleichgewichtskonstanten k_1 und k_0 berücksichtigt werden (Abbildung 6, 3). Um die Bildung des M·Ligand*-Komplexes (Abbildung 6, 1) zu erhöhen, wird der Ligand im Überschuß dazugegeben.

Die enantioselektive Katalyse umfasst drei große Reaktionsbereiche: Reduktionen (Wilkinson-Hydrierung, Noyori's-Ru-BINAP-Hydrierung, Corey-Bakshi-Shibata-Reduktion), Oxidationen (Katsuki-Sharpless-Epoxidierung, Jacobsen-Mn-Salen-Epoxidierung, Oxon-Epoxidierung) und C-C-Knüpfungsreaktionen (Addition an Carbonylverbindungen, Kreuzkupplung, allylische Substitution, Organokatalyse).⁶ Die C-C-Knüpfungsreaktionen stellen die umfangreichste Gruppe der enantioselektiven Reaktionen dar.

2.1.1 Enantioselektive Reduktionen

Ein Meilenstein für die Entwicklung von Phosphor-Liganden wurde 1966 gesetzt, als Wilkinson⁷ seine Arbeit über homogene Hydrierung von Alkenen mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ als Katalysator veröffentlichte. Sie gehört bis heute zu den meist eingesetzten Methoden in der Katalyse (Abbildung 7).

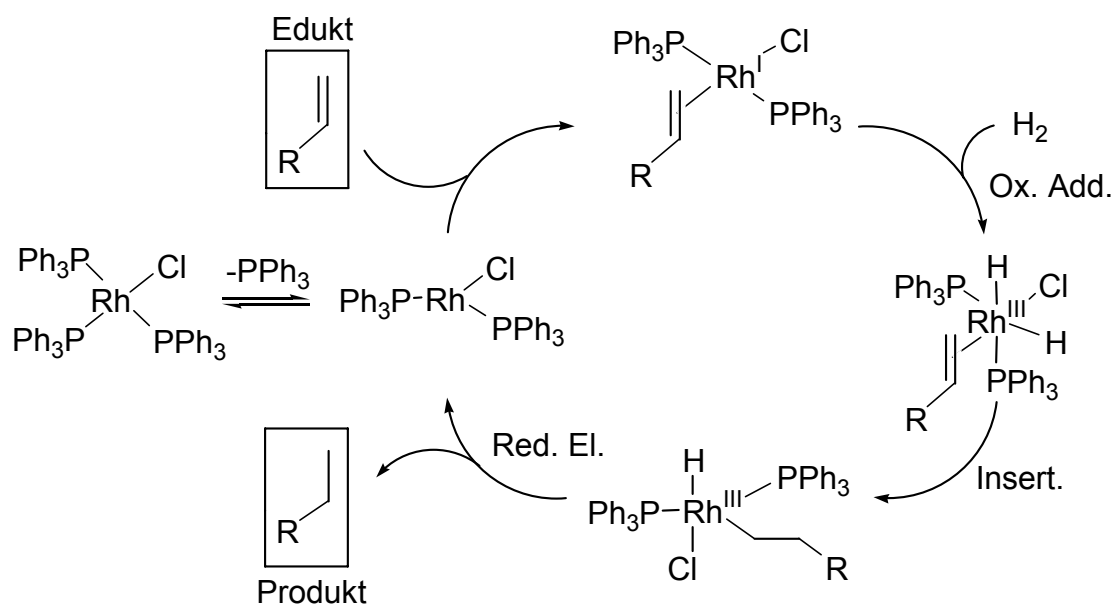


Abbildung 7: Homogene Hydrierung von Alkenen mit Wilkinson's Katalysator.

Daraufhin wurden chirale monodentate Phosphane von Horner⁸ (1968, Et-P(Me)-Pr 8% ee), Knowles⁹ (1968, Ph-P(Me)-Pr 15% ee) und der bidentate R,R-DIOP Ligand von Kagan (1971, 88% ee)¹⁰. Im Jahr 1975 folgte die erste von Knowles¹¹ für industrielle Zwecke entwickelte asymmetrische Katalyse von L-Dopa (Abbildung 7). Kagan's erstmalig synthetisierter Bisphosphan-Ligand (R,R)-DIOP lieferte für diese Katalyse gute Enantioselektivitäten (83%) und die Hypothese von Knowles, nur die Chiralität direkt am Phosphoratom ist entscheidend für die guten Enantioselektivitäten erwies sich als falsch. Es folgte eine ganze Reihe bidentater Phosphor-Liganden mit chiraalem Gerüst, die in enantioselektiven Reduktionen, Oxidationen und C-C-Knüpfungsreaktionen eine breite Anwendungsmöglichkeit fanden (Abbildung 8).¹²

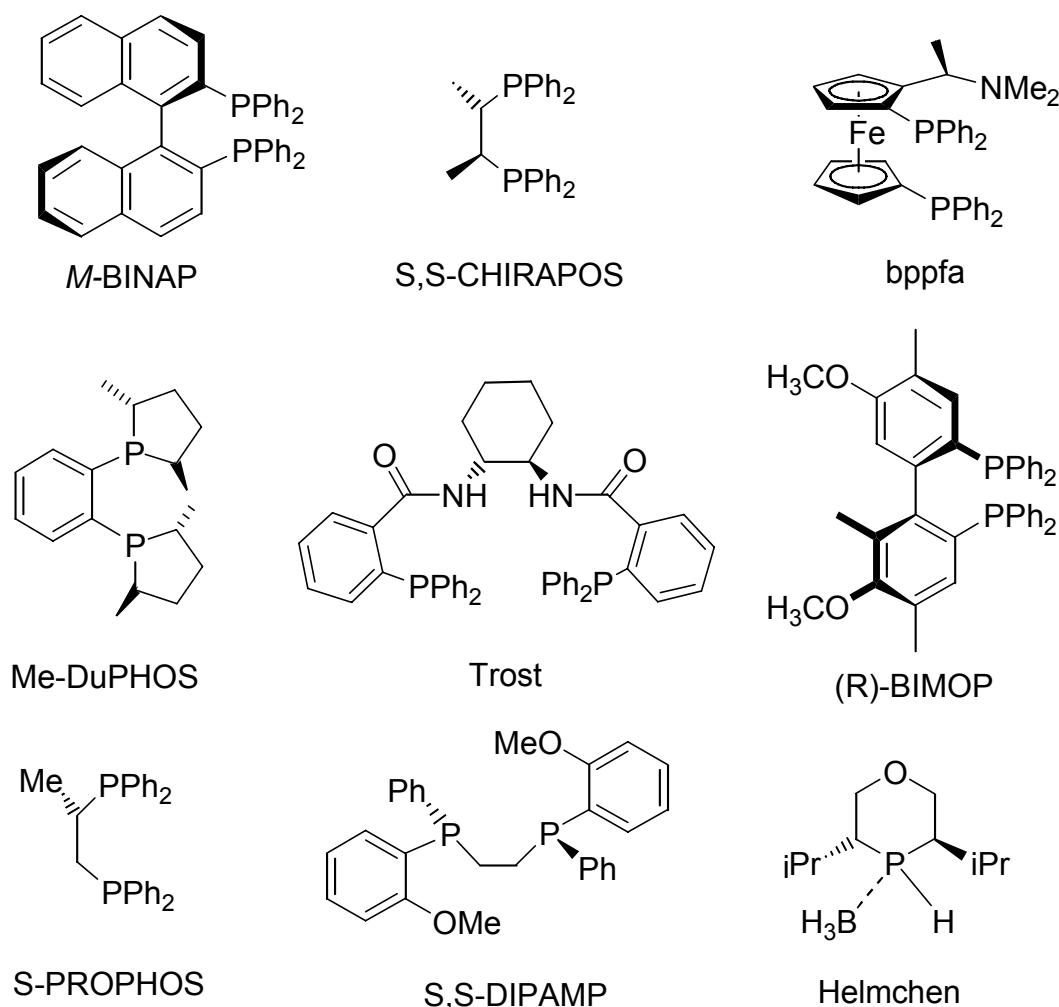


Abbildung 8: Etablierte chirale, bidentate Phosphor-Liganden.¹³

Das bekannteste Beispiel für die enantioselektive Reduktion ist Noyori's asymmetrische Hydrierung von Alkenen oder Ketonen mit dem BINAP/Diamin-Ruthenium-Katalysator.¹⁴ Der Katalysator ist hochselektiv nicht nur für die aromatischen und heteroaromatischen Olefine, sondern auch olefinische Ketone können selektiv reduziert werden (Abbildung 9).

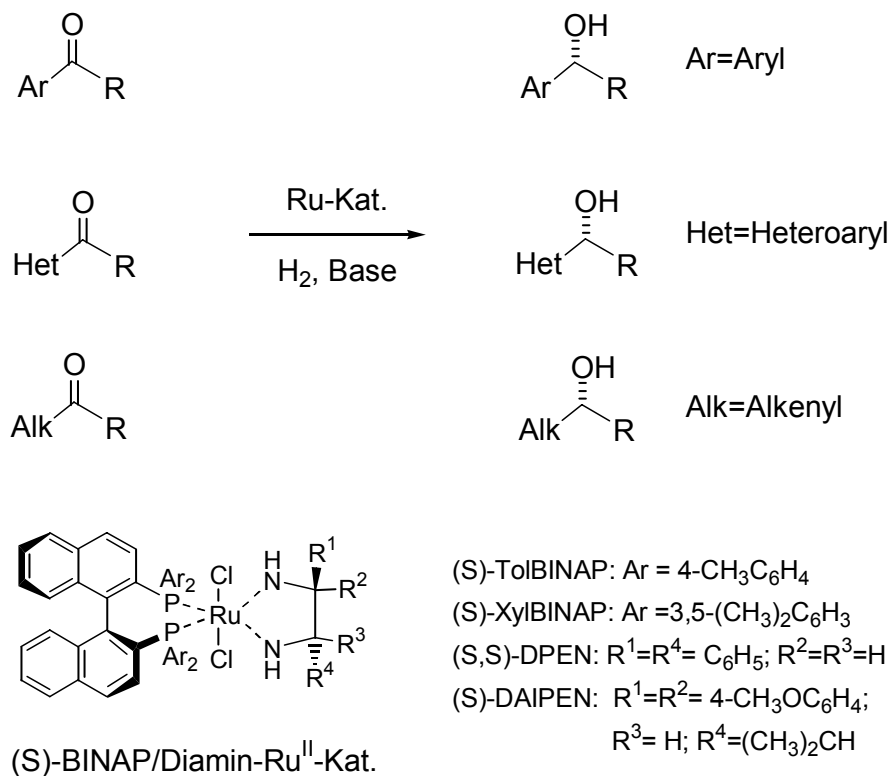


Abbildung 9: Asymmetrische Hydrierung einfacher Ketone mit dem (S)-BINAP/Diamin-Ru^{II}-Katalysator von Noyori.

Obwohl die C=C-Bindungen bei der katalytischen Hydrierung reaktiver sind als C=O-Bindungen, reduziert das (S)-BINAP/Diamin-Ru^{II}-Katalysator bevorzugt die C=O-Gruppe. Damit können eine Vielzahl an olefinischen Ketonen selektiv in olefinische Alkohole überführt werden. Unter anderem wird dieser Katalysator für die Synthese von (R)-1,2-Propandiol eingesetzt. Dieses dient als Ausgangsstoff für die Synthese von Levofloxacin, das antibakterielle Eigenschaften aufweist.

2.1.2 Enantioselektive Oxidation

Die asymmetrische Epoxidierungsreaktion spielt unter den Oxidationsreaktionen eine entscheidende Rolle, da sie wichtige Zwischenprodukte für eine ganze Reihe von Synthesen liefert (Synthese von blutdrucksenkenden Wirkstoffen wie z. B. β -Blocker (S)-Propranolol).

Die katalytische Epoxidierung von ungesättigten Alkoholen mit dem chiralen Ti(DET)-Isopropylat-Katalysator wurde von Sharpless entwickelt (Abbildung 10).

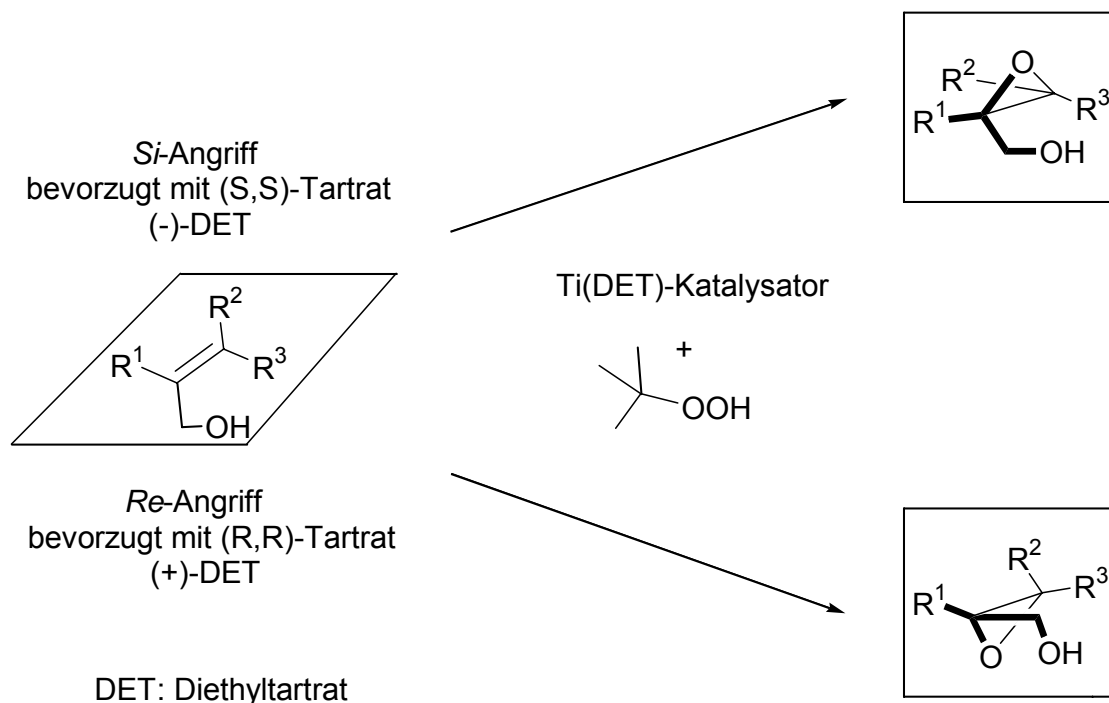


Abbildung 10: Asymmetrische Epoxidierung eines ungesättigten Alkohols mit dem Ti(DET)-Isopropylat-Katalysator von Sharpless.

Die Reaktion wird vom Ti(DET)-Isopropylat-Katalysator katalysiert und das tert-Butylhydroperoxid wird als Epoxidierungsreagenz eingesetzt. Die erhaltenen Epoxide lassen sich zu Alkoholen, Diolen, Ethern und weiteren Verbindungen umsetzen, weshalb die Sharpless-Epoxidierung in der Naturstoffsynthese unverzichtbar wurde. Um unfunktionalierte Alkene in Oxirane zu überführen, erwies sich der, von Jacobsen entwickelte Mn-Salen-Komplex als sehr effizient.

Zu moderneren Epoxidierungsreaktionen zählt die Oxidation mit Dioxiranen (Oxon-Epoxidierung). Ein bekanntes Dioxiran ist das Dimethyldioxiran (DMDO), das in situ bei der Reaktion von Oxon (KHSO_4 , Salz der Caro'schen Säure) und Aceton erhalten wird.

2.1.3 Enantioselektive C-C-Knüpfungsreaktionen

Die enantioselektiven C-C-Knüpfungsreaktionen stellen den größten und wichtigsten Teil der enantioselektiven Reaktionen dar da hierbei C-C-Bindungen gebildet und Kohlenstoffgerüste aufgebaut werden. Zur enantioselektiven C-C-Knüpfungsreaktionen zählen eine Reihe von Additionen an Carbonylverbindungen (Li-Organyle, Zn-Organyle), Kreuz-kupplungsreaktionen (Negishi-, Suzuki-, Stille- und Heck-Kupplung) und Organokatalyse (Stetter- und Benzoin-Kupplung, Prolin-Aldol-Addition). Im Weiteren wurden die, hier durchgeführte enantioselektive Katalyse detailliert beschrieben.

2.2 Enantioselektive 1,4-Addition

Diese Form der Katalyse kann eine gute Alternative zu den biochemischen Prozessen darstellen. Ein Bereich, bei denen die Katalysatoren unschlagbar bleiben ist die Herstellung von D-Aminosäuren und nicht in der Natur vorkommenden Isomeren. Die nukleophile 1,4-Addition an α,β -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen ist eine nützliche Reaktion, um chirale Produkte herzustellen. Von besonderem Interesse sind Derivate von cyclischen Enonen, die als Bausteine biologisch aktiver Verbindungen in Frage kommen. Als Standard-Testreaktion für monodentate Phosphor-Liganden hat sich die Kupfer(I)-katalysierte Diethylzink-Addition an 2-Cyclohexen-1-on als geeignet erwiesen (Abbildung 11).¹⁵

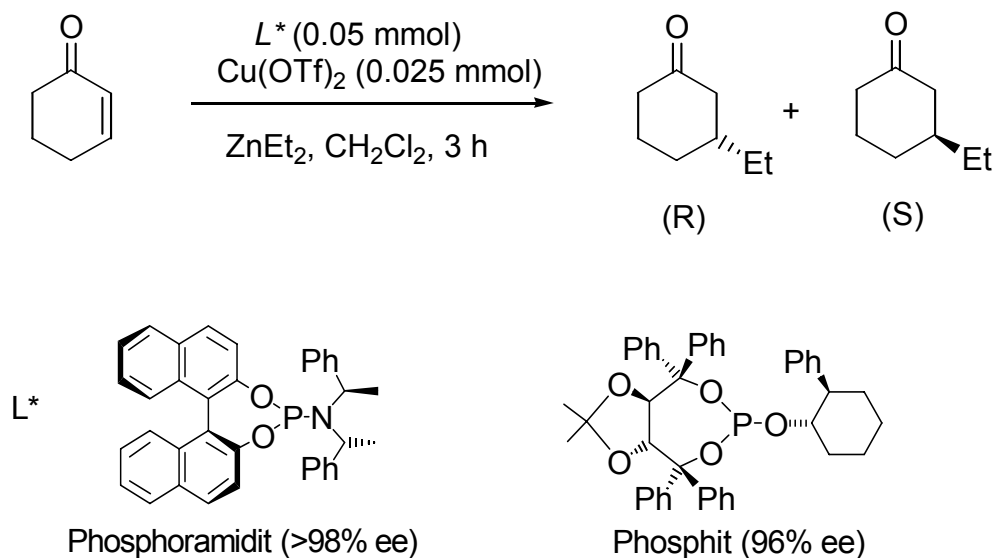


Abbildung 11: Kupfer(I)-katalysierte enantioselektive 1,4-Additionen von ZnEt_2 an 2-Cyclohexen-1-on mit Phosphoramidit von Feringa und Alexakis.

Monodentate Phosphor-Liganden mit einem chiralen C_2 -Diol Rückgrat bilden eine Klasse von hocheffizienten Liganden für die konjugierte 1,4-Addition von Organozink-Reagenzien an ungesättigte zyklische Ketone. Erstmals wurden monodentate Phosphoramidite für diese Reaktion von Alexakis beschrieben (32% ee). Hocheffiziente auf BINOL basierende Phosphoramidite wurden von Feringa synthetisiert (Abbildung 11, >98% ee). Gute Enantioselektivitäten wurden auch mit denen auf TADDOL basierenden Phosphiten von Alexakis erzielt (bis zu 96% ee, Abbildung 11).¹⁶

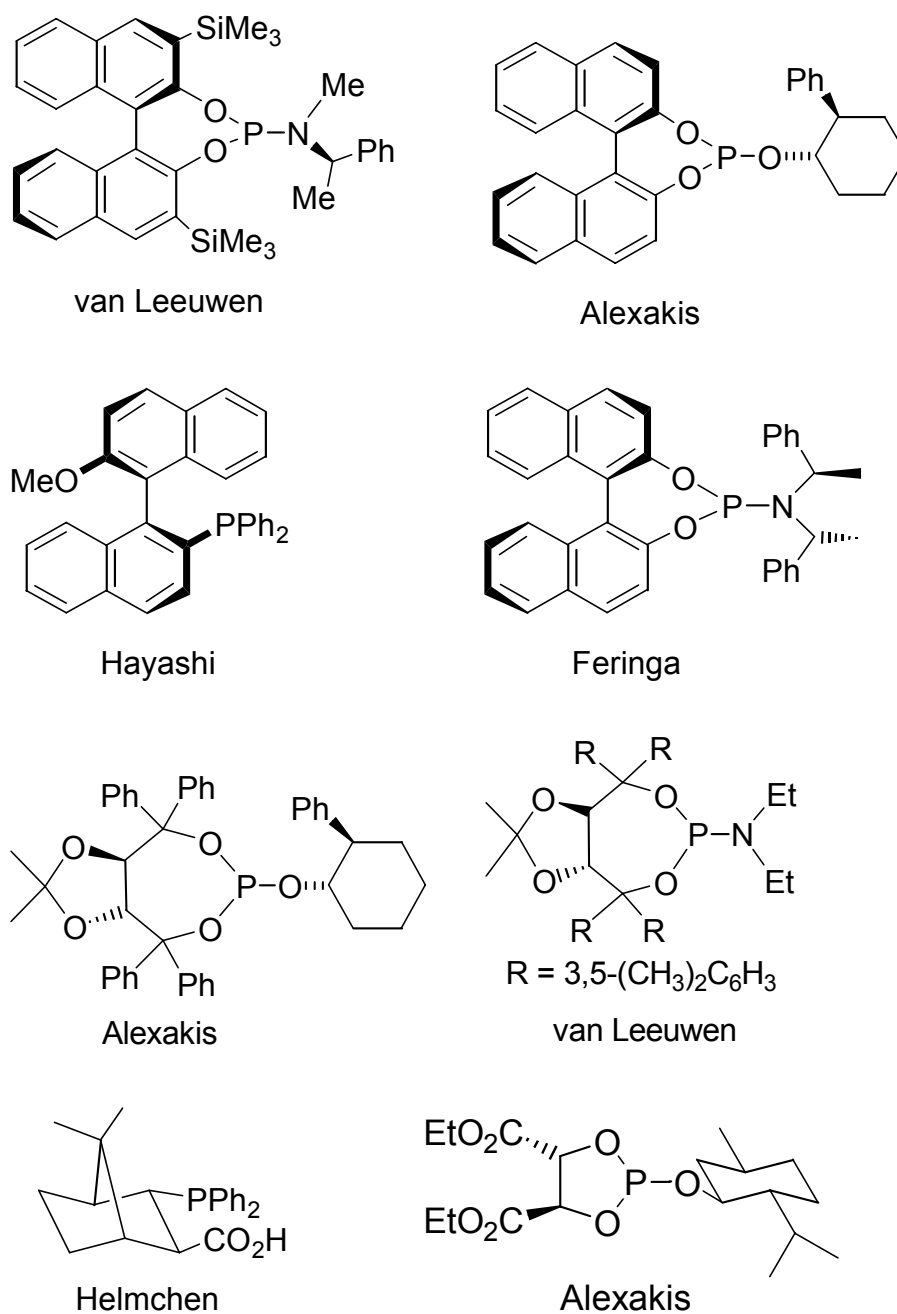


Abbildung 12: Übersicht chiraler, monodentater Phosphor-Liganden.

Die Synthese von monodentaten Liganden verläuft, ausgehend von chiralen Diolen über sehr reaktive intermediäre Halogenphosphite, meist Chlorphosphite, die *in situ*

hergestellt werden und mit Aminen oder Alkoholen weiter zu den entsprechenden Phosphiten und Phosphoramiditen umgesetzt werden. (Abbildung 13).

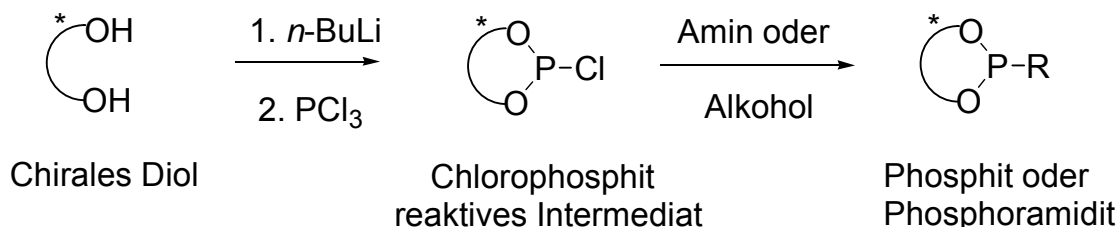


Abbildung 13: Syntheseweg für modulare Phosphoramidite und Phosphite, ausgehend von Diolen via Chlorphosphit als Intermediat.

Der Mechanismus für die konjugierte 1,4-Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexen-1-on wurde von einigen Arbeitsgruppen untersucht (Nakamura, Alexakis, Feringa).^{17,18} Die jüngste mechanistische Untersuchung wurde von Schrader et al. mittels EPR-Spektroskopie durchgeführt.^{17b} Der oxidative Addition des Organo-Kupfer(I)-Reagenz an das Enon folgt vermutlich die reduktive Eliminierung und gleichzeitige Bildung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung – der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Reaktion (Abbildung 14). Die Freisetzung von Zinkenolat wird durch die Bildung der thermodynamisch stabilen Dimer-Form gehemmt (Abbildung 14, D). Alexakis und Noyori vermuten die Bildung von hoch nukleophilen Kupfer-Zink- Clustern, die sich durch Koordination von einem CuR-Rest und einem weiteren ZnR₂-Molekül bilden (Abbildung 14, B und C).¹⁹

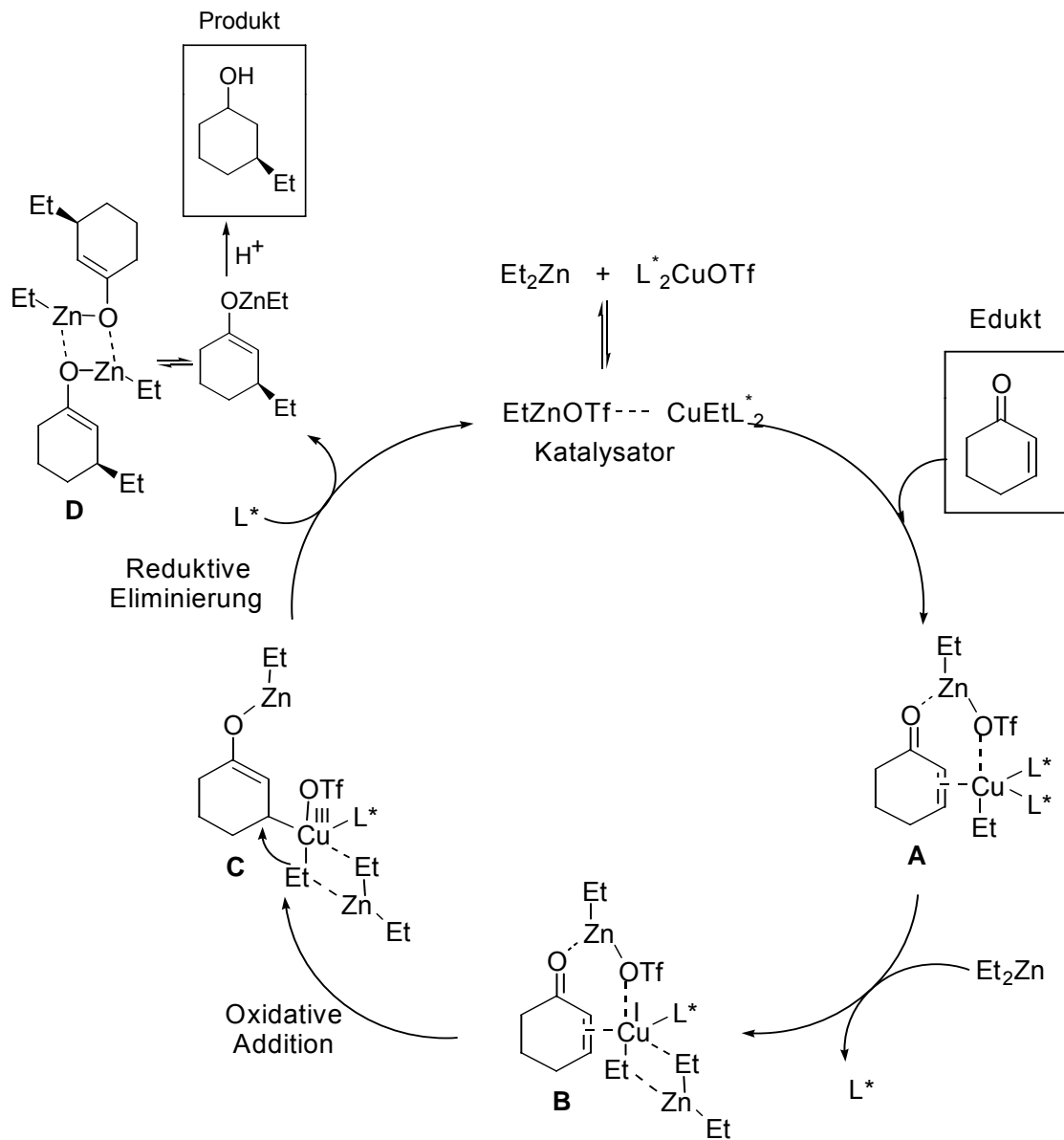


Abbildung 14: Von Schrader vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die konjugierte enantioselektive 1,4-Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexen-1-on.

2.3 Enantioselektive allylische Substitution

Die Palladium-katalysierte allylische Substitution (Tsuji-Trost-Allylierung)²⁰ ermöglicht die Allylierung von C-, N- und O-Nucleophilen und wird umfangreich in der organischen Synthese eingesetzt. Sie verläuft durch die Umsetzung allylischer Substrate mit deprotonierten C-, O-, und N-H-aciden Verbindungen. Ein großer Vorteil dieser Allylierung sind mildere Reaktionsbedingungen als bei einer gewöhnlichen S_N2- oder S_N2'-Reaktion. Des Weiteren liefert die Reaktion, abhängig vom Substrat, verschiedene Chemo-, Regio- und Stereoselektivitäten. In den letzten Jahren wurden durch weitreichende Untersuchungen im Bereich der allylischen Substitution enorme Fortschritte gemacht. Einfluss von allylischen Substraten, verschiedene Liganden-Systeme, Metalle, Nucleophile und von Lösungsmitteln wurde unter anderen untersucht (Abbildung 15).²⁰

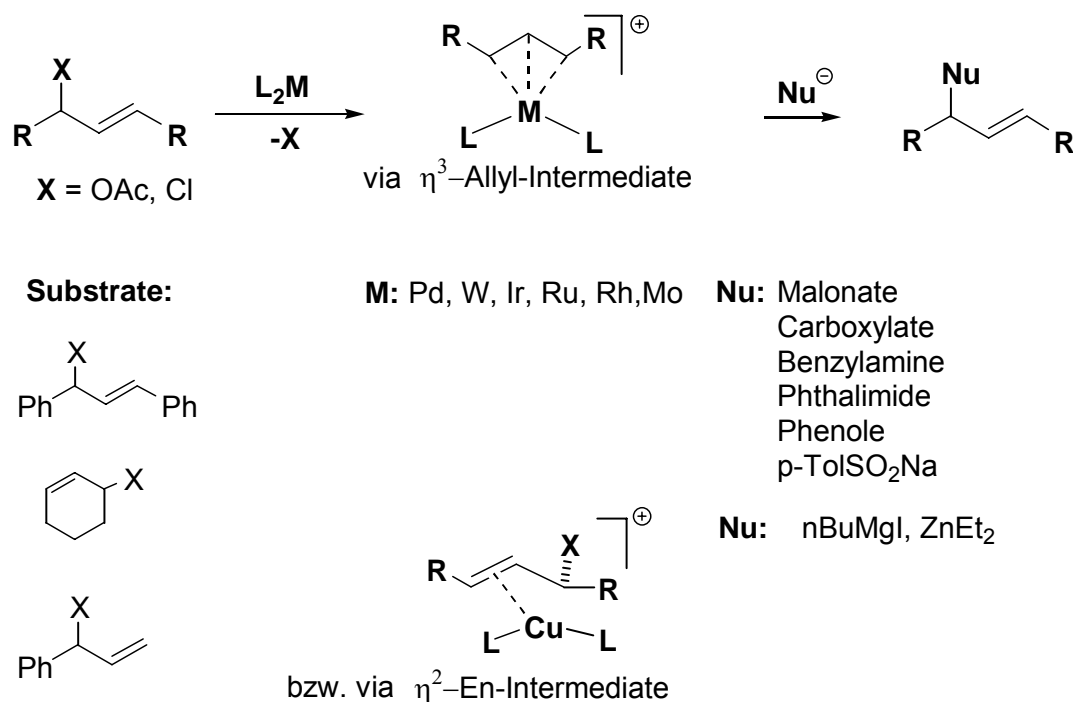


Abbildung 15: Allylische Substitutionen mit verschiedenen Substraten, Nucleophilen und Metallen.²⁰

Der Mechanismus der Pd-katalysierten allylischen Substitution verläuft zunächst über die Verdrängung des allylischen Nucleofugs (Acetat, Chlorid, Carbonat) durch den Rückseitenangriff des Palladium(0)-Katalysators (S_N2 -Reaktion) unter Bildung eines kationischen Palladium(II)-Allyl-Komplexes (η^3 -Allyl-Zwischenstufe, Abbildung 16). In einer weiteren S_N2 -Reaktion, verdrängt das angreifende Nucleophil das Palladium mit seinem Bindungselektronenpaar unter Bildung des Palladium(0)-Alken-Komplexes (Abbildung 16). Dieser Palladium(0)-Alken-Komplex trägt in der allylischen Position das von der Rückseite eingetretene Nucleophil. Durch Dekoordination des Komplexes regeneriert sich der Katalysator und das allylische Kupplungsprodukt wird erhalten (Abbildung 16).

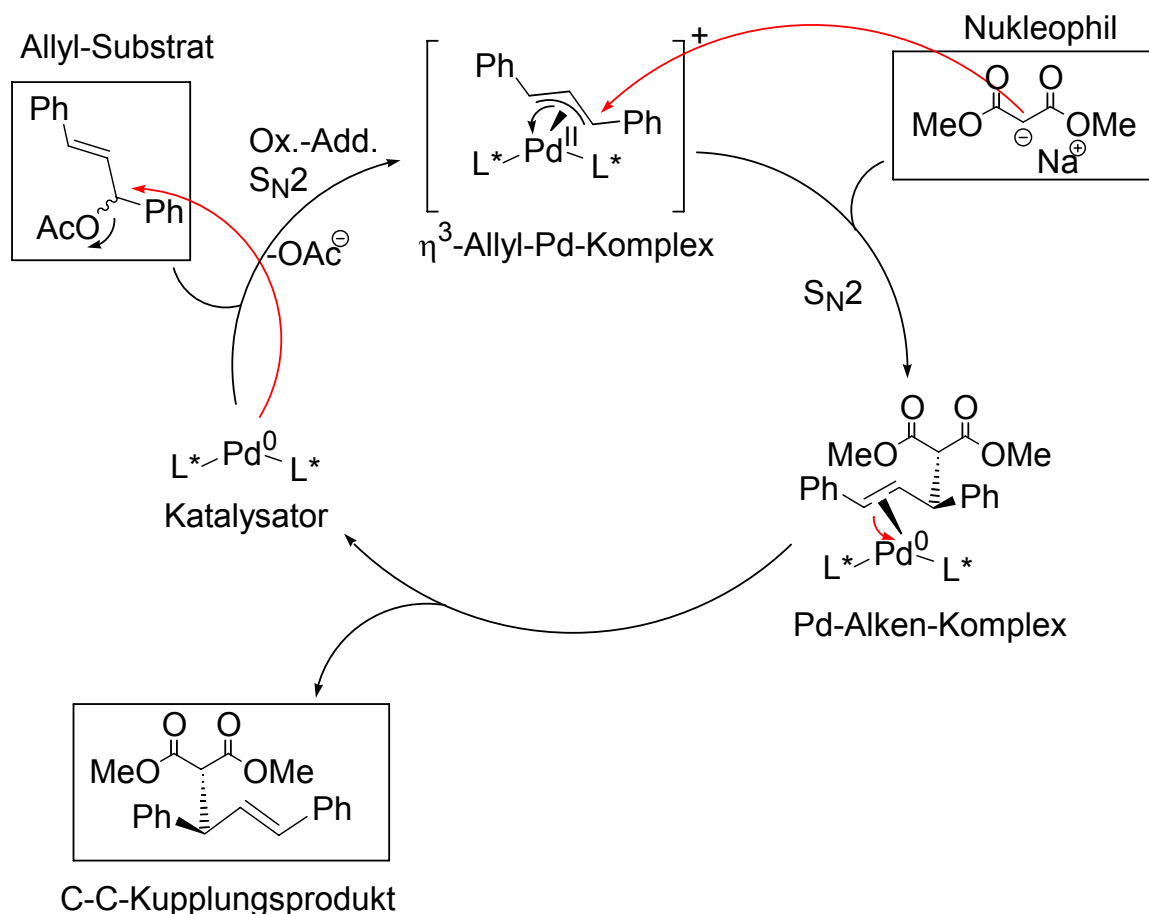


Abbildung 16: Pd-katalysierte allylische Substitution mit 1,3-Diphenylallylacetat und Natrium-Dimethylmalonat (Malonat-Methode, L: bidentate P,N-, P,P- und monodentate P-Liganden).

Um hohe Stereo- und Regioselektivitäten (verzweigtes Produkt) bei Pd^{1A}-, W^{1C}-, Rh^{1F}-, Ru^{1E}- oder Ir^{1B}-katalysierten allylischen Substitution zu erreichen, müssen stets weiche Nucleophile eingesetzt werden (z. B. Malonat). Die harten Nucleophile reagieren dagegen mit dem Pd-Metall. Bei der Cu-katalysierten allylischen Substitution hingegen können auch harte Nucleophile (z. B. Grignard- und Organozink-Reagentien) eingesetzt werden. Hier verläuft die Reaktion über ein η^2 -En-Komplex (vgl. zu η^3 -Allyl-Komplex für Pd).²¹ Das angreifende Nucleophil für die allylische Substitution kann auf verschiedene Wiesen hergestellt werden. Die zwei wichtigsten in der Literatur verbreiteten Möglichkeiten, die Malonat- und BSA-Methode, werden im Folgenden beschrieben.

Malonat-Methode

Die Erzeugung einer stöchiometrischen Menge des angreifenden Nucleophils ist das Grundprinzip der Malonat-Methode. Das Nucleophil wird meist durch die Deprotonierung eines relativ stark C-H aciden Malonsäureesters mit z. B. Natriumhydrid hergestellt. Die Reaktivität ist stark abhängig vom Lösungsmittel. Das verwendete Lösungsmittel muss eine ausreichende Polarität zum Lösen des Malonats besitzen. Insgesamt besitzt die Malonat-Methode den Vorteil einer höheren Reaktivität in polaren Lösungsmitteln und als einen ökonomischen Vorteil sind die günstige Edukte zu nennen (vs. BSA-Methode). Diese Methode eignet sich auch für andere stark C-, O- und N-H acide Systeme (z. B. BnNH₂, Phthalimide, Succinimide, Phthalazinone, Phenol-Derivate, etc.).^{20i,28f}

BSA-Methode

Die BSA-Methode wurde 1985 von Trost entwickelt.²² Dabei wird stets nur geringe Menge des reaktiven Nucleophils gebildet. Das zu dem Reaktionsgemisch zugegebene Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) reagiert sofort mit dem Nucleofug (Acetat, Chlorid, Carbonat) und bildet ein silyliertes Azaenolat (Abbildung 17). Dieses kann das Malonsäureester deprotonieren (Nucleophil). Die weitere Reaktion des Malonats mit dem Allyl-Palladium-Komplex regeneriert den Katalysator. Dieser reagiert mit dem Allylacetat zum Allyl-Komplex und freiem Acetat, welches wieder mit BSA reagiert.

Der größte Vorteil der BSA-Methode sind die milden Reaktionsbedingungen, da nur eine geringe Menge an Base benötigt wird (Abbildung 17).

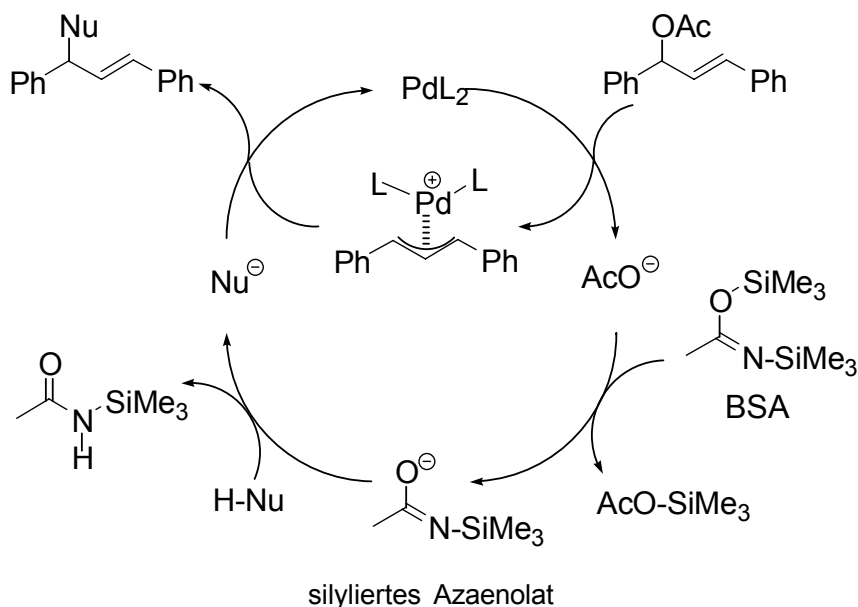


Abbildung 17: Katalysezyklus der BSA-Methode. Das Nucleophil wird nur in katalytischer Menge durch das BSA-Anion A gebildet.

Alternativ können auch z. B. allylische Carbonat-Substrate eingesetzt werden, die durch Decarboxylierung ($\text{OCO}_2\text{R} \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{RO}^-$) eine geringe Menge des Nucleophils (mit RO^-) freisetzen können.

Die erste enantioselective Übergangsmetallkatalysierte allylische Substitution wurde von Tsuji und Trost publiziert.²³ Seit der Entdeckung, dass durch chirale, chelatisierende Liganden hohe Enantioselectivitäten erzielt werden können, wurde eine Reihe neuer Liganden synthetisiert. Bei der Entwicklung möglichst hochselectiver Katalysatoren zeigte sich, dass drei verschiedene Katalysatorenarten gute Ergebnisse lieferten. Dazu gehören z. B. Trost's bidentaten C_2 -symmetrischen 2-(Diphenylphosphino)-Benzoessäure-Derivate (dppba, Trost)²⁴, Hayashi's bifunktionelle Ferrocen-Liganden (wobei die OH-Gruppe an der Ligand-Seitenkette das Nucleophil selektiv an das Allyl-Fragment steuert)²⁵ und chirale Phosphor-Stickstoff-Liganden (z. B. PHOX)²⁶.

In den letzten Jahren wurden auch die monodentaten Phosphor-Liganden, als vierte Katalysatorenart, in der allylischen Substitution getestet (Abbildung 18).²⁷

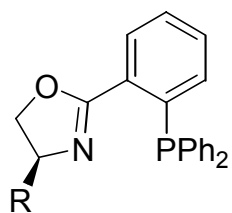
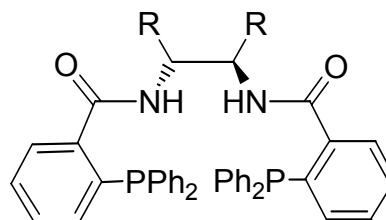
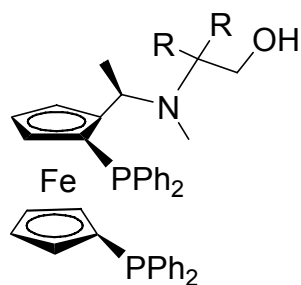
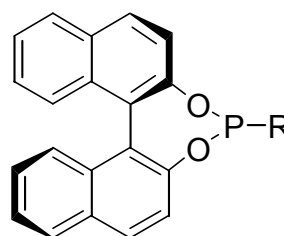
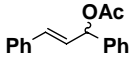
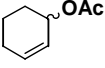
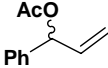
PHOX-Liganden^[7]dppba-Liganden^[5]Bifunktionale Liganden^[6]monodentate
Phosphor-Liganden^[27]

Abbildung 18: Die wichtigsten vier Phosphor-Liganden-Gruppen für die enantioselektive allylische Substitution.

Diese Liganden eignen sich nicht für alle Substrate gleichmäßig gut. Ein Überblick der besten Ergebnisse bei verschiedenen Model-Substraten ist in Abbildung 19 zusammengefasst.^{30a}

	PHOX-Ligand	dppba-Liganden	Pfaltz
	100%, 99% ee ^[9f]	9%, 52% ee ^[11f]	81%, <60% ee ^[11g]
	0% ee [*]	86%, 96% ee ^[11f]	76%, <70% ee ^[11g]
	-**	-**	82%, 66% verzweigt 88% ee ^[11g]

* keine Ausbeute angegeben; ** keine Reaktion

Abbildung 19: Ausbeuten, Enantio- und Regioselektivitäten für Pd-katalysierte allylische Substitution an 1,3-Diphenylallylacetat, Cyclohexylallylacetat und 1-Phenylallylacetat. Natrium-Dimethylmalonat dient als Nukleophil (Vgl. Katalysezyklus Abbildung 17).

Für das symmetrische 1,3-Diphenylallylacetat-Substrat erwies sich PHOX-Ligand als effektivster (Abbildung 19, 100%, 99% ee), bei Cyclohexylallylacetat bzw. 1-Phenylallylacetat zeigt dieser Ligand dagegen keine Aktivität und Selektivität (Abbildung 19). Mit Trost's dppba-Ligand werden die besten Ergebnisse mit dem zyklischen Cyclohexylallylacetat erzielt (86%, 96% ee) während das 1,3-Diphenylallylacetat nur sehr geringe Ausbeuten und moderate Enantioselectivitäten ergibt (9%, 52% ee). Der P,N-Ligand von Pfaltz kann für alle Allyl-Substrate eingesetzt werden. Allerdings kann die Aktivität und Selektivität des PHOX-Liganden nicht erreicht werden (z. B. für das 1,3-Phenylallylacetat 81%, 60% ee vs. 100%, 99% ee PHOX-Ligand).

Es ist eine Reihe von weiteren P,N-Liganden bekannt (z. B. von Kunz, Koga, Goldfuß, Dièguez), die für die Reaktion mit dem symmetrischen 1,3-Diphenylallylacetat teils beachtliche Regio- und Enantioselektivitäten liefern (bis 100%, 99% ee von Dièguez, Abbildung 20).²⁸

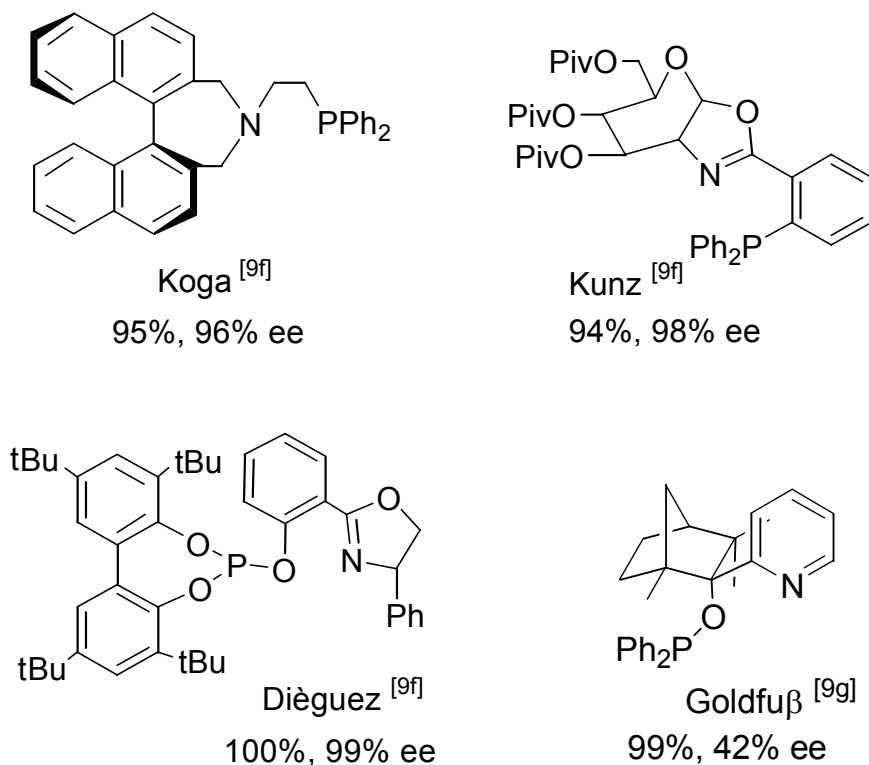


Abbildung 20: Chirale, bidentate P,N-Liganden für die allylische Substitution von 1,3-Diphenylallylacetat durch Natrium-Dimethylmalonat.²⁸

Die Enantio- und Regioselektivität der Pd-katalysierten allylischen Substitution wird für die P,N-Liganden (z. B. PHOX, Pfaltz-, Kunz-Ligand, oder Phenylphosphonite (FENOPs)) durch die Zusammenwirkung von sterischer (*exo* vs. *endo*) und elektronischer (nukleophiler Angriff *trans* vs. *cis* zu dem Phosphoratom) Differenzierung hervorgerufen. Der Angriff des Nucleophils findet bevorzugt in *trans*-Stellung zum Phosphoratom statt (Abbildung 21).

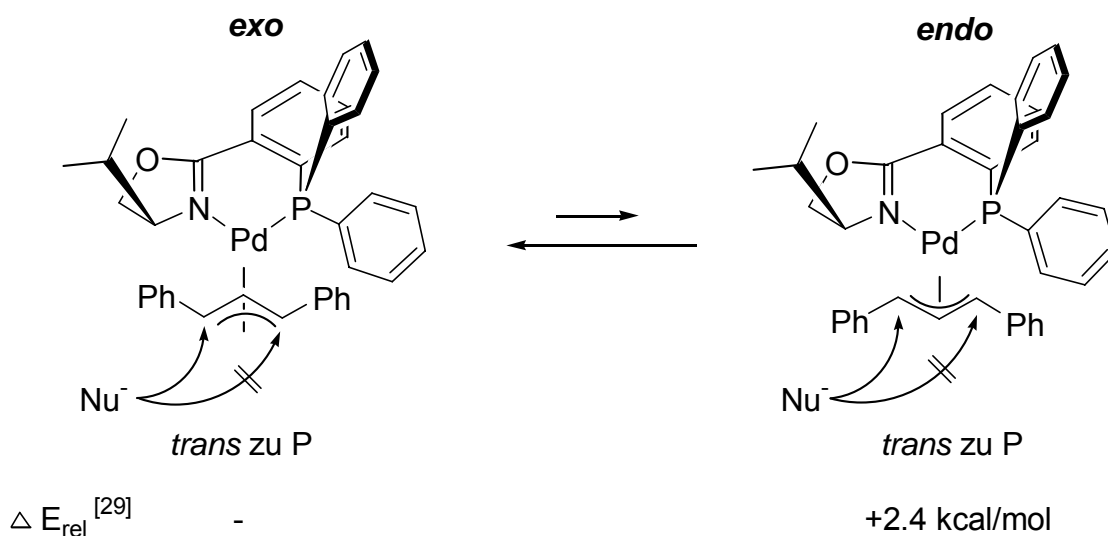


Abbildung 21: Die *exo-endo*-Isomerisierung von $(\eta^3\text{-Allyl})\text{-Pd(PHOX)}$ -Komplex mit dem PHOX-Ligand. Nukleophiler Angriff wird *trans* zum Phosphoratom an Palladium-PHOX-Allyl-Komplex bevorzugt (elektronische Differenzierung). Die sterische Effekte begünstigen den *exo* gegenüber dem *endo*-Komplex.

Die theoretischen Studien zeigen, dass der *exo*- $(\eta^3\text{-Allyl})\text{-Pd(PHOX)}$ -Komplex höhere Stabilität besitzt und bevorzugt gebildet wird ($\Delta E_{\text{rel}} = +2.4$ kcal/mol *endo*- vs. *exo*- $(\eta^3\text{-Allyl})\text{-Pd}$ -Komplex, Abbildung 21).²⁹ In der Festkörperstruktur des *exo*- $(\eta^3\text{-Allyl})\text{-Pd(PHOX)}$ -Komplex ist die Pd-C1-Bindung (*trans* zu P) um 0.121 Å länger als die Pd-C3-Bindung (*cis* zu P). Somit wird der nukleophile Angriff *trans* zu Phosphoratom begünstigt (Abbildung 22).²⁹

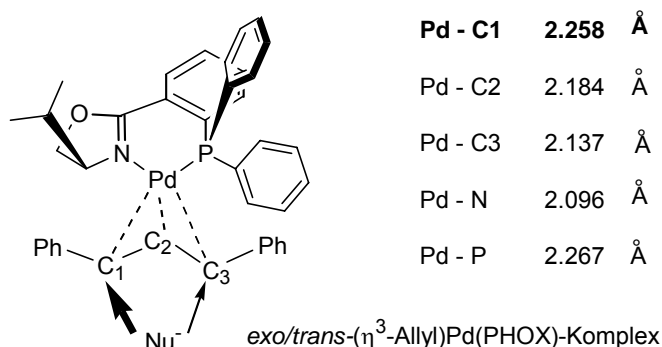


Abbildung 22: Unterschiedliche Pd-Allyl-C-Bindungslängen in der Festkörperstruktur des *exo/trans*- $(\eta^3\text{-Allyl})\text{-Pd(PHOX)}$ -Komplex.²⁹

Unsymmetrische Substrate, wie z. B. 1-Phenylallylacetat, stellen große Herausforderungen dar, da die regioselektive Reaktionsführung oft ein Problem darstellt.^{28f} Es wird oft das achirale lineare Produkt als Hauptprodukt erhalten und nicht das gewünschte chirale, verzweigte Isomer, welches für Anwendungen in der asymmetrischen Synthese von Interesse ist.³⁰ Phosphan-Liganden steuern *normalerweise* die Regioselektivität zu Gunsten des linearen Produkts, die Addition des Nucleophils an den Pd-Allyl-Komplex besitzt einen S_N2 -Charakter (Orbital-kontrolliert, Abbildung 23).³¹ Durch die Alkyl-Reste am Phosphoratom und Allyl-Rest (z. B. Phenyl in 1-Phenylallylacetat) wird ein nukleophiler Angriff am linearen Allylkohlenstoff sterisch begünstigt. Die elektronenziehenden Reste am Phosphor, wie z. B. in den Phosphoniten ($X=O$), verbesserten die π -Akzeptoreigenschaften des Phosphoratoms, somit wird die Elektrophilie des Pd-Zentrum erhöht und die positive Partialladung am verzweigten Allylkohlenstoff vergrößert. Der S_N1 -Charakter der Reaktion wird verstärkt und das verzweigte Produkt wird bevorzugt gebildet (Abbildung 23).³¹

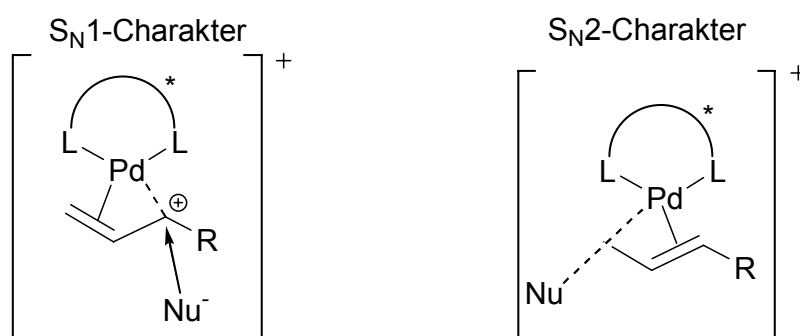


Abbildung 23: S_N1 - und S_N2 -Charakter der allylischen Substitution.³¹

Die beschriebenen Sterische Effekte (Abbildung 21) am Phosphoratom destabilisieren das *endo*- η^3 -Allyl-Komplex und die Reaktion verläuft (unter der Annahme, dass der nukleophiler Angriff *trans* zu Phosphor stattfindet) hauptsächlich über das *exo*- η^3 -Allyl-Komplex das zu dem chiralen, verzweigten Produkt führt (Abbildung 24).

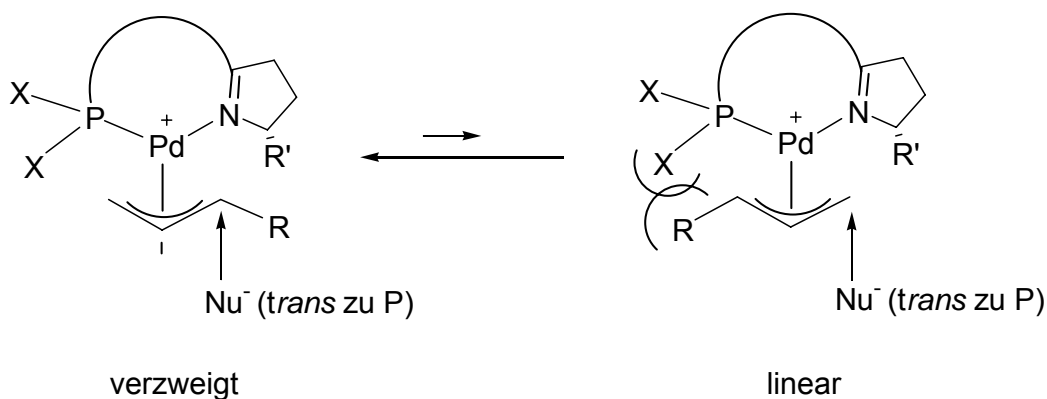


Abbildung 24: Sperrige Substituenten X am Phosphoratom begünstigen Nu⁻-Angriff *trans* zu P-Atom und führen zu dem verzweigten Produkt.

Die Abhängigkeit der Regioselektivität von verschiedenen Substraten wurde in der theor. Studie von Delbecq untersucht.³² Die optimierten Geometrien von substituierten (η^3 -Allyl)-Pd-R-Komplexen (R = Methyl, Methoxy und 1,1-Dimethyl) bestätigten, dass die Pd-C-Bindung am substituierten C-Atom länger ist als an unsubstituierten C-Atom (z. B. 0.602 Å für S 2, Abbildung 25).

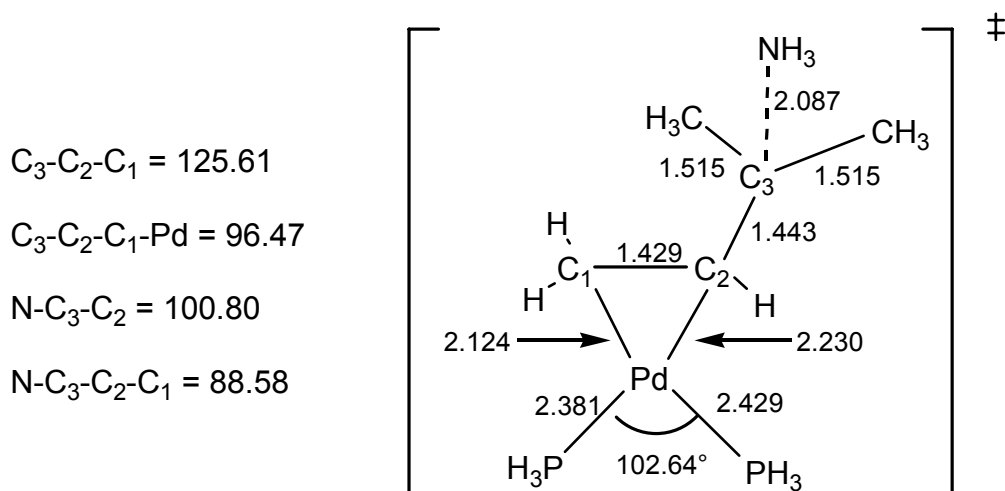
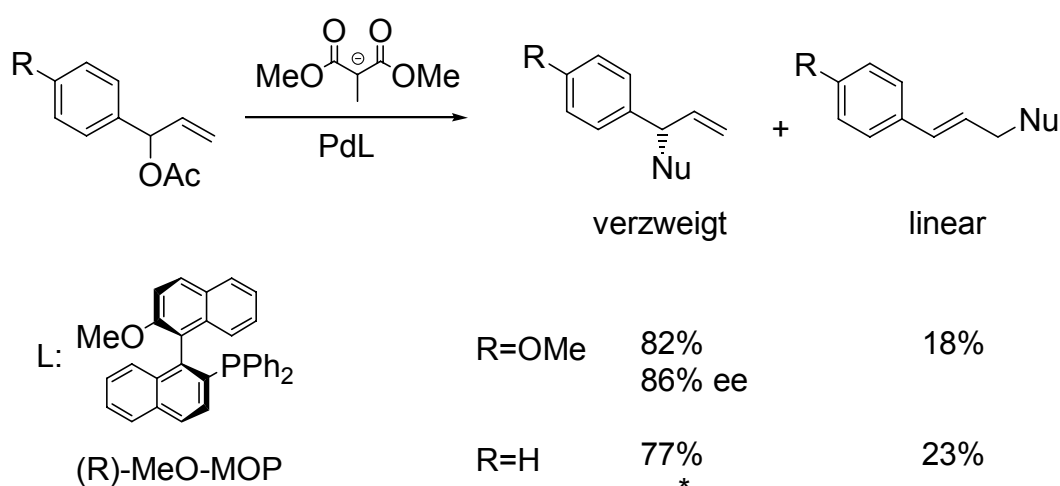


Abbildung 25: Delbecq's Geometrie Optimierung des Übergangszustandes des NH₃-Angriffs an das (η^3 -Allyl)-Pd-Komplex für das 1,1,-Dimethylallyl-Substrat (B3LYP/6-31-G//MP2).³²

Die Energiebarriere für die NH_3 -Substitution an das substituierte Allyl-C-Atom ist in der Gasphase für alle drei Substrate (Methyl-, Methoxy- und 1,1-Dimethyl-Allyl-Substrate) niedriger als für das nichtsubstituierte Allyl-C-Atom. Mit Lösungsmitteln (z. B. DMSO) ist die NH_3 -Substitution für das Methylallyl-Substrat am nichtsubstituierten Allyl-C-Atom bevorzugt und führt zu dem linearen Produkt. Im Gegensatz zur Gasphase und in Übereinstimmung mit dem Experiment wird also für das 1,1-Dimethylallyl- und Methoxyallyl-Substrat das verzweigte Produkt bevorzugt gebildet.

Die P,N-, bifunktionelle- und P,P-Liganden ergeben für symmetrische (z. B. 100%, 99% ee PHOX) und zyklische Substrate (86%, 96% ee Trost's dppba), sind aber für die unsymmetrische Substrate nicht selektiv genug (z. B. 66% regio, 88% ee Pfaltz Ligand, keine Reaktion für PHOX und Trost's dppba, Abbildung 19). Die vierte Liganden-Gruppe – die chiralen, monodentaten Phosphor-Liganden (Abbildung 18) - wurde bevorzugt für die allylische Substitution von meist unsymmetrischen Substraten (1-Phenylallylacetat) getestet. Erstmals wurde der monodentate (R)-MeO-MOP Phosphor-Ligand in der allylischen Substitution von Hayashi eingesetzt.²⁷ So wurden, z. B. mit dem unsymmetrischen *p*-OMe-1-Phenylallylacetat und sterisch sehr anspruchsvollem Nukleophil Natrium-Dimethyl-1-Methylmalonat die Enantioselektivitäten bis zu 86% und die Regioselektivitäten bis zu 82% für das gewünschte, verzweigte Produkt beobachtet (Abbildung 26).



* ee nicht angegeben

Abbildung 26: Hayashi's Pd-katalysierte allylische Substitution mit monodentatem (R)-MeO-MOP-Ligand von 1-Phenylallylacetat und Natrium-Dimethyl-1-Methylmalonat.²⁷

Die Abwesenheit einer Donorgruppe am Phenylring ($R=H$) führt zu Änderung der Regioselektivität in die Richtung des linearen Produktes (23% ($R=H$) vs. 18% ($R=OMe$) für das lineare Produkt, Abbildung 26). Zwei weitere monodentate BINOL- und TADDOL-, Phosphoramidit-Liganden wurden für das unsymmetrische 1-Phenylallylacetat Substrat kürzlich von van Leeuwen getestet (Abbildung 27).²⁷

Die Umkehrung der Regioselektivität wurde nur für das sterisch sehr beanspruchte (BINOL-Rückgrat mit zusätzlichen $SiMe_3$ -Gruppen) BINOL-Phosphoramidit beobachtet (74% verzweigte Produkt). Diese ungewöhnlich hohe Regioselektivität für das verzweigte Produkt (67%), wurde auch beim nicht chiralen C_2 -symmetrischen Biphenyl-Phosphoramidit beobachtet und röntgenspektroskopisch untersucht.²⁷ Da der monodentate TADDOL-Phosphoramidit Ligand fast ausschließlich das nicht chirale, lineare Produkt (94%) liefert, muss die Regioselektivität der Reaktion durch das ähnliche Rückgrat der Biphenyl- und BINOL- Phosphoramidite beeinflusst werden. Die Enantioselektivität für das unsymmetrische 1-Phenylallylacetat ist für die beiden BINOL- und TADDOL-Phosphoramidite sehr gering (7 und 25%, Abbildung 27).²⁷

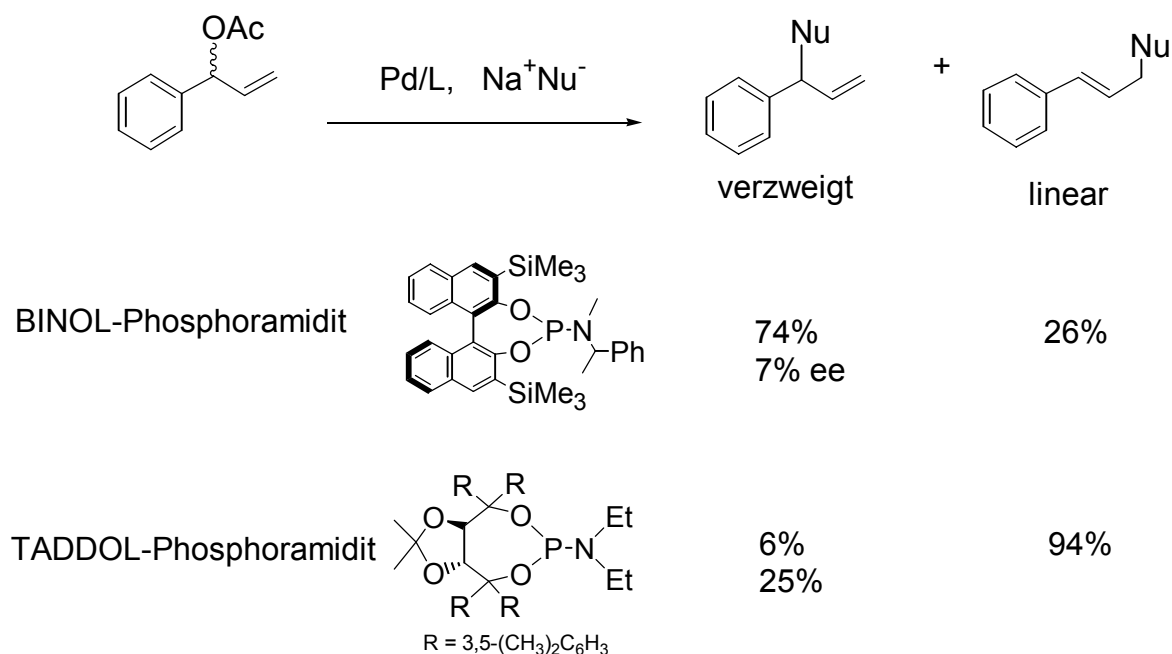


Abbildung 27: Van Leeuwen's allylische Substitution für das unsymmetrische 1-Phenylallylacetat und Natrium-Dimethylmalonat mit monodentaten BINOL- und TADDOL-Phosphoramiditen.²⁷

2.3.1 Enantioselektive Suzuki Kupplung

Die Suzuki-Kupplung ist eine Palladium(0)-katalysierte Kreuzkupplung zwischen Organoboronsäuren und Arylhalogeniden. Sie ermöglicht die stereoselektive Kupplung unter Konfigurationserhalt auch in Gegenwart empfindlicher funktioneller Gruppen (z. B. Vinylboronsäure in der Synthese von all-*trans* Vitamin A). Eine weitere Möglichkeit, chirale Phosphor-Liganden in enantioselektiven Suzuki-Kupplung einzusetzen stellt die Kupplung von Naphthyl-Derivaten dar (Abbildung 28).³³

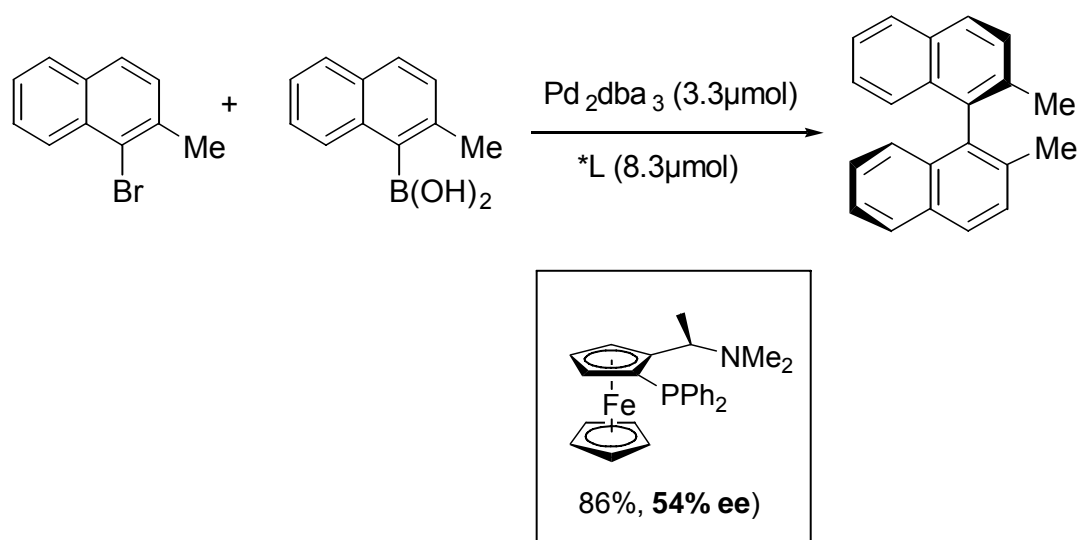


Abbildung 28: Suzuki-Kupplung von *M*-BINOL mit Ferrocen-P/N-Ligand.

Ausgehend von 2-Methyl-1-Naphthylborsäure und 1-Brom-2-Methylnaphthalen wurde *M*-BINOL hergestellt. Die ersten Katalysen wurden vor kurzem mit Ferrocen-P/N-Liganden (Abbildung 28) durchgeführt und lieferten Enantiomerenüberschüsse bis zu 54%.³⁴

2.4 Chirale Phosphor-Nukleophile und –Elektrophile

2.4.1 Chirale Phosphor-Nukleophile auf BIFOL-Basis

Polarität-Umkehrung von funktionellen Gruppen stellt eine einflussreiche Strategie dar und ist weit verbreitet in der organischen Chemie. Die Benzoin-Kupplung gehört zu den ältesten Umpolungsreaktionen, die über ein intermediäres Acyl-Anion verläuft. Schon sehr früh entdeckte man, dass Cyanid-Anionen und Heteroazolium-Carbene diese Reaktion erfolgreich katalysieren können. Der Einsatz von chiralen Metallophosphiten wurde kürzlich von Johnson vorgestellt (Abbildung 29).

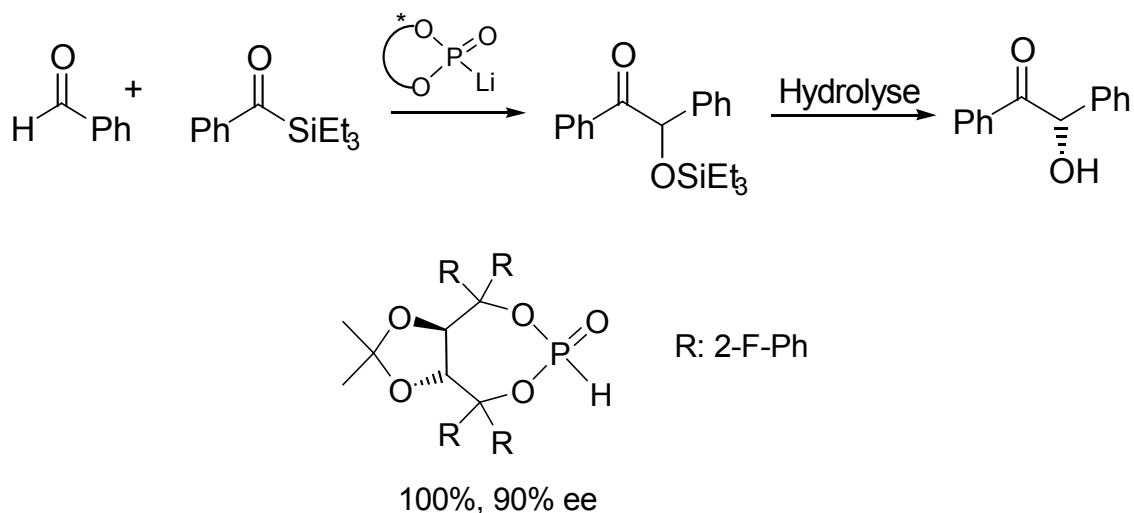


Abbildung 29: Enantioselektive Benzoin-Kupplung mit Metallophosphit- Katalysator.

Die Metallophosphonite auf TADDOL- oder BINOL-Basis wurden analog zu Cyaniden und Heteroazoliumcarbenen³⁵ als Umpolungsreagenzien in dieser enantioselektiven Katalyse eingesetzt. Die mechanistischen Untersuchungen wurden für die Benzoin-Silyl-Kupplungsreaktion von Johnson beschrieben (Abbildung 30).

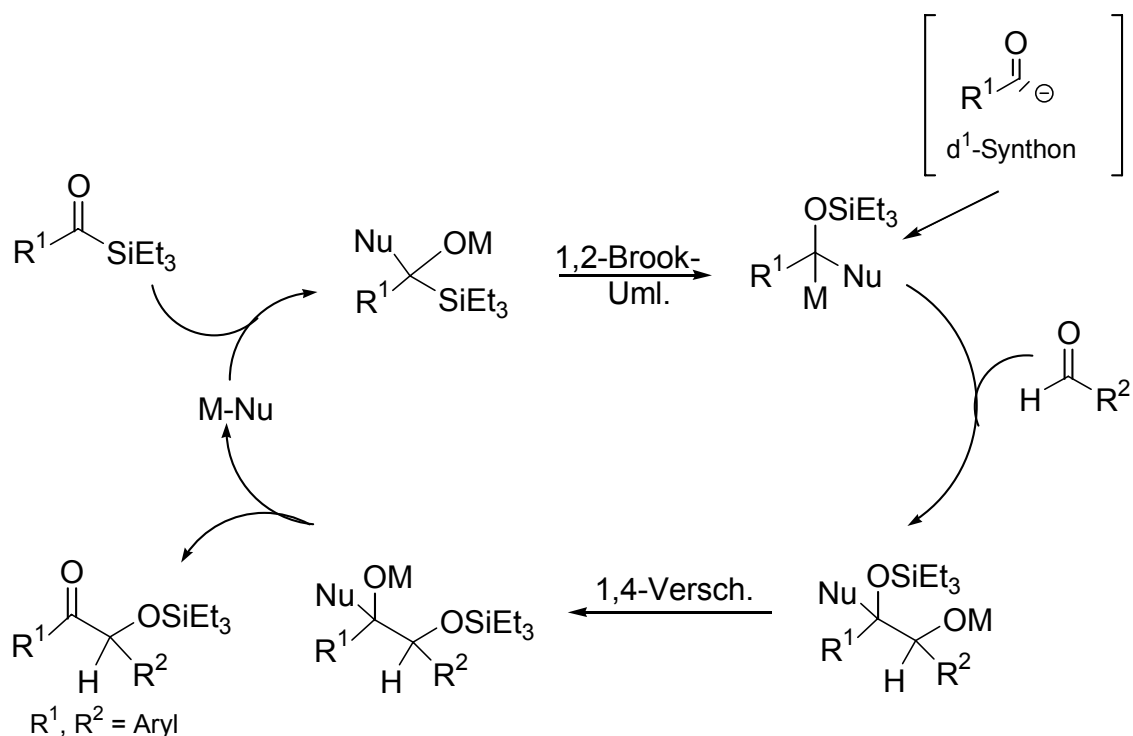


Abbildung 30: Reaktionsmechanismus der Benzoin-Silyl-Kupplung mit Metallophosphit (z. B. TADDOL- o. BINOL-Phosphit) als Umpolungskatalysator.

Der Katalysator wurde durch die Deprotonierung von BINOL- bzw. TADDOL-Phosphonate mit n-BuLi hergestellt. Dieses greift das Acylsilan-Nukleophil an. Es folgt eine [1,2]-Brook-Umlagerung zu einem Silyloxyphosphonat-Anion. Die Triebkraft dieser Umlagerung liegt in der Bildung einer O-Si-Bindung. Dieses Anion greift nun den Aldehyd regiospezifisch an. Durch eine [1,4]-Silyl-Verschiebung wird dieses Intermediat umgewandelt. Es folgt die Abspaltung des Katalysators und die Freisetzung des Silyl-Benzoins.

2.4.2 Chirale Phosphor-Elektrophile auf BIFOL-Basis

Die Herausforderung der letzten Jahre stellte die Veränderung der konventionellen Lewis-Base-Eigenschaften des Phosphors dar, diese als Lewis Säure³⁶ in Reaktionen einzusetzen (Abbildung 31).³⁷

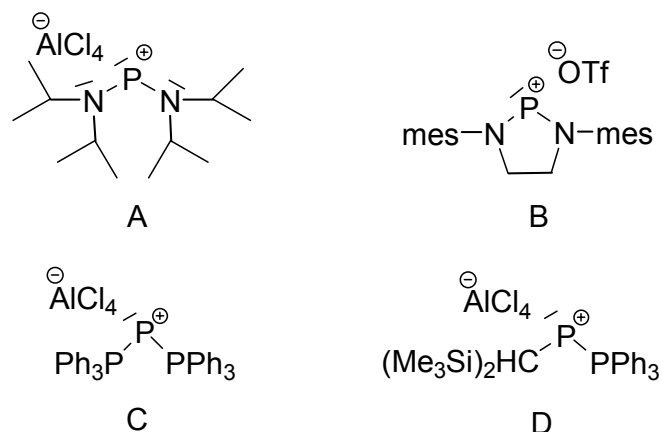


Abbildung 31: Beispiele für die in der Literatur beschriebenen Phosphor-Elektrophile.

Diese Phosphor-Kationen können trotz freiem Elektronenpaar als Lewis-Säuren fungieren, z.B. als π -Akzeptor in der regioselektiven Hydroformylierung von Styrol (Abbildung 32).³⁸

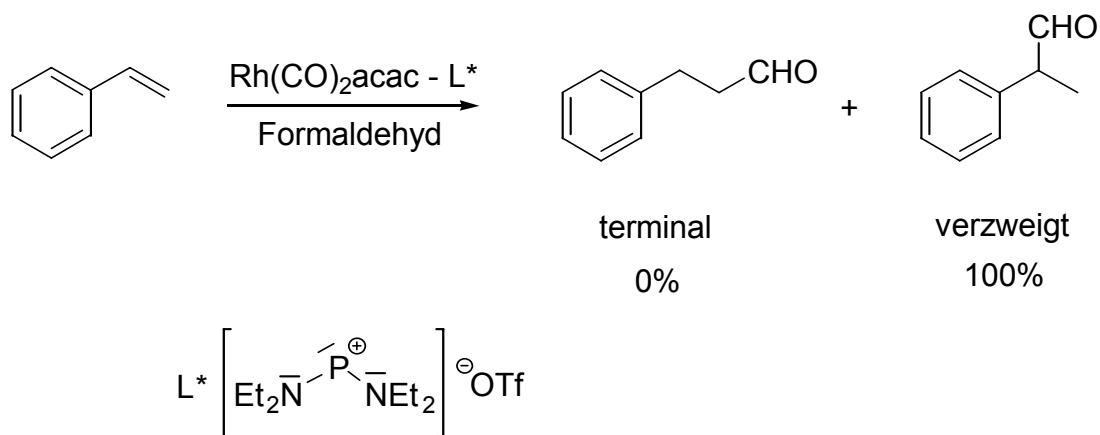


Abbildung 32: Regioselektive Hydroformylierung von Styrol, katalysiert durch $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}-[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}^{\oplus}]\text{OTf}^{\ominus}$.

Die große Bedeutung der enantioselektiven Katalyse wurde nicht zuletzt durch die Verleihung des Chemie-Nobelpreises 2001 an Knowles und Noyori für die Arbeiten über enantioselektive Hydrierungen, sowie an Sharpless für die enantioselektive Oxidation unterstrichen.³⁹

3. ZIELSETZUNG DER ARBEIT

Unter Katalyse-Reaktionen spielen enantioselektive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Knüpfungsreaktionen eine wichtige Rolle. Hier werden neue, chirale monodentate Phosphor-Liganden (*M*-BIFOPs) vorgestellt und deren katalytische Aktivität in der enantioselektiven 1,4-Addition (von ZnEt_2 an 2-Cyclohexen-1-on), allylischen Substitution (von 1-Phenylallylacetat mit Natrium-Dimethylmelonat), Suzuki-Kupplung (von *M*-BINOL) und Organokatalyse (Benzoin-Silyl-Kupplung) getestet.

3.1 Vorarbeiten im Arbeitskreis

Die in unserem Arbeitskreis synthetisierte modulare auf Phenyl-Fenchol und Pyridin-Fenchyl-Phosphinit-Liganden FENOPs zeigten (Abbildung 33), dass eine Übertragung der chiralen Information des (-)-Fenchons in der enantioselektiven Katalyse erfolgen kann.⁴⁰ In Pyridin-Fenchyl-Phosphinit-Liganden ist außer der sterischen auch eine elektronische Differenzierung durch Phosphor bzw. Stickstoff in der allylischen Substitution von 1,3-Diphenylallylacetat möglich.

3.2 Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit sollten neue, monodentate C_2 -symmetrische Biphenylbisfenchol-Phosphor-Liganden (*M*-BIFOPs) auf *M*-BIFOL-Basis⁴¹ hergestellt und charakterisiert werden und anschließend in enantioselektiven C-C-Knüpfungsreaktionen (1,4-Addition, allylischen Substitution und Suzuki-Kupplung) getestet werden (Abbildung 33).

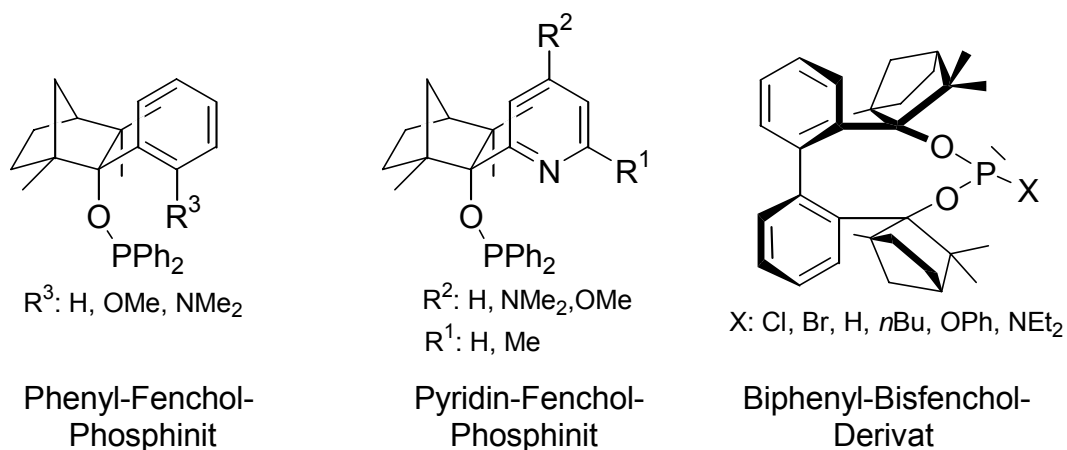


Abbildung 33: Auf Phenyl-Fenchol und Pyridin-PFenchol basierende Phosphinite (Vorarbeiten im Arbeitskreis). Neu synthetisierte chirale Biphenyl-Bisfenchol-Liganden (*M*-BIFOPs).

Die strukturellen Merkmale der *M*-BIFOPs sollten röntgenspektroskopisch untersucht werden. Die Einsetzbarkeit und die Auswirkungen der verschiedenen Substituenten (X) von *M*-BIFOPs sollten in der enantioselektiven Katalyse untersucht werden. Als Testreaktion wurde zunächst die Kupfer(I)-katalysierte 1,4-Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexen-1-on gewählt (Abbildung 34).

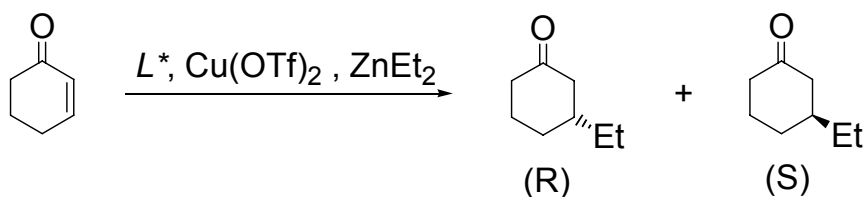


Abbildung 34: Kupfer(I)-katalysierte 1,4-Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexen-1-on.

Die allylische Substitution von unsymmetrischem 1-Phenylallylacetat-Substrat wurde als nächste Testreaktion für die BIFOPs ausgewählt (Abbildung 35).

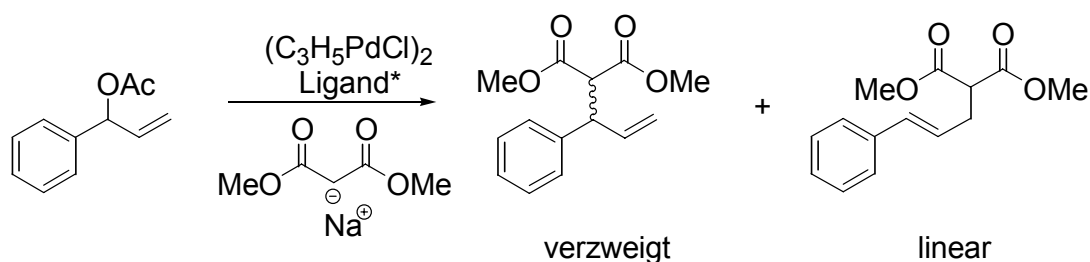


Abbildung 35: Allylische Substitution vom 1-Phenylallylacetat mit Natrium-Dimethylmalonat.

M-BIFOPs wurden in der enantioselektiven Suzuki-Kupplung von *M*-BINOL getestet.

Weiterhin wurde versucht *M*-BIFOL-basierende Phosphor-Nukleophile und -Elektrophile darzustellen. Ausgehend von dem hergestellten Hydridophosphit *M*-BIFOP-H **3** und dem Phosphonat *M*-BIFOP(O)-H **8** sollten Phosphor-Nukleophile *M*-BIFOP[⊖] **11** und *M*-BIFOP(O)[⊖] **12** hergestellt und charakterisiert werden. Das Halophosphit *M*-BIFOP-Cl **1** und *M*-BIFOP(O)-Cl **9** wurden als Substrate für die Synthese von Phosphor-Elektrophilen *M*-BIFOP[⊕] **15** und *M*-BIFOP(O)[⊕] **16** eingesetzt (Abbildung 36).

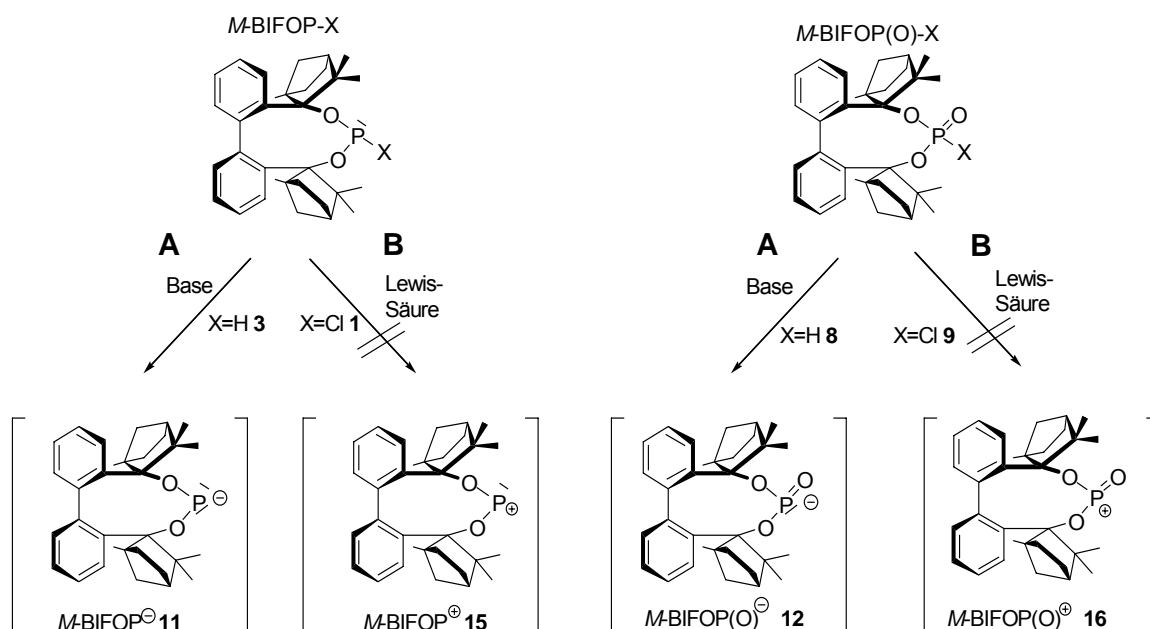


Abbildung 36: Syntheseweg der Phosphor-Nukleophile und -Elektrophile.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 *M*-BIFOPs: neuartige Phosphor-Liganden

4.1.1 Synthesen von *M*-BIFOPs: die Stabilitätstests von *M*-BIFOP-Cl **1**

Die Halogenphosphite sind normalerweise sehr reaktive Intermediate, diese wurden z.B. bei TADDOL- und BINOL-Analoga *in situ* hergestellt und reagierten sofort weiter mit entsprechenden Alkoholen oder Aminen zu Phosphoniten bzw. Phosphoramiditen. Halogenphosphit *M*-BIFOP-Cl **1** (Ausbeute 62%) und *M*-BIFOP-Br **2** (69%) wurden aus dem Bislithium-Alkoholat von *M*-BIFOL und Phosphortrichlorid bzw. Phosphortribromid hergestellt (Abbildung 37). Diese erwiesen sich als sehr stabil und konnten röntgenspektroskopisch charakterisiert werden (Figur 1 und 2).

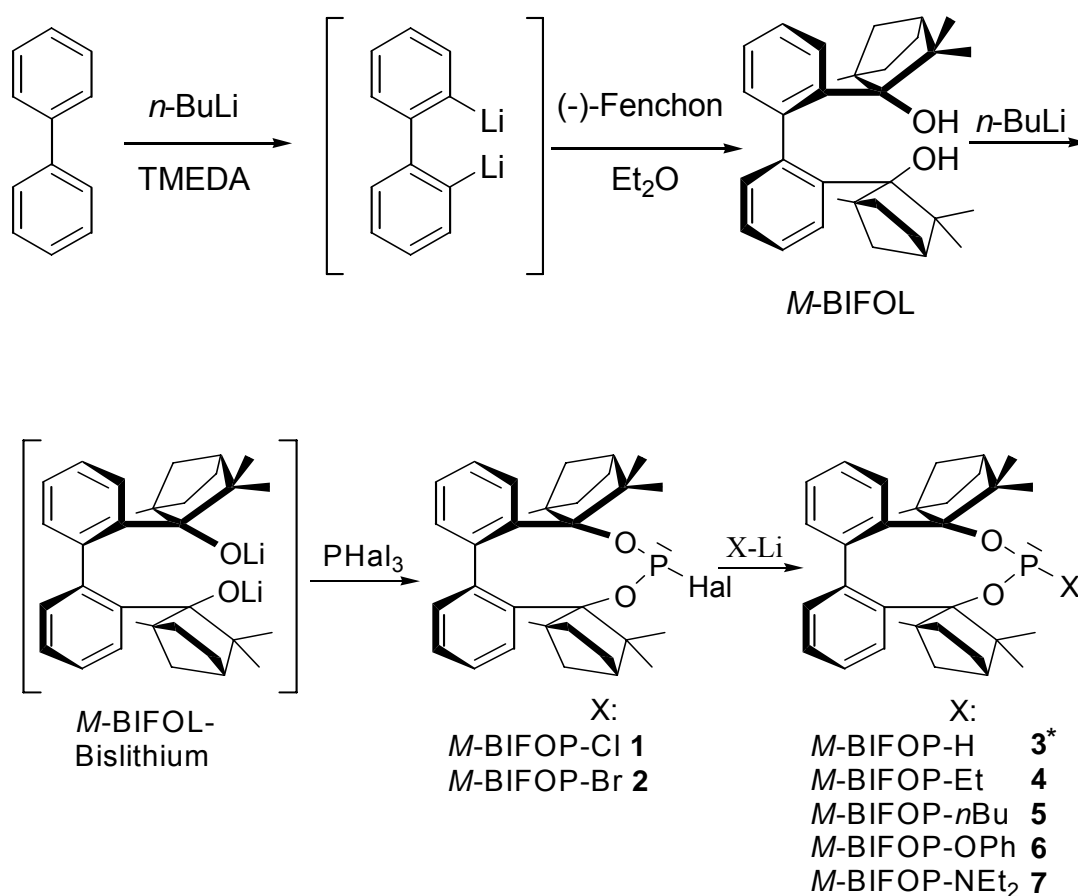
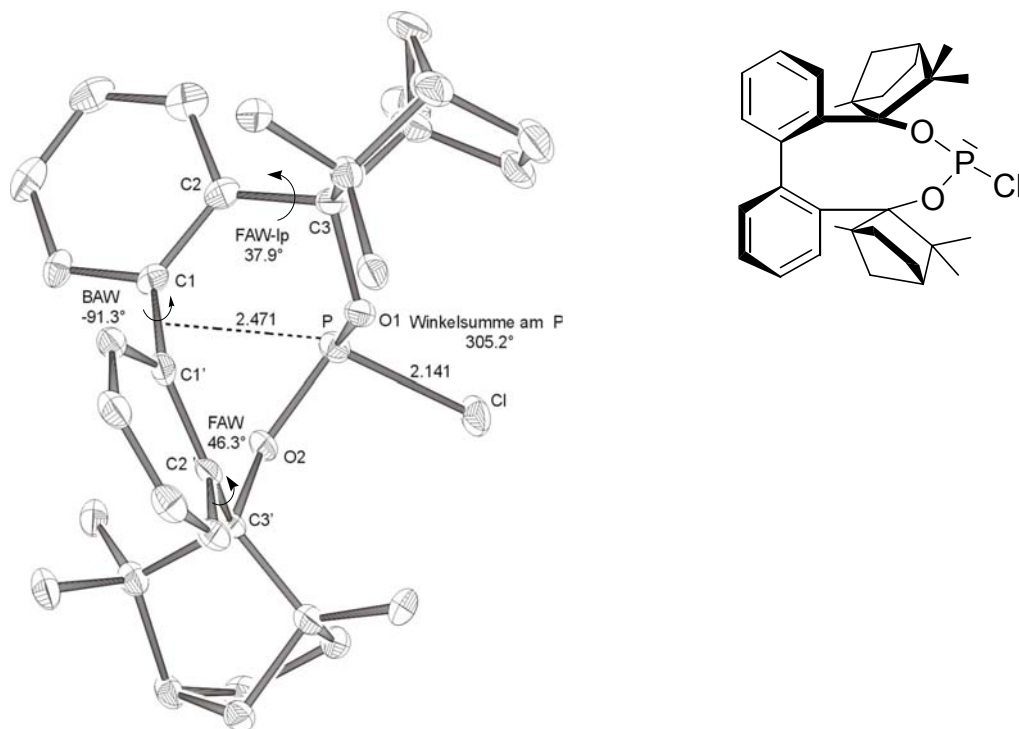
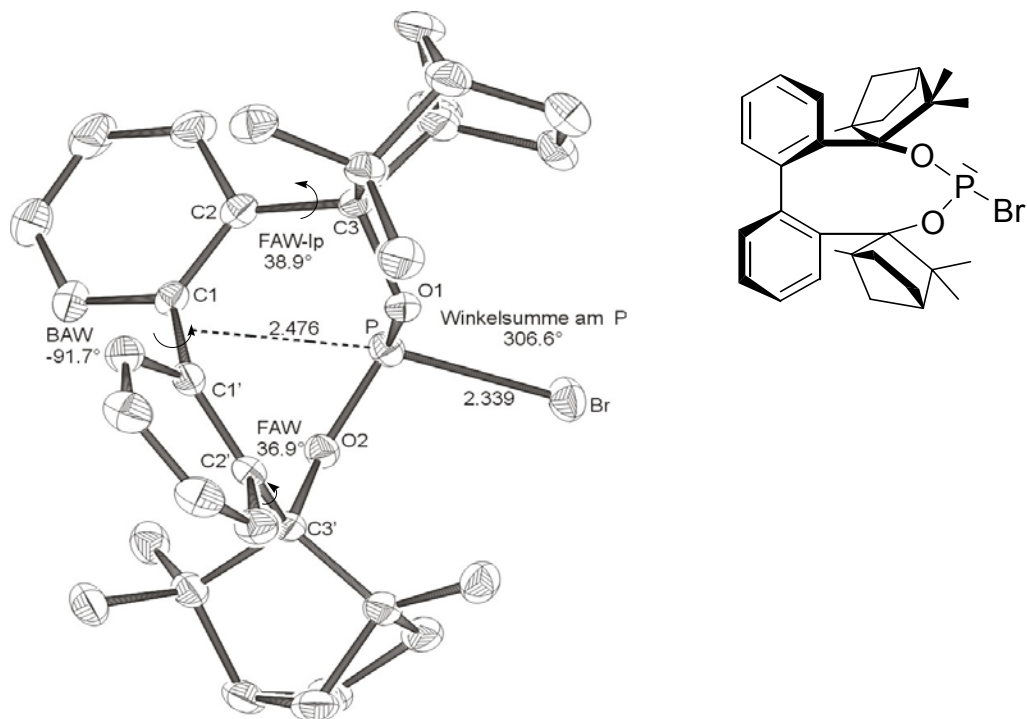


Abbildung 37: Syntheseweg für neuartige *M*-BIFOP-Liganden (* LiAlH₄ als Nukleophil).

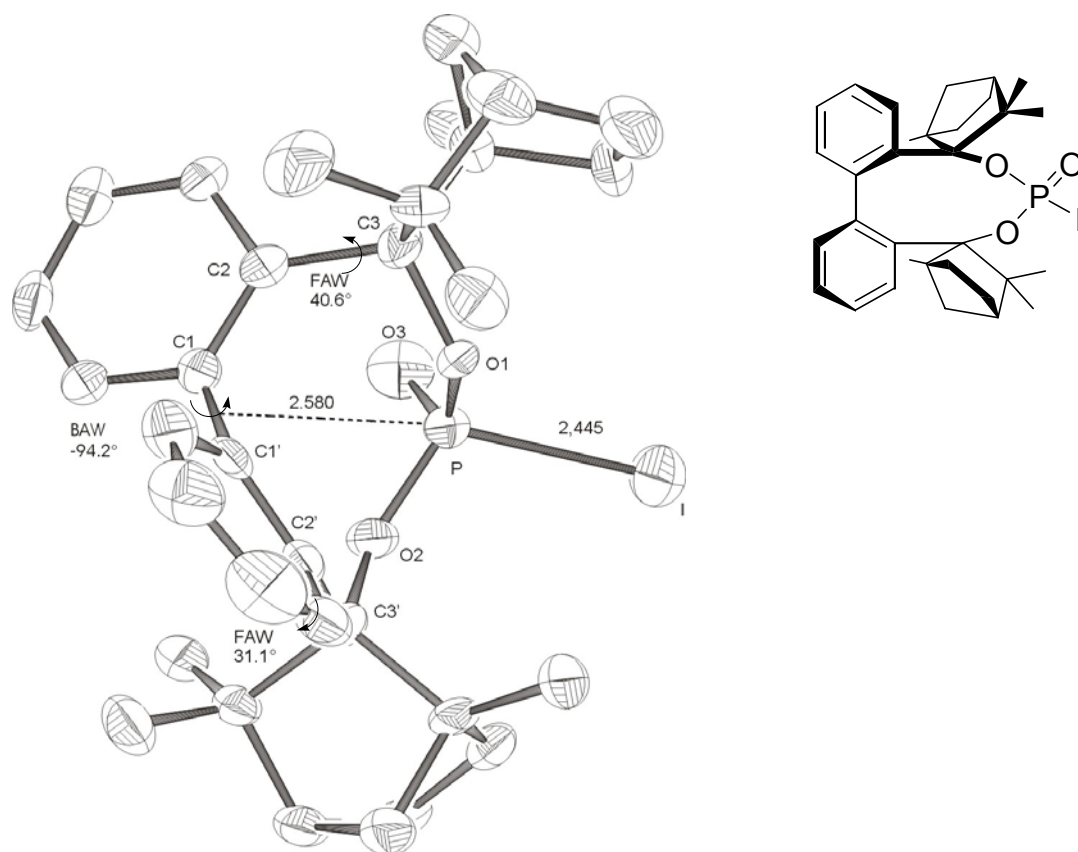


Figur 1: Röntgenstruktur von *M*-BIFOP-Cl **1**. Bindungslängen sind angegeben in Å. BAW (Biaryl-Winkel); FAW (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Substituenten-Seite (X)); FAW (lp) (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite vom lone pair).



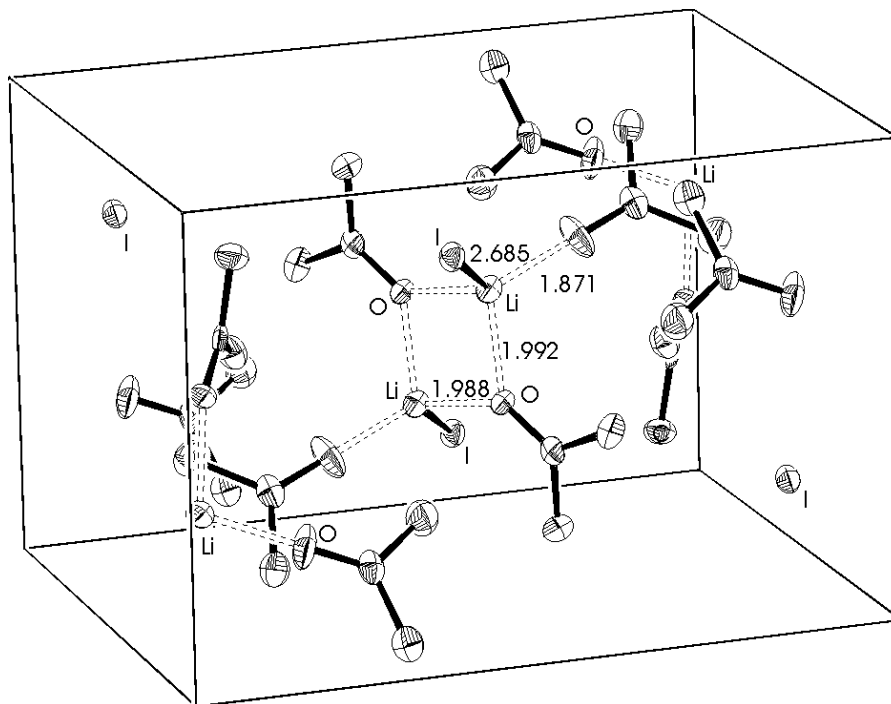
Figur 2: Röntgenstruktur von *M*-BIFOP-Br **2**. Bindungslängen sind angegeben in Å. BAW (Biaryl-Winkel); FAW (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Substituenten-Seite (X)); FAW (lp) (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite vom lone pair).

Die erstaunlich hohe Stabilität und die leichte Handhabung der synthetisierten Halogenphosphite **1**(Cl) und **2**(Br) weckte das Interesse noch das Iodophosphit herzustellen. Diese Reaktion erwies sich jedoch als sehr schwierig, da das eingesetzte PI_3 sehr schnell oxidierte. Nach mehreren Versuchen konnte immer nur das oxidierte Produkt *M*-BIFOP(O)-I **10** (89%) erhalten werden (Figur 3).



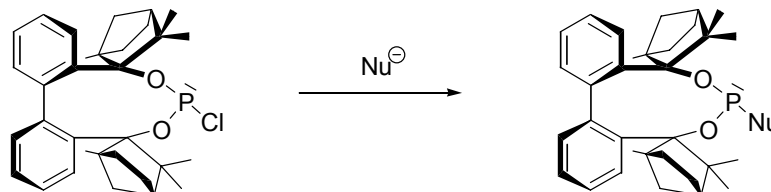
Figur 3: Röntgenstruktur von *M*-BIFOP(O)-I **10**. Bindungslängen sind angegeben in Å. BAW (Biaryl-Winkel); FAW (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Substituenten-Seite (X)); FAW (lp) (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite vom lone pair).

Bei der Synthese von *M*-BIFOP(O)-I **10** wurde als Nebenprodukt der LiI-Aceton-Komplex gebildet (Figur 4).



Figur 4: Röntgenstruktur von dem Nebenprodukt (LiI-Aceton-Komplex) bei der Synthese von *M*-BIFOP(O)-I **10**.

Für den weiteren Reaktionsverlauf wurde *M*-BIFOP-Cl **1** als Edukt eingesetzt. Das Chlorophosphit **1** zeigte sich in der folgenden Halogen-Substitution durch verschiedene nukleophile Reagenzien sehr reaktionsträge und reagierte erst unter drastischen Bedingungen mit den entsprechenden Lithiumorganyle (Tabelle 1).

Tabelle 1. Reaktivität von *M*-BIFOP-Cl **1** mit verschiedenen nukleophilen Reagenzien.

Nr.	Reagenz	1 : Reagenz	Reaktionsbedingungen	Produkt ^a
1	LiAlH ₄	1 : 1	RT, 3 h, THF	- ^b
2	LiAlH ₄	1 : 1	RT, 3 h, Hexan	- ^b
3	LiAlH ₄	1 : 2.5	Rückfluss, 12 h, Hexan	3 (69%)
4	MeLi	1 : 1.2 ^c	-78°C - RT, Hexan ^d	- ^b
5	MeLi	1 : 5 ^c	Rückfluss, 24 h, Hexan	- ^b
6	EtLi	1 : 1.2 ^c	-78°C - RT, Hexan ^d	- ^b
7	EtLi	1 : 5 ^c	Rückfluss, 24 h, Hexan	4 (53%)
8	<i>n</i> -BuLi	1 : 1.2	-78°C - RT, Hexan ^d	- ^b
9	<i>n</i> -BuLi	1 : 5	Rückfluss, 24 h, Hexan	5 (70%)
10	<i>t</i> -BuLi	1 : 1.2	-78°C - RT, Hexan ^d	- ^b
11	<i>t</i> -BuLi	1 : 5	Rückfluss, 48 h, Hexan	- ^b
12	ZnEt ₂	1 : 2	RT, 2 h, Toluol	- ^b
13	ZnEt ₂	1 : 140	RT, 2 h, Toluol	4 (89%)
14	H ₂ O	1 : 110	RT, 3 h	- ^b
15	H ₂ O/KOH	1 : 220 ^e	Rückfluss, 5 d	8 (96%)
16	LiOPh	1 : 5	-78°C - RT, Hexan ^d	- ^b
17	LiOPh	1 : 5	Rückfluss, 24 h, Hexan	6 (40%)
18	LiNEt ₂	1 : 5	-78°C - RT, Hexan ^d	- ^b
19	LiNEt ₂	1 : 5	Rückfluss, 24 h, Hexan	7 (41%)

^a Reaktion von **1** (³¹P-NMR: δ 154.4) wurde mit ³¹P-NMR-Spektroskopie getestet; isolierte Ausbeute;

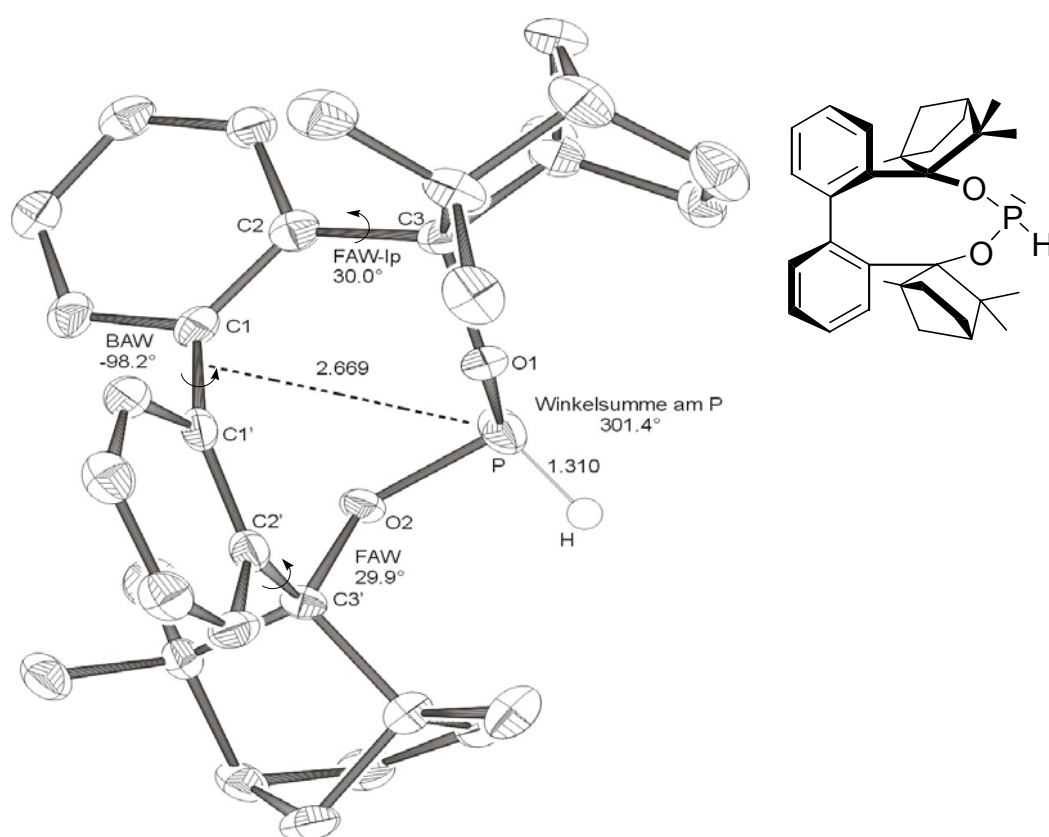
^b das Edukt **1** wurde isoliert (>91%);

^c MeLi (1.6 M in Diethylether), EtLi (0.5 M in Benzol/Cyclohexan (90/10));

^d Reaktionen wurden bei -78°C 3 h, bei 0°C 3 h und bei RT 3 h durchgeführt;

^e 0.01 g (0.18 mmol) KOH wurden dazugegeben.

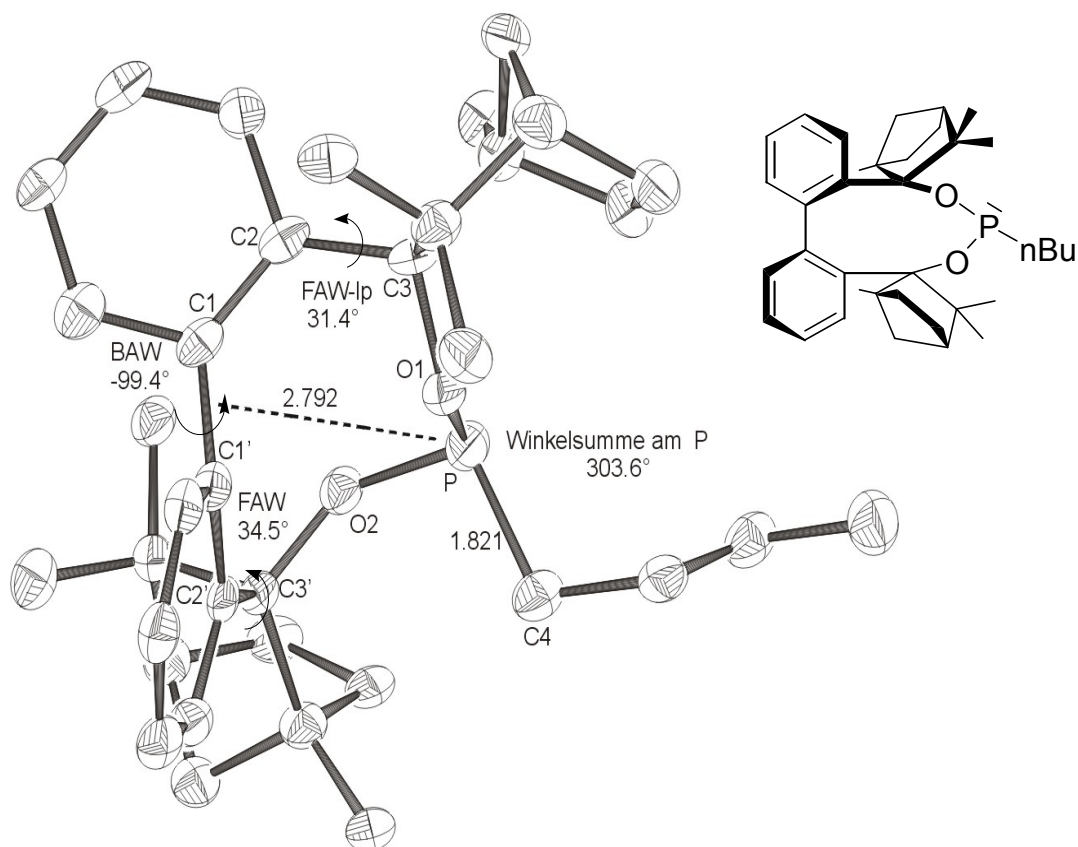
Über den assoziativen und dissoziativen Mechanismus für die Substitution am Phosphoratom wurde in der Literatur schon berichtet.⁴² Die Reaktionen von *M*-BIFOP-Cl **1** mit LiAlH₄ zwischen -78°C und RT führten zu keiner Substitution (Tabelle 1, Nr. 1 und 2). Erst mit einem 2.5-fachen Überschuss von LiAlH₄ und Erhöhung der Temperatur konnte das Chlorid durch Hydrid substituiert werden (Tabelle 1, Nr. 3). Es wurde der neuartige polymorphe Hydridophosphit-Ligand *M*-BIFOP-H **3** (69%, Figur 5) und polymorphe *M*-BIFOP-H **3*** (s. Anhang) erhalten.



Figur 5: Röntgenstruktur von *M*-BIFOP-H **3**. Bindungslängen sind angegeben in Å. BAW (Biaryl-Winkel); FAW (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite des Substituenten (X)); FAW (lp) (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite vom lone pair).

Im Weiteren wurde die Reaktivität von *M*-BIFOP-Cl **1** gegenüber C-Nukleophilen getestet. Es wurde keine Substitution bei der Umsetzung von **1** bei Temperaturen bis zu 20°C beobachtet (Tabelle 1, Nr. 4, 6, 8 und 10). Durch die Erhöhung der Temperatur und Reagenz-Überschuss wurden die Phosphite *M*-BIFOP-Et **4** (53%) und

M-BIFOP-*n*Bu **5** (70%, Figur 6) gebildet.

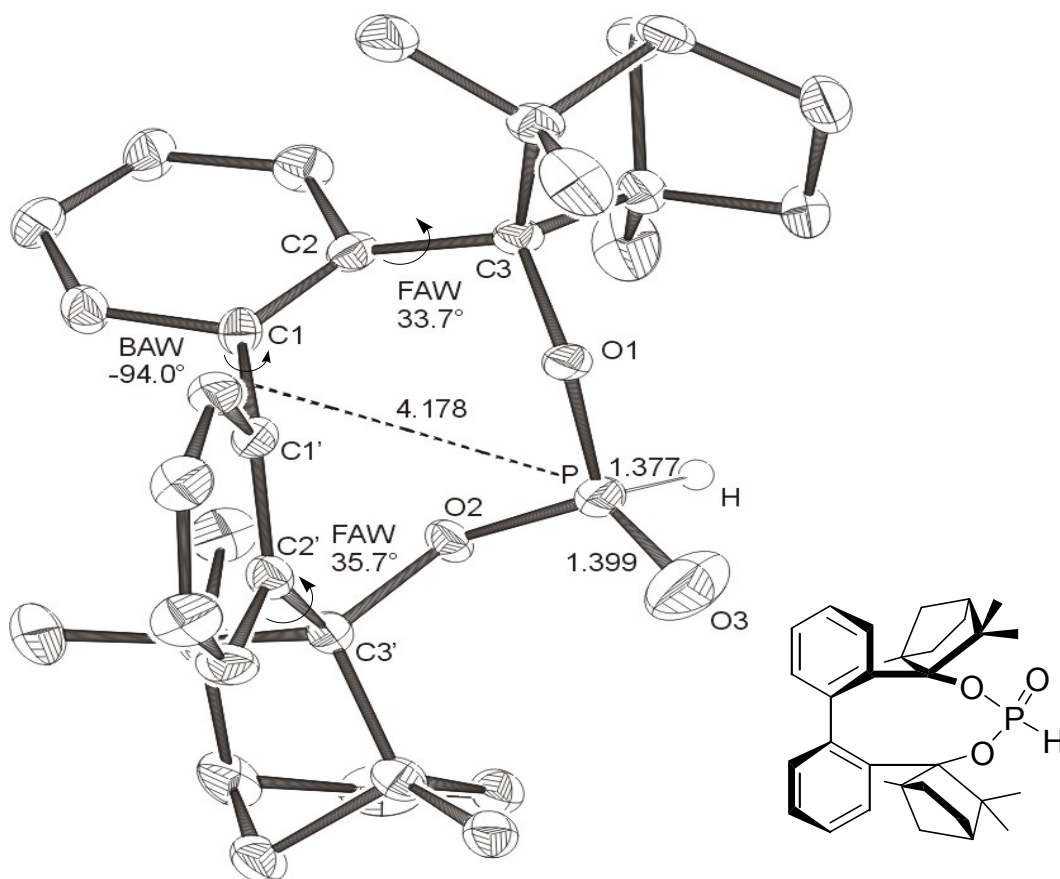


Figur 6: Röntgenstruktur von *M*-BIFOP-*n*Bu **5**. Bindungslängen sind angegeben in Å. BAW (Biaryl-Winkel); FAW (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite des Substituenten (X)); FAW (lp) (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite vom lone pair).

Eine Röntgenstrukturanalyse konnte von *M*-BIFOP-Et **4** nicht durchgeführt werden. Die Reaktionen von MeLi (Tabelle 1, Nr. 5) und *t*-BuLi (Tabelle 1, Nr. 11) mit *M*-BIFOP-Cl **1** führten auch bei extremen Bedingungen zu keiner Umsetzung. Eine geringere Reaktivität von MeLi und eine größere sterische Hinderung am *t*-BuLi könnten die Gründe sein, dass keine Chlorid-Substitution stattfinden konnte.

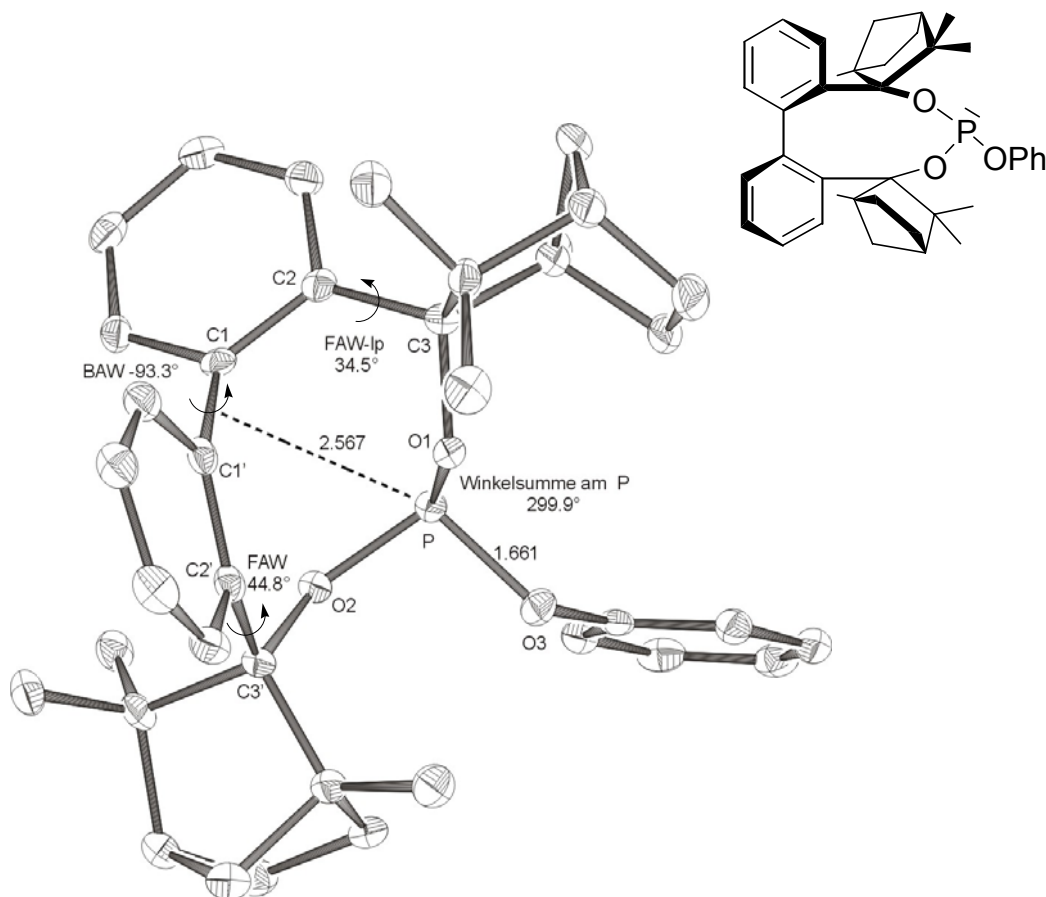
Ein weiterer Stabilitätstest von *M*-BIFOP-Cl **1** gegenüber C-Nukleophilen wurde mit Diethylzink durchgeführt. Bei der Reaktionsbedingung von RT fand keine Substitution statt (Tabelle 1, Nr. 12). Ein sehr hoher Überschuss von Diethylzink (1:140, Bedingungen wie bei der in 1,4-Addition von ZnEt_2 an 2-Cyclohexen-1-on) führte zu einer Chlorid-Substitution durch Ethylid (Tabelle 1, Nr. 13).

Es folgten die Reaktivitätstests von *M*-BIFOP-Cl **1** gegenüber O-Nukleophilen. Dazu wurde **1** mit Wasser umgesetzt. Die in der Literatur beschriebene sofortige Hydrolyse (schon bei tiefen Temperaturen) von Halogenphosphiten konnte bei **1**, auch bei RT, nicht beobachtet werden (Tabelle 1, Nr. 14). Die Zugabe von Kaliumhydroxid und Erhitzen im Rückfluss für mehrere Tage führte zu dem neuen Phosphonat-Ligand *M*-BIFOP(O)-H **8** (Figur 7).⁴³



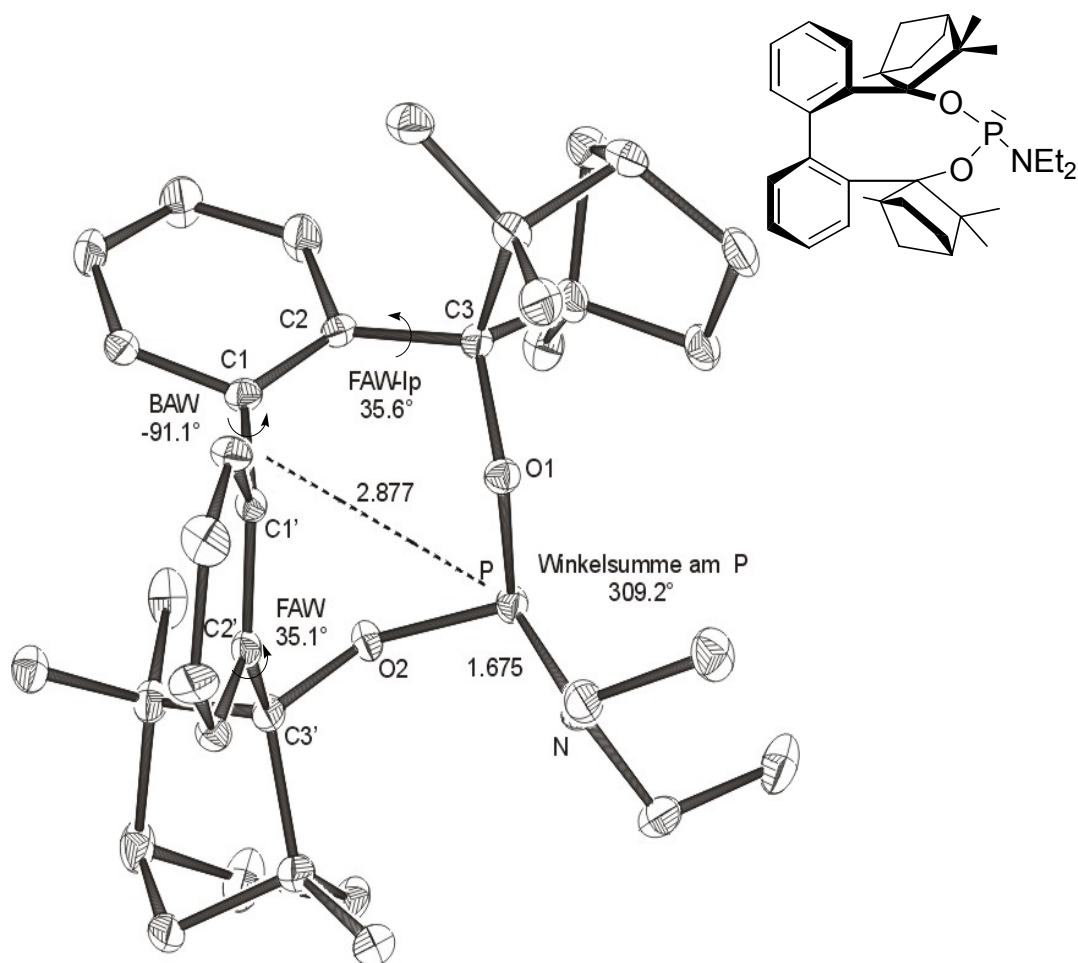
Figur 7: Röntgenstruktur von *M*-BIFOP(O)-H **8**. Bindungslängen sind angegeben in Å. BAW (Biaryl-Winkel); FAW (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite des Substituenten (X)); FAW (lp) (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite vom lone pair).

Die Umsetzung von *M*-BIFOP-Cl **1** mit Lithiumphenolat bei -78°C und RT führte zu keinem Ergebnis (Tabelle 1, Nr. 16). Der 5-fache Überschuss an Lithiumphenolat und die Erhöhung der Temperatur lieferte den Liganden *M*-BIFOP-OPh **6** (Tabelle 1, Nr. 17, Figur 8).



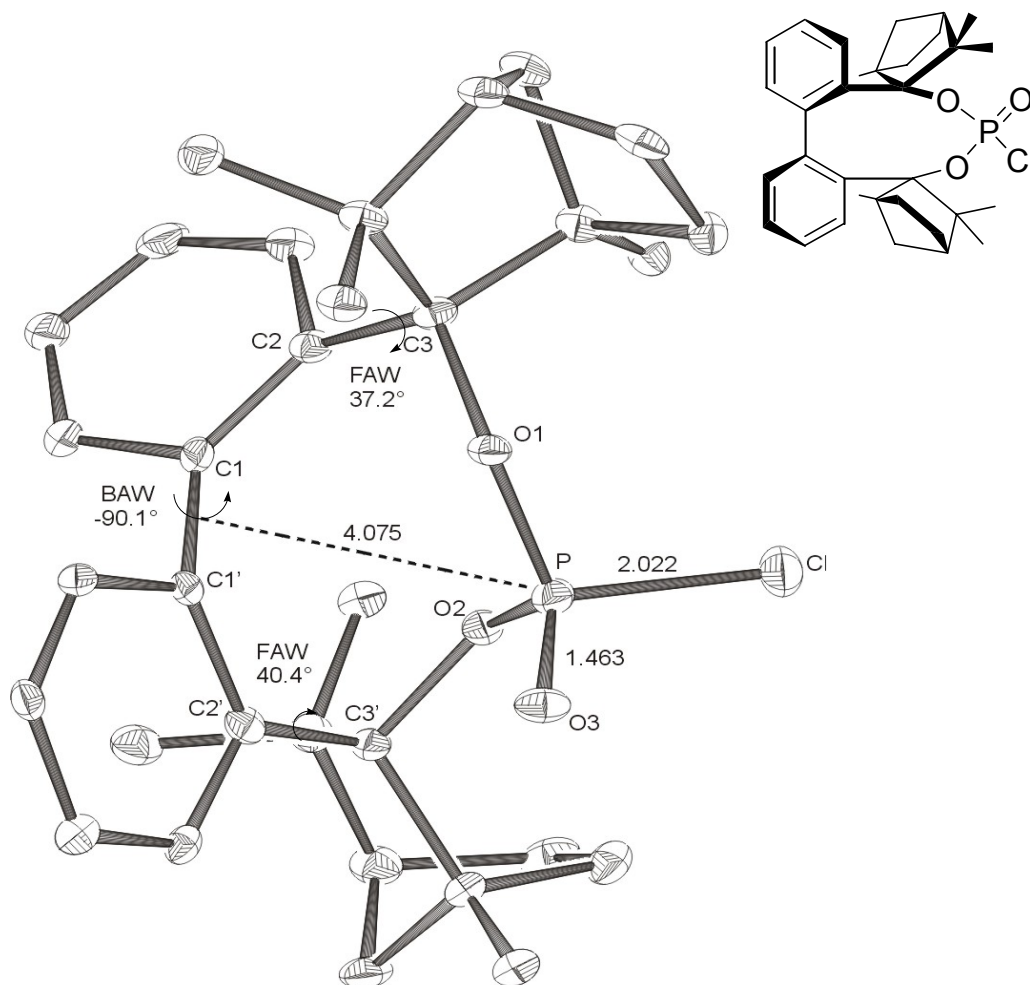
Figur 8: Röntgenstruktur von *M*-BIFOP-OPh **6**. Bindungslängen sind angegeben in Å. BAW (Biaryl-Winkel); FAW (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite des Substituenten (X)); FAW (lp) (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite vom lone pair).

Zuletzt wurde versucht, ein Phosphoramidit herzustellen, um die Reaktivität von *M*-BIFOP-Cl **1** gegenüber N-Nukleophilen zu testen. Die Reaktion von **1** mit Lithiumdiethylamin blieb bei -78°C und RT ergebnislos (Tabelle 1, Nr. 18). Ein großer Überschuss von Lithiumdiethylamin und hohe Temperaturen führten zur Bildung des Liganden *M*-BIFOP-NEt₂ **7** (Tabelle 1, Nr. 19, Figur 9).



Figur 9: Röntgenstruktur von *M*-BIFOP-NEt₂ **7**. Bindungslängen sind angegeben in Å. BAW (Biaryl-Winkel); FAW (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite des Substituenten (X)); FAW (lp) (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite vom lone pair).

Eine Oxidation von *M*-BIFOP-Cl **1** (über Wochen an der Luft) wurde nicht beobachtet. Erst nach Monaten wurde das oxidierte Produkt *M*-BIFOP(O)-Cl **9** in Spuren gebildet (³¹P-NMR-Studie). Das *M*-BIFOP(O)-Cl **9** wurde bei der Umsetzung von Dilithiumalkoholat von *M*-BIFOL mit Phosphorylchlorid erhalten und charakterisiert (Figur 10).



Figur 10: Röntgenstruktur von *M*-BIFOP(O)-Cl **9**. Bindungslängen sind angegeben in Å. BAW (Biaryl-Winkel); FAW (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite des Substituenten (X)); FAW (lp) (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite vom lone pair).

Weitere N-Nukleophile wie z. B. Lithiumamid, Lithium-2-Amino-Pyridin, Harnstoff, Guanidinium-Hydrochlorid, Lithiumdiisopropylamin (LDA) oder Bilithium-1,2-Diethan führten auch unter drastischen Bedingungen zur keiner Reaktion. Es konnte in allen Fällen nur das Edukt *M*-BIFOP-Cl **1** isoliert werden (Abbildung 38).

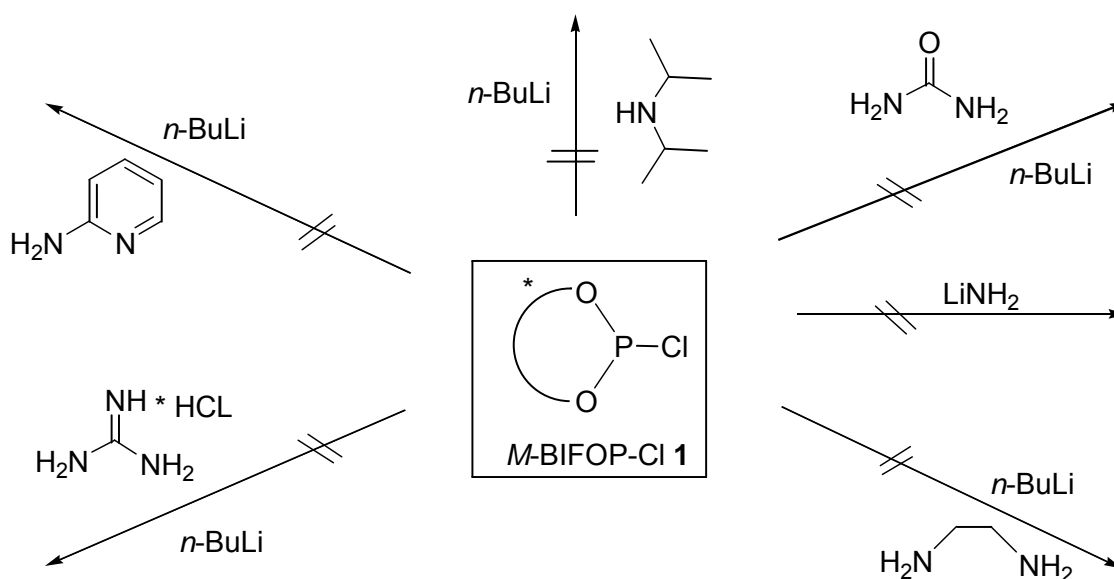


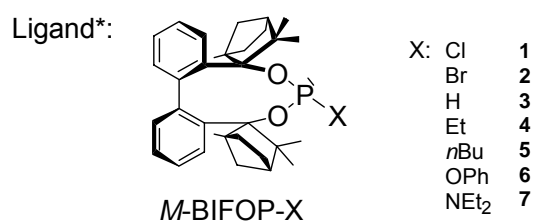
Abbildung 38: Weitere Versuche zur Darstellung von Phosphoramiditen. Die Reaktionen wurden 24 h bei 50°C in Hexan durchgeführt.

Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse der Reaktivitätsstudien, dass Chlorphosphit *M*-BIFOP-Cl **1** eine ungewöhnlich hohe Stabilität gegenüber H-, C-, O- und N-Nukleophilen sowie auch gegen Oxidation aufweist. Diese hohe Stabilität von *M*-BIFOP-Cl **1** ist durch sterische Effekte erklärbar. Das Phosphoratom befindet sich sehr tief im chiralen Käfig (Figur 1). Die Folge ist eine sehr gute Abschirmung des Phosphoratoms durch Fenchyl- und Phenyl-Reste, so dass der nukleophile Angriff am Phosphoratom erschwert ist. Darüber hinaus konnten erstmals die Röntgenstrukturen von den chiralen Halogenphosphiten **1**(Cl) und **2**(Br) beschrieben werden.⁴⁴

Zur Entwicklung weiterer Phosphor-Ligandensysteme (z.B. überbrückte -P-(C)_n-P-Liganden) könnten sich die Halogenphosphite *M*-BIFOP-Cl **1** und *M*-BIFOP-Br **2** als nützlich erweisen. Ein großer Vorteil dieser Liganden liegt darin, dass ihre leichte Handhabung, ihre Stabilität und die Möglichkeit die Reaktionen nicht *in situ* durch führen zu müssen, oft unerwünschte Reaktionsnebenprodukte reduziert oder sogar ganz vermieden werden können. Nicht Zulezt stellt sich die Frage, ob solche Halogenphosphite nicht auch als Lewis-Säuren in enantioselektiven Reaktionen eingesetzt werden könnten. In diese Arbeit wurden jedoch keine Versuche zu diesem Thema durchgeführt.

4.1.2 Die strukturelle Diskussion der *M*-BIFOPs

Für eine weitere Charakterisierung der Liganden wurden theoretische und experimentelle Daten zusammengefasst und verglichen. Die untersuchten geometrischen Merkmale und die berechneten Energien wurden in Tabelle 2 und in Abbildung 39 zusammengefasst.

Tabelle 2. Geometrien und Energien der *M*-BIFOPs 1 - 7.

Nr.	L*	E _{rel} ^a kcal/mol	BAW ^b /°	Winkel- summe ^c /°	FAW-lp ^d /°	FAW ^e /°	d/Å ^f
1	<i>M</i> -BIFOL	+12.5	-95.0 ^g	-	-	-	-
2	1	+28.4	-91.3	305.17	37.9	46.3	2.471
3	2	+35.0	-91.7	306.57	38.9	36.9	2.476
4	3	+27.9	-98.2	301.41	30.0	29.7	2.669
5	5	+26.3	-99.4	303.62	31.4	34.5	2.792
6	6	+27.7	-93.3	299.96	34.5	44.8	2.567
7	7	+22.5	-91.1	309.22	35.8	35.1	2.877

^a Relative Energien (E_{rel}) für die theoretischen Strukturen (ONIOM-Methode B3LYP/6-31G*//PM3) der *P*-BIFOP-X₍₁₋₇₎-Isomere (E_{rel} = 0 für *M*-BIFOP-X₁₋₇-Isomere);

^b Biaryl-Torsionswinkel zwischen den Atomen C2-C1-C1'-C2' (BAW);

^c Pyramidalität (Winkelsumme α+β+γ) am Phosphoratom;

^d FAW (lp) (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite vom lone pair);

^e FAW (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite des Substituenten (X));

^f Mittlerer Phosphor-Abstand d zur Biaryl-Achse (C1-C1') in den Röntgenstrukturen,

^g Das *M*-Enantiomer wurde durch die Wasserstoff-Brückenbindung bestimmt.

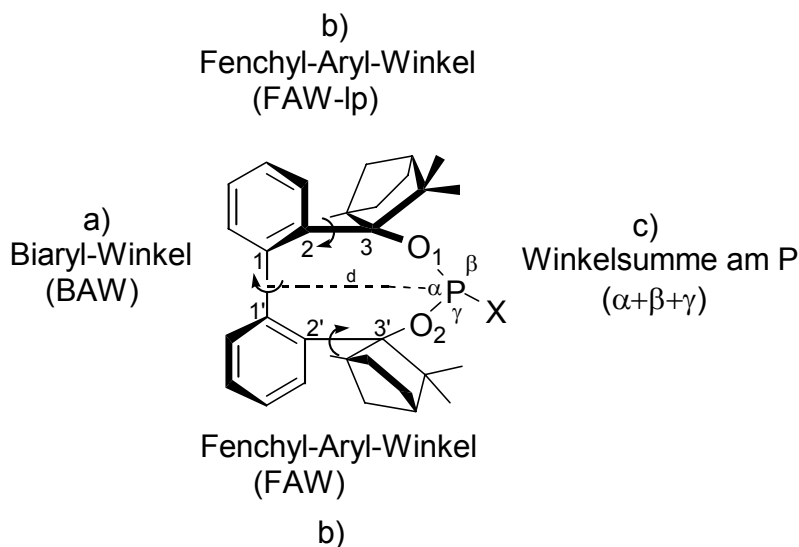
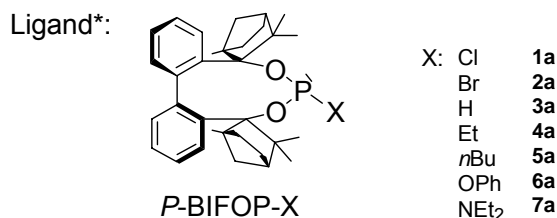


Abbildung 39: Untersuchte geometrische Eigenschaften der Liganden: a) Biaryl-Torsionswinkel zwischen den Atomen C2-C1-C1'-C2' (BAW); b) Fenchyl-Aryl-Torsionswinkel zwischen den Atomen C1-C2-C3-O1 an der Seite vom lone pair (FAW-lp) und Fenchyl-Aryl-Torsionswinkel zwischen den Atomen C1'-C2'-C3'-O2 an der Seite des Substituenten (X); c) Pyramidalität (Winkelsumme $\alpha+\beta+\gamma$) am Phosphoratom; d) Mittlerer Phosphor-Abstand d zur Biaryl-Achse (C1-C1', berechnet nach Pythagoras).

Alle Liganden wurden bevorzugt als *M*-(Minus)-Isomer bezüglich der Biaryl-Achse erhalten. Dieses experimentelle Ergebnis entspricht dem theoretisch berechneten ((ONIOM-Method B3LYP/6-31G**/PM3)) Ergebnis, wobei eine geringere Stabilität vom *P*-(Plus)-Isomer erhalten wurde (bis zu $+35 \text{ kcal/mol}^{-1}$). Der enorme Energieunterschied ist auf die große Differenz der Fenchyl-Aryl-Winkel (FAW-lp vs. FAW) und der damit verursachten sterischen Spannung im Molekül zurückzuführen (Tabelle 3, berechnete Strukturen werden im Weiteren als *P*-BIFOP-X **1a-7a** bezeichnet).

Tabelle 3. Geometrien der berechneten Strukturen der *P*-BIFOPs **1a-7a**.^a

<i>P</i> -Isomer	FAW-lp ^b /°	FAW ^c /°	BAW/°	P-Distanz d/Å ^d
<i>P</i> -BIFOP-Cl 1a	-8.6	-90.6	83.4	4.607
<i>P</i> -BIFOP-Br 2a	-7.8	-95.5	86.7	3.148
<i>P</i> -BIFOP-H 3a	-26.5	-93.7	92.5	2.974
<i>P</i> -BIFOP- <i>n</i> Bu 5a	-6.6	-98.6	86.4	3.179
<i>P</i> -BIFOP-OPh 6a	-15.8	-106.1	83.6	3.284
<i>P</i> -BIFOP-NEt ₂ 7a	-27.9	-87.6	79.8	3.105

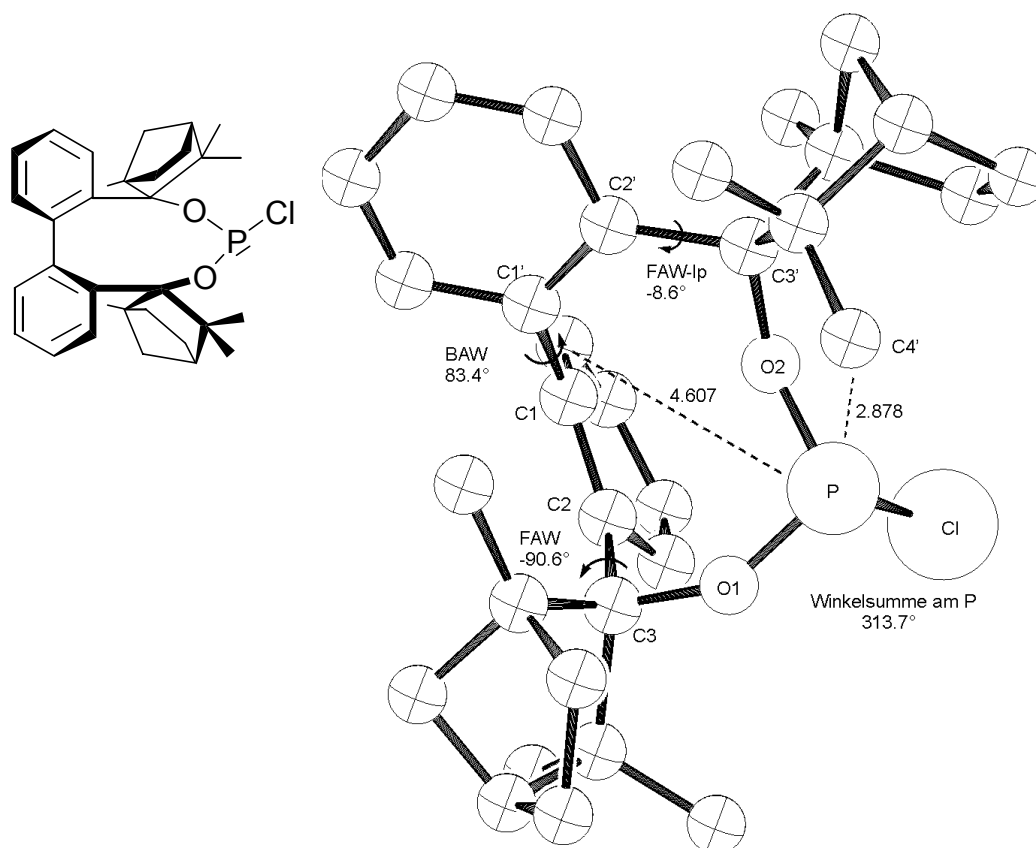
^a Die theoretische Geometrien wurden mit ONIOM-Method B3LYP/6-31G*//PM3 berechnet;

^b FAW (lp) (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite vom lone pair);

^c FAW (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite des Substituenten (X));

^d Mittlerer Phosphor-Abstand d zur Biaryl-Achse (C1-C1') in den Röntgenstrukturen, berechnet nach Pythagoras.

Im Beispiel der berechneten Struktur von *P*-BIFOP-Cl **1a** (Figur 11, weitere Strukturen s. Anhang) zeigte sich diese Fenchyl-Aryl-Winkel-Differenz sehr deutlich (Tabelle 3, z. B. FAW-lp -8.6° vs. FAW -90.6° *P*-BIFOP-Cl **1a**). Außerdem ist die Phosphor-Distanz d in dem chiralen Käfig für alle *P*-Isomere größer als in den experimentell erhaltenen *M*-Isomeren (Tabelle 2 und Tabelle 3), wodurch der Biaryl-Winkel verkleinert wird und die sterische Spannung im Molekül noch erhöht wird.



Figur 11: Berechnete Geometrie von *P*-BIFOP-Cl mit einer (*P*)-Plus-Biaryl Konformation (ONIOM-Method B3LYP/6-31G**/PM3). Bindungslängen sind angegeben in Å. BAW (Biaryl-Winkel); FAW (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite des Substituenten (X)); FAW (lp) (Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite vom lone pair).

Zunächst wurden die Fenchyl-Aryl-Winkel (FAW-lp und FAW) in den experimentell erhaltenen Liganden bestimmt und miteinander verglichen. Über *exo*-Aryllithium-Additionen wurde in Vorarbeiten im Arbeitskreis berichtet.⁴⁰ Bei der Addition von Biphenyllithium an (-)-Fenchon ordneten sich die Phenyl-Reste zwischen der Gabelung des Fenchylatomen C₄, C₅ und C₆ (Abbildung 40). Diese spezifische Anordnung bewirkt, dass nur ein Konformer gebildet wird.

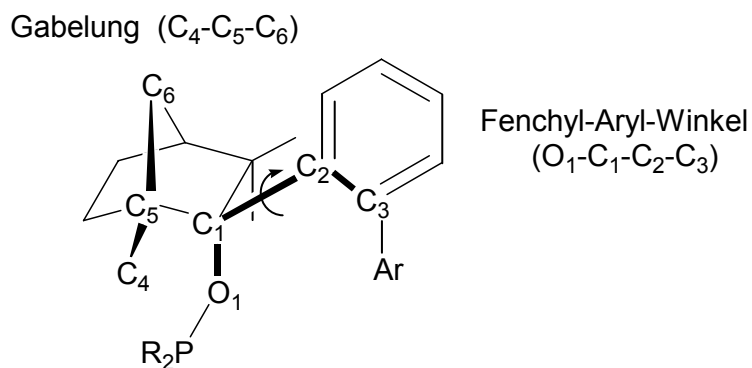


Abbildung 40: Orientierung des Phenyl-Restes bei der Addition an (-)-Fenchon und daraus gebildete Fenchyl-Aryl-Winkel ($C_3-C_2-C_1-O_1$).

Zur besseren Unterscheidung wurde eine Differenzierung der Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite des Substituenten X (FAW) und Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite vom lone pair (FAW-lp) vorgenommen.

Die Fenchyl-Aryl-Winkel der *M*-BIFOPs lagen zwischen $30-47^\circ$ (Abbildung 41).

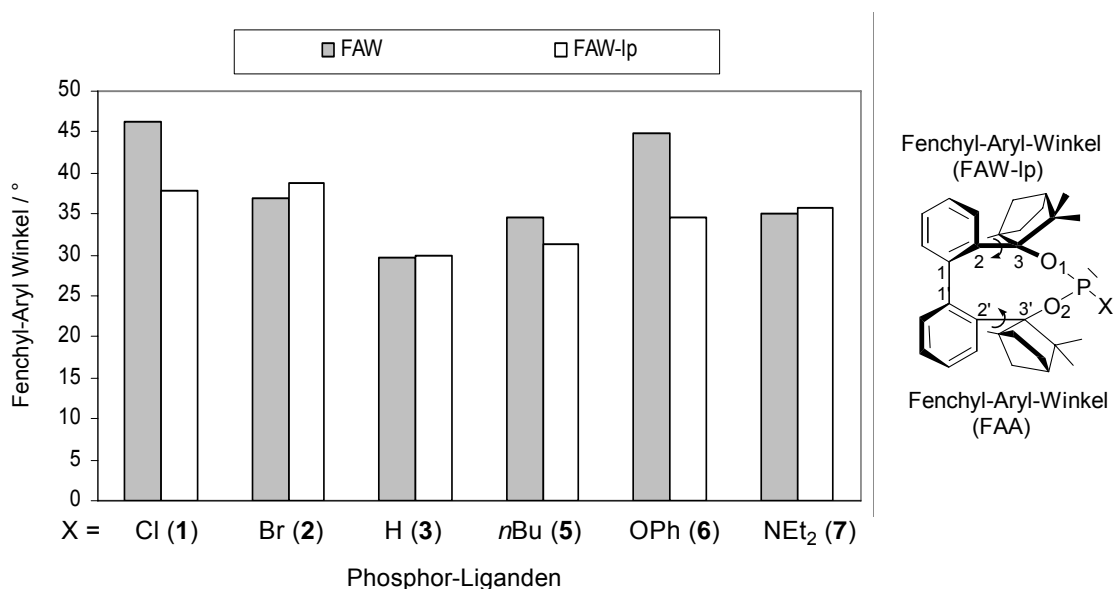


Abbildung 41: Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite des Substituenten X (FAW) und Fenchyl-Aryl-Winkel an der Seite von lone pair (FAW-lp) der BIFOPs (Tabelle 2).

Beide Fenchyl-Aryl-Winkel (FAW-lp und FAW) korrelieren mit dem Biaryl-Winkel (BAW). Kleinem Fenchyl-Aryl-Winkel (bei elektronenschiebenden Liganden **3**(H) und **5**(*n*Bu)) korrelieren mit großen Biaryl-Winkeln.

Die elektronenziehenden Liganden **1**(Cl), **2**(Br), **6**(OPh) und **7**(NEt₂) bildeten große Fenchyl-Aryl-Winkel und kleine Biaryl-Winkel (Abbildung 42).

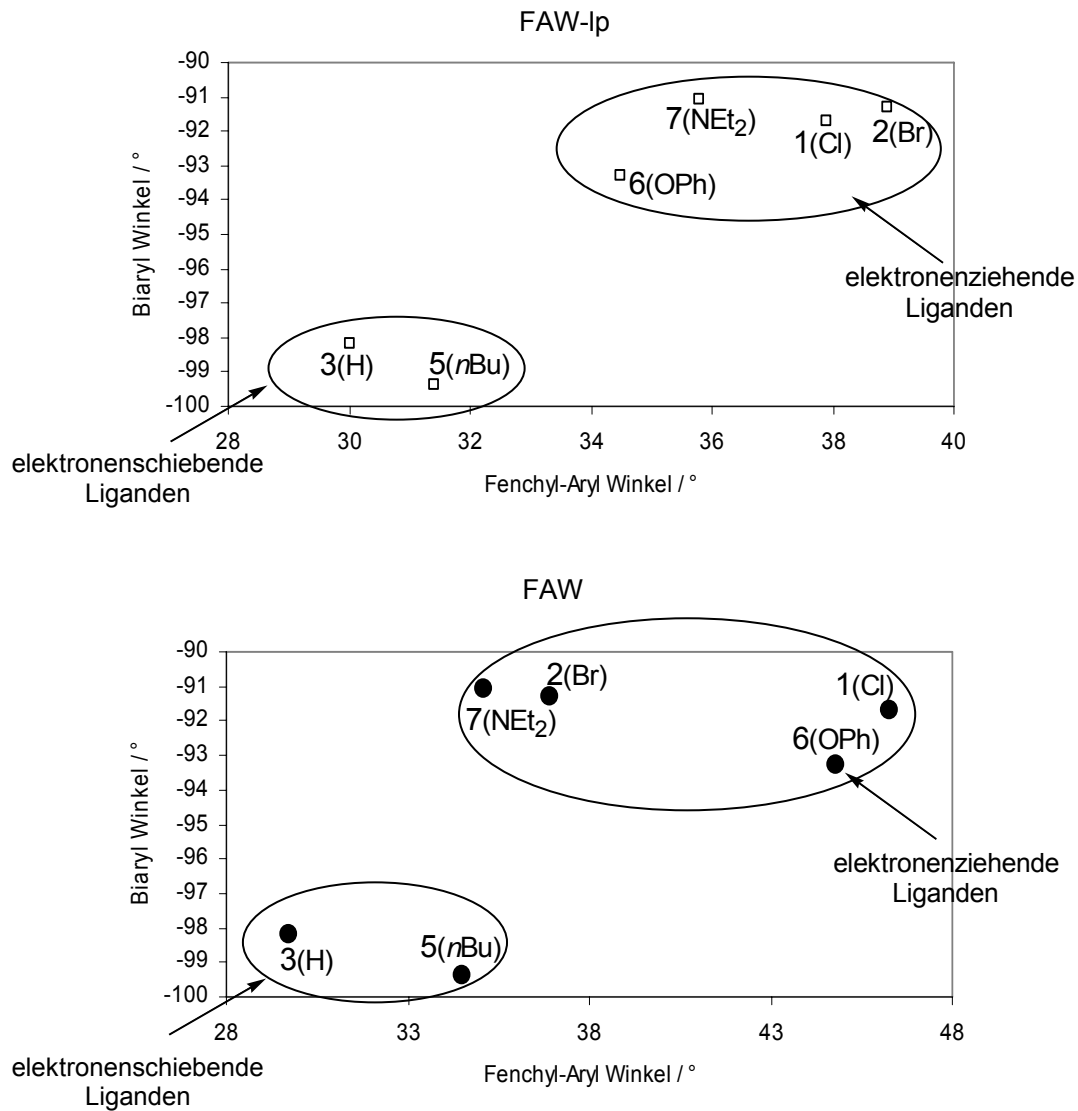


Abbildung 42: Korrelation von Fenchyl-Aryl-Winkel (FAW-lp und FAW) mit Biaryl-Winkel (BAW) (Tabelle 2). Untersuchte Liganden: *M*-BIFOP-Cl **1**, *M*-BIFOP-Br **2**, *M*-BIFOP-H **3**, *M*-BIFOP-*n*Bu **5**, *M*-BIFOP-OPh **6** und *M*-BIFOP-NEt₂ **7**.

Die unterschiedlich großen Fenchyl-Aryl-Winkel wurden durch sterische und elektronische Einflüsse des Substituenten (X) hervorgerufen. Der elektronische Einfluss hat Auswirkungen auf die Pyramidalität am Phosphoratom und führt zur Desymmetrisierung der Liganden. Die höchste Pyramidalität wurde bei dem elektronenziehenden Liganden **6**(OPh) beobachtet (Abbildung 43, 299.9°).

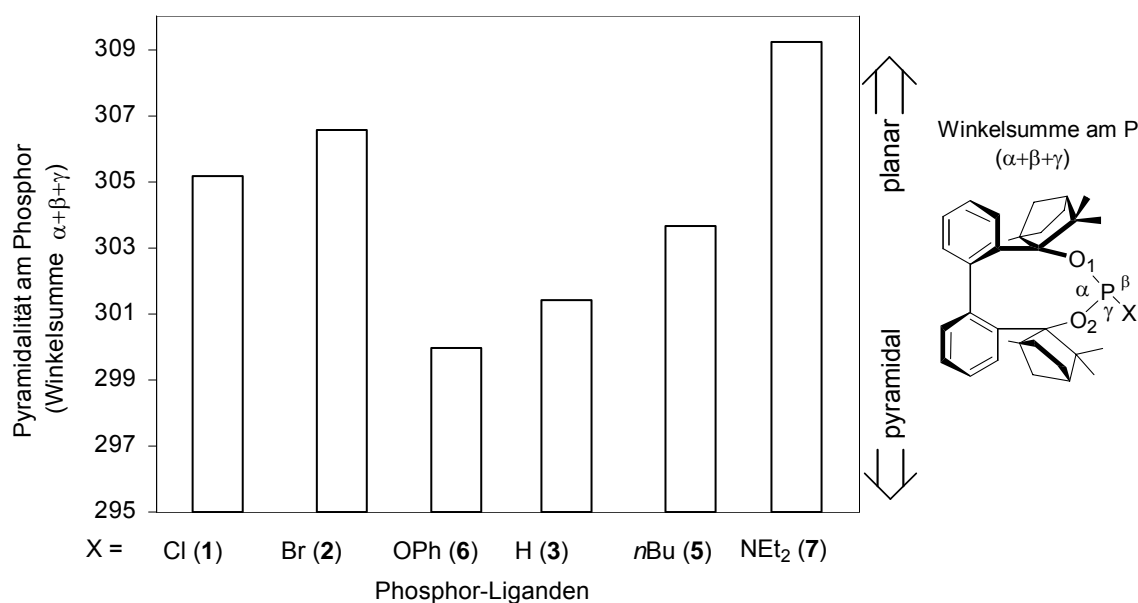


Abbildung 43: Pyramidalität (Winkelsumme $\alpha+\beta+\gamma$) am Phosphoratom in BIFOPs **1-7** (Tabelle 2).

Mit Ausnahme der Halogenphosphite **1**(Cl) und **2**(Br) entsprechen die Ergebnisse der Bent'schen Regel, dass elektronenziehende Reste X am Phosphoratom zu einer höheren Pyramidalität führen. Danach müssten die Halogenphosphite **1**(Cl) und **2**(Br) eine hohe Pyramidalität aufweisen, diese wurde jedoch nicht beobachtet.

Eine Erklärung wäre die Größe der Chlor- und Brom-Atome im Gegensatz zu den H-, C- und N-Atomen. Die dadurch verursachte sterische Anordnung am Phosphoratom überwiegt dem elektronischen Einfluss der Substituenten **1** (Cl) und **2** (Br).

Ein wichtiger Parameter – der Abstand d des Phosphoratoms zur Biaryl-Achse (C_1-C_1') – wurde als nächstes bestimmt. Es handelt sich hierbei um den mittleren Abstand des Phosphoratoms zur Biaryl-Achse, berechnet aus der Röntgenstruktur-Daten nach Pythagoras und sollte eine Abschätzung der Phosphor-Position im chiralen

Käfig wiedergeben. Dieser Abstand d des Phosphoratoms zur Biaryl-Achse ist für die weitere Anwendung der Phosphor-Liganden in der enantioselektiven Katalyse wichtig, da die Koordination des freien Elektronenpaares des Phosphors zum Metall-Atom von seiner Position abhängt (Abbildung 44).

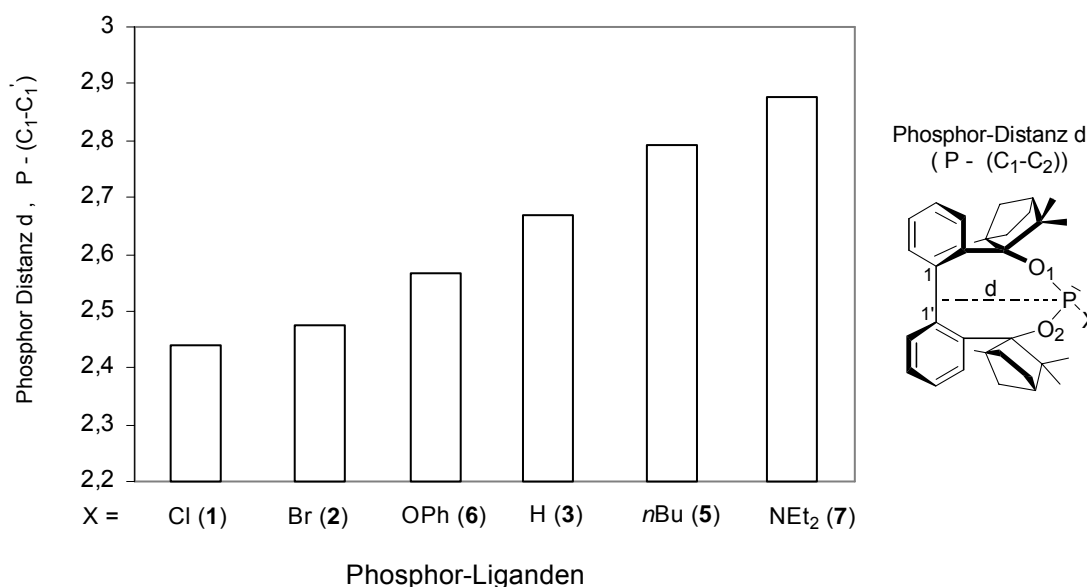


Abbildung 44: Abstand vom Phosphoratom zur Biaryl-Achse (C₁-C_{1'}), berechnet nach Pythagoras (Tabelle 2).

Die kleinsten Phosphor-Abstände zur Biaryl-Achse wurden für die elektronenziehenden Liganden **1**(Cl, 2.471 Å), **2**(Br, 2.476 Å) und **6**(OPh, 2.567 Å) berechnet. Die geometrischen Zusammenhänge von Fenchyl-Aryl-Winkel, Biaryl-Winkel und Phosphor-Distanz d wurden dadurch deutlicher. Wie zuvor gezeigt, gaben die großen Fenchyl-Aryl-Winkel bei den elektronenziehenden Liganden **1**(Cl), **2**(Br) und **6**(OPh) kleine Biaryl-Winkel. Diese wiederum korrelieren mit der Phosphor-Distanz d (Abbildung 45).

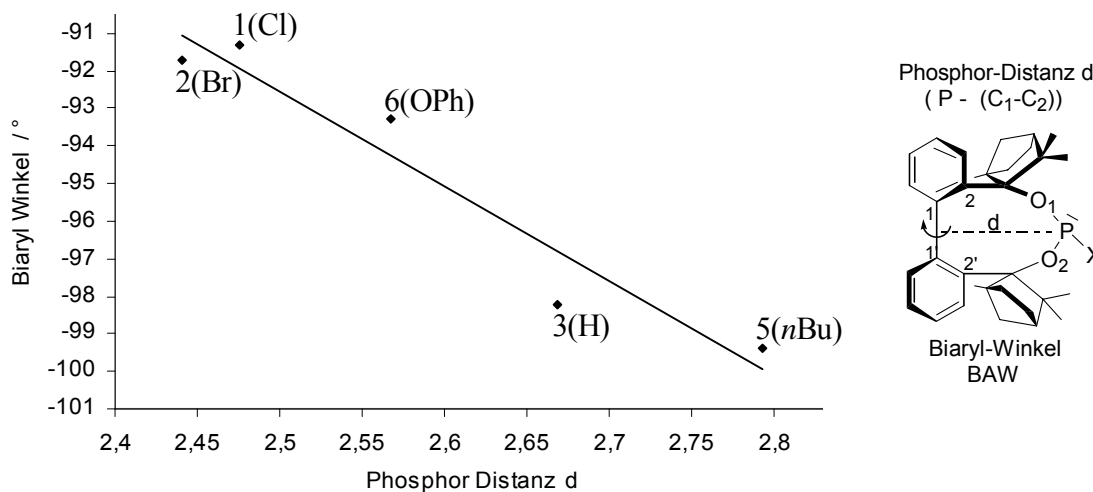


Abbildung 45: Korrelation des Biaryl-Winkels mit der Phosphor-Distanz d. Der Wert für den Ligand **7**(NEt₂) wurde nicht berücksichtigt.

Auch bei dem elektronenziehenden Liganden *M*-BIFOP-NEt₂ **7** wurde ein kleiner Biaryl-Winkel (-91,1°) gebildet. Allerdings korreliert dieser nicht mit einer kleinen Phosphor-Distanz wie bei den anderen elektronenziehenden Liganden. Der sterisch anspruchsvolle NEt₂-Rest verursacht eine hohe Planarität am Phosphoratom, dadurch wird dieser aus dem chiralen Käfig herausgezogen (d=2,877 Å). Bei den elektronenschiebenden Liganden **3**(H) und **5**(*n*Bu) wurden, wie erwartet, große Biaryl-Winkel beobachtet.

Diese strukturellen Merkmale erklären die hohe Stabilität der Halogenphosphiten *M*-BIFOP-Cl **1** und *M*-BIFOP-Cl **2**. Durch die Nähe des Phosphoratoms zur Biaryl-Achse kann dieses sehr gut von Fenchyl- und Phenyl-Resten abgeschirmt werden. Somit wird die nachfolgende Substitution durch ein nukleophiles Reagenz erschwert (s. Stabilitätstests Tabelle 1).

4.1.3 Synthese von *P*-BICARVOL 17

In dieser Arbeit wurde ein weiteres C₂-Diol-System das Biphenyl-Biscarvol (BICARVOL) synthetisiert. Das *P*-BICARVOL 17 wurde analog zu BIFOL⁴¹ durch die Lithiierung von Biphenyl und der Umsetzung mit (+)-Carvon hergestellt (Abbildung 46).

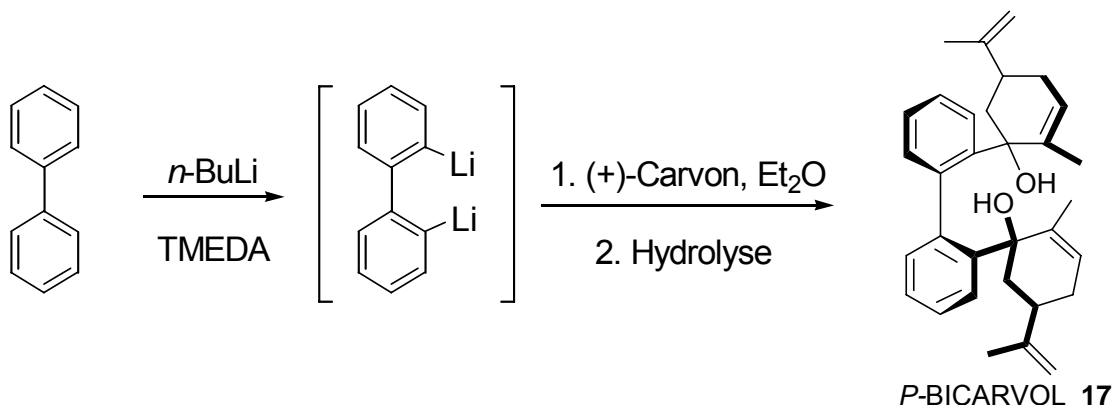
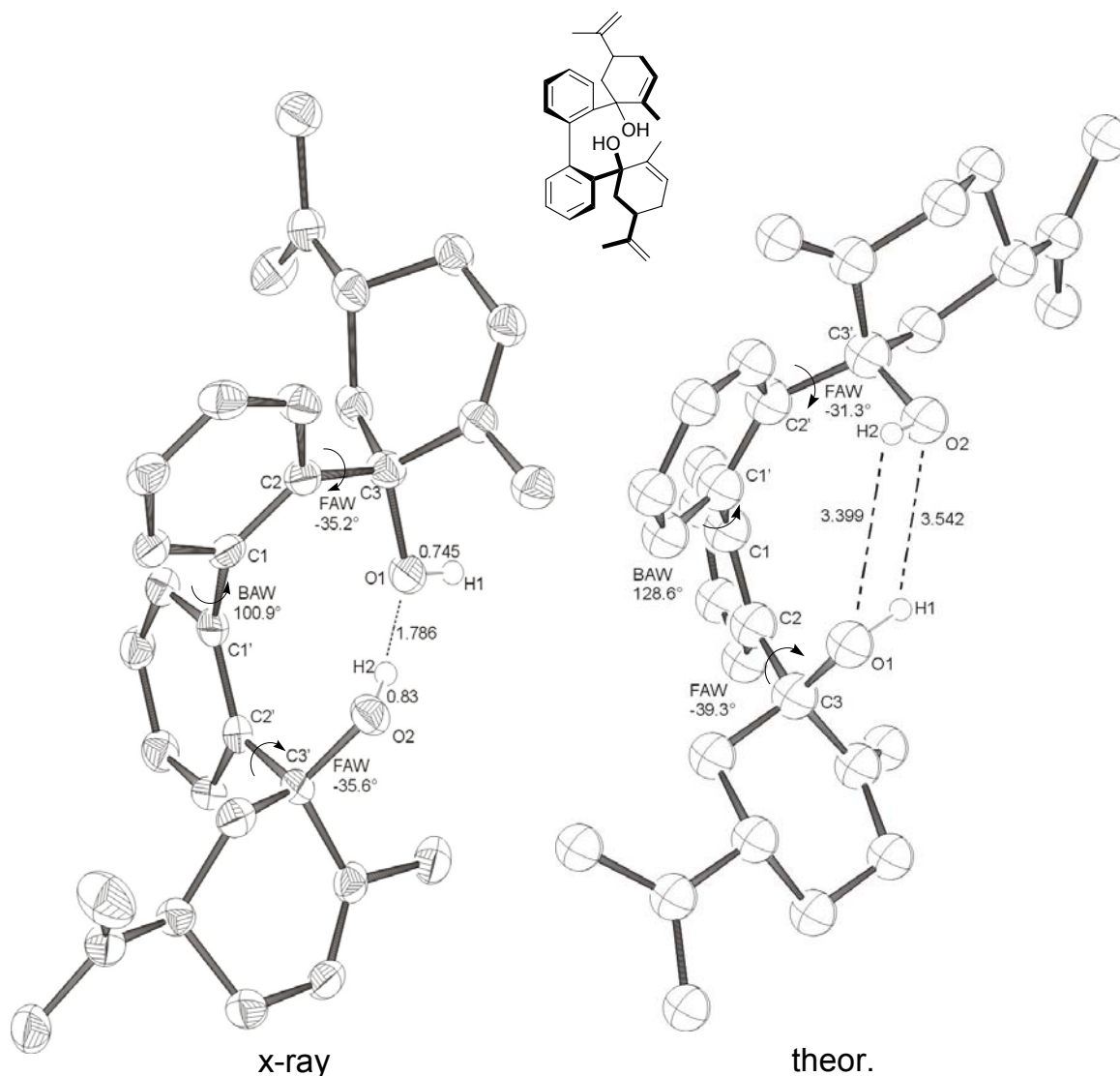


Abbildung 46: Syntheseweg zur Herstellung von Biphenyl-Biscarvol (*P*-BICARVOL 17).

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass das *P*-(Plus)-Isomer bezüglich der Biaryl-Achse bevorzugt gebildet wird. Das erhaltene *P*-BICARVOL 17 wird durch Wasserstoffbrücken-Bildung der Atome O1 und H2 bestimmt (Figur 12, d (O₁-H₂) = 1.786 Å, X-ray). Die berechnete Struktur von *P*-BICARVOL 17a stimmt nicht gut mit der Röntgenstruktur überein. Die stabilisierende Wasserstoffbrücken-Bindung wurde hier nicht mehr beobachtet (d (O1-H2) = 3.399 Å, Figur 12, theoret.). Ein sehr großer Biaryl-Winkel BAW (128.6°) im Vergleich zu dem in der Röntgenstruktur (109.9°) verhindert die Bildung der Wasserstoff-Brücke zwischen O1 und H2 in der optimierten Struktur (Figur 12).



Figur 12: a) Röntgenstruktur von *P*-BICARVOL **17**; b) Theoretische Struktur von *P*-BICARVOL **17a** optimiert mit ONIUM-Method B3LYP/6-31G*//PM3.

Das theoretisch mögliche *M*-BICARVOL **17b** (s.Pkt. 6.2.8) liegt energetisch 4.0 kcal/mol höher als da berechnete *P*-Isomer **17a**.

P-BICARVOL **17** stellt einen interessanten C_2 -symmetrischen Grundliganden dar. Eine Umsetzung des *P*-BICARVOL **17** mit Phosphortrichlorid und Alkoholen oder Aminen konnte zu *M*-BIFOP-Analoga führen, die weiterhin in enantioselektiven Katalysen eingesetzt werden könnten. Auch eine weitere Modifizierung der Doppelbindungen in *P*-BICARVOL **17** könnte zu weiteren Eigenschaftsvorteilen führen.

Ein Versuch zu der Herstellung von BIFOP(O)-H **8** analogen *P*-BICARVOP(O)-H **18** wurde durchgeführt (Abbildung 47).

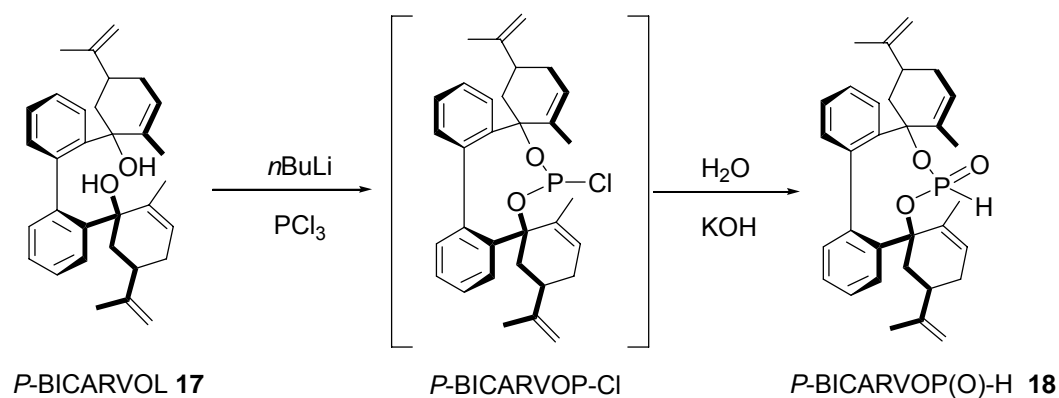


Abbildung 47: Syntheseweg von *P*-BICARVOP(O)-H **18** über ein Halogenphosphit-Intermediat.

P-BICARVOP(O)-H **18** konnte NMR-spektroskopisch untersucht werden. Im ^{31}P -NMR beobachtet man eine, für Phosphonate typische Kopplung von 683 Hz. Einkristalle für die Aufklärung der Struktur konnten nicht erhalten werden.

4.2 Enantioselektive 1,4-Addition

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der synthetisierten *M*-BIFOPs wurde die Cu-katalysierte 1,4-Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexen-1-on gewählt (Abbildung 48, Tabelle 4).

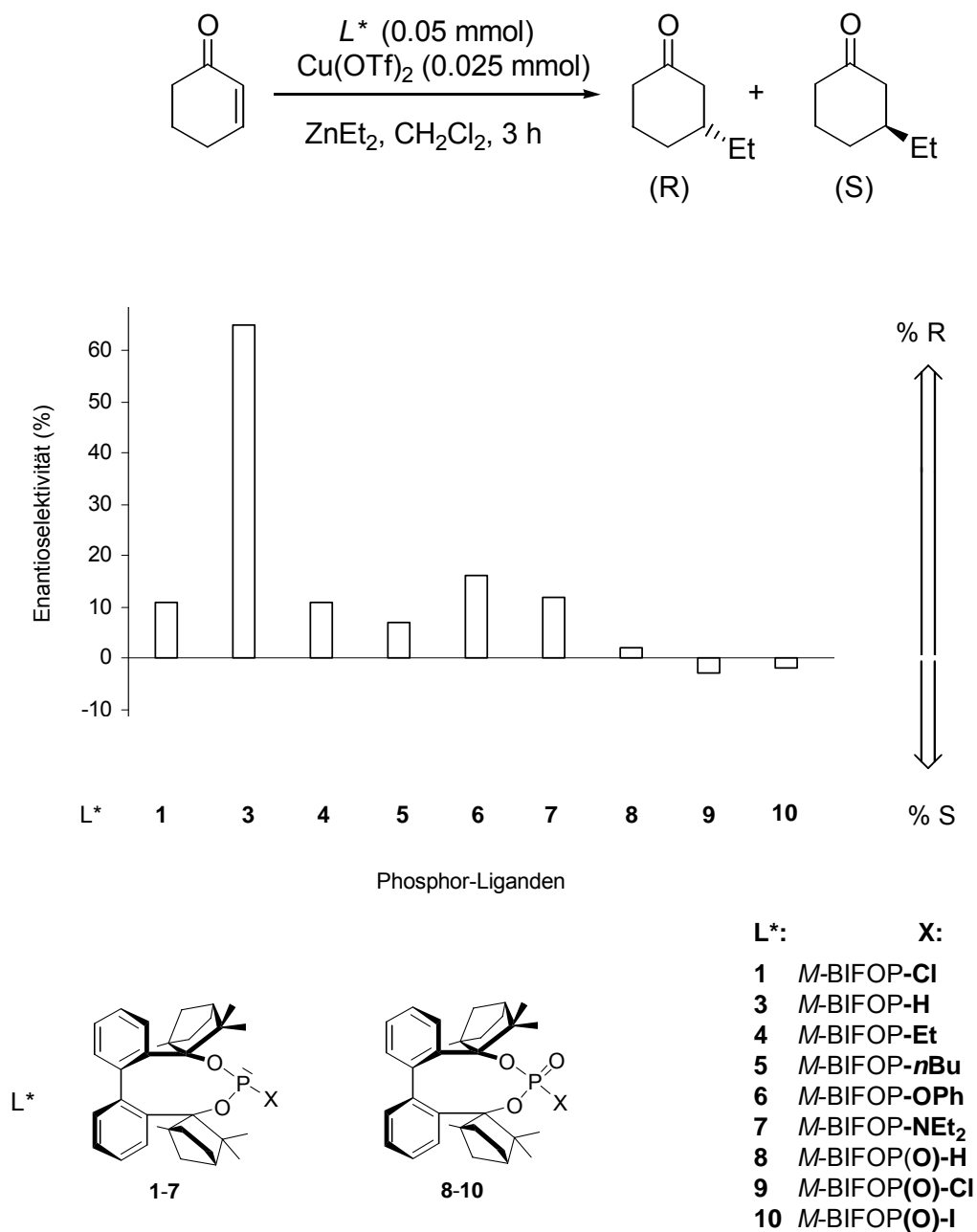
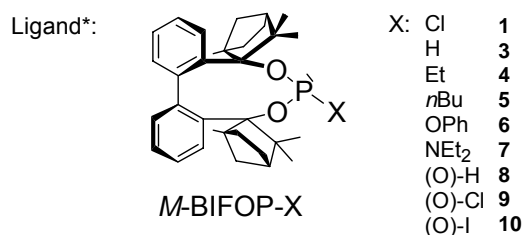


Abbildung 48: Kupfer(I)-katalysierte 1,4-Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexen-1-on (Tabelle 4).

Tabelle 4. Katalyseergebnisse der enantioselektiven 1,4-Addition^a von Diethylzink an 2-Cyclohexen-1-on, katalysiert durch Kupfer(I) und *M*-BIFOPs.



Nr.	L*	X ^b	Umsatz ^c (%)	ee ^d (Abs. Konf.)
1	1	Cl	98	11 (R) ^e
2	3	H	92	65 (R)
3	4	Et	98	11 (R)
4	5	<i>n</i> Bu	97	7 (R)
5	6	OPh	73	16 (R)
6	7	NEt ₂	98	12 (R)
7	8	(O)-H	89	2 (R)
8	9	(O)-Cl	82	3 (S)
9	10	(O)-I	85	2 (S)

^a Reaktionsbedingungen: -20°C, 3 h in CH₂Cl₂, Verhältnis L*:Cu(OTf)₂ (2:1); alle Reaktionen wurden auch bei -78°C, 3 h, CH₂Cl₂, durchgeführt;

^b Substituent X in *M*-BIFOP-X₍₁₋₁₀₎;

^c der Umsatz wurde mit GC bestimmt;

^d der Enantiomerenüberschuss wurde mit GC bestimmt (chirale Säule: Lipodex E, 0.2 μm, 50 m, 0.25 mm);

^e der Ligand **1** wurde zu **4** umgesetzt.

Die Vermutung, dass sich das *M*-BIFOP-Cl **1** unter den Katalysebedingungen mit Diethylzink zum Liganden *M*-BIFOP-Et **4** umsetzt, wurde bestätigt. Für beide Liganden **1** und **4** konnte der gleiche Enantiomerenüberschuss von 11% beobachtet werden (Tabelle 4). Um sicher zu gehen, wurde nach der Katalyse der eingesetzte Ligand *M*-BIFOP-Cl **1** wieder isoliert. Die ³¹P-NMR-Analyse zeigte, dass *M*-BIFOP-Et **4** und nicht das *M*-BIFOP-Cl **1** nach der Katalyse vorhanden war.

Die *M*-BIFOPs lieferten in der Katalyse einen hohen Umsatz (bis 98%) jedoch einen niedrigen Enantiomerenüberschuss (2-67%). Auch die Erniedrigung der Temperatur auf -78°C führte zur keiner Verbesserung der Enantioselektivitäten. Das beste Ergebnis wurde mit Hydridophosphit *M*-BIFOP-H **3** (67%) erzielt (Abbildung 49).

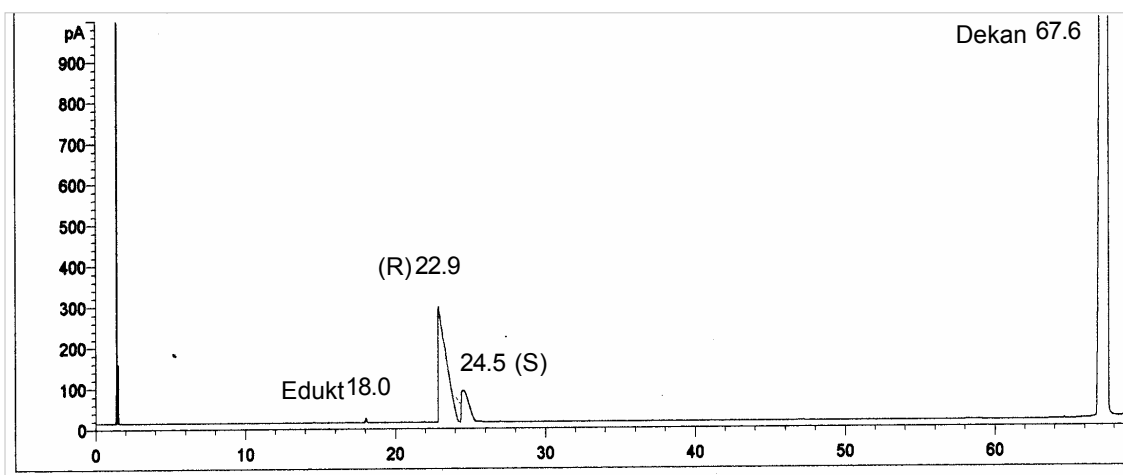
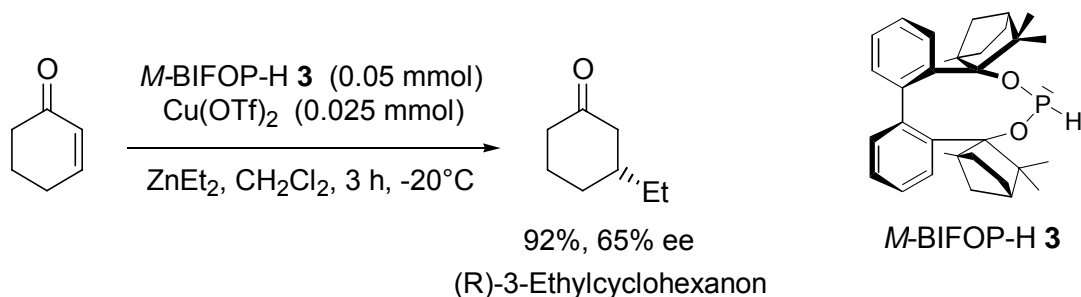


Abbildung 49: Gaschromatogramm der Kupfer(I)-katalysierten 1,4-Addition von Diethylzink an 3-Cyclohexen-1-on mit *M*-BIFOP-H **3** (s. Pkt. 5.3).

Im Ligand *M*-BIFOP-H **3** befindet sich das Phosphoratom weit außerhalb des chiralen Käfigs ($d=2.669 \text{ \AA}$), so dass eine Koordination an Kupfer leichter erfolgen kann. Von Vorteil ist auch der kleine Substituent H in *M*-BIFOP-H **3**, der die Koordination nicht zusätzlich sterisch behindert.

Bei allen anderen Phosphit-Liganden führte die sterische Hinderung der Substituenten X, sowie die Abschirmung des Phosphoratoms durch Fenchyl- und Phenyl-Rest zu einer schlechten Koordination am Kupfer-Atom und demnach auch zu schlechten Enantioselektivitäten.

Um die Auswirkung des Ligand/Metall-Verhältnis auf die Katalyse zu untersuchen, wurden für *M*-BIFOP-H **3** verschiedene Ligand/Kupfer-Verhältnisse mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildungen 50 - 52).

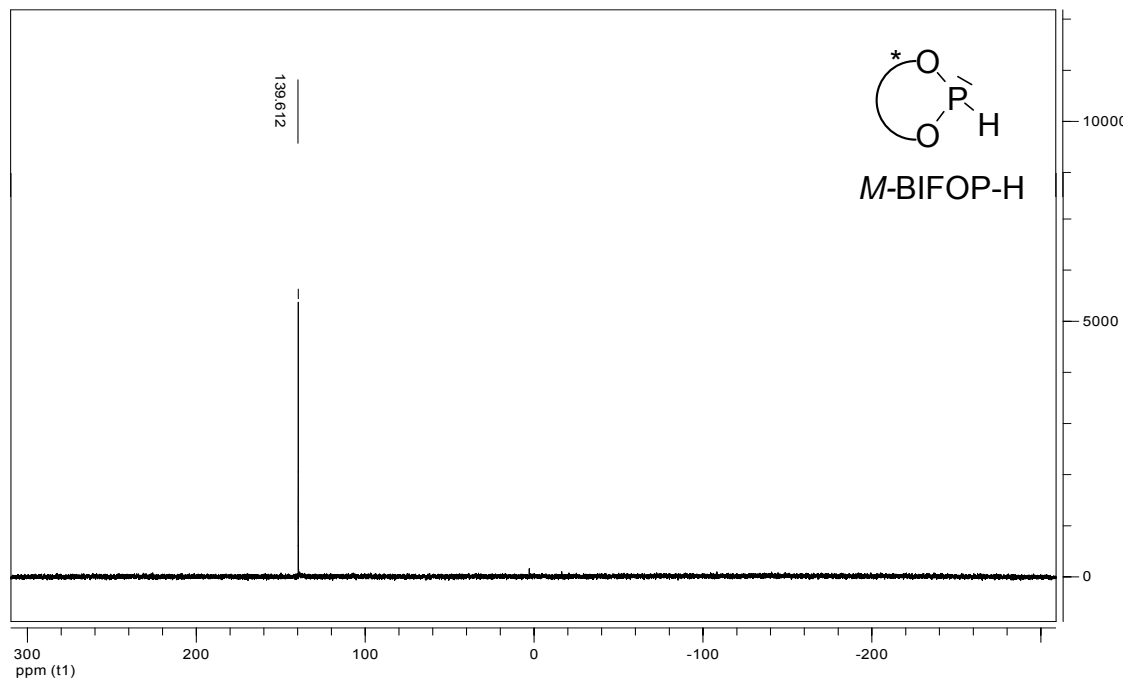


Abbildung 50: ^{31}P -NMR-Spektrum des *M*-BIFOP-H **3** (in CDCl_3 , RT).

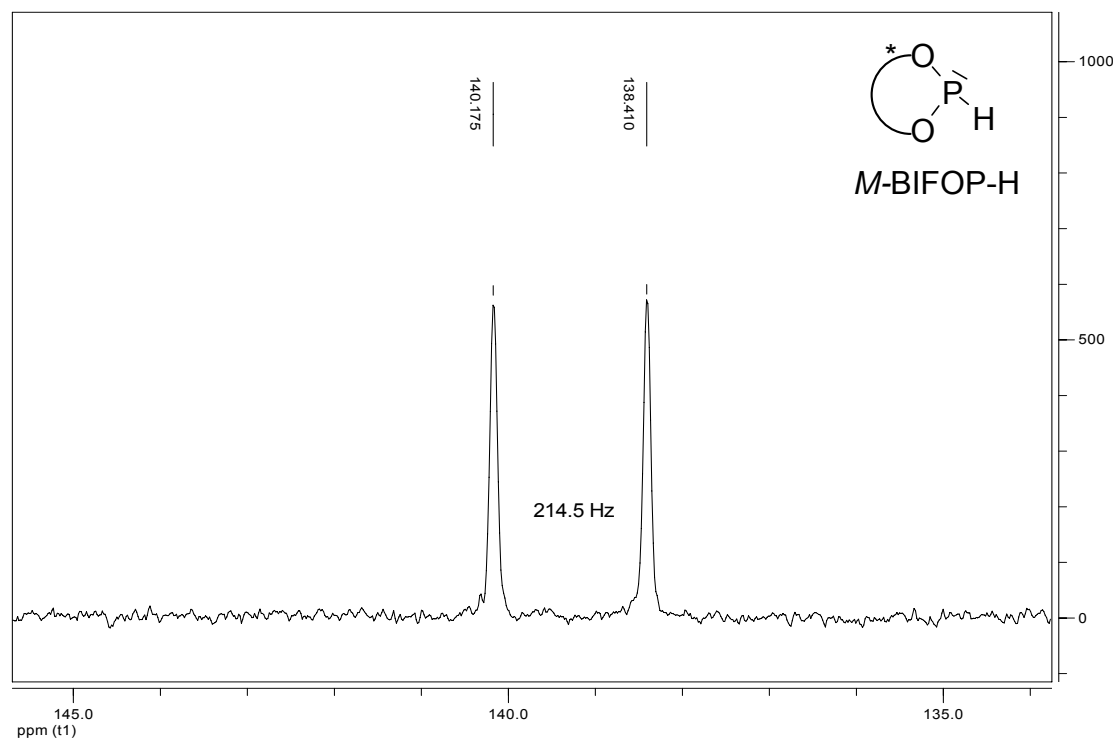


Abbildung 51: Protonen-gekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum des *M*-BIFOP-H **3** (in CDCl_3 , RT).

Die Tieffeld-Verschiebung von *M*-BIFOP-H **3** im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta=139.62$ ppm ist charakteristisch für die Phosphonite. Das Protonengekoppelte Spektrum zeigt die ^1J -Kopplung (Abbildung 51, $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 214.5$ Hz) vom Phosphor zum Proton. Das Ligand/Kupfer-Verhältnis in der 1,4-Addition beträgt 2:1. Diese Koordination am Kupfertriflat wurde auch im Fall von *M*-BIFOP-H **3** beobachtet (Abbildung 52, $\delta=81.05$ ppm; Abbildung 53, $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 299.5$ Hz). Bei einem Liganden-Überschuss von 4:1 gegenüber Kupfer (Abbildung 54, $\delta=139.27$ und $\delta=81.13$ ppm) wurde das Ligand/Metall-Komplex in einem Verhältnis zum Ligand von ca. 1:1 gebildet. Dieses Ergebnis zeigt, wie in der Literatur beschrieben wird, dass zwei Hydridophosphit-Liganden an das Kupfer koordinieren.⁴⁵

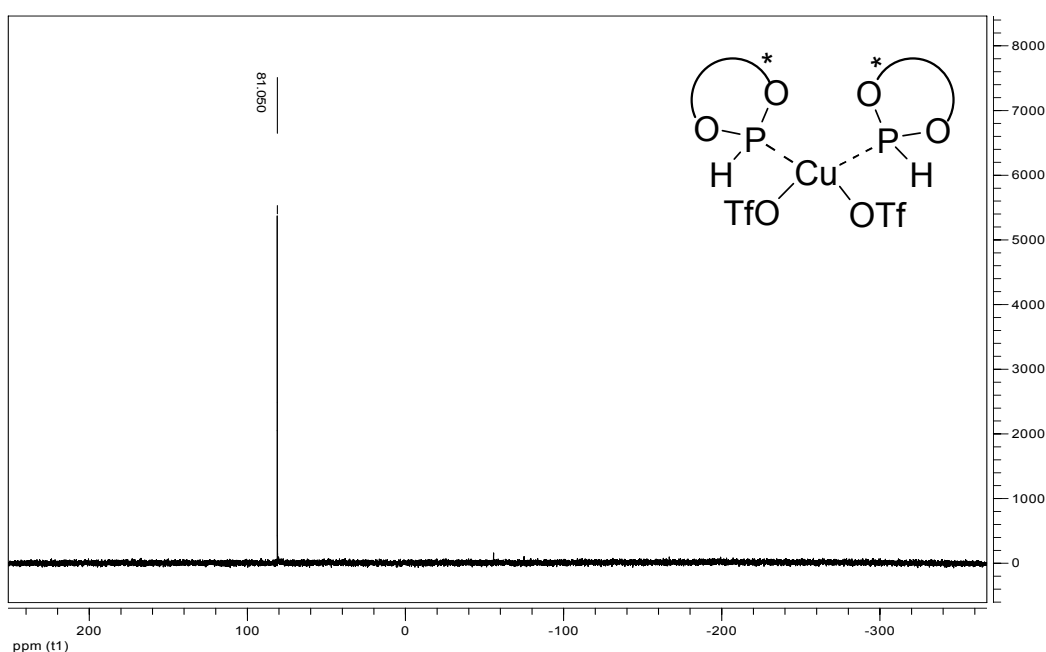


Abbildung 52: ^{31}P -NMR-Spektrum des *M*-BIFOP-H **3**-Kupfer-Komplexes mit einem Ligand/Kupfer-Verhältnis von 2:1 (in CDCl_3 , RT).

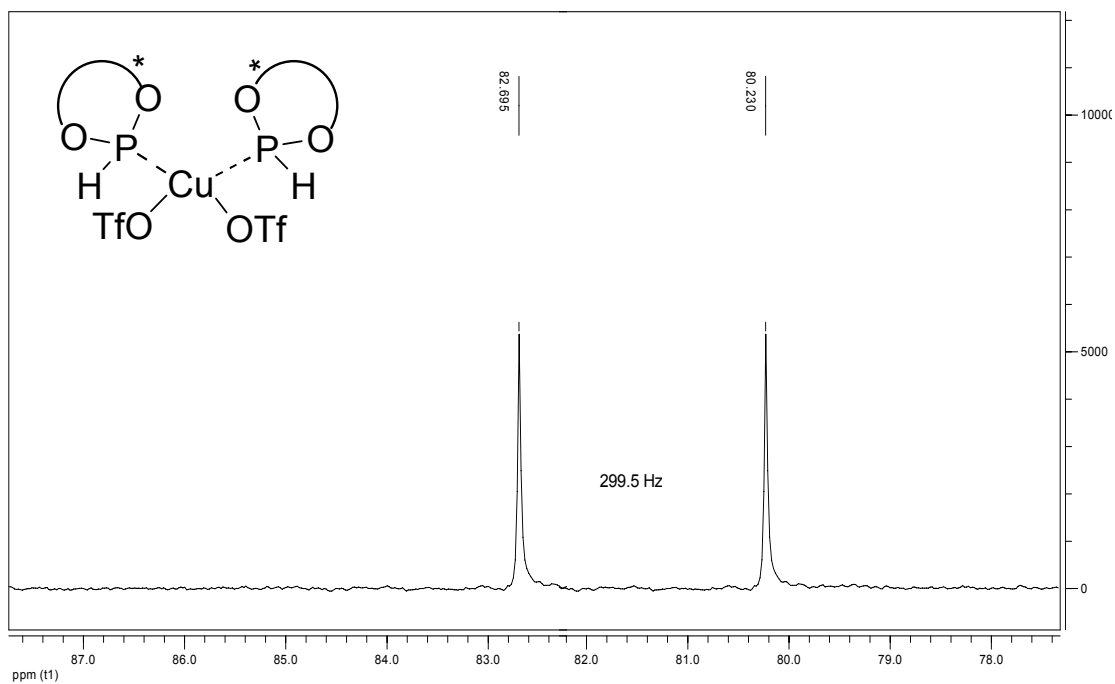


Abbildung 53: Protonen-gekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum des *M*-BIFOP-H **3**-Kupfer-Komplexes mit einem Ligand/Kupfer-Verhältnis von 2:1 (in CDCl_3 , RT).

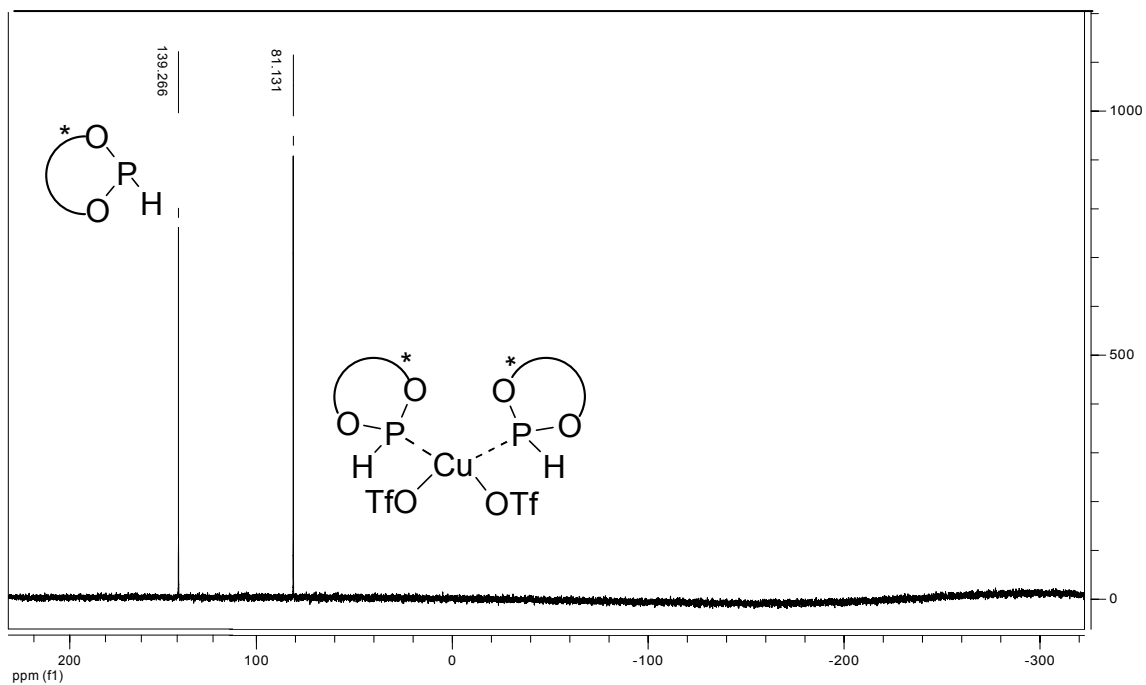


Abbildung 54: ^{31}P -NMR-Spektrum des *M*-BIFOP-H **3**-Kupfer-Komplexes mit einem Ligand/Kupfer-Verhältnis von 4:1 (in CDCl_3 , RT).

Die $^1\text{J}(\text{P},\text{H})$ -Kopplung von *M*-BIFOP-H **3** im Kupfer-Komplex ist aufgrund der Abschirmung vom Ligand größer (Abbildung 53, $^1\text{J}(\text{P},\text{H})=299.5$ Hz) als bei dem freien Ligand ($^1\text{J}(\text{P},\text{H})=214.5$ Hz, Abbildung 51). Dementsprechend ist auch das ^{31}P -NMR-Signal im Komplex hochfeldverschoben (Abbildung 54, $\delta=81.05$ statt $\delta=139.67$ ppm).

4.3 Enantioselektive allylische Substitution

Für die beschriebenen allylische Substrate (Abbildung 19) sind die Reaktionen von unsymmetrischen Substraten (z. B. 1-Phenylallylacetat) mit monodentaten Phosphor-Liganden kaum untersucht worden (s. Abbildung 26 und 27). Setzt man ein unsymmetrisches Substrat, wie z. B. 1-Phenylallylacetat, in der allylischen Substitution ein, können sich zwei unterschiedliche Enantiomere, aber auch verschiedene Regioisomere als Produkt bilden (Abbildung 55).

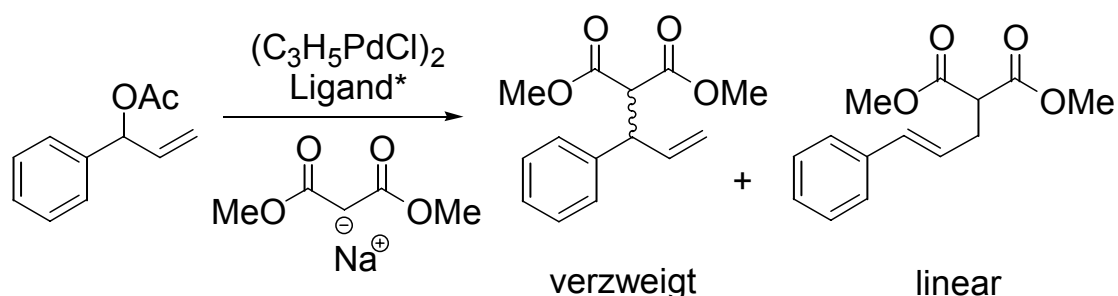


Abbildung 55: Allylische Substitution mit 1-Phenylallylacetat als Substrat und Natrium-Dimethylmalonat unter Verwendung der Malonat-Methode.

Bis jetzt in der Literatur getestete monodentate Phosphor-Liganden wie z. B. (R)-MeO-MOP (Abbildung 26, 82% verzweigt, 86% ee) und BINOL-Phosphoramidit (Abbildung 27, 74% verzweigt, 7% ee) zeigten, dass die Regioselektivität der allylischen Substitution in Richtung des chiralen, verzweigten Produkt gesteuert werden kann (Abbildung 26 und 27).³⁰

In dieser Arbeit wurden die hergestellten chiralen, monodentaten *M*-BIFOP-Liganden für die wenig untersuchte allylische Substitution mit unsymmetrischem

1-Phenylallylacetat getestet. Folglich konnte auch die Regioselektivität der Reaktion untersucht werden. Zunächst wurde das unsymmetrische 1-Phenylallylacetat hergestellt (Abbildung 56).

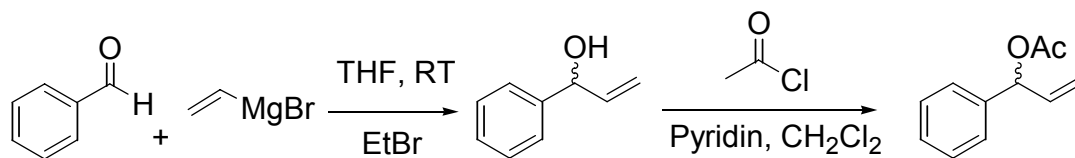
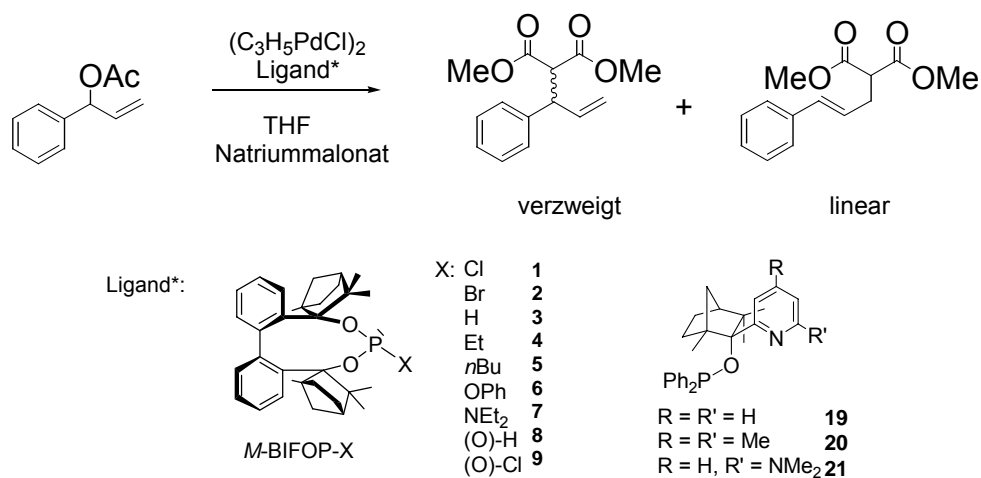


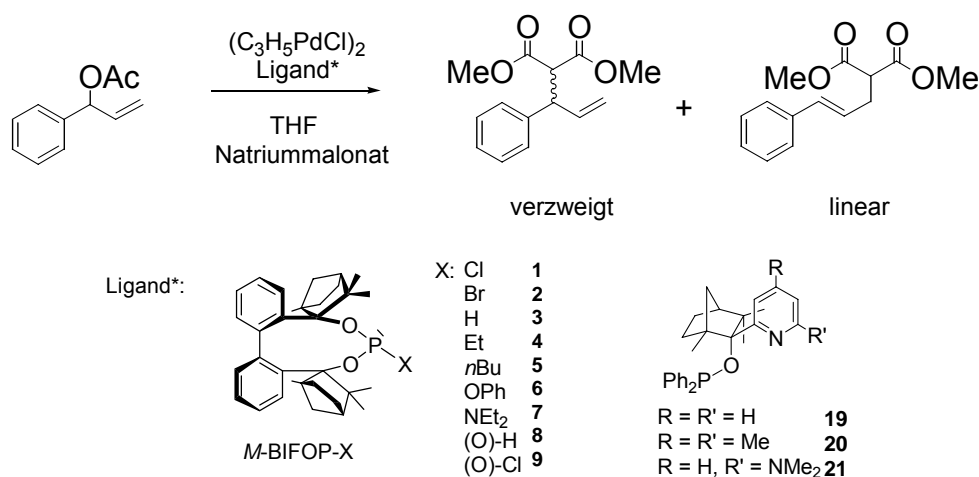
Abbildung 56: Syntheseweg von *rac*-1-Phenylallylacetat.

rac-1-Phenylallylalkohol wurde aus Benzaldehyd und Magnesium-Vinylbromid hergestellt. In einer weiteren Umsetzung mit Acetylchlorid konnte *rac*-1-Phenylallylacetat erhalten werden. Als Nukleophil wurde Natrium-Dimethylmalonat gewählt und die Reaktion wurde nach der Malonat-Methode durchgeführt (Pkt. 2.3). Die Anwendung der Malonat-Methode bei dieser Reaktion wurde aufgrund schon beschriebener höherer Reaktivität für diese Reaktion gewählt.^{30d} Weiterhin wurden die in diesem Arbeitskreis schon angewandten P,N-Liganden (FENOPs) **19**, **20** und **21** für diese Reaktion getestet und die Auswirkung des Pd/Ligand-Verhältnis auf die Regioselektivität untersucht. Die Ergebnisse der Katalyse sind in Tabelle 5 (Pd/L-Verhältnis von 1:1) und Tabelle 6 ((Pd/L-Verhältnis von 1:2) zusammengefasst.

Tabelle 5: Katalyseergebnisse der Liganden *M*-BIFOP-X **1-9** und FENOPs **19-21** mit 1-Phenylallylacetat als Substrat und einem Pd/L-Verhältnis von 1:1.^a

Nr.	L*	Regioselektivität ^b (linear : verzweigt)	ee ^c (Abs. Konf.)	Umsatz (%) ^b
1	1	89 : 11	39 (S)	60
2	2	85 : 15	37 (S)	56
3	3	80 : 20	65 (S)	68
4	4	85 : 15	8 (S)	70
5	5	65 : 35	5 (S)	75
6	6	68 : 32	29 (S)	58
7	7	52 : 48	10 (S)	52
8	8	- ^e	- ^e	- ^e
9	9	- ^e	- ^e	- ^e
10	19^d	42 : 58	19(R)	54
11	20^d	39 : 61	31(R)	43
12	21^d	44 : 56	37(R)	50

^a Reaktionsbedingungen: -78°C (12 h) – RT (24 h) in THF;^b die Regioselektivität und der Umsatz wurden durch Integration in ¹H-NMR-Spektren bestimmt, lineares Produkt : verzweigtes Produkt;^c der Enantiomerenüberschuss wurde mit chiraler HPLC bestimmt (DAICEL-OD-H, Hexan/*i*-Propanol 99:1, 0.55 ml/min, λ=220 nm, t_R = 16.7 min (R), 17.7 min (S));^d Katalyse mit Liganden **19**, **20** und **21** ist mit einem Pd/Ligand Verhältnis von 1:2 in der Literatur bekannt.^{30d} Hier wurden sie unter einem Pd/Ligand Verhältnis von 1:1 durchgeführt.^e keine Reaktion.

Tabelle 6: Katalyseergebnisse der Liganden *M*-BIFOP-X **1-9** und FENOPs **19-21** mit 1-Phenylallylacetat als Substrat und einem Pd/L-Verhältnis von 1:2.^a

Nr.	L*	Regioselektivität ^b (linear : verzweigt)	ee ^c (Abs. Konf.)	Umsatz (%) ^b
1	1	98 : 2	5 (S)	83
2	2	91 : 9	3 (S)	76
3	3	81 : 19	21 (S)	88
4	4	78 : 22	-	87
5	5	71 : 29	-	91
6	6	79 : 21	11 (S)	69
7	7	67 : 33	-	66
8	8	- ^e	- ^e	- ^e
9	9	- ^e	- ^e	- ^e
10	19^d	35 : 65	9(R)	93
11	20^d	28 : 72	17(R)	99
12	21^d	38 : 62	20(R)	99

^a Reaktionsbedingungen: -78°C (12 h) – RT (24 h) in THF;^b die Regioselektivität und der Umsatz wurden durch Integration in ¹H-NMR-Spektren bestimmt, lineares Produkt : verzweigtes Produkt;^c der Enantiomerenüberschuss wurde mit chiraler HPLC bestimmt (DAICEL-OD-H, Hexan/*i*-Propanol 99:1, 0.55 ml/min, λ=220 nm, t_R = 16.7 min (R), 17,7 min (S));^d Katalyse mit Liganden **19**, **20** und **21** ist mit einem Pd/Ligand Verhältnis von 1:2 in der Literatur bekannt.^{30d}^e keine Reaktion.

Eine vollständige Umsetzung des Substrats konnte auch durch längere Reaktionszeiten und Temperaturänderung nicht erreicht werden (in der Tabelle 5 und 6 sind nur die Ergebnisse der optimierten Reaktion dargestellt). Durch Veränderung des Palladium/Ligand-Verhältnisses von 1:1 (Tabelle 5) zu 1:2 (Tabelle 6) wurden für die Ausbeute (bis 99% für FENOPs), die Regioselektivität (lineares Produkt bis 92%) und die Enantioselektivität die Ergebnisse deutlich verschlechtert (Tabelle 6). Zunächst wurde die Regioselektivität der allylischen Substitution von 1-Phenylallylacetat mit monodentaten *M*-BIFOPs und bidentaten FENOPs diskutiert. Für die analogen, in der Literatur beschriebenen monodentaten Phosphor-Liganden beobachtete man verschiedene Regioselektivitäten.²⁷ BINOL-Phosphoramidit steuert die Regioselektivität zu Gunsten des erwünschten, verzweigten Produkts (74%). TADDOL-Phosphoramidit dagegen begünstigt das lineare Produkt (94%). Trotz Biphenyl- Rückgrat in *M*-BIFOPs, das im Fall von nichtchiralen Biphenyl-Phosphoramidit und BINOL-Phosphoramidit für die Steuerung der Regioselektivität eine wichtige Rolle spielt, liefern diese nur das lineare Produkt (bis 98%). Offensichtlich ist der Fenchyl-Rest im Gegensatz zu SiMe₃-Gruppe in BINOL-Derivat (Abbildung 27) sterisch zu anspruchvoll. Für die bidentate FENOPs **19-21** wurde, wie erwartet, das verzweigte Produkt beobachtet (bis 62%). Bei den *M*-BIFOP-Liganden zeigte sich analog zu den TADDOL-Phosphoramiditen der beschriebene Liganden-Effekt, der zum linearen Produkt führt. Für diese monodentaten Liganden steuert offensichtlich der kurzlebige, weniger stabile *cis*-(η^3 -Allyl/Palladium)-Ligand-Komplex die Regioselektivität in die Richtung des linearen Produkts (Abbildung 57).

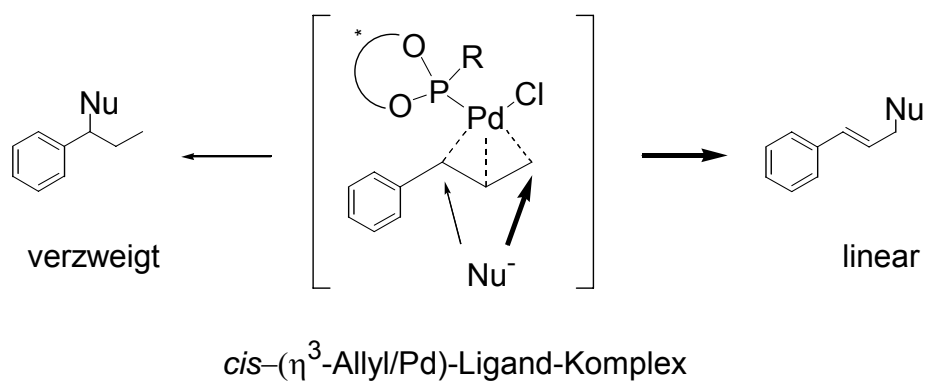


Abbildung 57: Kurzlebiger, wenig stabiler *cis*-(η^3 -Allyl/Palladium)-Ligand-Komplex mit einem bevorzugten *trans*-Angriff des Nucleophils, der die Regioselektivität zu Gunsten des linearen Produkts steuert.²⁷

Außerdem ist die Wahrscheinlichkeit, dass bei einem sterisch sehr beanspruchten Nucleophil wie Natrium-Dimethylmalonat und dem großen *M*-BIFOP-Liganden ein *cis*-Angriff des Nucleophils zum Phosphoratom erfolgt sehr gering (Abbildung 57).

Abbildung 58 zeigt den Einfluss von verschiedenen Pd/Ligand-Verhältnissen auf die Regioselektivität mit BIFOPs.

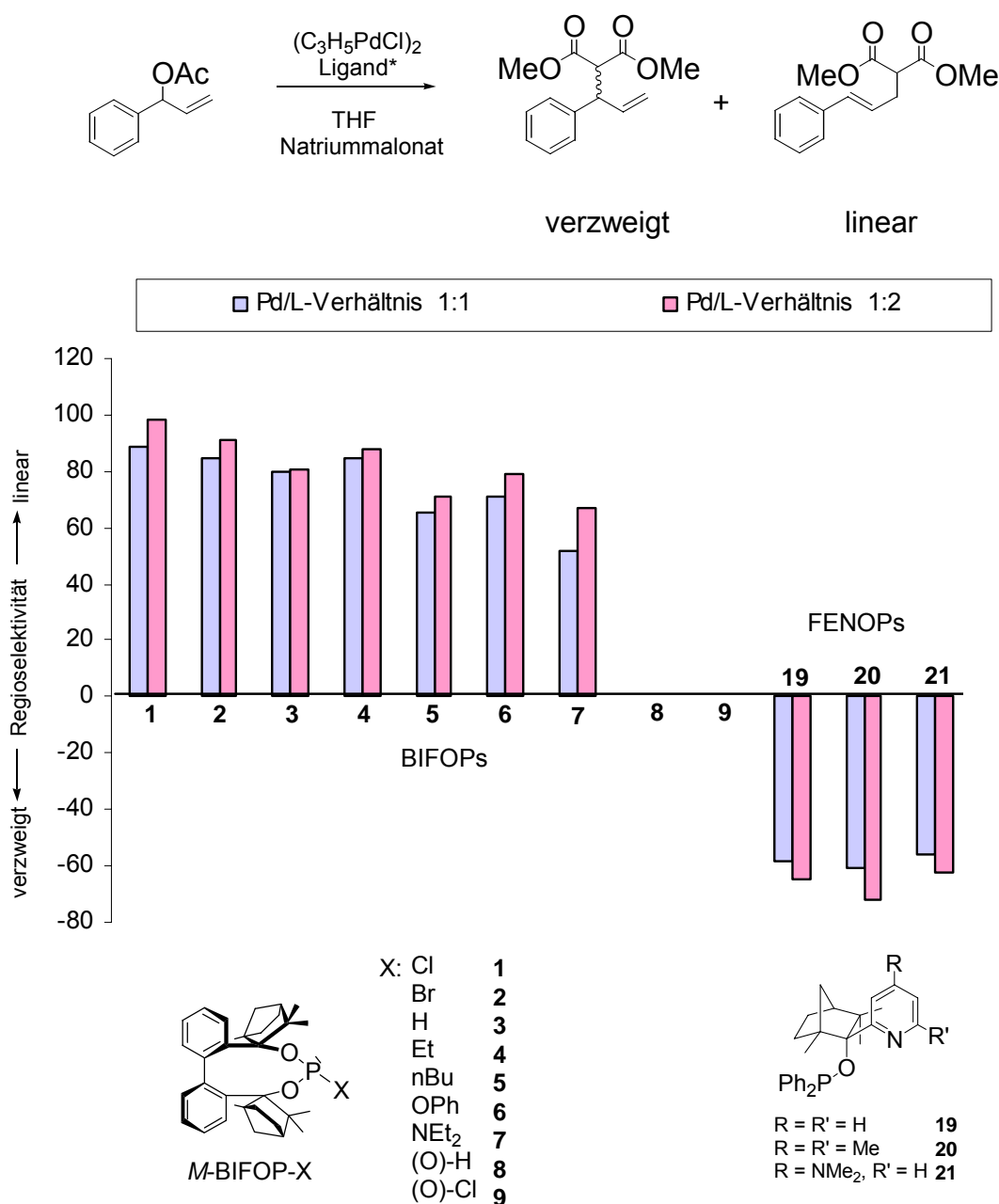


Abbildung 58: Einfluss von Pd/Ligand-Verhältnissen auf die Regioselektivität in der allylischen Substitution von 1-Phenylallylacetat mit *M*-BIFOPs und FENOPs.

Die Erhöhung des Pd/Ligand-Verhältnisses von 1:1 auf 1:2 zeigt keine große Auswirkung auf die Regioselektivität der Reaktion mit den *M*-BIFOPs bzw. FENOPs Liganden (Abbildung 58). Die oxidierten Liganden *M*-BIFOP-(O)-H **8** und *M*-BIFOP(O)-Cl **9** lieferten, wie erwartet, keine Ergebnisse. Die C-C-Knüpfung findet nicht statt, da keine Koordination des Phosphoratoms zum Palladium-Atom möglich ist. Um die Regioselektivität in der Reaktion besser zu verstehen, wurde versucht (η^3 -Allyl)Pd-Ligand-Komplexe herzustellen. Die $[\text{Pd}/(\text{C}_3\text{H}_5)(\mathbf{1})(\text{Cl})]$ - und $[\text{Pd}/(\text{C}_3\text{H}_5)(\mathbf{3})(\text{Cl})]$ -Komplexe konnten mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Für den $[\text{Pd}/(\text{C}_3\text{H}_5)(\mathbf{1})(\text{Cl})]$ -Komplex wurden ^{31}P -NMR-Signale bei 132 ppm (84%) und 129.9 ppm (16%) beobachtet, für den $[\text{Pd}/(\text{C}_3\text{H}_5)(\mathbf{3})(\text{Cl})]$ -Komplex liegen diese bei 121 ppm (79%) und 119.4 ppm (21%). Diese Ergebnisse zeigen im Vergleich mit denen in der Literatur, dass die *M*-BIFOPs ähnliche Aktivität für die allylische Substitution mit unsymmetrischen Substraten zeigen wie die beschriebenen TADDOL-Derivate.²⁷ Die genaue Strukturaufklärung des $[\text{Pd}/(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{L}^*)(\text{Cl})]$ -Komplexes ($\text{L}^* = \textit{M}$ -BIFOP) konnte nicht ermittelt werden (die Einkristalle konnten nicht isoliert werden).

Die FENOPs steuern die Regioselektivität, wie bei anderen Phosphor-Stickstoff-Liganden,^{28f} in Richtung des verzweigten Produktes. Hier wird analog zu PHOX das *exo/trans*-Isomer (für FENOP **20**) und das *endo/trans*-Isomer (für FENOP **21**) bevorzugt gebildet, so dass durch die elektronische Differenzierung und folglich den *trans*-Angriff des Nucleophils zu dem gewünschten verzweigten Produkt führt (Abbildung 59).

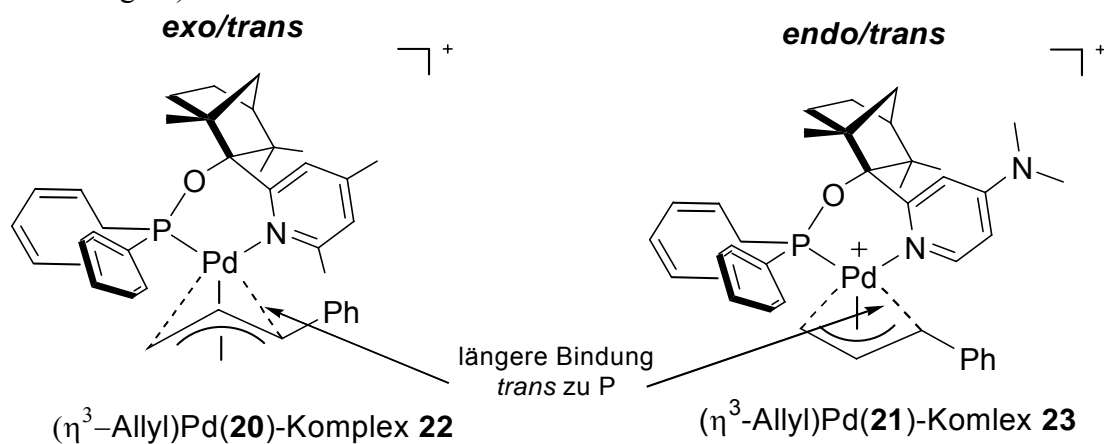
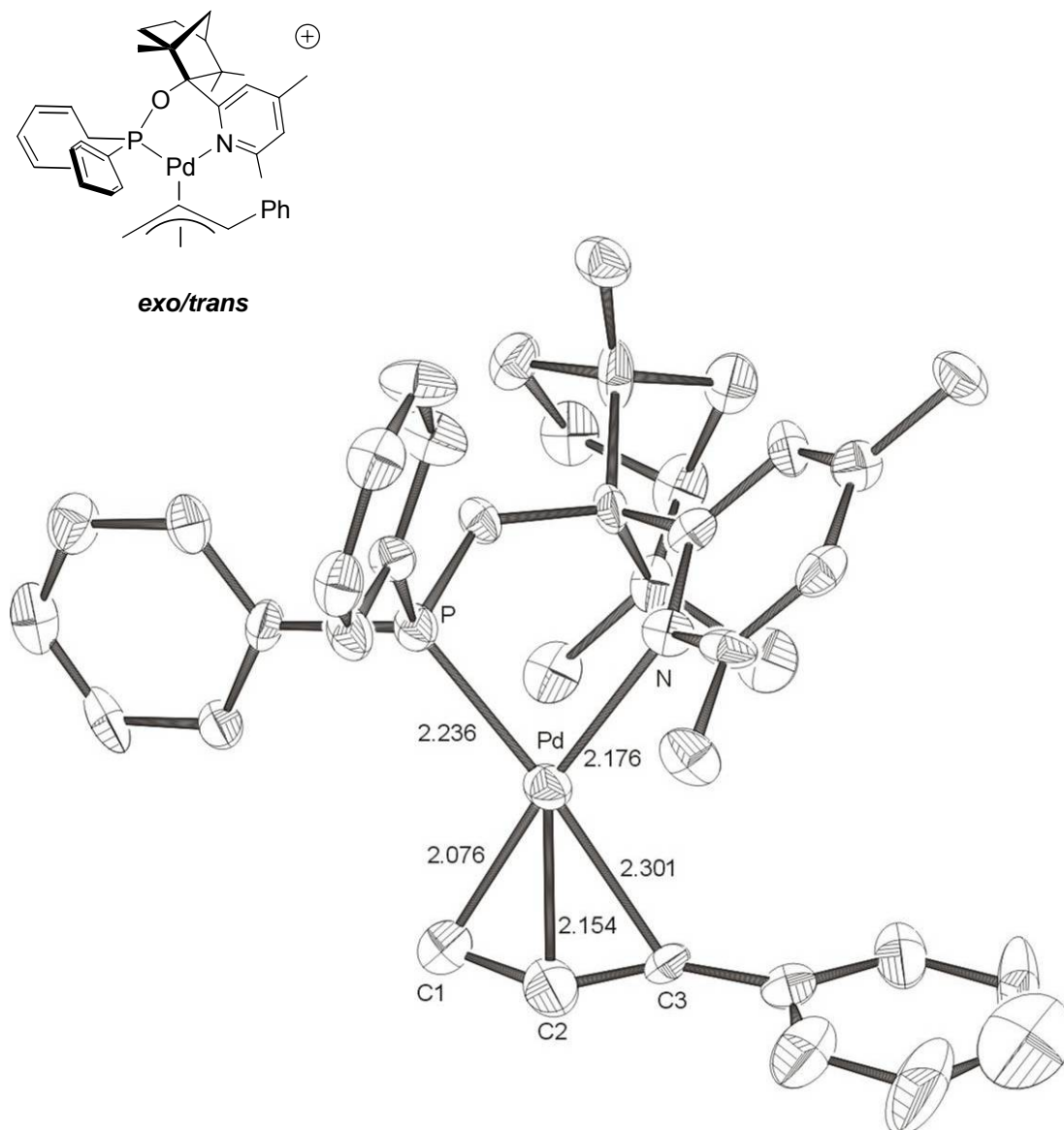
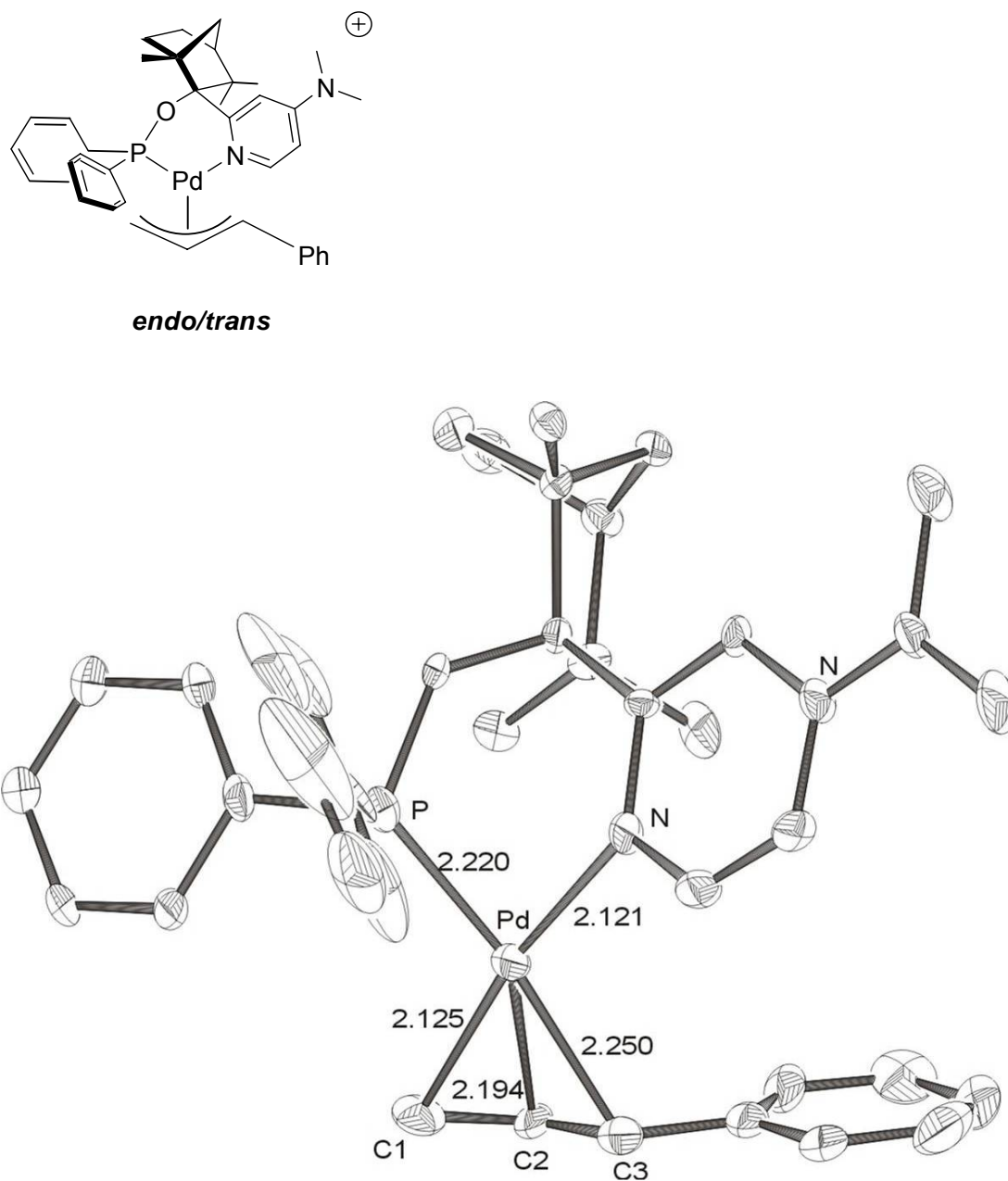


Abbildung 59: Nukleophiler Angriff *trans* zum Phosphoratom in (η^3 -Allyl)Pd-FENOP-Komplexen **22** und **23** durch die elektronische Differenzierung (vgl. Figur 13 und 14).

Für die FENOPs **20** und **21** konnten (η^3 -Allyl/Palladium)-Ligand-Komplexe **22** und **23** hergestellt und röntgenspektroskopisch untersucht werden (Figur 13 und 14).



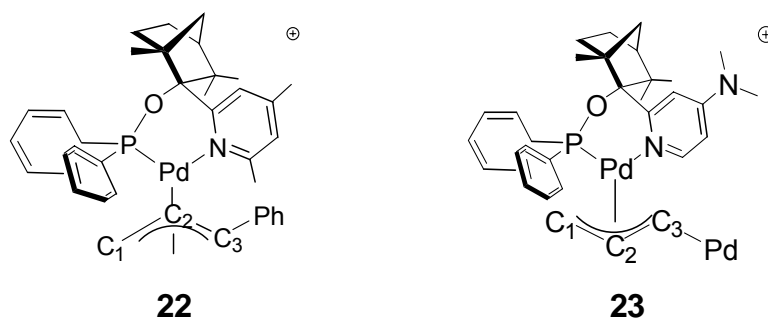
Figur 13: Molekülstruktur des *exo/trans*-(η^3 -Allyl)-Komplexes **22** mit 1,3-Dimethylpyridin-Fenchon-Phosphit **20** im Festkörper. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Bindungslängen sind angegeben in Å.



Figur 14: Molekülstruktur des *exo/trans*-(η^3 -Allyl)-Komplexes **23** mit 1,2-Dimethylaminopyridin-Fenchon-Phosphit **21** im Festkörper. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Bindungslängen sind angegeben in Å.

Die Röntgenstrukturanalyse von $(\eta^3\text{-Allyl})\text{Pd}(\mathbf{20})$ - und $(\eta^3\text{-Allyl})\text{Pd}(\mathbf{21})$ -Komplex zeigt den bidentaten und chaletisierenden Charakter der FENOPs (Figur 13 und 14). Der in der Literatur beschriebene *exo*-Effekt, konnte durch die sterischen Einflüsse für die P,N-Liganden, in der Röntgenstruktur nur für FENOP **20** beobachtet werden. Der $(\eta^3\text{-Allyl})\text{Pd}(\mathbf{21})$ -Komplex wurde als *endo*-Isomer isoliert. Der starke *trans*-Phosphor-Einfluss (längere Pd-Allyl-C-Bindung *trans* zum P-Atom) und damit verbundener nukleophiler Angriff *trans* zum Phosphoratom konnte aber in beiden Festkörperstrukturen beobachtet werden. Die Palladium-Kohlenstoff-Bindungslängen in den $(\eta^3\text{-Allyl})\text{Pd}(\mathbf{20})$ - und $(\eta^3\text{-Allyl})\text{Pd}(\mathbf{21})$ -Komplex sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Palladium-Allylkohlenstoff-Bindungslängen in den $(\eta^3\text{-Allyl})\text{Pd}(\mathbf{20})$ - und $(\eta^3\text{-Allyl})\text{Pd}(\mathbf{21})$ -Komplexen **22** und **23**.



$(\eta^3\text{-Allyl})\text{Pd}$ - Komplex	Pd-C1 (Å)	Pd-C2 (Å)	Pd-C3 (Å)	Pd-P (Å)	Pd-N (Å)
22	2.119	2.157	2.313	2.234	2.178
23	2.129	2.195	2.254	2.221	2.123

Es wurden die Bindungslängenunterschiede zwischen *trans*- Pd-C3 und *cis*- Pd-C1 Kohlenstoff gegenüber Phosphoratom deutlich. Für den $(\eta^3\text{-Allyl})\text{Pd}(\mathbf{20})$ -Komplex **22** beträgt die Bindungsdifferenz 0.204 Å (*trans* Pd-C3 2.313 Å vs. *cis* Pd-C1 2.119 Å). In dem $(\eta^3\text{-Allyl})\text{Pd}(\mathbf{21})$ -Komplex **23** ist die *trans*-Bindung Pd-C3 um 0.102 Å länger als die bei der *cis*-Bindung Pd-C1. Diese Ergebnisse bestätigen, dass der nukleophiler

Angriff bevorzugt *trans* zum Phosphoratom stattfindet und somit zu dem gewünschten verzweigten Produkt führt.

Betrachtet man die Enantioselektivität der Reaktion für die eingesetzten monodentaten *M*-BIFOPs, so liefern diese bis zu 65% Enantiomerenüberschuss für das *S*-Isomer. Diese relativ hohen Enantioselektivitäten wurden das erste Mal für die allylische Substitution von 1-Phenylallylacetat und Natrium-Dimethylmalonat mit monodentaten Phosphor-Liganden erzielt.³⁰ Wie schon in der enantioselektiven 1,4-Addition liefert auch hier das *M*-BIFOP-H **3** das beste Ergebnis (Abbildung 60 und 61).⁴⁶

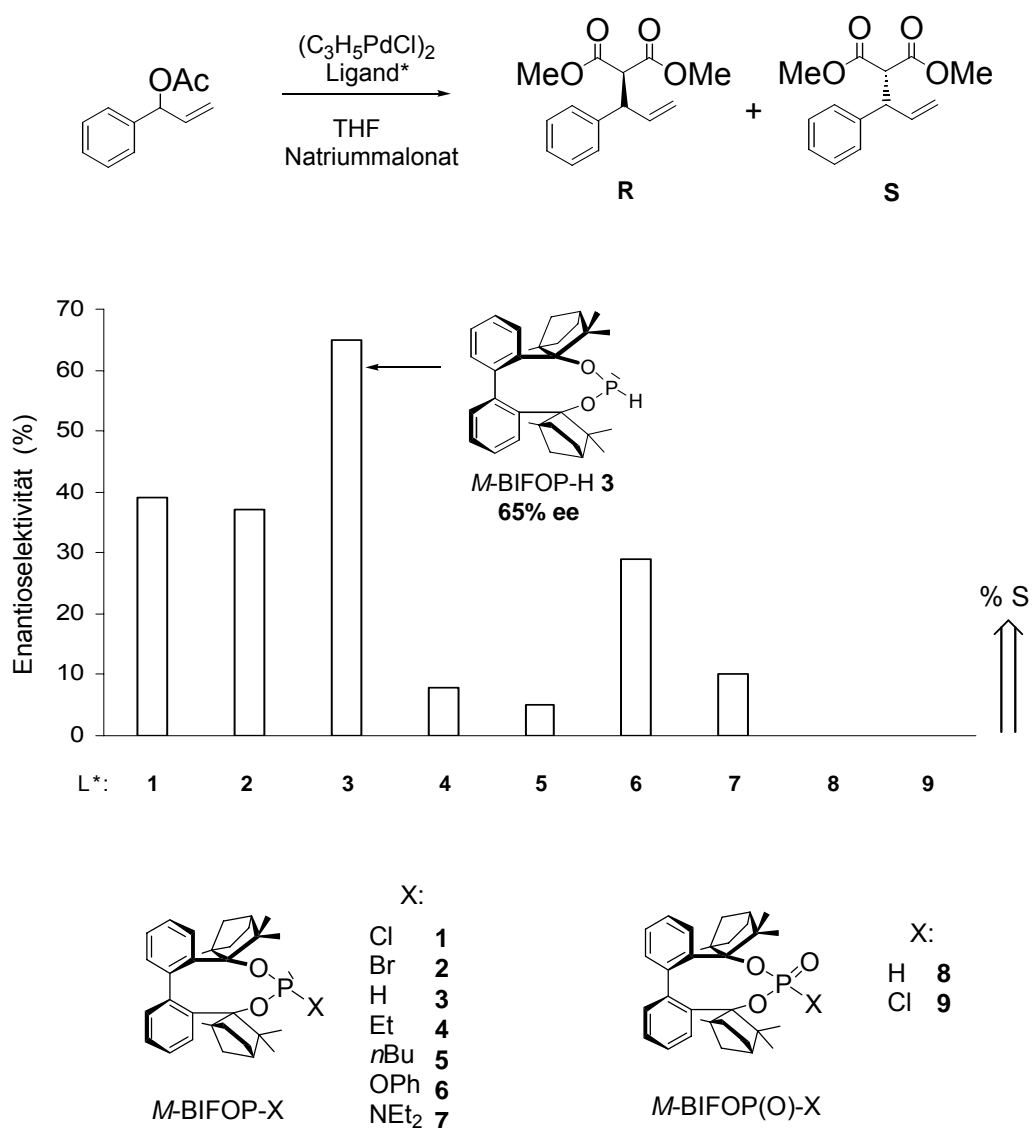


Abbildung 60: Allylische Substitution von 1-Phenylallylacetat und Natrium-Dimethylmalonat mit *M*-BIFOPs unter Verwendung der Malonat-Methode.

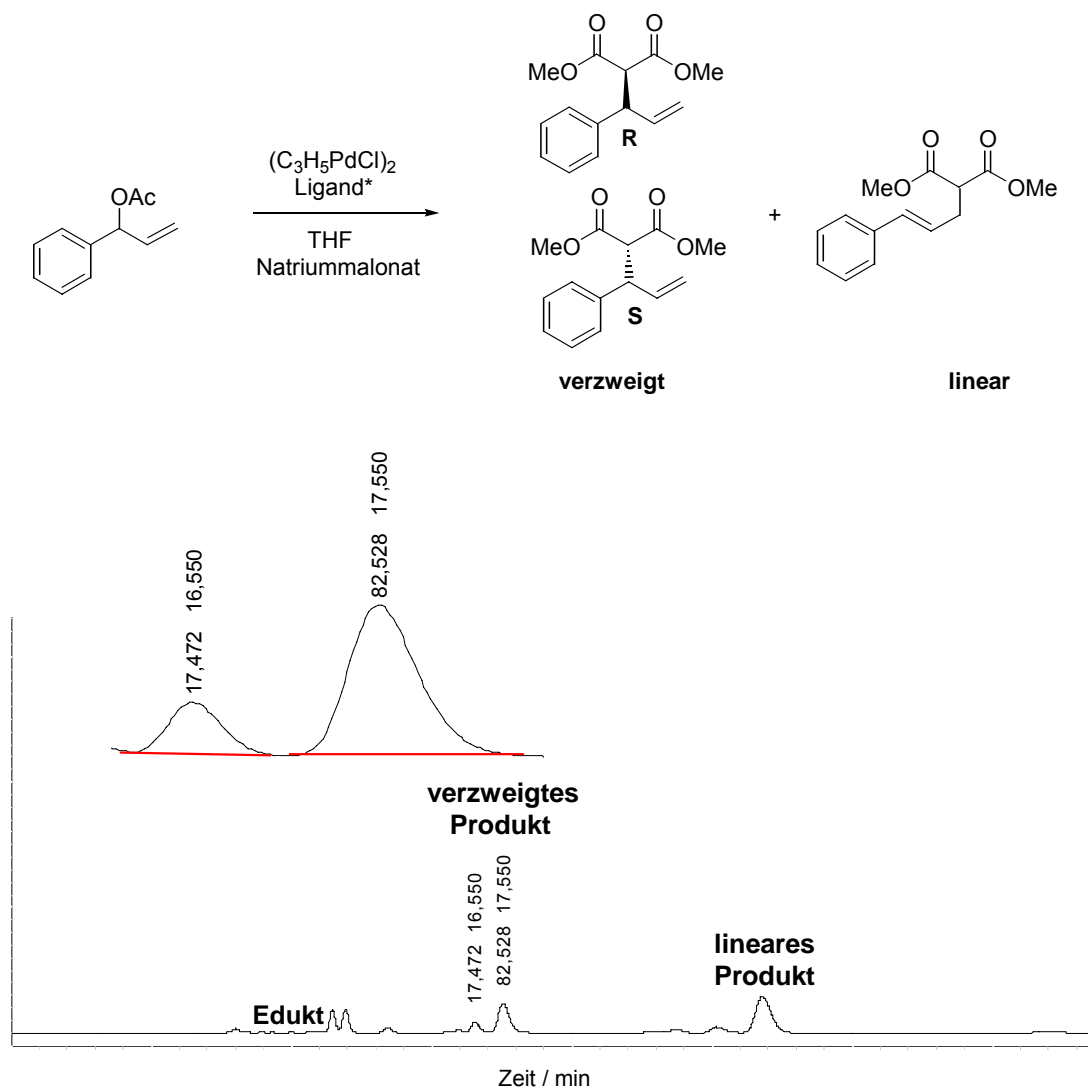


Abbildung 61: Allylische Substitution von 1-Phenylallylacetat mit Natrium-Dimethylmalonat mit *M*-BIFOPs und FENOPs. Die Enantioselektivität wurde mit chirale HPLC (DAICEL-OD-H, Hexan/*i*-Propanol 99:1, 0.55 ml/min, $\lambda=220$ nm, $t_R = 16.7$ min (R), 17,7 min (S)) bestimmt.

Wie schon für die in der Literatur beschriebenen monodentaten BINOL- (99%, 7% ee, Abbildung 27) und TADDOL-Phosphoramiditen (79%, 25% ee, Abbildung 27) liefert hier getestete analoge Phosphoramidit *M*-BIFOP- NEt_2 **7** (52%, 10% ee) geringe Enantioselektivitäten. Die eingesetzten Halogenphosphite *M*-BIFOP-Cl **1** und *M*-BIFOP-Br **2** und das Hydridophosphit *M*-BIFOP-H **3** zeigten relativ hohe Enantioselektivitäten (bis 65% ee für *M*-BIFOP-H **3** vs. 25% ee für TADDOL-Phosphoramidit²⁷) für das 1-Phenylallylacetat (Abbildung 62).

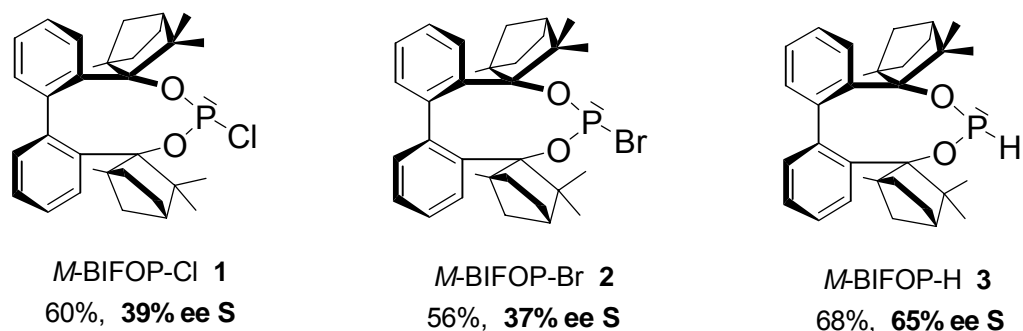


Abbildung 62: Enantioselektivitäten für die Halogenphosphite *M*-BIFOP-Cl **1** und *M*-BIFOP-Br **2** und von Hydridophosphit *M*-BIFOP-H **3** in der allylischen Substitution mit 1-Phenylallylacetat.

Die Halogen-Phosphite *M*-BIFOP-Cl **1** und *M*-BIFOP-Br **2** wurden hier erstmalig als Liganden erfolgreich in einer enantioselektiven Katalyse eingesetzt. *Normalerweise* sind Halogen-Phosphite hoch reaktive Intermediate, die *in situ* hergestellt werden. Die, unter Pkt. 4.2 vorgestellte 1,4-Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexen-1-on zeigte, dass in dieser Reaktion die Halogen-Phosphite *M*-BIFOP-Cl **1** und *M*-BIFOP-Br **2** mit ZnEt_2 zu *M*-BIFOP-Et **4** reagieren. In der allylischen Substitution dagegen, reagieren sie nicht mit dem Natrium-Dimethylmalonat (*M*-BIFOP-Cl **1** und *M*-BIFOP-Br **2** konnten nach der Katalyse wieder isoliert werden).

Die FENOPs zeigten die Enantioselektivitäten bis zu 37% ee für das R-Isomer.

4.3.1 Enantioselektive Suzuki Kupplung

Die Suzuki-Kupplung ist eine Palladium(0)-katalysierte Kreuzkupplung zwischen Organoboronsäuren und Arylhalogeniden. *M*-BIFOPs **1-7** wurden in der enantioselektiven Suzuki-Kupplung von *M*-BINOL getestet. Für diese Reaktion mit BIFOPs wurde keine Kupplung der Naphthyl-Einheiten (*M*-BINOL) beobachtet (Abbildung 63). Die *M*-BIFOPs sind durch ihre Größe und der sterischen Hinderung am Phosphoratom ungeeignet einen Katalysator-Komplex mit Pd₂dba₃, in Gegensatz zur bidentaten P,N-Ferrocen-Liganden,³³ zu bilden. Es wurden bei allen Versuchen nur die Edukte isoliert.

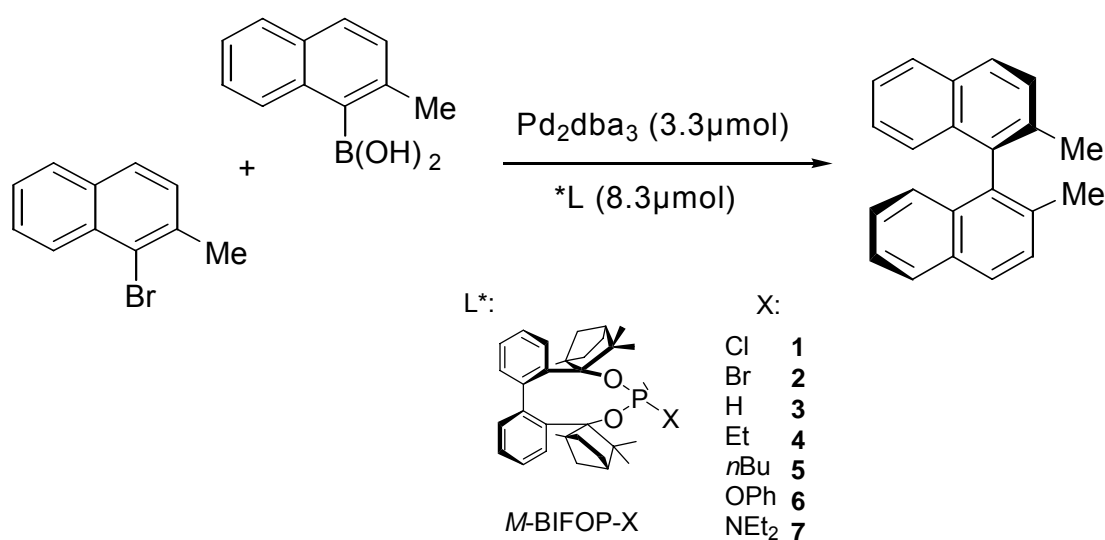


Abbildung 63: Pd-katalysierte enantioselektive Suzuki-Kupplung mit *M*-BIFOPs (**1-7**).

Zusammenfassung der Katalyseergebnisse

Die *M*-BIFOPs eignen sich trotz der viel versprechenden strukturellen Eigenschaften, wie die zentrale Chiralität von Fenchon und die axiale Chiralität verursacht durch die Biarylachse, nicht gut für die enantioselektive 1,4-Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexen-1-on. Offensichtlich spielt die sterische Hinderung am Phosphoratom und die damit verbundene schlechte Koordinationsfähigkeit an das Kupfer-Atom eine entscheidende Rolle. Ein Enantiomerenüberschuss von 65% wurde nur im Fall des Hydridophosphites *M*-BIFOP-H **3** beobachtet. Dieses Ergebnis ist trotzdem von Bedeutung, da die chiralen Hydridophosphiten noch nie synthetisiert, charakterisiert und in einer enantioselektiven Katalyse eingesetzt worden sind. Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals ein chirales Hydridophosphit *M*-BIFOP-H **3** erfolgreich in einer enantioselektiven Katalyse eingesetzt und untersucht werden.^{46a}

In der allylischen Substitution von 1-Phenylallylacetat mit Natrium-Dimethylmalonat konnten die monodentaten *M*-BIFOPs erfolgreich eingesetzt werden. Analog zur 1,4-Addition erwies sich auch hier das Hydridophosphit *M*-BIFOP-H **3** als effektivster Ligand mit 65% ee. Die zum ersten Mal isolierten und in einer enantioselektiven Katalyse eingesetzten Halogen-Phosphite *M*-BIFOP-Cl **1** und *M*-BIFOP-Br **2** führten bis zu 39% Enantiomerenüberschuss. Diese *normalerweise* sehr reaktiven Intermediate, die *in situ* hergestellt werden, konnten hier erstmalig in einer enantioselektiven Katalyse eingesetzt werden. Die Regioselektivität der Reaktion liegt auf der Seite des linearen Produkts (bis 98 %).

Für die enantioselektive Suzuki-Kupplung eignen sich die *M*-BIFOPs-Liganden nicht. Es wurde keine Kupplung der Naphthyl-Einheiten beobachtet. Die Größe des Ligands und die sterische Hinderung am Phosphoratom durch die Phenyl- und Fenchyl-Reste ist eine Erklärung dafür. Da das Phosphoratom in dem *M*-BIFOPs elektronenarm ist, konnte dieser elektronische Unterschied einen Nachteil sein zu den elektronenreichen Ferrocen-P/N-Liganden, die für die Suzuki-Kupplung *normalerweise* eingesetzt werden.

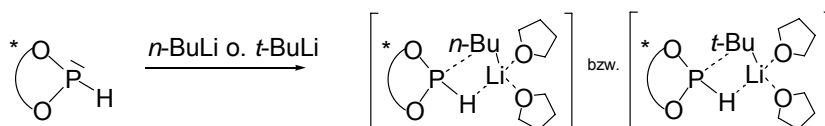
4.4 Phosphor-Nukleophile und –Elektrophile

4.4.1 Synthese und Charakterisierung von *M*-BIFOP[⊖] **11** und *M*-BIFOP(O)[⊖] **12**

Synthese und Charakterisierung von *M*-BIFOP[⊖] **11**

Analog zu denen in der Literatur beschriebenen Phosphan-Deprotonierungsreaktionen z.B. Deprotonierung von Diphenylphosphan^x mit *n*-BuLi wurde versucht die Deprotonierung von Hydridophosphit *M*-BIFOP-H **3** durchzuführen (Tabelle 8).

Tabelle 8: Deprotonierungsreaktionen mit Hydridophosphit *M*-BIFOP-H **3**^a:



Nr.	Reagenz	Verhältnis 3 :Reagenz	Reaktionsbedingungen	³¹ P{H}-NMR	³¹ P-NMR; ¹ J(P,H)/Hz
1	DBU ^b	1:5	RT, 24 h, THF	139 ^c	214 ^c
2	<i>n</i> -BuLi	1:1	-78°C, 2 - 6 h, Hexan	139 ^c	214 ^c
3	<i>n</i> -BuLi	1:1	0°C, 2 - 6 h, Hexan	139 ^c	214 ^c
4	<i>n</i> -BuLi	1:1	RT, 2 h, Hexan	139 ^c	214 ^c
5	<i>t</i> -BuLi	1:1	RT, 2 h, Hexan	-61(18%)	192.5
6	<i>n</i> -BuLi	1:2	RT, 6 h, THF	-69(13%)	194
7	<i>n</i> -BuLi	1:2	RT, 24 h, THF	-69(19%)	194
8	<i>n</i> -BuLi	1:4	1. 60°C, 2 h, Hexan, 2. D ₂ O	1. -50.02(100%) 2. 35.06, 34.5, 33.9	- 68 ^d

^a ³¹P{H}-NMR von **3**: δ 139.67; ¹J(P-H)=214.45 Hz;

^b DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en;

^c keine Deprotonierung, nur Hydridophosphit **3** wurde beobachtet,

^d ¹J(P,D)/Hz;

^e der Umsatz bestimmt durch Integration im ³¹P-NMR-Spektrum.

DBU erwies sich als Base zu schwach zur Deprotonierung von *M*-BIFOP-H **3** (Tabelle 8, Nr.1). Auch die Reaktion von **3** mit *n*-BuLi bei -78°C bis RT führte zu keiner Deprotonierung (Tabelle 8, Nr. 2-4). Die Erhöhung des *M*-BIFOP-H **3**:Reagenz-Verhältnisses auf 1:2 und Erhöhung der Temperatur zeigte, dass *M*-BIFOP-H **3** teilweise umgesetzt wurde (Tabelle 8, Nr.6 und 7; Abbildung 64 und 65).

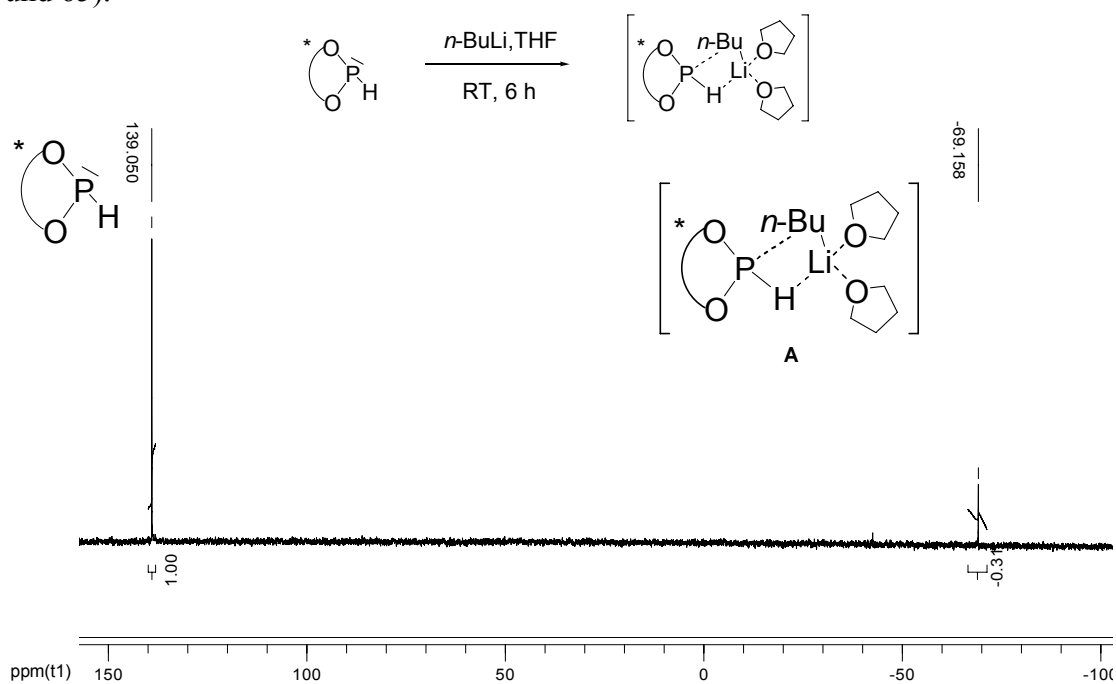


Abbildung 64: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von *M*-BIFOP-H **3** mit *n*-BuLi nach 6 h bei RT (Toluol- d_8).

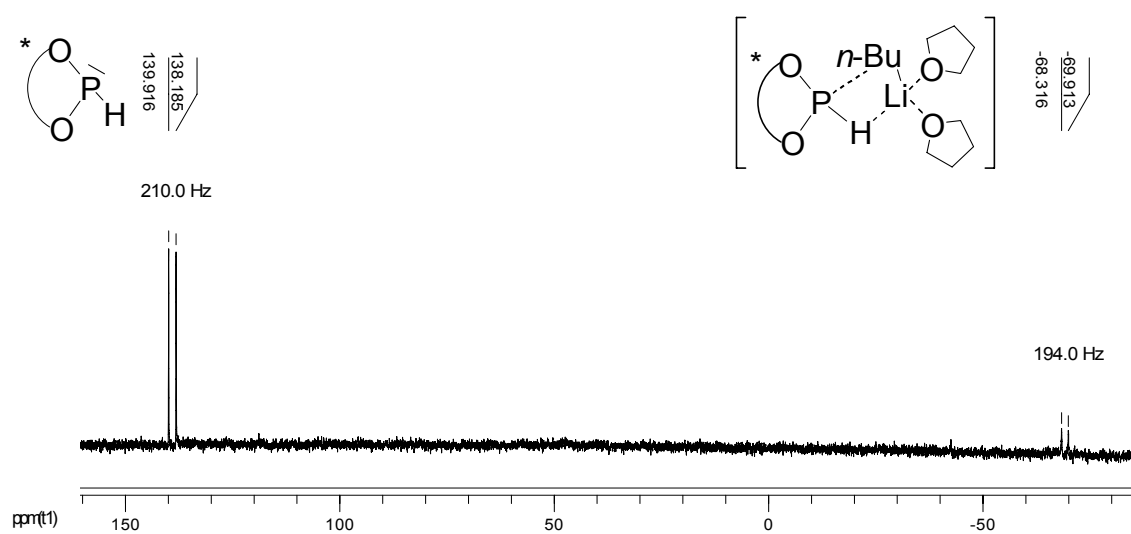


Abbildung 65: Protonen-gekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von *M*-BIFOP-H **3** mit *n*-BuLi nach 6 h bei RT (Toluol- d_8).

Eine Hochfeld-Verschiebung von 139.05 zu -69.96 ppm (Abbildung 64) wurde verursacht durch eine höhere Abschirmung des Phosphoratoms im wahrscheinlich entstandenen M-BIFOP-H **3**-*n*-BuLi-Komplex. Anhand des Protonen-gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrums führte die Reaktion mit *n*-BuLi offensichtlich zu keiner Deprotonierung, sondern es erfolgte eine Koordination von M-BIFOP-H **3** an *n*-BuLi, da das Proton am Phosphoratom immer noch vorhanden ist (Abbildung 62, $^1J(\text{P,H})=194.0$ Hz). Der Umsatz des gebildeten M-BIFOP-H **3**-*n*-BuLi-Komplexes wurde zeitabhängig untersucht. Eine Verlängerung der Reaktionszeit (auf 24 h) zeigte nur geringe Umsatz-Steigerung (von 13 auf 19% Abbildung 66-68)

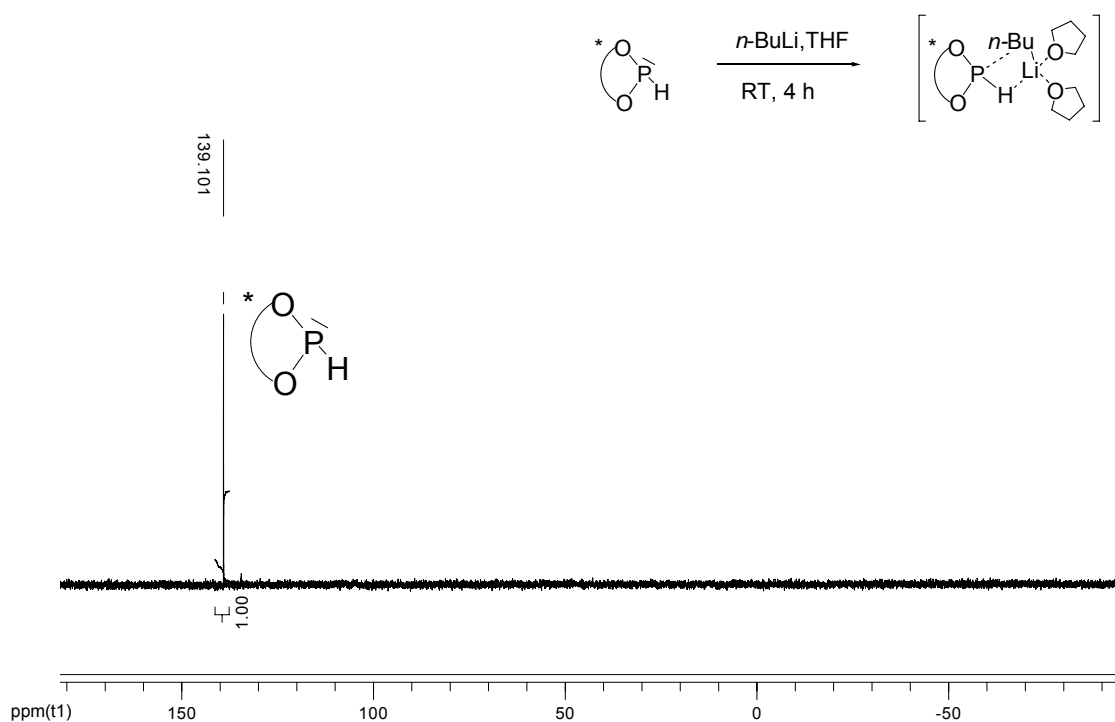


Abbildung 66: ^{31}P -NMR-Spektrum von M-BIFOP-H **3**-*n*-BuLi-Komplex nach 2 h bzw. 4 h bei RT (Tabelle 8, Nr. 4, Toluol- d_8).

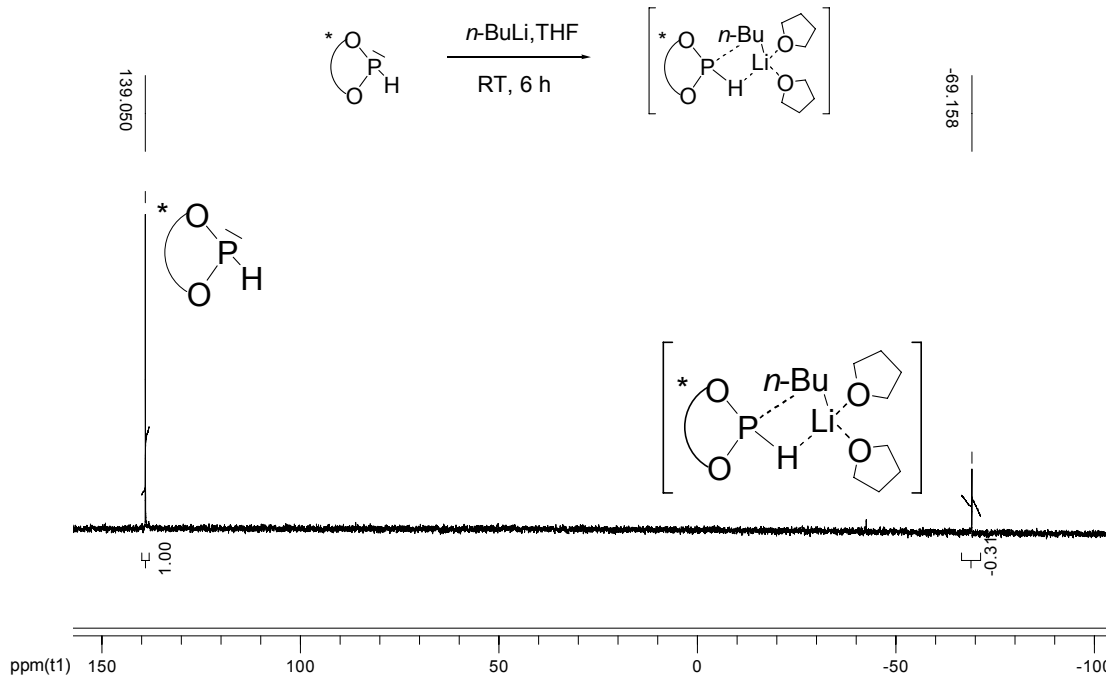


Abbildung 67: Das ^{31}P -NMR-Spektrum von M -BIFOP-H $3 \cdot n\text{-BuLi}$ -Komplex nach 6 h bei RT (Tabelle 8, Nr. 6, Toluol-d8).

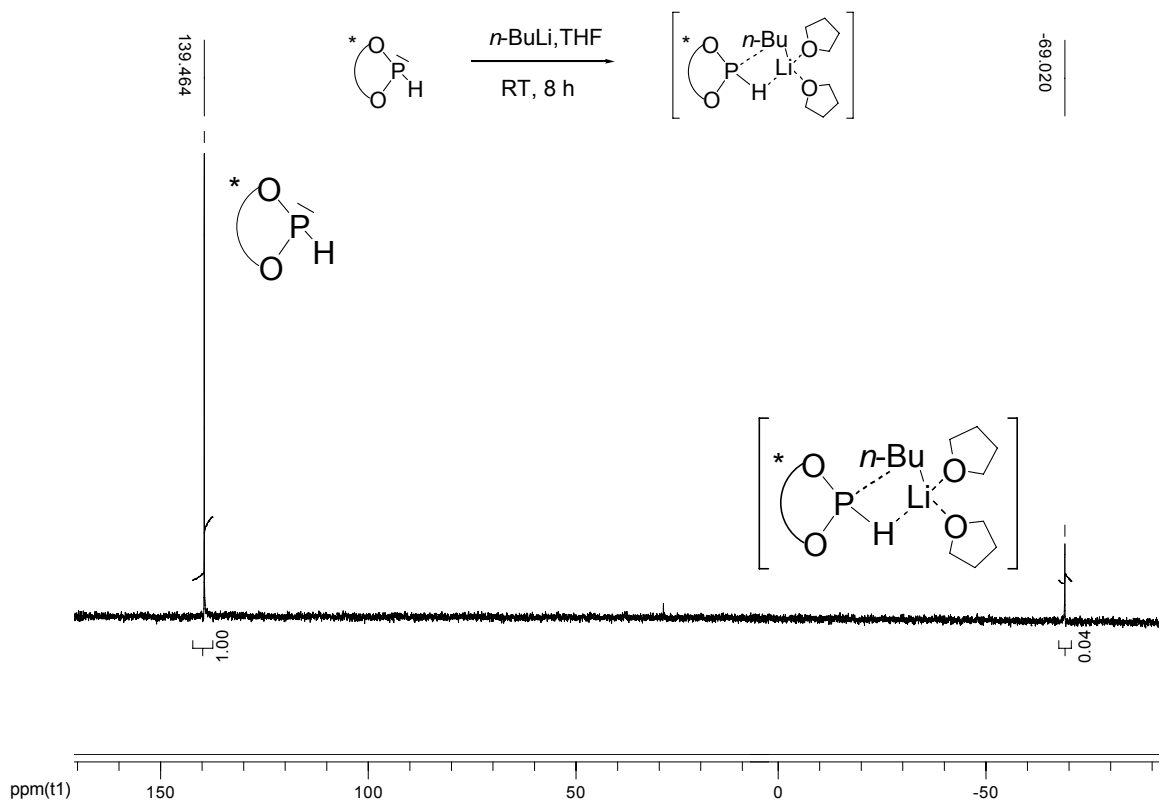


Abbildung 68: Das ^{31}P -NMR-Spektrum von M -BIFOP-H $3 \cdot n\text{-BuLi}$ -Komplex nach 24 h bei RT (Tabelle 8, Nr. 7, Toluol-d8).

Analog dazu zeigte auch die Umsetzung von *M*-BIFOP-H **3** mit *t*-BuLi (bei RT, 2 h) eine Koordination und nicht die Deprotonierung (bei RT). (Tabelle 8, Nr. 6). Eine weitere Temperatur-Erhöhung für die Deprotonierung von *M*-BIFOP-H **3** mit *t*-BuLi wurde nicht vorgenommen, da die Öffnung des Tetrahydrofuran-Rings in Gegenwart von *t*-BuLi vermieden werden sollte (Abbildung 69).

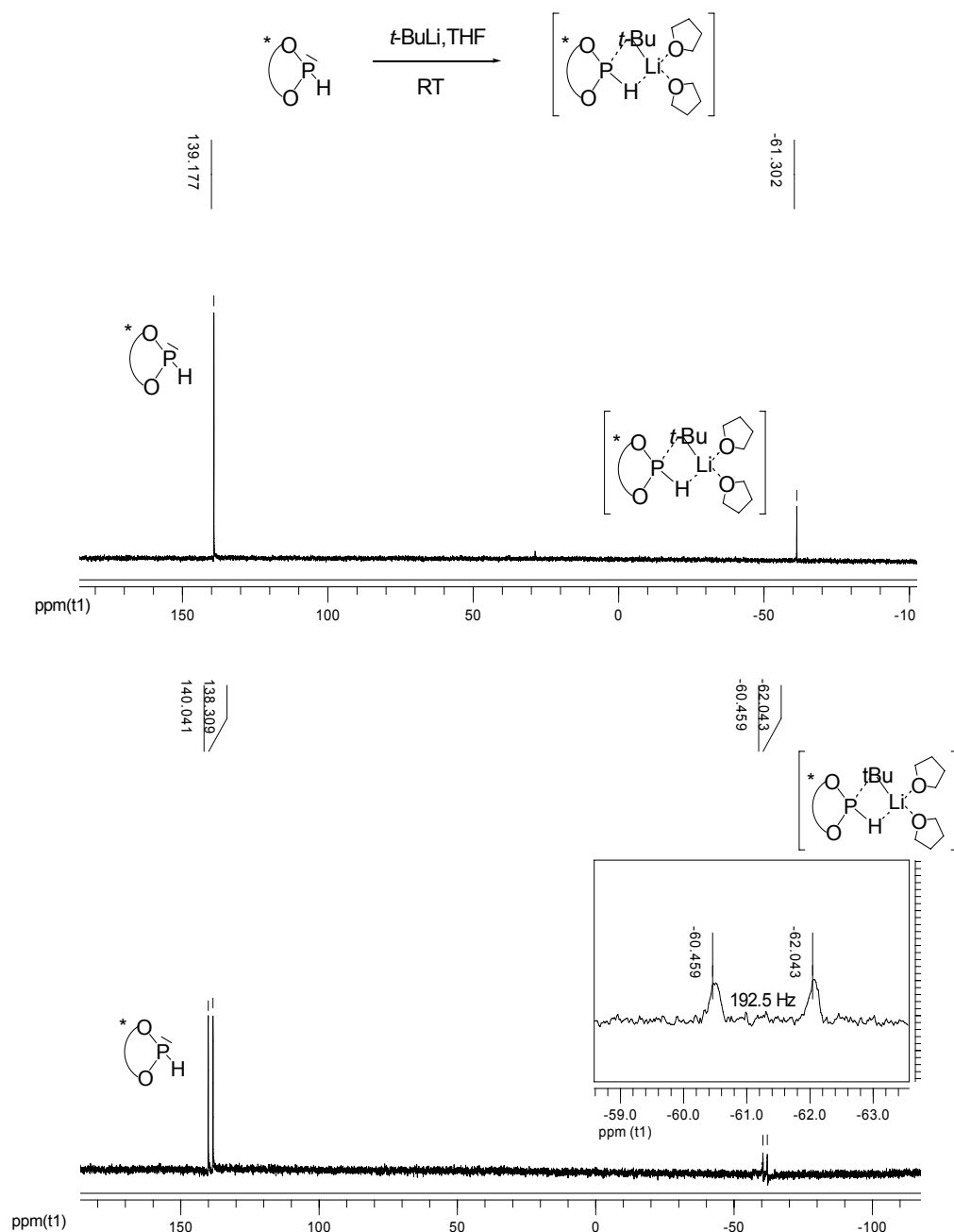


Abbildung 69: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von *M*-BIFOP-H **3** mit *t*-BuLi bei RT (Toluol- d_8 , Oben: Protonenentkoppeltes, Unten: Protonengekoppeltes Spektrum).

Die NMR-Studien für die Koordinationen von Halogenphosphiten mit *n*-BuLi oder *t*-BuLi sind in der Literatur nicht beschrieben. Die achiralen Hydridophosphite können aber an Übergangsmetalle koordinieren (z.B. Nb, Mo, Co), die Röntgenstrukturen solcher Komplexe wurden schon beschrieben.⁴⁵ Für die chiralen Hydridophosphite wurde diese Hydridophosphit-Lithium-Komplex-Bildung erstmals hier beobachtet (Abbildung 64, 65 und 69).⁴⁷

Die Erhöhung von *M*-BIFOP-H **3**:*n*-BuLi Verhältnisses auf 1:4, führte schließlich zu der vollständigen Deprotonierung (Abbildung 70).

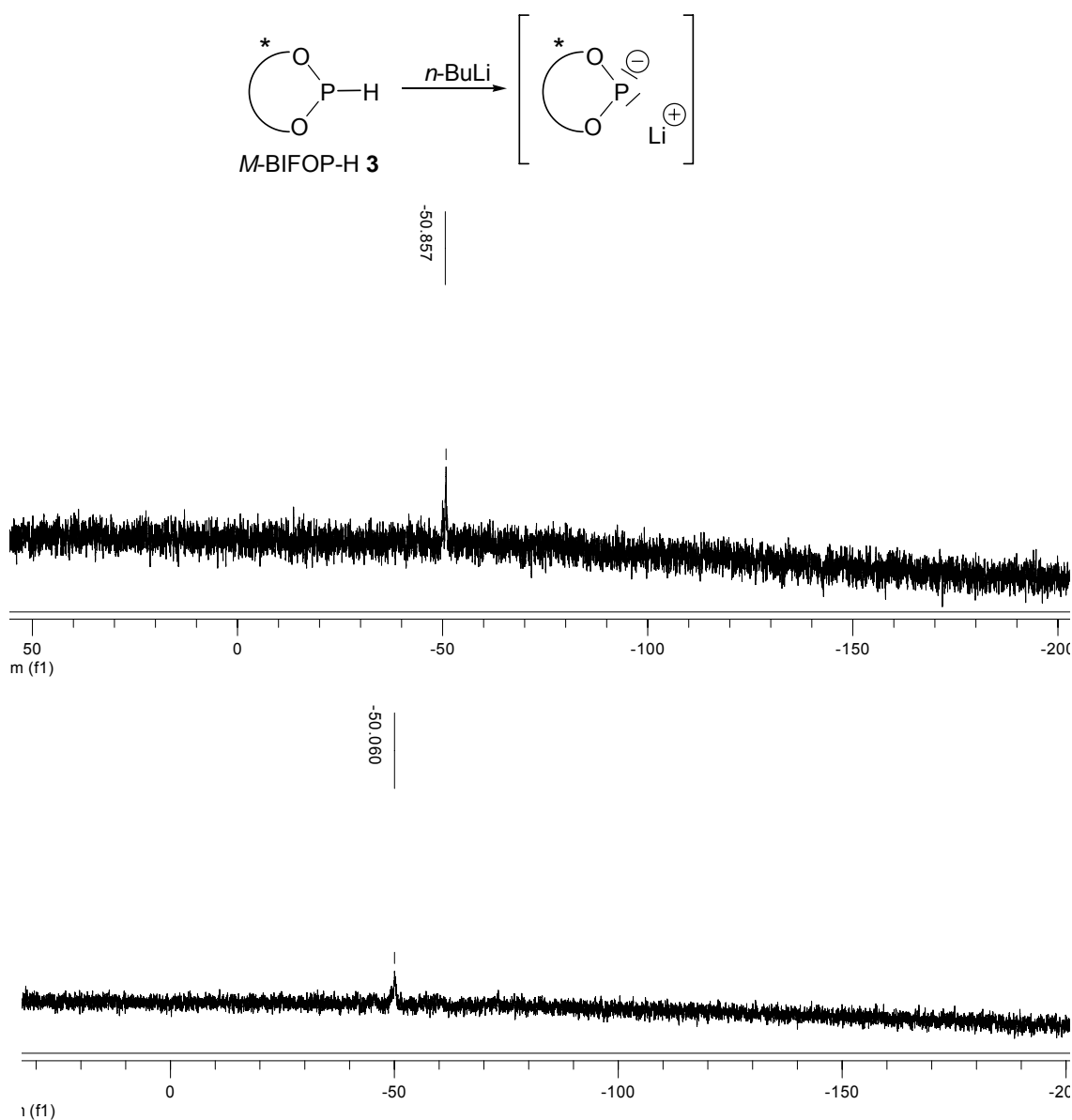


Abbildung 70: ³¹P-NMR-Spektrum von *M*-BIFOP[⊖] **11** (Li[⊕]). Oben: Protonenentgekoppelt; Unten Protonengekoppelt (Toluol-d8).

Das $M\text{-BIFOP}^{\ominus}\mathbf{11}$ (Li^{\oplus}) konnte aufgrund der Hydrolyse- und Luftempfindlichkeit nicht röntgenspektroskopisch untersucht werden. Folglich wurde das $M\text{-BIFOP}^{\ominus}\mathbf{11}$ (Li^{\oplus}) mit Deuterium-Oxid hydrolysiert und NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^{31}P -NMR konnte die Bildung von $M\text{-BIFOP-D}\mathbf{13}$ beobachtet werden. In dem Protonen-Spektrum fehlt das (P-H)-Proton und im Phosphor-Spektrum wurde eine P,D-Kopplung von 68 Hz beobachtet (Abbildung 71).

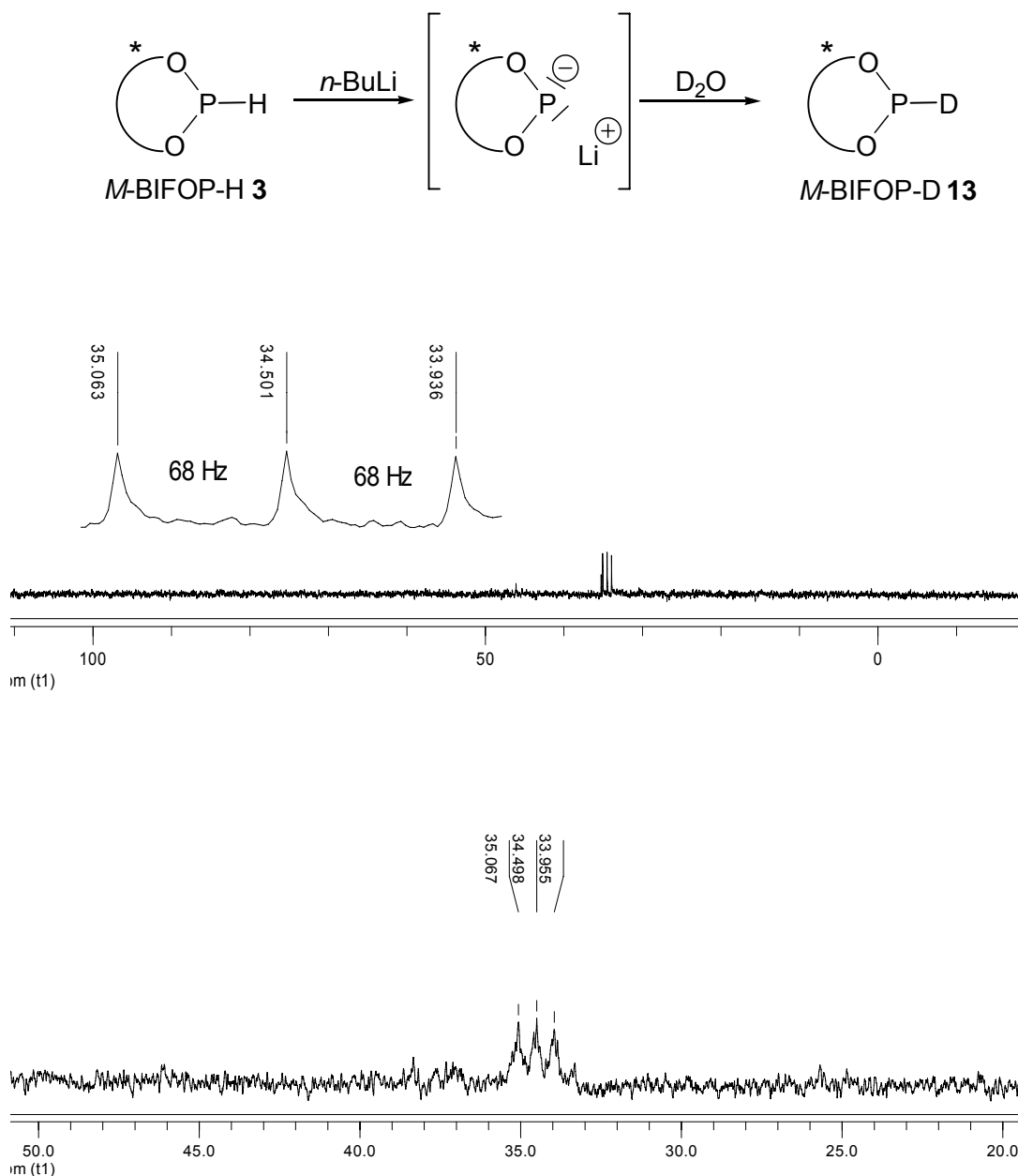


Abbildung 71: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren von $M\text{-BIFOP-D}\mathbf{13}$ durch die Deprotonierung von $M\text{-BIFOP-H}\mathbf{3}$ mit $n\text{-BuLi}$ und anschließenden Hydrolyse mit D_2O (CDCl_3 , Oben: Protonenentgekoppelt; Unten Protonengekoppelt).

Synthese und Charakterisierung von $M\text{-BIFOP(O)}^\ominus$ **12**

Für den Liganden $M\text{-BIFOP(O)-H}$ **8** sind zwei tautomere Strukturen möglich (Abbildung 72).

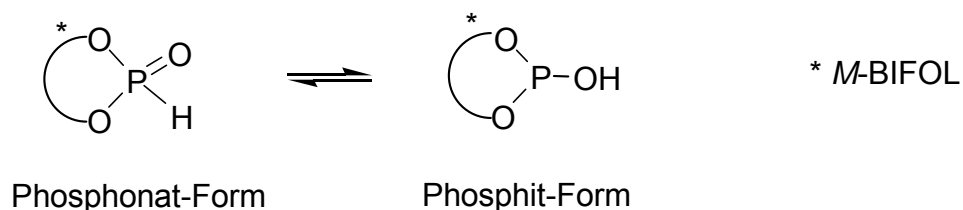
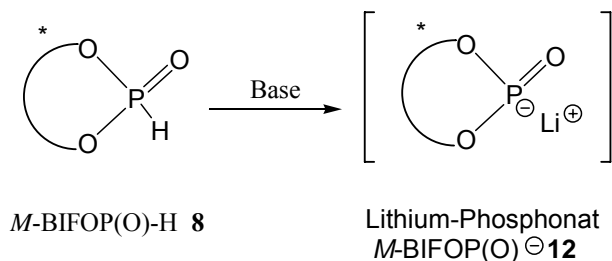


Abbildung 72: Zwei mögliche Tautomere von $M\text{-BIFOP(O)-H}$ **8**.

Wie zuvor beschrieben (s. Pkt. 4.1.1) liegt das Gleichgewicht für das bei der Hydrolyse von $M\text{-BIFOP-Cl}$ **1** gebildeten Produkt $M\text{-BIFOP(O)-H}$ **8** auf der Phosphonat Seite. Durch die Deprotonierung mit verschiedenen Basen (DBU, $n\text{-BuLi}$ und $t\text{-BuLi}$) wurde versucht analog zu Johnson et al. Lithiumphosphonat herzustellen (Tabelle 9).³⁵

Die vollständige Deprotonierung von $M\text{-BIFOP(O)-H}$ **8** erfolgte bei der Reaktion mit $n\text{-BuLi}$ (Tabelle 9, Nr. 7) bzw. $t\text{-BuLi}$ (Tabelle 9, Nr. 8). Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Kontrolle zeigte, dass sich kein Proton mehr am Phosphor befindet - es wurde keine Phosphor-Proton-Kopplung beobachtet. Zusätzlich wurde noch ein $^7\text{Li-NMR}$ -Spektrum aufgenommen ($\delta=0.432$ ppm, Abbildung 73 und 74).

Tabelle 9. Deprotonierung von *M*-BIFOP(O)-H **8**^a mit verschiedenen Basen.

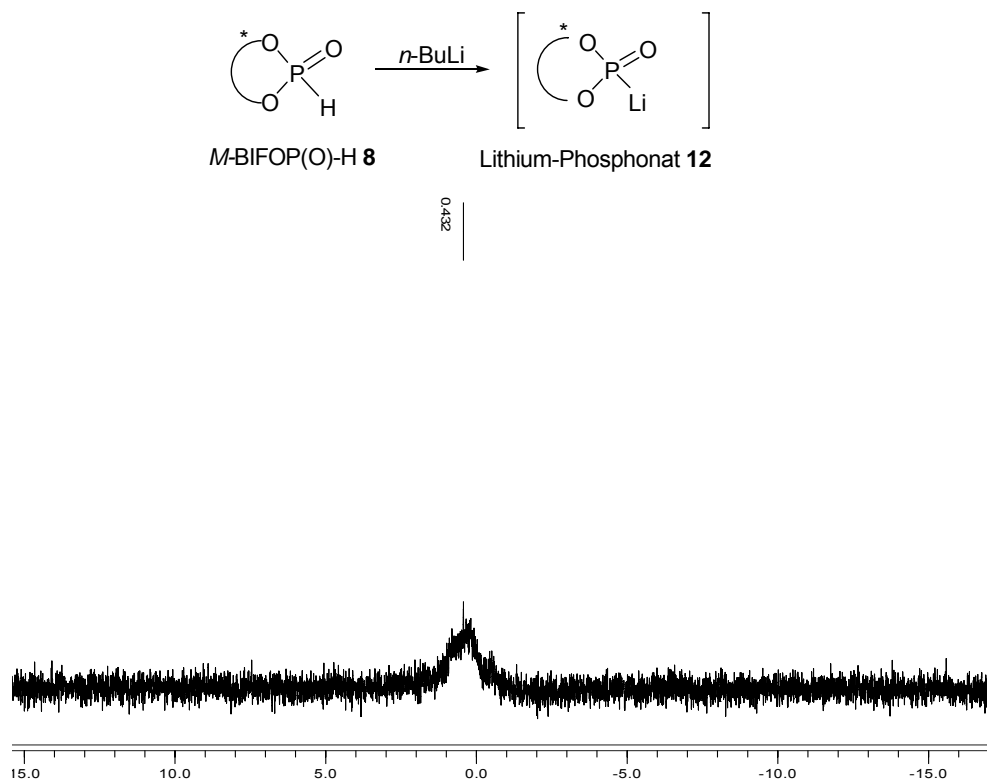
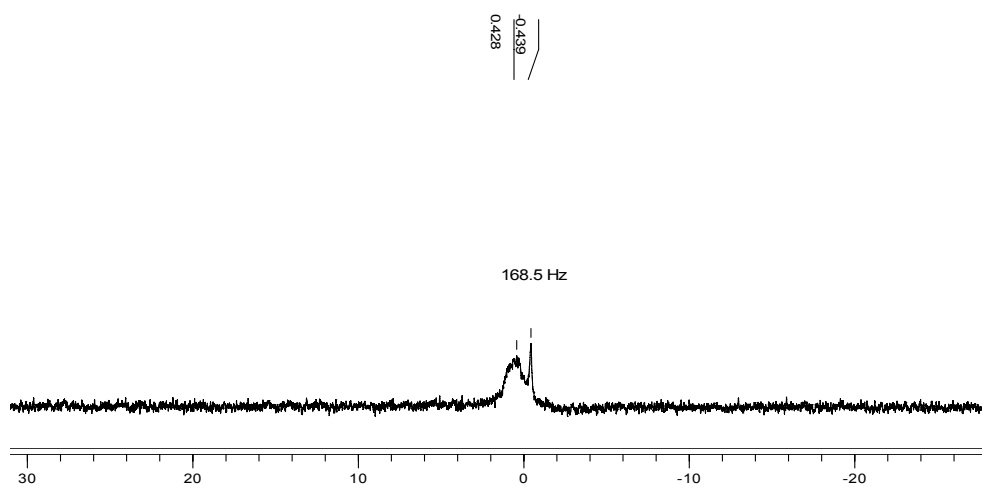
Nr	Reagenz	Verhältnis 8 : Reagenz	Reaktionsbedingungen	³¹ P-NMR	³¹ P-NMR; ¹ J(P,H)/Hz
1	DBU ^b	1 : 1	RT, 12 h, Hexan	2.5 ^c	700.2 ^c
2	<i>n</i> -BuLi	1 : 1	-78°C, 12 h, Hexan	2.5 ^c	700.2 ^c
3	<i>n</i> -BuLi	1 : 1	-20°C, 12 h, Hexan	2.5 ^c	700.2 ^c
4	<i>n</i> -BuLi	1 : 1	0°C, 12 h, Hexan	2.5 ^c	700.2 ^c
5	<i>n</i> -BuLi	1 : 1	RT, 12 h, Hexan	2.5 ^c	700.2 ^c
6	<i>n</i> -BuLi	1 : 1	RT, 12 h, THF	2.5 ^c 137.6(12%)	700.2 ^c -
7	<i>n</i> -BuLi	1 : 3	RT, 4 h, THF	137.6 ^d	-
8	<i>t</i> -BuLi	1 : 2	RT, 2 h, THF	137.6 ^d	-

^a Verbindung **8**: ³¹P-NMR: δ=2.54; ¹J(P-H)=700.2 Hz;

^b DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en;

^c das Phosphonat **8** wurde beobachtet;

^d das Edukt *M*-BIFOP(O)-H **8** wurde zu 100% umgesetzt; der Umsatz wurde durch Integration in ³¹P{H}-NMR-Spektren bestimmt.

Abbildung 73: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von $M\text{-BIFOP(O)}^{\ominus}\mathbf{12}$ (Li^{\oplus}) bei RT (Toluol- d_8).Abbildung 74: Gekoppeltes ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von $M\text{-BIFOP(O)}^{\ominus}\mathbf{12}$ (Li^{\oplus}) bei RT (Toluol- d_8).

Im gekoppelten ^7Li -NMR-Spektrum beobachtet man eine Lithium-Phosphor-Kopplung von 168.5 Hz (Abbildung 73). Normalerweise wurden solche Deprotonierungsreaktionen *in situ* durchgeführt und nicht weiter untersucht, folglich ist kein ^7Li -NMR-Referenzwert in der Literatur gegeben. Um herauszufinden, ob sich das Lithium am Phosphor- oder Sauerstoff-Atom befindet wurde das lithiierte Produkt mit Benzaldehyd umgesetzt und um somit zunächst einen indirekten Hinweis für die Position von Lithium im Molekül zu erhalten (Abbildung 75).

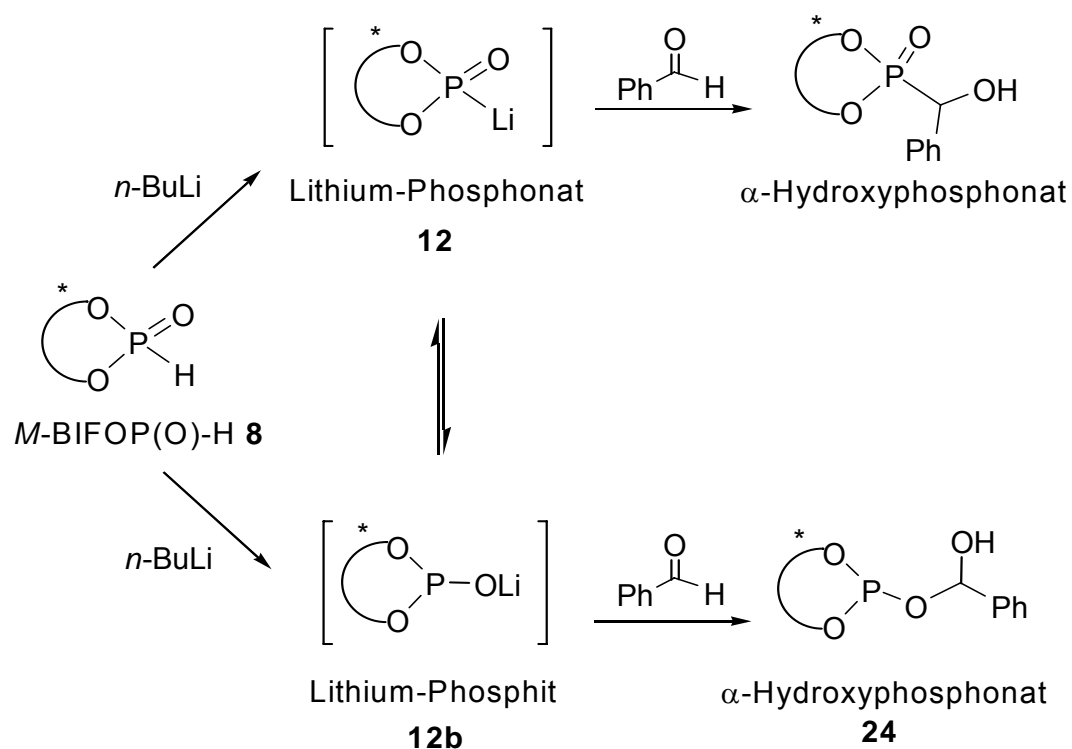
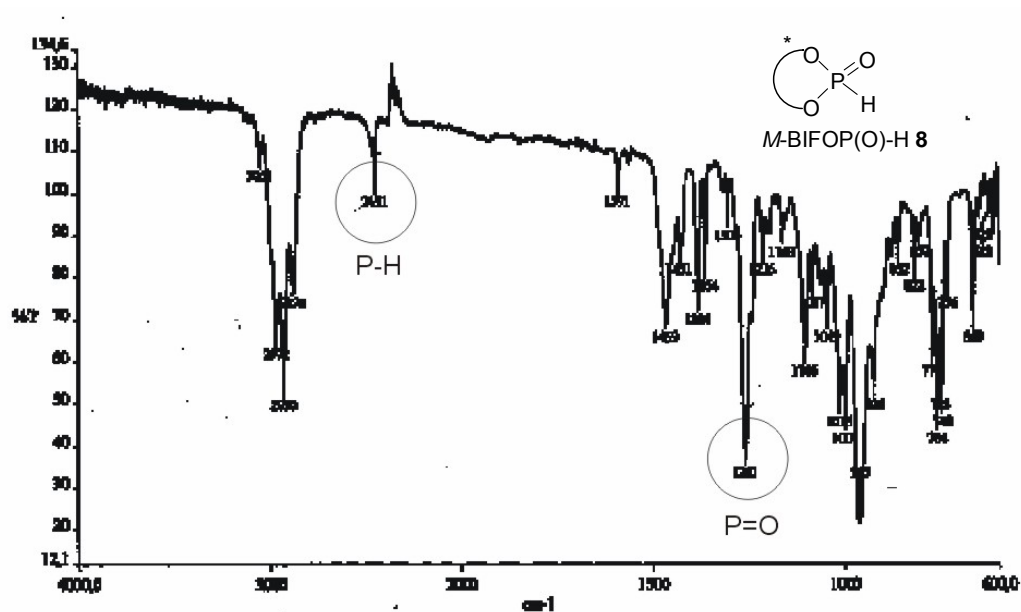
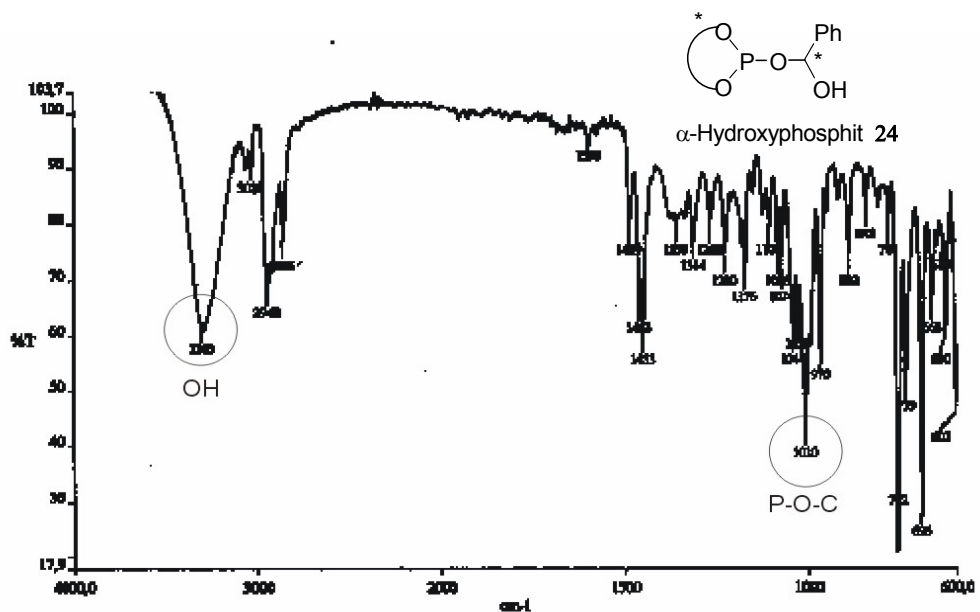


Abbildung 75: Zwei mögliche Reaktionsverläufe für die Reaktion von *M*-BIFOP(O)-H **8** mit *n*-BuLi und folgende Abfangreaktion mit Benzaldehyd.

Die Untersuchung des Produkts mittels Infrarotspektroskopie zeigte, dass sich das α -Hydroxyphosphit (Abbildung 77) gebildet hat. Dieses Ergebnis deutet auf die Bildung von Lithiumphosphit **12b** und nicht von Lithium-Phosphonat **12** als hin.

Abbildung 76: IR-Spektrum von *M*-BIFOP(O)-H **8**.Abbildung 77: IR-Spektrum von α -Hydroxyphosphit **24**.

Zwei für die Phosphonate typische IR-Schwingungen $\nu(\text{P-H})=2451 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{P=O})=1260 \text{ cm}^{-1}$ wurden für *M*-BIFOP(O)-H **8** beobachtet (Abbildung 76). Für das gebildete α -Hydroxyphosphit **24** (Abbildung 77) wurde eine intensive

Valenzschwingung für $\nu(\text{O-H})=3300 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{P-O-C})=1010 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Die typische P=O Valenzschwingung bei 1260 cm^{-1} , die im Fall von Bildung des α -Hydroxyphosphonat **24** noch da sein müsste, wurde nicht mehr beobachtet. Eine weitere Charakterisierung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigte, dass nur ein Enantiomer gebildet wurde.⁴⁸ Dieses konnte nicht röntgenspektroskopisch untersucht werden. Eine weitere Addition von $M\text{-BIFOP(O)}^\ominus$ **12** an Benzophenon und Fluorenol wurde nicht beobachtet (Addition an Fluorenol lieferte lediglich das n -Buli-Additionsprodukt an Fluorenol **25**, Anhang Pkt. 6.1.14)

Ein weiterer Versuch das $M\text{-BIFOP(O)}^\ominus$ **12** indirekt nachzuweisen, wurde durch die Deprotonierung mit $n\text{-BuLi}$ und anschließende Hydrolyse mit Deuterium-Oxid durchgeführt (Abbildung 78).

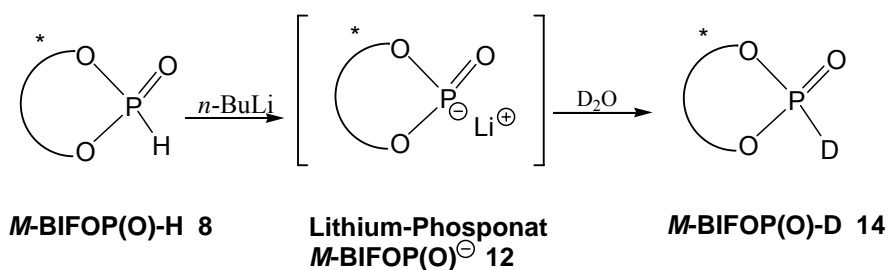


Abbildung 78: Deprotonierung von $M\text{-BIFOP-H}$ **8** mit $n\text{-BuLi}$ und anschließende Hydrolyse mit D_2O .

Im $^{31}\text{P-NMR}$ wurde eine $^1\text{J}(\text{P,D})$ -Kopplung von 105 Hz beobachtet (Abbildung 79).

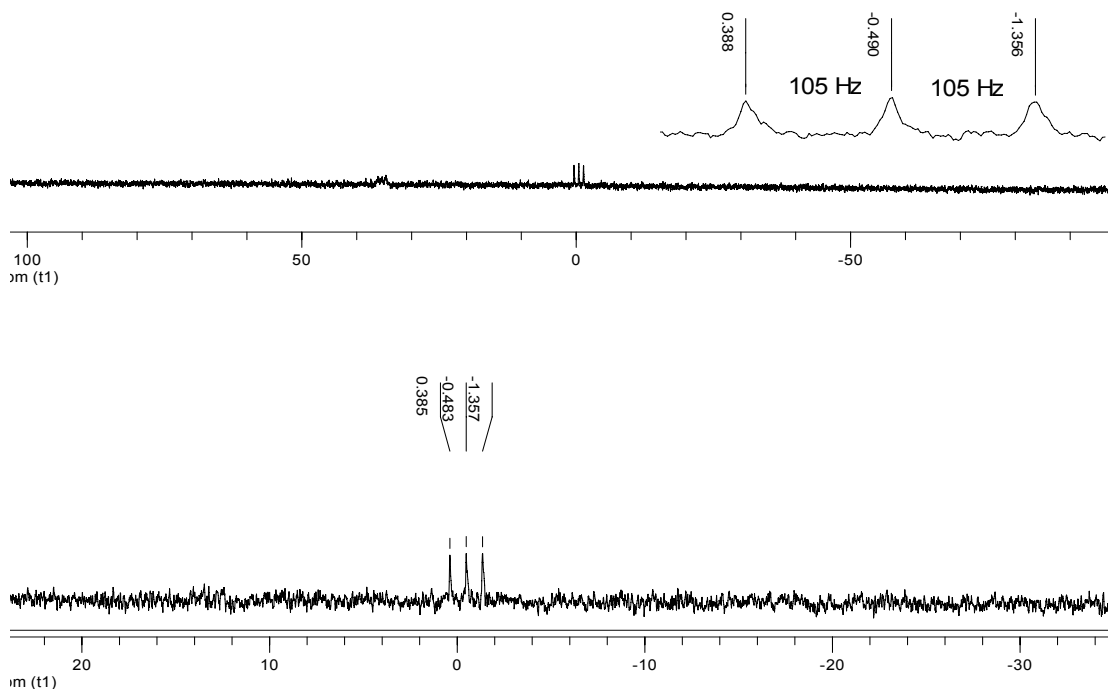


Abbildung 79: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren von *M*-BIFOP(O)-D **14** durch die Deprotonierung von *M*-BIFOP(O)-H **8** mit *n*-BuLi und anschließenden Hydrolyse mit D_2O (CDCl_3 , Oben: Protonenkoppelt, Unten: Protonengekoppelt).

M-BIFOP $^\ominus$ **12** und *M*-BIFOP(O) $^\ominus$ **13** wurden in der enantioselektiven Silyl-Benzoin-Kupplung getestet (Abbildung 80).

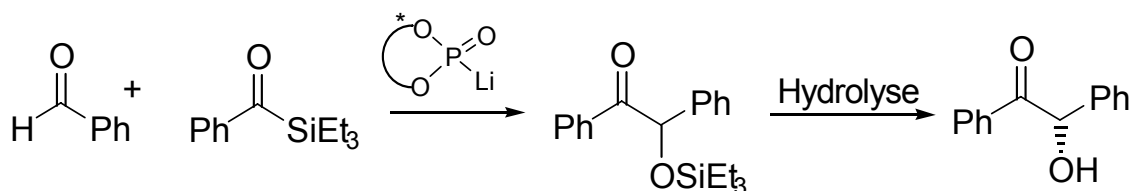


Abbildung 80: Enantioselektive Silyl-Benzoin-Kupplung mit Metallophosphit-Katalysator.

M-BIFOP[⊖] **12** lieferte nur das Benzoin-Racemat (Abbildung 81). Der *M*-BIFOP(O)[⊖] **13** Li[⊕] lieferte zum *S*-Benzoin mit sehr geringer Enantioselektivität (9%, Abbildung 82).

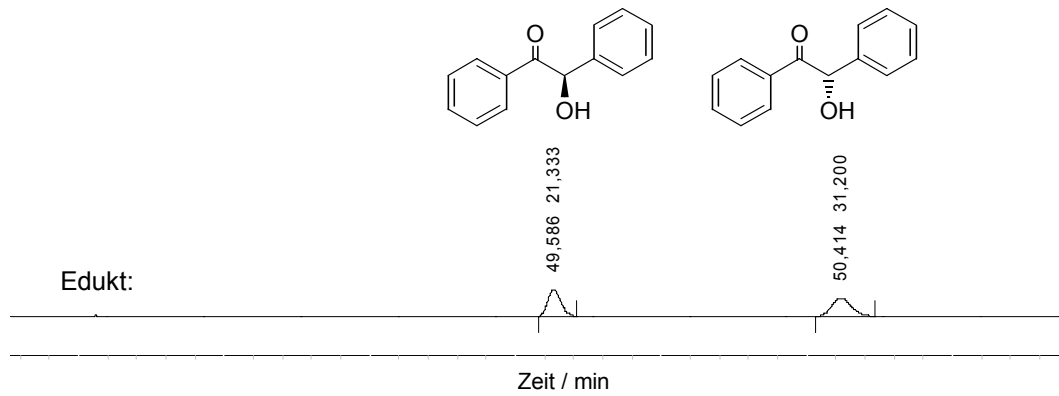


Abbildung 81: Enantioselektive Silyl-Benzyl-Kupplung mit *M*-BIFOP[⊖] **12** Li[⊕].

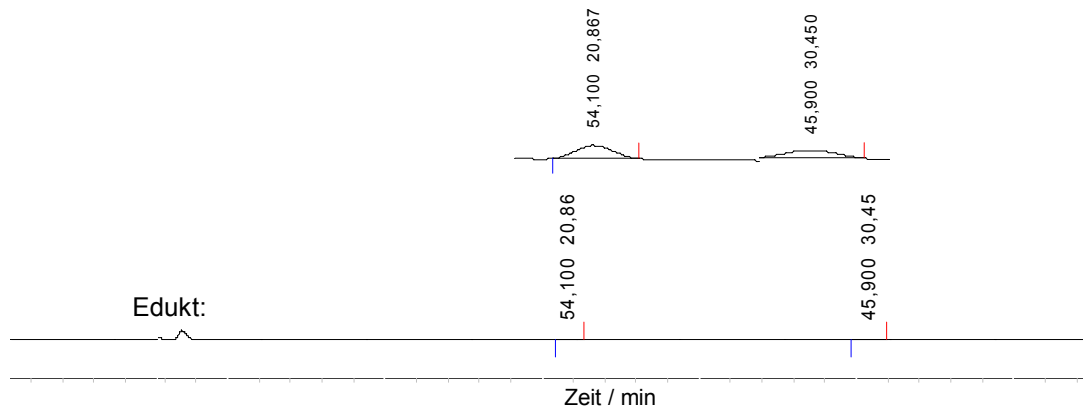


Abbildung 82: Enantioselektive Silyl-Benzoin-Kupplung mit *M*-BIFOP(O)[⊖] **13** Li[⊕].

4.4.2 Synthese und Charakterisierung von *M*-BIFOP[⊕] **15** und *M*-BIFOP(O)[⊕] **16**

Die Lewisäure-Eigenschaften von Phosphor-Elektrophilen in der enantioselectiven Katalyse wurden in den letzten Jahren verstärkt untersucht.³⁸ Das synthetisierte *M*-BIFOP-Cl **1** und das Phosphonat *M*-BIFOP(O)-Cl **9** wurden im Weiteren zur Darstellung von Phosphor-Elektrophilen eingesetzt.

Synthese und Charakterisierung von *M*-BIFOP[⊕] **15**

Das chirale *M*-BIFOP-Kation wurden durch die Umsetzung von *M*-BIFOP-Cl **1** (s. Pkt. 4.1.1) mit Aluminiumtrichlorid bzw. Trimethylsilyltriflat, analog zu den in der Literatur bekannten Phosphor-Kationen, hergestellt (Abbildung 83, Tabelle 10).³⁷

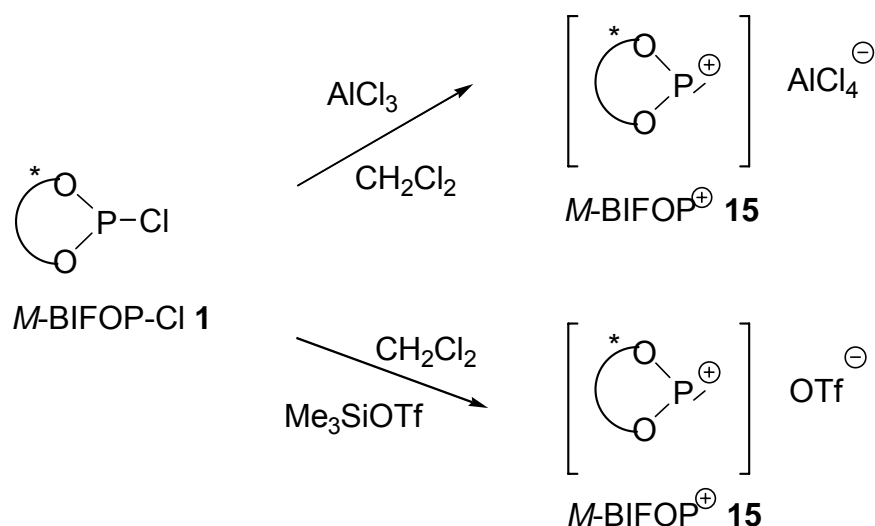


Abbildung 83: Reaktion von *M*-BIFOP-Cl **1** mit Aluminiumtrichlorid und Trimethylsilyltriflat zur Herstellung des Phosphor-Kations *M*-BIFOP[⊕] **15**.

Tabelle 10. Reaktionsversuche zur Darstellung von *M*-BIFOP[⊕] **15** aus *M*-BIFOP-Cl **1**^a.

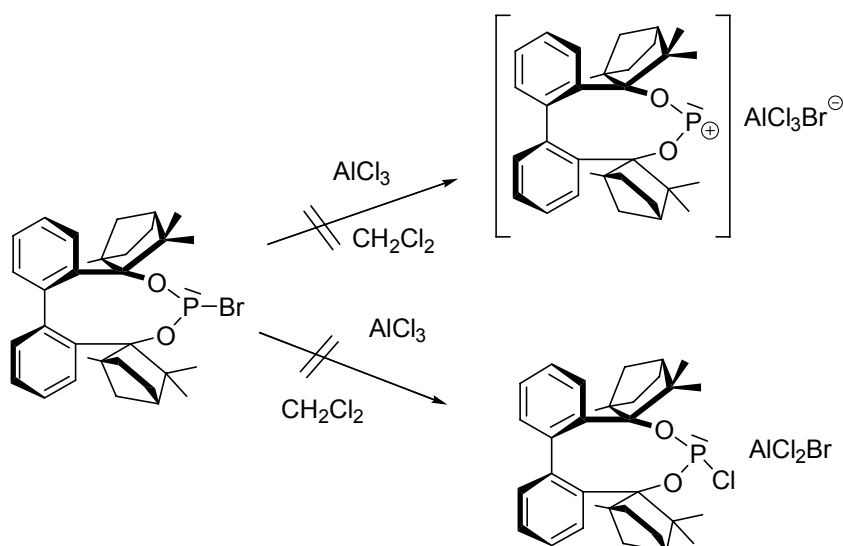
Nr.	Reagenz	Verhältnis 1 : Reagenz	Reaktionsbedingungen	³¹ P{H}- NMR
1	AlCl ₃	1 : 2	RT, 6 h, CH ₂ Cl ₂	154 ^b
2	AlCl ₃	1 : 4	RT, 6 h, CH ₂ Cl ₂	154 ^b
3	AlCl ₃	1 : 1	Rückfluss, 6 h, Toluol	- ^c
4	Me ₃ SiOTf	1 : 2	0°C, 6 h, CH ₂ Cl ₂	154 ^b
5	Me ₃ SiOTf	1 : 1	RT, 6 h, CH ₂ Cl ₂	154 ^b
6	Me ₃ SiOTf	1 : 2	Rückfluss, 6 h, Toluol	- ^c

^a Chlorophosphit **1** ³¹P-NMR: δ=154 ppm;

^b das Edukt *M*-BIFOP **1** wurde beobachtet;

^c undefinierbarer harzartiger Rückstand.

Die Chlorid-Eliminierung aus *M*-BIFOP-Cl **1** konnte auch unter drastischen Bedingungen nicht beobachtet werden. Ein weiterer Kreuz-Versuch von *M*-BIFOP-Br **2** (³¹P-NMR: δ=171.3) wurde mit Aluminiumtrichlorid durchgeführt – keine Brom-Eliminierung bzw. Chlorid-Substitution konnte beobachtet werden (Abbildung 84).

Abbildung 84: Kreuz-Experiment zur Darstellung von *M*-BIFOP[⊕] **15**.

Synthese und Charakterisierung von *M*-BIFOP(O)[⊕] **16**

M-BIFOP(O)[⊕] **16** wurde versucht durch die Umsetzung von *M*-BIFOP(O)-Cl **9** mit Trimethylsilyltriflat und Aluminiumtrichlorid herzustellen (Abbildung 85).

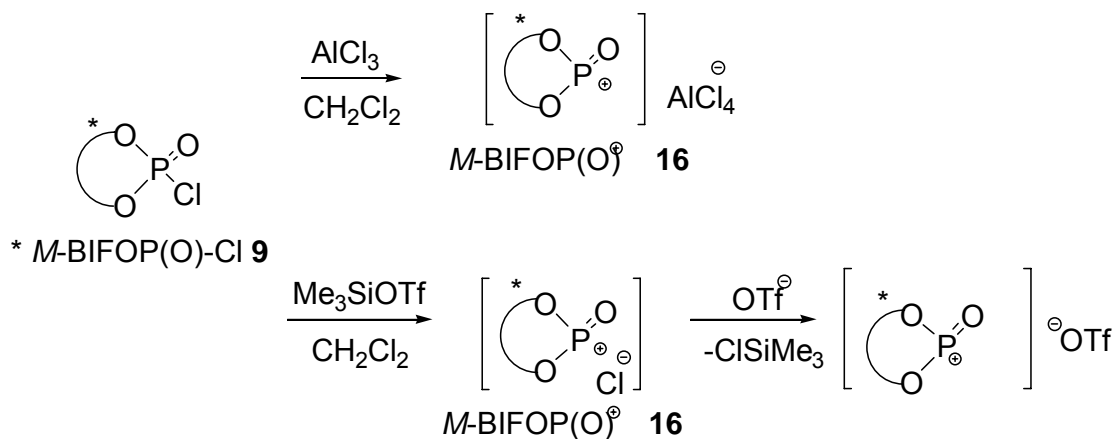


Abbildung 85: Reaktionsversuche zur Herstellung von *M*-BIFOP(O)[⊕] **16** aus *M*-BIFOP(O)-Cl **9**.

Sowohl die Umsetzung von *M*-BIFOP(O)-Cl **9** mit Trimethylsilyltriflat als auch mit Aluminiumtrichlorid führten zu keiner Reaktion (Tabelle 11).

Tabelle 11: Reaktionen mit *M*-BIFOP(O)-Cl **9**^a zur Darstellung von *M*-BIFOP(O)[⊕] **16**.

Nr.	Reagenz	Reaktionsbedingungen	³¹ P-NMR/ppm
1	Me ₃ SiOTf	20°C, 12 h, CH ₂ Cl ₂	-9.858 ^b
2	Me ₃ SiOTf	Rückfluss, 12 h, Toluol	-9.858 ^b
3	Me ₃ SiOTf	Rückfluss, 5 d, Toluol	-9.858 ^b
4	AlCl ₃	20°C, 24 h, CH ₂ Cl ₂	-9.858 ^b
5	AlCl ₃	20°C, 24 h, Toluol	-9.858 ^b
6	AlCl ₃	Rückfluss, 5 d, Toluol	- ^c

^a Verbindung *M*-BIFOP(O)-Cl **9**, ³¹P-NMR: δ=-9.858

^b Das Edukt *M*-BIFOP(O)-Cl **9** wurde isoliert;

^c undefinierbarer Feststoff.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Arbeitstechniken

5.1.1 Allgemeine Methoden

Die Reaktionen mit metall- und phosphororganischen Verbindungen wurden unter inerten Bedingungen in Argon-Atmosphäre durchgeführt (Schlenk-Rohr-, Septum- und Kanülen-Technik an der Vakuum-Line). Die Glasgeräte wurden mit einem Heißluftgebläse im Vakuum ausgeheizt.

5.1.2 Analytik

Gaschromatogramme wurden auf einem Gaschromatographen HP 6890 der Firma Hewlett Packard (chirale Säule: Lipodex E, 0.2 μm , 50 m, 0.25 mm) gemessen.

Kernresonanzspektren (^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR) wurden auf einem DPX Avance 300 MHz NMR-Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Die chemische Verschiebungen δ (Hz) werden in den ^1H (300 Hz)- und ^{13}C (75 Hz)-NMR-Spektren relativ zu TMS mit dem jeweiligen Lösungsmittel als internem Standard angegeben ([D_8]Toluol 2.30, 7.19 ppm; CDCl_3 7.24 ppm und CD_2Cl_2 5.32 ppm. Die Messfrequenz für ^{31}P -NMR betrug 121.5 Hz (Standard extern durch 85%ige Phosphorsäure in perdeutertem Wasser).

Optische Drehwerte werden mit dem Polarimeter der Firma IBZ, Messtechnik POLAR $\text{L}_{\mu\text{P}}$ -WR in einer 10 dm-Küvette gemessen.

Schmelzpunkte wurden in offenen Glaskapillaren mit Hilfe einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur SMP3 der Firma Stuart Scientific bestimmt und sind unkorrigiert.

Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Nonius Kapa CCD Diffraktometer mit einer Mo- K_{α} -Röhre ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) als Strahlungsquelle erhalten.

Zur Dünnschichtchromatographie wurden „Polygram Sil G/UV 254“ Fertigfolien der Firma Marchery und Nagel verwendet. Diese wurden zur Sichtbarmachung mit UV-Licht bestrahlt.

Für die Flashchromatographie wurde das Kieselgel 60 (0.040-0.063 mm) von Marchery und Nagel verwendet, die dabei verwendeten Lösungsmittelgemische werden in Volumenanteilen angegeben.

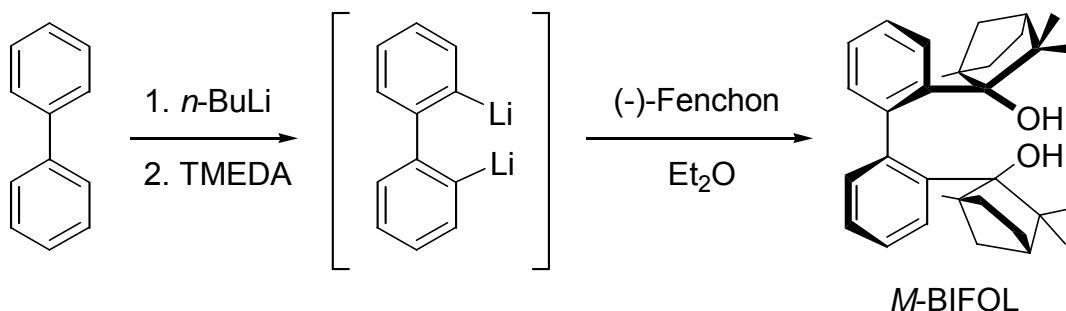
5.1.3 Reagenzien

Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und mit Argon gesättigt gelagert.⁴⁹

Organolithium-Reagenzien wurden bei der Firma *Acros*, *Fluka* und *Aldrich* gekauft. Teilweise wurden die Organolithium-Reagenzien unter inerten Bedingungen auch selbst hergestellt. Alle weiteren Reagenzien wurden neu gekauft und ohne weitere Reinigung eingesetzt.⁵⁰

5.2 Arbeitsvorschriften

5.2.1 Synthese von *M*-BIFOL



***M*-BIFOL:** Biphenyl wurde in einem Dreihalskolben vorgelegt (4.7 g, 30.5 mmol) und langsam mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 45 ml, 74 mmol) und TMEDA (11 ml, 74 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei RT gerührt und anschließend bei -20°C gelagert. Das entstandene Biphenyllithium ($\times 2$ TMEDA, M 398.5, 4.98 g, 12.5 mmol) wurde von der Mutterlauge befreit und in 150 ml Diethylether gelöst. Danach wurde (-)-Fenchon (4.0 ml, 25 mmol) dazugegeben und weitere 24 h bei RT gerührt. Nach der hydrolytischen Aufarbeitung wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und Diethylether am Rotationsverdampfer entfernt. Durch das Umkristallisieren aus Diethylether wurde das Produkt in Form farbloser Kristalle erhalten (4.5 g, 9.8 mmol).

Analytische und spektroskopische Daten von ***M*-BIFOL:**

Schmelzpunkt: 241.7°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -153.2$ ($c = 0.4$ M in Hexan)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ :

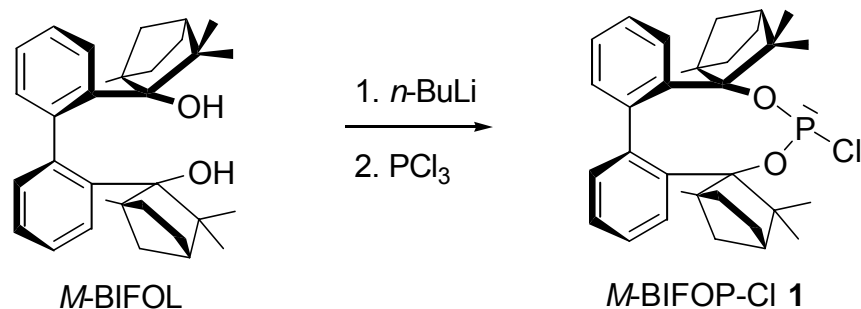
0.60 (3H,s), 0.63 (3H,s), 1.01 (3H,s), 1.09–2.33 (6H,m), 2.77 (1H,s), 6.86 (1H,d), 7.01 (1H,t), 7.20 (1H,t); 7.55 (1H,d)

^{13}C -NMR (CDCl_3), δ :

16.12, 20.86, 23.38, 29.70, 33.75, 41.80, 45.98, 47.56, 54.40, 85.94, 124.13, 124.53, 129.71, 130.90, 140.99, 143.08.

MS : $[\text{M}^+] = 458$

5.2.2 Synthese von *M*-BIFOP-Cl 1



***M*-BIFOP-Cl (1):** Zu einer Lösung von *M*-BIFOL (1.05 g, 2.3 mmol) in abs. THF (10 ml) wurde bei -20°C *n*-Buli (1.6 M in Hexan, 2.81 ml, 4.6 mmol) langsam dazugetropft. Das Gemisch wurde 30 min bei 20°C und eine weitere Stunde bei RT gerührt. Nach Abkühlung (-20°C) wurde eine frisch destillierte Lösung von PCl_3 langsam dazugetropft und weitere 48 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol (10 ml) gelöst und LiCl über Celite abfiltriert. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Diethylether/Hexan 1:4) und Umkristallisation aus Diethylether wurde das Produkt als kleine, weiße Nadeln erhalten (0.745 g, 62%).

Analytische und Spektroskopische Daten von **1**:

Schmelzpunkt: 147.0°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -17.25$, ($c = 2.8 \text{ M}$ in Hexan)

^{31}P -NMR (CDCl_3), δ : 154.4

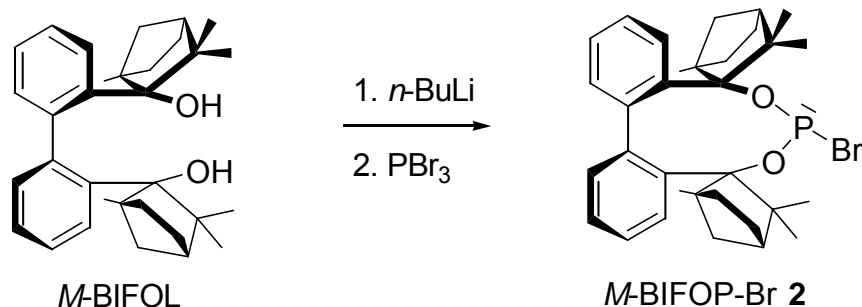
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ :

0.07 (3H,s), 0.30 (3H,s), 0.65 (3H,s), 0.83 (3H,s), 1.10–1.61 (10H,m), 1.72 (3H,m), 2.24 (1H,d), 2.41 (1H,d), 2.48 – 2.67 (2H,m), 6.68 (1H, d), 6.97 (1H,t), 7.14 – 7.22 (2H,m), 7.50 (1H,d), 7.62 (1H,d).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ :

15.23, 16.10, 22.21, 22.74, 23.56, 23.93, 24.19, 25.48, 26.44, 26.73, 32.66, 38.31, 42.40, 42.65, 48.83, 49.08, 58.34, 58.78, 123.99, 125.83, 1316.8, 133.96, 134.42, 143.84.

5.2.3 Synthese von *M*-BIFOP-Br 2



***M*-BIFOP-Br (2):** In abs. THF (10 ml) wurde *M*-BIFOL (0.917 g, 2 mmol) gelöst und langsam bei -20°C *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 2.45 ml, 4 mmol) dazugetropt. Nach 30 min bei dieser Temperatur wurde die Lösung eine weitere Stunde bei RT gerührt. Nach dem Abkühlen (-20°C) wurde langsam PBr_3 (0.19 ml, 2 mmol) dazugegeben und 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Toluol (10 ml) versetzt und LiCl über Celite abfiltriert. Das erhaltene orange Öl wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Diethylether/ Hexan 1:3) und aus Toluol umkristallisiert. Das Produkt wurde als weiße Nadeln erhalten (0.783 g, 69 %).

Analytische und spektroskopische Daten von **2**:

Schmelzpunkt: 168.7 °C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -18.29$, ($c = 2.8$ M in Hexan)

^{31}P -NMR (CDCl_3), δ : 171.3

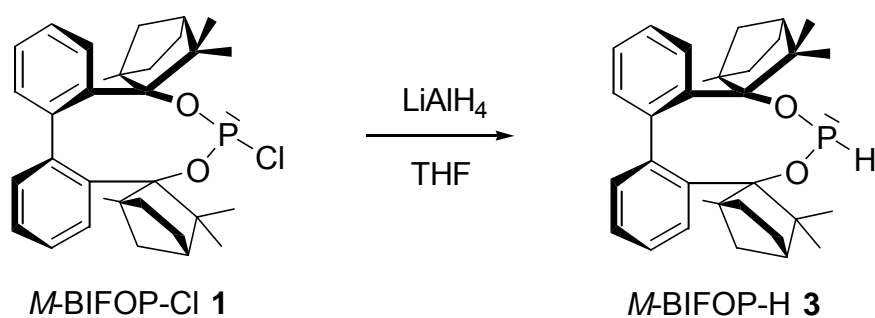
^1H -NMR (CDCl_3), δ :

0.89-0.68 (6H,m), 0.96 (3H,s), 1.00 (1H,t), 1.05 (3H,s), 1.17 (1H,t), 1.28 (3H,s), 1.43 (3H,s), 1.51-1.49 (1H,m), 1.85-1.66 (2H,m), 7.19-7.15 (1H, d), 7.37-7.26 (2H,m), 7.47 (1H,d).

^{13}C -NMR (CDCl_3), δ :

14.54, 15.68, 23.08, 24.35, 24.53, 25.79, 26.80, 27.34, 32.01, 33.07, 33.40, 37.39, 38.75, 42.88, 49.20, 51.34, 124.34, 126.22, 132.26, 134.28, 134.78, 144.22.

5.2.4 Synthese von **M-BIFOP-H 3**



M-BIFOP-H (3): Zur Lösung von **M-BIFOP-Cl 1** (1.0 g, 2.2 mmol) in 25 ml abs. Hexan wurde eine Lösung von LiAlH_4 (5 ml, 5 mmol, 1 M in THF) dazugegeben und 12 h im Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Niederschlag in 20 ml Toluol aufgenommen und 1 h bei RT gerührt. Das LiCl und AlCl_3 wurden über Celite abfiltriert und Toluol im Vakuum entfernt. Das

Umkristallisieren aus Hexan ergab das Produkt **3** als kleine, weiße Nadeln (0.739 g, 69 %).

Polymorfer Produkt **3*** wurde bei der Kristallisation aus Diethylether erhalten.

Analytische und spektroskopische Daten von **3**:

Schmelzpunkt: 179.1 °C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -38.56$, (c = 10.4 M in Hexan)

IR: $\nu(\text{P-H}) = 2274(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$

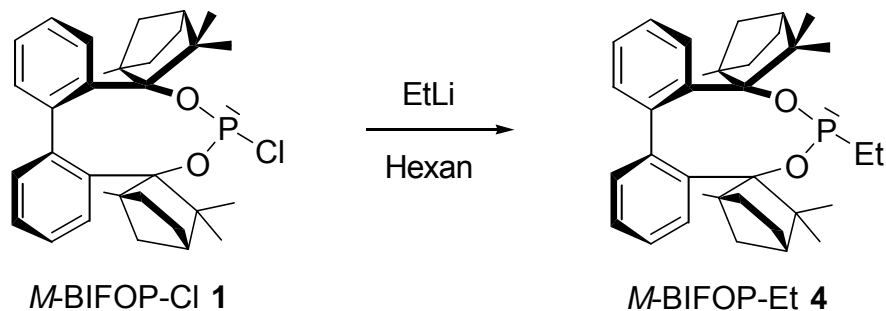
$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3), δ : 139.67; $^1\text{J}(\text{P-H}) = 214.5 \text{ Hz}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ :

0.07 (1H,s), 0.30 (3H,s), 0.50 (3H,s), 0.66 (3H,s), 0.74 (3H,s), 1.19-1.59 (10H,m), 1.61 (3H,s), 1.67 (3H,s), 1.82 (2H,t), 2.39 (2H,t), 6.86 (1H,d), 6.91 (1H,d, $^1\text{J}(\text{P-H}) = 214.5 \text{ Hz}$), 7.04 (2H,t), 7.14 (1H,d), 7.18 (2H,t), 7.56 (1H,t).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ :

20.26, 22.04, 23.80, 24.00, 28.85, 29.22, 36.39, 36.48, 36.58, 36.64, 44.99, 46.17, 48.58, 49.53, 53.87, 55.88, 92.99, 95.31, 123.98, 124.21, 124.45, 124.84, 128.94, 129.51, 133.01, 134.55, 141.25, 141.87, 145.24, 146.76.

5.2.5 Synthese von *M*-BIFOP-Et **4**

***M*-BIFOP-Et (**4**):** *M*-BIFOP-Cl **1** (1.0 g, 2.2mmol) wurde in Hexan (40 ml) gelöst und langsam Ethyllithium (0.5 M in Benzol/Cyclohexan, 22 ml, 11 mmol) dazugetropft. Das Gemisch wurde 24 h im Rückfluss gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 30 ml Toluol aufgenommen, 1 h bei RT gerührt und LiCl über Celite abfiltriert. Nach der Reinigung durch flash-Chromatographie (Kieselgel, Hexan) und Umkristallisieren aus Pentan wurde das Produkt in Form weißer Kristallen erhalten (0.598 g, 53 %).

Analytische und spektroskopische Daten von **4**:

Schmelzpunkt: 135.9 °C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -43.25$, (c = 2.6 M in Hexan)

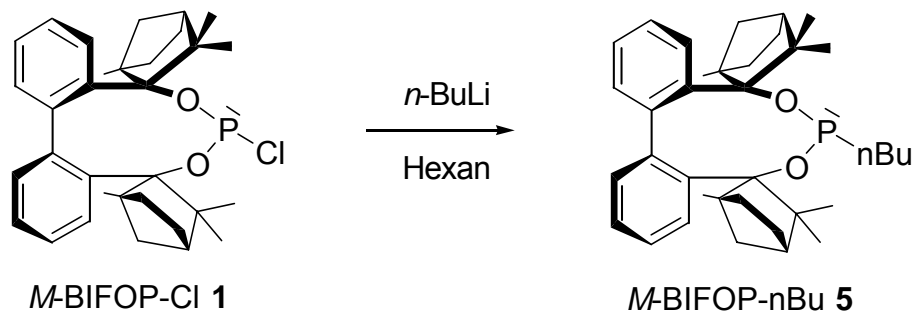
^{31}P -NMR (CDCl_3): δ : 167.47

^1H -NMR (CDCl_3) δ :

0.65 (6H,s), 0.71 (6H,s), 1.11-0.97 (10H,m), 1.37-1.24 (4H,m), 1.71-1.56 (4H,m), 2.22-2.15 (2H,m), 2.39 (1H,d), 2.43 (1H,d), 2.85 (3H,d), 6.92 (2H, d), 7.11 (2H,t), 7.22 (2H,t), 7.59 (2H,d).

^{13}C -NMR (CDCl_3), δ :

17.57, 21.22, 23.71, 30.05, 34.05, 42.53, 42.92, 45.29, 46.49, 49.20, 54.72, 61.36, 69.16, 71.21, 86.14, 91.36, 124.36, 124.77, 129.94, 131.11, 141.22, 144.08.

5.2.6 Synthese von *M*-BIFOP-*n*Bu **5**

***M*-BIFOP-*n*Bu (5):** *M*-BIFOP-Cl **1** (1.0 g, 2.2mmol) wurde in 30 ml Hexan gelöst mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 6.7 ml, 11 mmol) versetzt und 24 h im Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 20 ml Toluol versetzt und 1 h bei RT gerührt. Das LiCl wurde über Celite abfiltriert. Das erhaltene Produkt (0.763 g, 70%) wurde durch Umkristallisation aus Diethylether in der Form weißer Nadeln isoliert.

Analytische und spektroskopische Daten von **5**:

Schmelzpunkt: 130.8 °C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -74.31$, (c = 4.5 in Hexan)

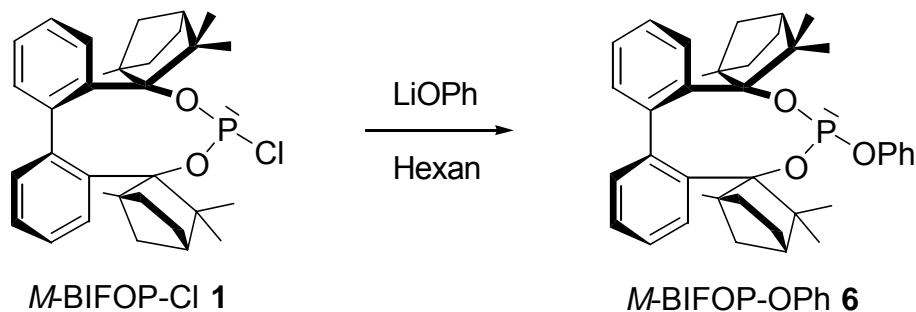
^{31}P -NMR (CDCl_3): δ : 166.94

^1H -NMR (CDCl_3): δ :

0.85-0.74 (6H,m), 1.29-0.98 (12H,m), 1.47-1.40 (4H,m), 1.67-1.54 (8H,m), 1.84–1.78 (4H,m), 2.03 (3H,d), 4.86 (2H,d), 7.09-7.04 (2H,m), 7.15-7.11 (2H,m), 7.24 (1H, d), 7.28 (1H,d), 7.44 (1H,d), 7.47 (1H,d).

^{13}C -NMR (CDCl_3), δ :

13.61, 20.61, 21.37, 22.05, 22.37, 22.59, 23.43, 23.65, 26.88, 27.29, 27.64, 28,39, 29.63, 33.27, 38.72, 42.68, 45.10, 45.42, 49.43, 51.25, 52.25, 63.26, 106.10, 123.940, 124.16, 124.88, 125.04, 132.87, 133.01, 133.16, 133.68, 136.43, 145.83, 160.62.

5.2.7 Synthese von **M-BIFOP-OPh 6**

M-BIFOP-O-Ph (6): Zu einer Lösung von *M*-BIFOP-Cl **1** (1.0 g, 2.2 mmol) in 25 ml abs. Hexan wurde langsam bei RT eine Lösung von Lithiumphenolat (synthetisiert aus Phenol (1.41 g, 11 mmol) und *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 6.9 ml, 11 mmol) dazugetropft und 24 h im Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 50 ml Toluol versetzt und eine weitere Stunde bei RT gerührt. Das LiCl wurde über Celite abfiltriert und Toluol entfernt. Nach der Reinigung durch flash-Chromatographie (Kieselgel, Hexan/Diethylether, 4:1) wurde das Produkt aus Pentan umkristallisiert. Das Produkt wurde als weiße, nadelförmige Kristalle erhalten (0.494 g, 40 %).

Analytische und Spektroskopische Daten von **6**:

Schmelzpunkt: 124.8 °C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -20.05$, ($c = 1.9$ in Hexan)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3), δ : 129.96

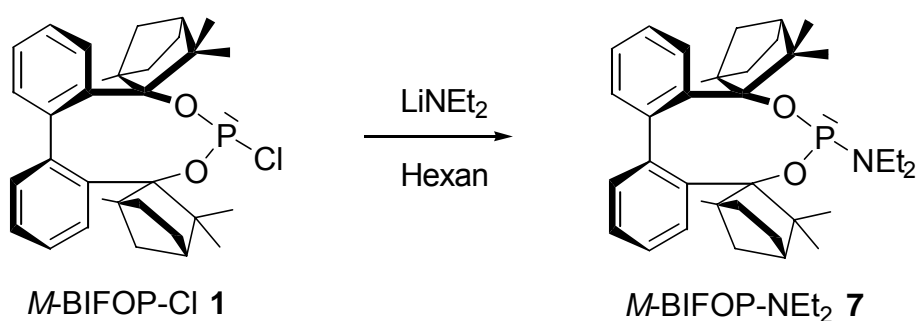
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ :

0.50 (1H,s), 0.69-0.64 (1H,m), 0.83 (3H,s), 0.94-0.92 (4H,m), 1.02-0.99 (4H,m), 1.08 (3H,s), 1.51-1.20 (8H,m), 1.80-1.62 (3H,m), 2.00-1.90 (1H,m), 2.20-2.14 (1H, m), 2.55-2.28 (2H,m), 2.79(1H,d), 7.08-7.00(3H,m), 7.32-7.15 (6H,m), 7.56 (1H,d), 7.67 (1H,d), 8.42 (1H,d).

^{13}C -NMR (CDCl_3), δ :

15.30, 16.07, 18.22, 22.36, 23.17, 23.97, 24.15, 25.40, 26.44, 26.46, 33.03, 36.01, 38.37, 42.35, 42.49, 44.13, 48.81, 49.54, 52.12, 53.71, 123.84, 123.96, 124.38, 125.28, 125.84, 126.54, 129.37, 131.87, 133.03, 133.44, 133.69, 134.39, 135.16, 137.59, 143.17, 143.89.

5.2.8 Synthese von *M*-BIFOP-NEt₂ 7



***M*-BIFOP-NEt₂ (7):** Die Lösung von Lithiumdiethylamin (synthetisiert aus Diethylamin (0.8 g, 11 mmol) in 10 ml Hexan und *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 6.9 ml, 11 mmol) wurde 5 h bei RT gerührt. Danach wurde eine Lösung von *M*-BIFOP-Cl **1** (1.00 g, 2.2 mmol) in 35 ml abs. Hexan langsam dazugegeben und 24 h im Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 50 ml Toluol versetzt und 1 h bei RT gerührt. Das LiCl wurde über Celite abfiltriert und das Toluol im Vakuum entfernt. Durch flash-Chromatographie (Kieselgel, Hexan) wurde das Produkt (weiße Nadeln) gereinigt und aus Diethylether umkristallisiert (0.501 g, 41 %).

Analytische und spektroskopische Daten von **7**:

Schmelzpunkt: 219.9 °C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -119.46$, (c = 2.2 in Hexan)

^{31}P -NMR (CDCl_3), δ : 126.42

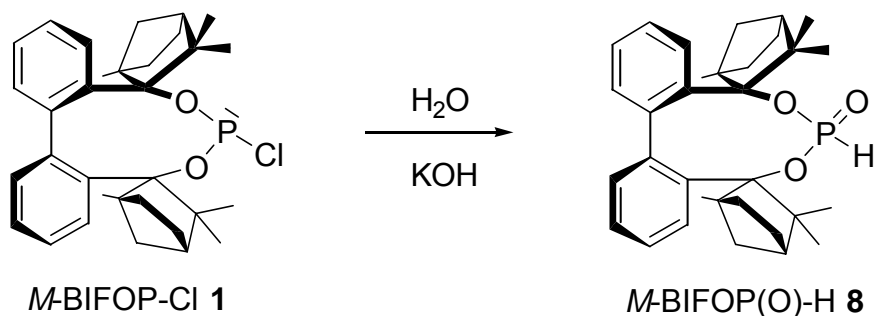
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ :

$\delta = 0.70$ (3H,s); 0.75 (3H,t); 1.15 (11H,m); 1.41 (3H,m); 1.75 (3H,m); 2.24 (1H,t); 2.47 (1H,d); 2.90 (1H,s); 6.96 (1H,d); 7.14 (1H,t); 7.26 (1H,t); 7.63 (1H,d).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ :

17.62, 17.90, 21.27, 23.76, 30.10, 30.59, 34.09, 34.30, 42.23, 42.56, 46.52, 49.23, 49.46, 54.74, 86.16, 86.88, 123.83, 124.40, 129.95, 141.24, 144.09, 145.0.

5.2.9 Synthese von *M*-BIFOP(O)-H **8**



***M*-BIFOP(O)-H (8):** Zu festem *M*-BIFOP-Cl **1** (5.33 g, 10.2 mmol) wurden 1 g KOH und 50 ml Wasser dazugegeben und 5 Tage im Rückfluss gekocht. Das Wasser wurde entfernt und der Rückstand wurde getrocknet. Durch das Umkristallisieren aus Diethylether wurde das Produkt (4.96 g, 96 %) als weißer Feststoff erhalten.

Analytische und Spektroskopische Daten von **8**:

Schmelzpunkt: 199.6 °C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -46.93$, (c = 1.9 in Hexan)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3), δ : 2.54; $^1\text{J(P-H)} = 700.2$ Hz

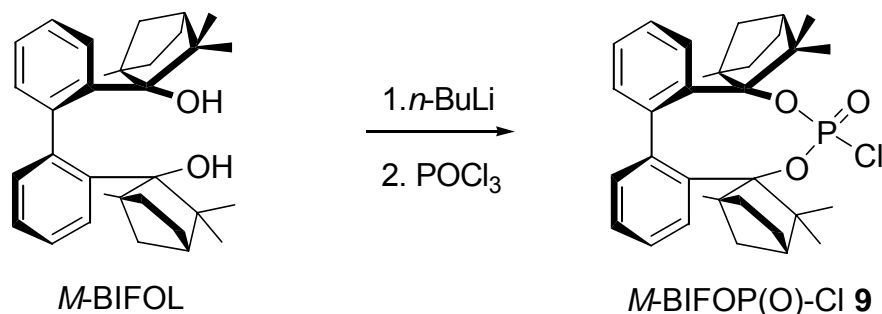
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ :

0.25 (s, 3H); 0.48 (s, 3H); 0.66 (s, 3H); 0.72 (s, 3H); 1.53 (s, 3H); 1.33-1.48 (m, 3 H); 1.60-1.74 (m, 8H). 5.47 (d, 1H $^1\text{J}(\text{H-P})=700.2$ Hz), 6.84 (d, 1H); 7.08 (t, 1H); 7.185-7.28 (m, 4H); 7.47 (d, 1H); 7.63 (d, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ :

18.91, 20.25, 21.12, 21.98, 23.43, 23.63, 28.55, 28.96, 35.29, 35.37, 44.33, 45.12, 49.01, 50.01, 48.62, 50.14, 48.74, 50.28, 96.326, 96.43, 124.66, 125.11, 125.67, 125.94, 128.27, 128.70, 133.83, 135.81, 138.77, 138.88, 143.18, 145.04.

5.2.10 Synthese von *M*-BIFOP(O)-Cl **9**



***M*-BIFOP(O)-Cl (9):** Zu einer Lösung von *M*-BIFOL (0.917 g, 2 mmol) in Hexan (25 ml) wurde *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 2.45 ml, 4 mmol) langsam bei 0°C dazugegeben und 1 h gerührt. Danach wurde das Phosphorylchlorid (0.18 ml, 2 mmol) dazugegeben und 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen und 1 h gerührt. Das LiCl wurde über Celite abfiltriert und das Toluol im Vakuum entfernt. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton wurde das Produkt als weiße, feine kristalline Nadeln erhalten (0.916 g, 85 %).

Analytische und spektroskopische Daten von **9**:

Schmelzpunkt: 139.2 °C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -116.68$, (c = 4.2 in Hexan)

^{31}P -NMR (CDCl_3), δ : -9.86

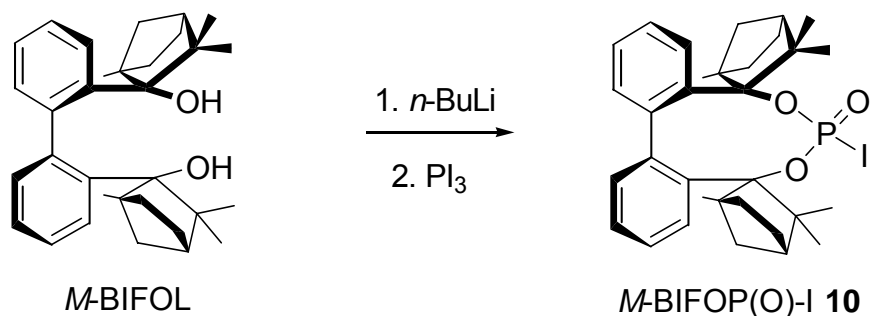
^1H -NMR (CDCl_3), δ :

0.29 (1H,s), 0.50 (1H,s), 0.71-0.66 (9H,m), 0.86 (1H,m), 1.11–0.97 (6H,m), 1.75-1.33 (12H,m), 2.43-2.39 (2H,m), 2.86 (1H,t), 6.89 (1H,d), 6.92 (1H,d), 7.11 (1H,t), 7.28-7.20 (3H,m), 7.67-7.56 (2H,m).

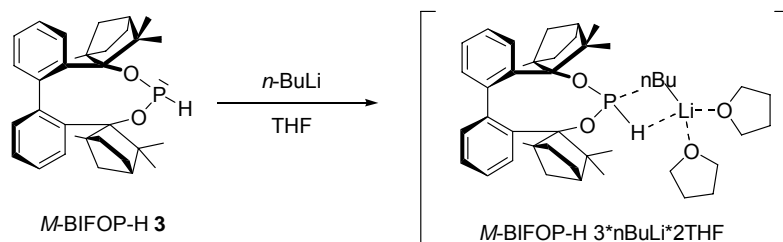
^{13}C -NMR (CDCl_3), δ :

16.63, 16.72, 20.31, 22.81, 27.94, 29.15, 33.14, 41.59, 41.63, 44.58, 45.59, 48.30, 53.82, 55.30, 123.46, 123.89, 127.22, 129.03, 130.21, 133.37, 140.32, 143.18.

5.2.11 Synthese von ***M*-BIFOP(O)-I 10**



***M*-BIFOP(O)-I (10)**: Zu einer Lösung von *M*-BIFOL (1.05 g, 2.3 mmol) in abs. THF (10 ml) wurde bei -20°C *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 2.81 ml, 4.6 mmol) langsam dazugetropft. Das Gemisch wurde 30 min bei -20°C und eine weitere Stunde bei RT gerührt. Nach dem Abkühlen (-20°C) wurde PI_3 (0.946 g, 2.3 mmol) langsam dazugegeben und weitere 48 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol (10 ml) gelöst und LiCl über Celite abfiltriert. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Diethylether/Hexan 1:4) und Umkristallisation aus Aceton wurde das Produkt als kleine, leicht gelbliche kristalline Nadeln erhalten (0.790 g, 83%), die sich bei RT zersetzen. Wegen der Temperaturempfindlichkeit des Produkts wurde außer einer Röntgenstrukturanalyse keine weitere Charakterisierung vorgenommen.

5.2.14 Synthese von **M-BIFOP[⊖] 11**

Das *M*-BIFOP-H **3** (1.46 g, 3 mmol) wurde in 5 ml abs. THF gelöst und langsam bei RT das *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 3.75 ml, 6 mmol) dazugegeben. Nach 2, 4, 6 und 24 h Rühren wurden ³¹P-NMR-Spektrum aufgenommen.

³¹P-NMR-Daten von **11**:

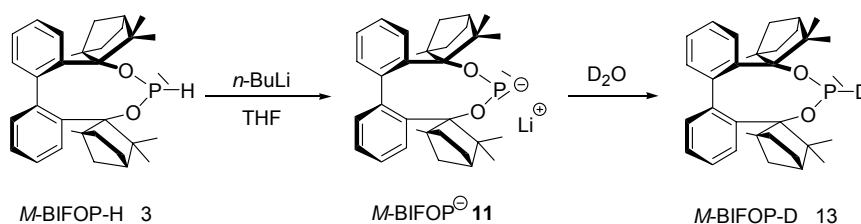
³¹P-NMR (Toluol-d₈), δ -69.216 ppm

³¹P{H}-NMR (Toluol-d₈), $^1J(\text{P,H}) = 194$ Hz

5.2.15 Synthese von **M-BIFOP(O)[⊖] 12**

M-BIFOP(O)[⊖] 12: *M*-BIFOP(O)-H **8** 1 g (0.002 mol) wurde in 20 ml THF gelöst und langsam 3.8 ml *n*-BuLi (1 M in Hexan, 0.006 mol) bei RT dazugegeben und 4 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹P-NMR (Toluol-d₈), δ 137.6 ppm

5.3.16 Synthese von **M-BIFOP-D 13**

M-BIFOP-D 13: *M*-BIFOP-H **3** (1.46 g, 3 mmol) wurde in 20 ml abs. Hexan gelöst und langsam bei RT mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 7.5 ml, 12 mmol) versetzt und 2 h auf 60°C erwärmt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf RT gebracht und vorsichtig mit D₂O hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und das Hexan im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als weiße Kristalline erhalten (1.26 g, 86%, 2.6 mmol).

Analytische und spektroskopische Daten von **13**:

Schmelzpunkt: 201.90 °C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -36.02$ (c = 0.86 M in Hexan)

³¹P-NMR (CDCl₃), δ: 35.06, 34.50, 33.90 ¹J(P-D) = 68 Hz

¹H-NMR (CDCl₃), δ:

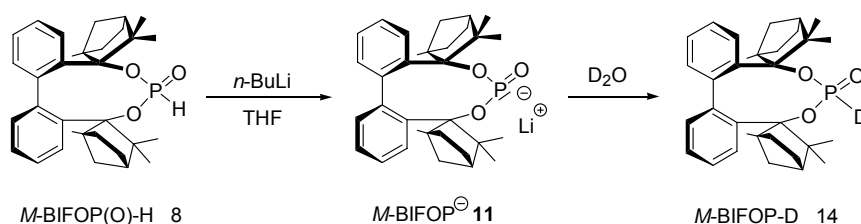
1.44-1.70 (6H,m), 2.01-2.19 (3H,m), 2.44-2.78 (2H,m), 2.88 (4H,s), 2.97 (1H,s), 7.45-7.52 (1H,m), 7.55-7.59 (2H,m), 7.65-7.72 (1H,m).

¹³C-NMR (CDCl₃), δ:

17.04, 17.89, 18.01, 22.47, 22.99, 27.37, 27.55, 37.89, 44.41, 79.76, 80.03, 109.31, 139.37, 140.86, 145.46, 146.87.

MS : [M⁺] = 490.65

5.3.17 Synthese von *M*-BIFOP(O)-D **14**



M-BIFOP(O)-D 14: M-BIFOP(O)-H **8** 1 g (0.002 mol) wurde in 20 ml THF gelöst und langsam 3.8 ml *n*-BuLi (1 M in Hexan, 0.006 mol) bei RT dazugegeben und 4 h gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig mit D₂O hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und das Hexan im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als weiße Kristalline erhalten (0.89 g, 88%, 1.7 mmol).

Analytische und spektroskopische Daten von **14**:

Schmelzpunkt: 201.90 °C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -36.02$ (c = 0.86 M in Hexan)

³¹P-NMR (CDCl₃), δ: 35.06, 34.50, 33.90 $^1J(\text{P-D}) = 68$ Hz

¹H-NMR (CDCl₃), δ:

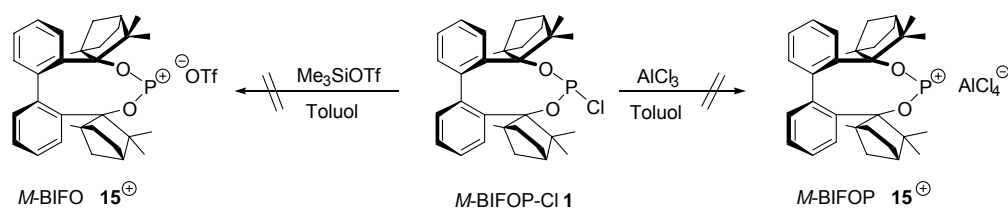
1.44-1.70 (6H,m), 2.01-2.19 (3H,m), 2.44-2.78 (2H,m), 2.88 (4H,s), 2.97 (1H,s), 7.45-7.52 (1H,m), 7.55-7.59 (2H,m), 7.65-7.72 (1H,m).

¹³C-NMR (CDCl₃), δ:

17.04, 17.89, 18.01, 22.47, 22.99, 27.37, 27.55, 37.89, 44.41, 79.76, 80.03, 109.31, 139.37, 140.86, 145.46, 146.87.

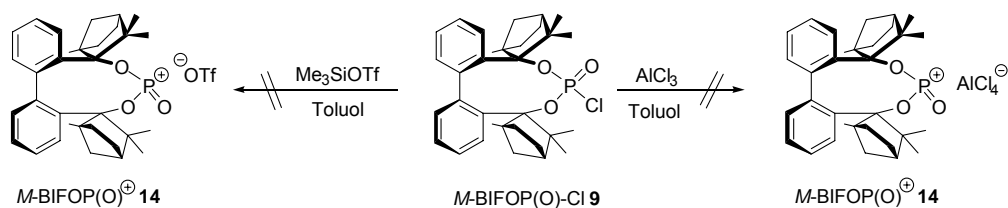
MS : [M⁺] = 490.65

5.3.18 Synthese von **M-BIFOP[⊕] 15**



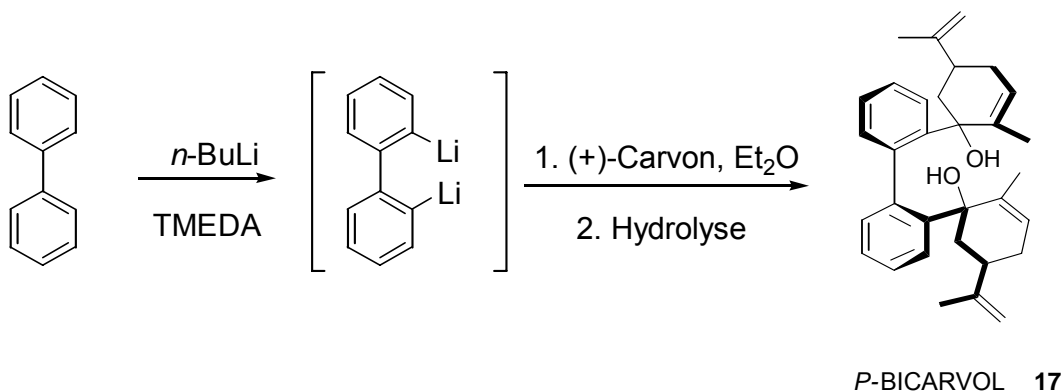
***M*-BIFOP[⊕] 15:** Der *M*-BIFOP-Cl **1** (1.05 g, 2.3 mmol) wurde in Toluol gelöst und mit Trimethylsilyltriflat bzw. mit Aluminiumtrichlorid bei angegebenen Bedingungen durchgeführt. Jeder Reaktionsansatz wurde mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht (Tabelle 10).

5.3.19 Synthese von *M*-BIFOP(O)[⊕] 16



***M*-BIFOP(O)[⊕] 16:** Der *M*-BIFOP(O)-Cl **9** (1.08 g, 2 mmol) wurde in Toluol gelöst und mit Trimethylsilyltriflat bzw. mit Aluminiumtrichlorid bei angegebenen Bedingungen durchgeführt (Tabelle 11). Jeder Reaktionsansatz wurde mit Hilfe der ³¹NMR-Spektroskopie untersucht.

5.2.20 Synthese von *P*-BICARVOL 17



***P*-BICARVOL (17):** Im einen Dreihalskolben wurden Biphenyl (4.7 g, 30 mmol), TMEDA (11 ml, 30 mmol) und *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 37.5 ml, 60 mmol) 18 h bei RT gerührt und danach bei -20°C aufbewahrt. Das lithiierte Biphenyl (orange Kristalle) wurde von der Mutterlauge befreit und in 150 ml Diethylether gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt, das (+)-Carvon (6.0 ml, 60 mmol) dazugetropt und 36 h bei RT gerührt. Nach der hydrolytischen Aufarbeitung wurden die organischen Phasen

vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt (8.50 g, 62%) aus Methanol umkristallisiert.

Analytische und spektroskopische Daten von **17**:

Schmelzpunkt: 139.2 °C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = 63.70$, (c = 1.7 in Hexan)

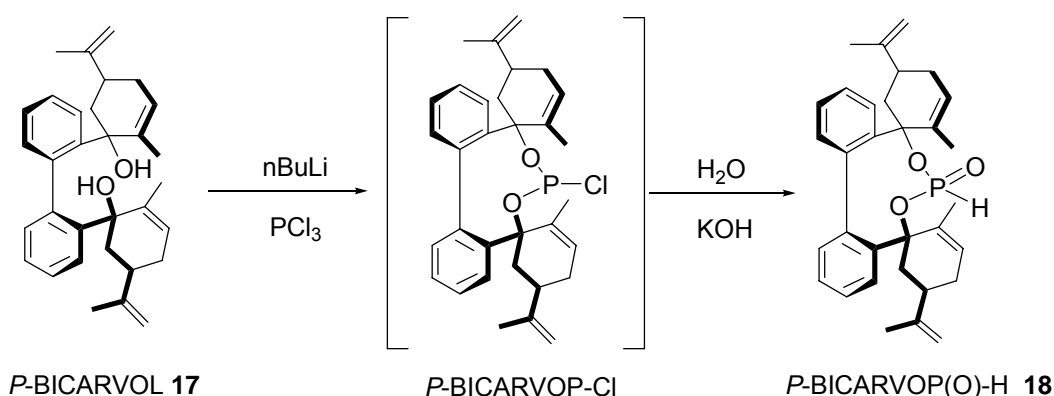
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ :

1.79-1.82 (7H,m), 2.11 (1H,d), 2.39-2.43 (3H,m), 3.73 (1H,s), 4.77 (1H,s), 4.83 (1H,s), 5.91 (1H,s), 7.23-7.26 (1H,m), 7.40-7.44 (1H,m), 7.45-7.46 (1H,m), 7.48-7.52 (1H,m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ :

18.41, 21.14, 31.55, 37.89, 44.41, 79.76, 109.31, 125.80, 126.46, 126.70, 129.59, 132.52, 137.37, 141.16, 142.46, 149.22.

5.2.21 Synthese von *P*-BICARVOP(O)-H **18**



***P*-BICARVOP(O)-H (18)**: In einem Dreihalskolben wurden 1.5 g (0.003 mol) *P*-BICARVOL **17** in 30 ml abs. Hexan gelöst, auf 0°C gekühlt und langsam 4.4 ml *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 0.007 mol) dazugegeben. Das gelbe Gemisch wurde 1 h bei 0°C dann 1 h bei RT gerührt und anschließend wieder auf 0°C abgekühlt. 0.41 g PCl_3 (0.003 mol) wurden innerhalb von 1 h vorsichtig dazugegeben und 2h bei dieser

Temperatur weitergerührt. 0.1 g KOH (0.001 mol) wurden in 20 ml H₂O gelöst und die Lösung innerhalb von 1 h dazugetrocft. Es wurden weitere 2 Tage bei RT gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über NaSO₄ getrocknet und Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Umkristallisation aus Diethylether lieferte das Produkt als weißes, feines Pulver (1.298 g, 77%, 0.0023 mol).

Analytische und spektroskopische Daten von **18**:

Schmelzpunkt: 198.5 °C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = 45.96$, (c = 2.3 M in Hexan)

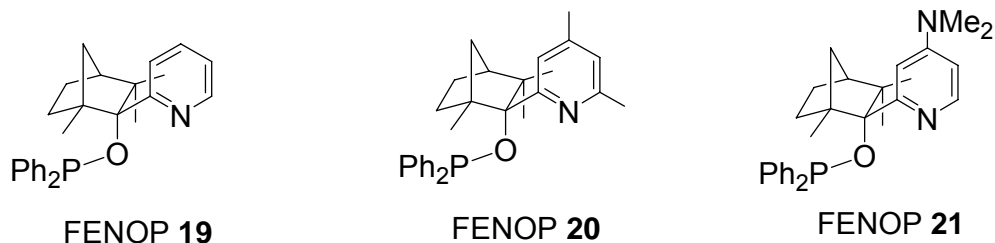
³¹P-NMR (CDCl₃), δ: 7.374; ¹J(P-H) = 683 Hz

¹H-NMR (CDCl₃), δ:

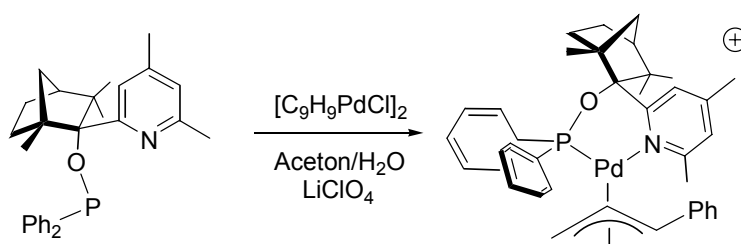
1.49-1.76 (12H,m), 1.98-2.09 (16H,m), 2.34-2.61 (3H,m), 2.74 (3H,s), 2.88 (1H,s), 5.33 (6H,s), 7.13-7.20 (4H,m), 7.40-7.44 (2H,m), 7.45-7.46 (2H,m), 7.48-7.52 (4H,m).

¹³C-NMR (CDCl₃), δ:

13.41, 13.88, 14.22, 14.78, 17.89, 18.01, 18.13, 18.78, 22.47, 22.99, 27.67, 27.54, 37.84, 28.19, 28.54, 30.65, 31.55, 37.89, 44.41, 79.76, 80.03, 80.34, 80.92, 109.31, 125.80, 126.46, 125.75, 126.59, 130.52, 131.55, 132.28, 132.76, 137.37, 141.16, 142.46, 143.65.

5.4.22 Synthese von **FENOPs 19**5.4.23 Synthese von **FENOPs 20**5.4.24 Synthese von **FENOPs 21**

Die Synthesen von **FENOPs 19**, **20** und **21** wurden nach der Vorschrift von *Dissertationsarbeit* von T. Löschmann durchgeführt.^{30d}

5.4.25 Synthese von (η^3 -Allyl)-Pd(**20**)-Komplex **22**

(η^3 -Allyl)-Pd(20**)-Komplex **22**:** 41.6 mg (0.09 mmol) **FENOP 20** und 25.9 mg (0.05 mmol) $(C_9H_9PdCl)_2$ werden in 1 ml Aceton gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser gelben Lösung werden 80.3 mg (0.5 mmol) Lithiumperchlorat gelöst in 1 ml Aceton zugegeben. Man rührt weitere 30 Minuten, entfernt das Aceton im Vakuum und löst den gelben Feststoff in 1 ml Methanol. Es wird so lange Wasser (~ 3 ml) zugegeben bis kein gelber Niederschlag mehr entsteht. Die Lösung wurde abkanüliert und der Niederschlag an der Hochvakuumpumpe getrocknet. Der erhaltene hellgelbe Feststoff wird in einer heißen Toluol/THF-Mischung gelöst. Durch langsames Abkühlen der gesättigten gelben Reaktionslösung erhält man Einkristalle von (η^3 -Allyl)-Pd(**20**)-Perchlorat-Komplex.

Analytische und spektroskopische Daten von **22**:

Zersetzung 187°C

^{31}P -NMR (CDCl_3), δ : 126.76

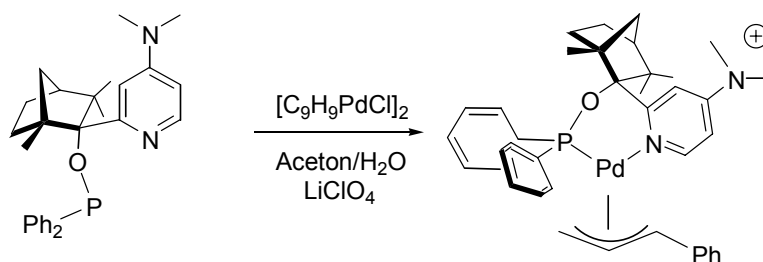
^{13}C -NMR (CDCl_3), δ :

10.41, 13.86, 14.22, 14.78, 17.89, 18.01, 18.13, 18.78, 20.55, 22.47, 22.99, 27.67, 27.54, 37.84, 28.19, 28.54, 30.74, 31.55, 37.79, 44.41, 79.77, 80.03, 80.34, 80.92, 109.31, 125.80, 126.46, 126.75, 127.39, 130.52, 131.55, 132.28, 132.76, 137.37, 141.16, 142.46, 144.65, 144.96, 145.24, 384.

^1H -NMR (CDCl_3), δ :

0.50 (s, 3H); 1.10 (s, 3H); 1.32-1.40 (m, 1H, 6-*exo*; m, 2H); 1.75 (s, 3H); 1.80 (m, 4H), 2.05 (m, 4H), 2.25 (m, 2H), 2.55 (m, 1H); 2.95 (m, 1H), 5.12 (m, 1H), 6.45 (m, 1H), 6.80-7.80 (m, 18H); 9.40 (m, 1H).

5.4.26 Synthese von (η^3 -Allyl)-Pd(**21**)-Komplex **23**



(η^3 -Allyl)-Pd(21**)-Komplex **23**:** 42.1 mg (0.1 mmol) FENOP **21** und 25.9 mg (0.05 mmol) $(\text{C}_9\text{H}_9\text{PdCl})_2$ werden in 1 ml Aceton gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser gelben Lösung werden 80.3 mg (0.5 mmol) Lithiumperchlorat gelöst in 1 ml Aceton zugegeben. Man rührt weitere 30 Minuten, entfernt das Aceton im Vakuum und löst den gelben Feststoff in 1 ml Methanol. Es wird so lange Wasser (~ 3 ml) zugegeben bis kein gelber Niederschlag mehr entsteht. Die Lösung wird abkanüliert und der Niederschlag an der Hochvakuumpumpe getrocknet. Der erhaltene gelbe Feststoff wird in einer heißen Toluol/THF-Mischung gelöst. Durch

langsames Abkühlen der gesättigten gelben Reaktionslösung erhält man Einkristalle
Einkristalle von $(\eta^3\text{-Allyl})\text{-Pd(21)}\text{-Perchlorat-Komplex}$.

Analytische und spektroskopische Daten von **23**:

Zersetzung 201.4°C

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3), δ : 122.65

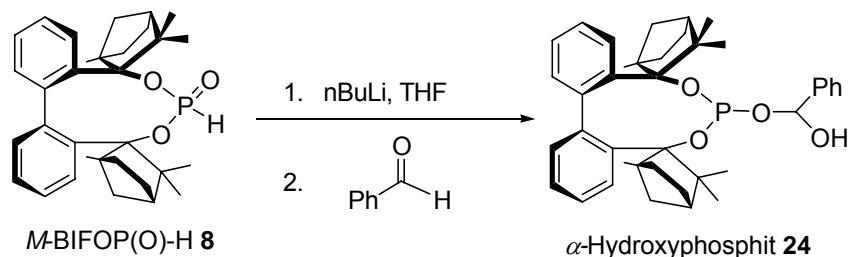
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ :

13.41, 13.88, 14.22, 14.78, 17.89, 18.01, 18.13, 18.78, 22.47, 22.99, 27.67, 27.54,
37.84, 28.19, 28.54, 30.65, 31.55, 37.89, 44.41, 79.76, 80.03, 80.34, 80.92, 109.31,
125.80, 126.46, 125.75, 126.59, 130.52, 131.55, 132.28, 132.76, 137.37, 141.16,
142.46, 143.65.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ :

0.46 (s, 3H); 1.03 (s, 3H); 1.32-1.40 (m, 6H), 1.75 (m, 6H); 1.89 (m, 4H), 2.15 (m,
4H), 2.26 (m, 2H), 2.55 (m, 1H); 2.95 (m, 1H), 5.12 (m, 1H), 6.45 (m, 1H), 6.52-7.60
(m, 18H); 9.530 (m, 1H).

5.3.27 Synthese von **M-BIFOP-O-CH(OH)-Ph 24**



M-BIFOP-O-CH(OH)-Ph 24 ($\alpha\text{-Hydroxyphosphit}$): Das **M-BIFOP(O)-H 8** (0.505 g, 1 mmol) wurde in abs. THF (10 ml) gelöst und mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.88 ml, 3 mmol) versetzt. Nach der Reaktionszeit von 4 h (*n*-BuLi) wurde das Gemisch $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch untersucht ($^{31}\text{P-NMR}$, δ 137.601 ppm, Toluol-d8).

M -BIFOP(O)[⊖] **12** wurde mit Benzaldehyd (0.51 ml, 5 mmol) umgesetzt und 24 h bei RT gerührt.

Analytische und spektroskopische Daten von **α-Hydroxyphosphit 24**:

³¹P-NMR (CDCl₃), δ 37.769 ppm (n-BuLi)

³¹P{H}-NMR (CDCl₃), ¹J(P,H) = 576.5 Hz

Schmelzpunkt: 117.6 °C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -37.80^\circ$ (1 M in Hexan)

¹H-NMR (CDCl₃), δ:

0.60-0.86 (9H,m), 1.03-1.35 (11H,m), 1.38-1.51 (3H,m), 1.55-1.79 (3H,m), 3.87 (1H,s, O-CH-), 4.92-5.09 (1H,m, O-H), 7.13-7.20 (4H,m), 7.22-7.31 (6H,m), 7.36-7.47(3H,m).

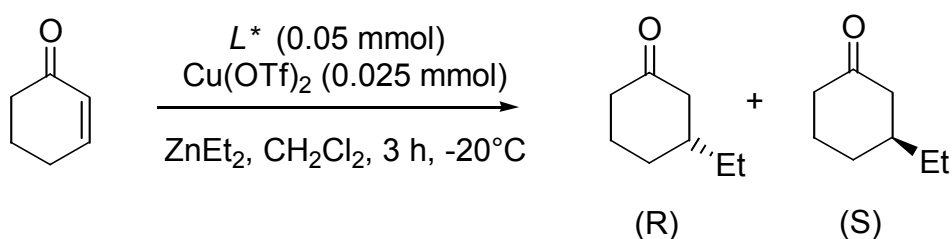
¹³C-NMR (CDCl₃), δ:

16.64, 16.99, 18.89, 20.01, 21.15, 21.96, 23.41, 23.56, 28.53, 28.95, 35.30, 42.23, 44.31, 45.10, 46.28, 49.03, 50.00, 53.99, 55.68, 82.52, 91.00, 93.51, 95.40, 95.89, 97.31, 97.83, 122.13, 124.65, 125.11, 125.66, 125.93, 128.26, 128.67, 131.59, 133.81, 135.80, 138.54, 142.59, 144.56 .

IR-Spektren:	M -BIFOP(O)-H 8 :	ν 2451 cm ⁻¹ (P-H), ν 1261 cm ⁻¹ (P=O),
	α-Hydroxyphosphit 24 :	ν 3303 cm ⁻¹ (O-H), ν 1010 cm ⁻¹ (P-O-C).

5.3 Kupfer(I)-katalysierte 1,4-Addition

Die Prozedur für die konjugierte 1,4-Addition von ZnEt_2 an 2-Cyclohexen-1-on:



Im Dreihalskolben wurden Cu(OTf)_2 (9 mg, 0.025 mmol), CH_2Cl_2 (3 ml) und der entsprechende Phosphonit-Ligand *M*-BIFOP- $\text{X}_{(1-7)}$ (0.05 mmol) eine halbe Stunde bei RT gerührt. Nach Abkühlung auf -40°C wurde langsam ZnEt_2 (1 M Lösung in Hexan, 7 ml, 7 mmol) dazugetropft und langsam auf -20°C erwärmt. Danach wurde 2-Cyclohexen-1-on (0.49 ml, 5 mmol) tropfenweise dazugegeben, 3 h gerührt und mit 2 M HCl (5 ml) versetzt. Nach der Zugabe von Diethylether (10 ml) bei 0°C wurde die Lösung so lange gerührt, dass sie farblos wurde. Die organische Phase wurde abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte durch flash-Chromatographie (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 4:1). Die Umsetzung (bezogen auf *n*-Dekan als Standard) und der Enantiomerenüberschuss wurde durch GC bestimmt (chirale Säule: Lipodex E, 50 m, $T = 74^\circ\text{C}$, $t_{\text{R}} = 22.6$ min (R) Enantiomer, $t_{\text{S}} = 24.5$ min (S) Enantiomer).

Analytische und spektroskopische Daten von **3-Ethylcyclohexanon**:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ :

0.50-0.63 (3H, m); 0.99-1.15 (3H, m); 1.28-1.44 (2H, m); 1.58-1.78 (3H, m); 1.95-2.21 (3H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ :

11.15 (C-8); 25.11 (C-7); 29.11 (C-4); 30.71 (C-5); 40.69 (C-3); 41.25 (C-6); 47.59 (C-2); 211.55 (C-1).

Peak	Retentionszeit/min	Fläche/%
Edukt	18.0	0.05723
R-Enantiomer	22.6	9.73371
S-Enantiomer	24.5	1.89048
Standard	67.6	88.31858

$$\text{Umsatz (\%)} = 100 - \frac{\text{FE/FS}}{F_1}$$

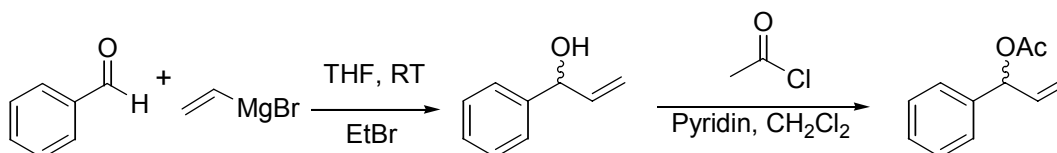
FE: Fläche von Edukt
 FS: Fläche von Standard (nDekan)
 F_1 : Mittelwert von (FE/FS)/100% Edukt

$$\text{ee (\%)} = \frac{(\text{FP}_R - \text{FP}_S)}{(\text{FP}_R + \text{FP}_S)} * 100$$

FP_R : Fläche von R-Enantiomer
 FP_S : Fläche von S-Enantiomer

5.4 Allylische Substitution

Zunächst wurde die Synthese von 1-Phenylallylacetat durchgeführt:



0.8 g Magnesium (0.033 mol) wurden in einem Dreihalskolben ausgeheizt und 10 ml abs. THF und 0.1 ml Ethylbromid dazugegeben. Das Vinylbromid 33 ml (0.033 mol) wurde langsam zugetropft ($T < 40\text{ }^\circ\text{C}$) und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. In einem zweiten Kolben wurden 3.35 ml (0.033 mol) Benzaldehyd in 20 ml abs. THF vorgelegt und die Lösung auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die Vinylmagnesiumbromid-Lösung wurde langsam dazugetropft und weitere 2 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach der Zugabe von 40

ml Diethylether wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter NH_4Cl -Lösung versetzt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und 1-Phenylallylalkohol (2.5 g, 0.019 mol, 57.6 %) durch die Vakuumdestillation (30 °C/1.3 mbar) als gelbes Öl isoliert.

Analytische und spektroskopische Daten von **1-Phenylallylalkohol**:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ :

2.87 (1H, C-OH); 3.60 (1H, CH-OH); 5.05-5.09 (1H, m, CH=CH₂); 5.19-5.25 (1H, d, J = 17.2 Hz, CH=CHH); 5.88-6.00 (1H, m); 7.17-7.26 (5H, m, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ :

67.91 (CH=C); 75.23 (C-OH); 114.95 (C=CH₂); 126.40, 127.64, 128.51 (ArC); 140.45 (quart. ArC).

IR: $\nu(\text{O-H}) = 3380 \text{ cm}^{-1}$

Sdp.: 30 °C / 1.3 mbar

Zur gekühlten Lösung (-20 °C) von 1-Phenylallylalkohol (4 g, 0.03 mol) in 8 ml (0.1 mol) frisch destillierten Pyridin wurde langsam eine Lösung von Acetylchlorid (6 ml, 0.08 mol) in 12 ml CHCl_3 dazugetropft. Es wurde 30 min bei 0 °C und 1 h bei Raumtemperatur weitergerührt (dunkel orange Lösung). Das Gemisch wurde in eine gekühlte (0°C), 3 %-iger H_2SO_4 -Lösung gegeben und 30 min gerührt. Die Chloroform Phase wurde entfernt und die wässrige Phase mit Diethylether gewaschen. Die vereinigte organische Phase wurde mit 5 %-iger Na_2CO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. 1-Phenylallylacetat (2.2 g, 0.012 mol, 41 %) wurde als farbloses Öl bei 60 °C/1.3 mbar erhalten.

Analytische und spektroskopische Daten von **1-Phenylallylacetat**:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ :

2.01 (3H, s, CH₃); 5.02-5.24 (2H, m, CH₂); 5.87-5.98 (1H, m, CH-OAc); 6.12-6.20 (1H, m, CH=CH₂); 7.21-7.26 (5H, m, ArH).

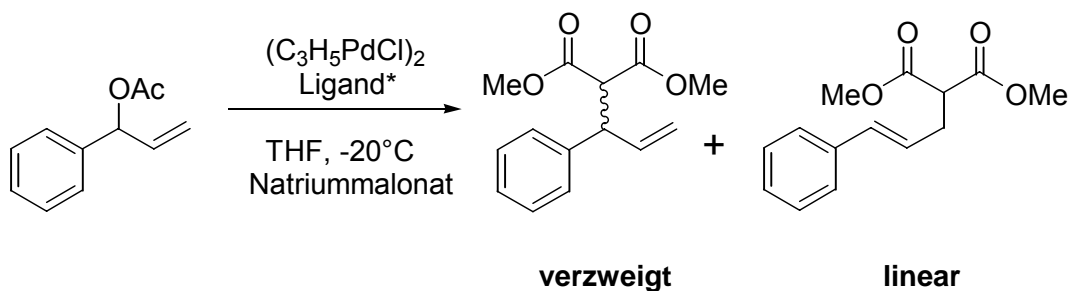
^{13}C -NMR (CDCl_3): δ :

21.26 (CH_3); 76.22 (C-OAc); 116.92 (CH=CH_2); 127.18, 128.19, 128.58 (ArC); 136.34 (CH=CH_2); 138.94 (quart. ArC); 169.95 (O-C(O)-CH_3) .

IR: $\nu(\text{Ester}) = 1734 \text{ cm}^{-1}$

Sdp.: $60 \text{ }^\circ\text{C} / 1.3 \text{ mbar}$

Katalyse mit Monophenylallylacetat nach der Malonat-Methode:



0.011 mmol Ligand und 0.0021 g (0.0055 mmol) $(\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ wurden in 1 ml abs. THF gelöst (gelbe Lösung) und 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurden 0.1 g (0.57 mmol) 1-Phenylallylacetat dazugegeben und das Gemisch auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. In einem separaten Kolben wurde 0.018 g Natriumhydrid in 1 ml abs. THF suspendiert und bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 0.132 g (1 mmol) Malonsäuredimethylester zugetropft. Die entstandene klare Lösung wurde auf $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und zu der Katalysatorlösung langsam dazugegeben und 12 h bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es folgte Hydrolyse mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung. Die organische Phase wurde über Kieselgel filtriert und die Detektion des Enantiomerenüberschusses wurde mit chirale HPLC (DAICEL-OD-H, Hexan/i-Propanol 99:1, 0.55 ml/min, $\lambda=220 \text{ nm}$, $t_{\text{R}} = 16.7 \text{ min (R)}$, 17.7 min (S)) bestimmt.

Die Regioselektivität der Katalyse (verzweigtes (A)- vs. lineares (B)- Produkt) wurde durch die Integration mit Hilfe ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Synthese von $[\text{Pd}/(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{I})(\text{Cl})]$ -Komplex:

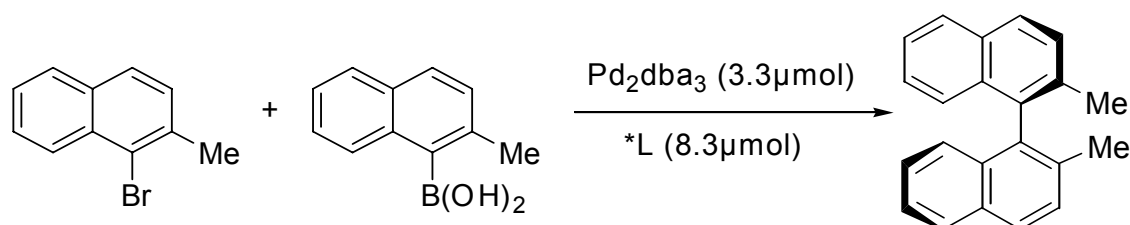
Wurde analog zu Synthese von (η^3 -Allyl)-Pd(20)-Komplex **22** durchgeführt.

^{31}P -NMR (CDCl_3), δ 132 (84%) und 129.9 (16%) ppm

Synthese von $[\text{Pd}/(\text{C}_3\text{H}_5)(\mathbf{3})(\text{Cl})]$ -Komplex: (Synthese s.o.)

^{31}P -NMR (CDCl_3), δ 121 (79%) und 119.4 (21%) ppm

5.4.1 Palladium(O)-katalysierte Suzuki-Kupplung



Zu 1.04 g Magnesium wurde eine Lösung von 1-Brom-2-Methylnaphtalen (6.1 ml, 38.8 mmol) in 25 ml THF dazugegeben. Das Gemisch wurde leicht erhitzt und 1 h gerührt. Danach wurde Trimethylborat (4.44 g, 42.7 mmol) langsam dazugegeben und weitere 2 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von 1 M HCl (12 ml) bildete sich ein grauer Niederschlag, es wurde weitere 4 h gerührt. Das Gemisch wurde mit CH_2Cl_2 (100 ml) versetzt und mit dest. Wasser (2x50 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Als Rückstand wurde gelbes Öl erhalten, das in Petrolether (20 ml, 60-80°C) gelöst wurde und anschließend noch mit 1 ml HCl versetzt wurde. Nach 3 h Rühren bei RT bildete sich ein weißer Niederschlag, der vom Lösungsmittel befreit wurde. Das Produkt (4.9 g, 68%, Smp. 125.8°C) wurde anschließend getrocknet.

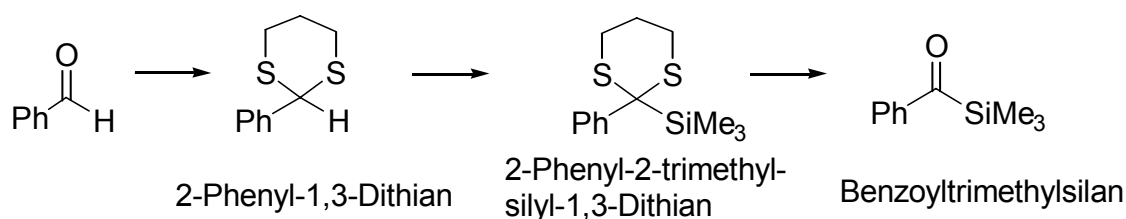
Der chirale Ligand (5 mol%, 8.3 μmol) und Pd_2dba_3 (2 mol%, 3.3 μmol) wurden in ein mit Toluol (3 ml) und H_2O (30 μl) gefüllten Schlenkkolben gegeben und 5 min gerührt. Danach wurden nacheinander 1-Brom-2-Methylnaphtalen (1 equiv, 0.165 mmol), K_3PO_4 (2.5 equiv. 0.413 mmol) und 2-Methyl-1-Naphthylborsäure (1.5 equiv. 0.248 mol) dazugegeben. Das Gemisch wurde

24 h bei 70°C gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der Reinigung durch flash-Chromatographie (Kieselgel, Hexan) wurde das Kupplungsprodukt 2,2'-Dimethyl-1,1'-Binaphthalen erhalten und mit HPLC untersucht (Chiralpak OD-H, 100% Hexan).

Durch die NMR und HPLC-Analyse konnten nur die Edukte beobachtet werden.

5.4.2 Enantioselektive Silyl-Benzoin-Kupplung

Zuerst wurde die Synthese von Phenyl-Acylsilan aus Benzaldehyd durchgeführt.



Synthese von **2-Phenyl-1,3-Dithian**:

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 5.1 ml (50.0 mmol) Benzaldehyd, 5.2 ml (51.3 mmol) 1,3-Propanedithiol und 35.0 g Molsieb (4 Å) in 50 ml abs. Dichlormethan gegeben. Bei 0 °C wurden langsam 25.1 ml (200.0 mmol) Bortrifluor-ethyletherat hinzuge tropft. Die Lösung wurde 2 h bei 0 °C und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Hydrolyse erfolgte mit gesättigter NaHCO₃-Lösung. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde zweimal aus Hexan umkristallisiert. Es konnten 7.8 g (40 mmol, 80 %) weiße Nadeln isoliert werden.

Analytische und spektroskopische Daten von **2-Phenyl-1,3-Dithian**:

¹H-NMR (CDCl₃), δ:

1.93-2.21 (2H, m, -S-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 2.90-3.13 (4H, m, -S-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 5.20 (1H, s, Ph-C(-S-CH₂-CH₂-CH₂-S)-H); 7.26-7.52 (5H, m, ArH).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ :

25.17 (-S-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 32.15 (-S-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 51.51 (Ph-C(-S-CH₂-CH₂-CH₂-S)-H); 127.80, 128.47, 128,77 (ArC); 139.16 (quart. ArC).

Synthese von **2-Phenyl-2-trimethylsilyl-1,3-Dithian**:

In einem 250 ml Zweihalskolben wurden 7.82 g (39.8 mmol) 2-Phenyl-1,3-Dithian in 100 ml abs. THF vorgegeben. Bei -20°C wurden langsam 26.1 ml (42.0 mmol) *n*-BuLi hinzugegeben und 1 h bei -20°C gerührt. Bei 0°C wurden 6.3 ml (50.0 mmol) Chlortrimethylsilan zugegeben und 1 h bei 0°C gerührt. Die Hydrolyse erfolgte mit Wasser. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform extrahiert. Es wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde entfernt. Es wurde aus Hexan umkristallisiert. Das Produkt konnte als weiße Kristalle mit einer Ausbeute von 8.62 g (32.1 mmol, 80 %) erhalten werden.

Analytische und spektroskopische Daten von **2-Phenyl-2-trimethylsilyl-1,3-Dithian**:

^1H -NMR (CDCl_3), δ :

0.07 (9H, s, -Si-(CH₃)₃); 1.87-2.09 (2H, m, -S-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 2.39-2.47 (2H, m, Ph-C(-S-CH₂-CH₂-CH₂-S-)Si-Me₃); 2.73-2.83 (2H, m, Ph-C(-S-CH₂-CH₂-CH₂-S-)SiMe₃); 7.15-7.20 (1H, t, meta-ArC); 7.31-7.39 (1H, t, para-ArC); 7.89-7.92 (1H, d, ortho-ArC).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ :

-3.93 (Si-(CH₃)₃); 25.10 (-S-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 25.16 (-S-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 125.18, 128.24, 129.61 (ArC); 140.42 (quart. ArC).

Synthese von Benzoyltrimethylsilan:

In einem Dreihalskolben wurden 5.0 g (17.5 mmol) 2-Phenyl-2-trimethylsilyl-1,3-Dithian in 50 ml Aceton/Wasser-Gemisch (8:2) gegeben. Bei -20°C wurden langsam 12.5 g (70 mmol) NBS zugegeben und 1 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von 30 ml Na₂S-Lösung wurde das Produkt mit Essigester extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt (0.73 g, 4.1 mmol, 23%) wurde erhalten durch Säulen-Chromatographie (Silicagel, Hexan).

Analytische und spektroskopische Daten von Benzoyltrimethylsilan:

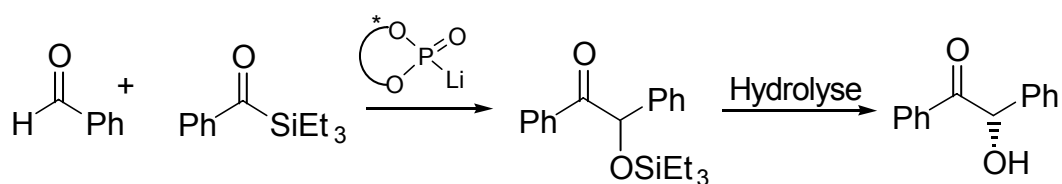
¹H-NMR (CDCl₃), δ:

0.12 (9H, s, -Si-(CH₃)₃); 2.76 (1H, s) 7.15-7.20 (1H, t, meta-ArC); 7.31-7.39 (1H, t, para-ArC); 7.89-7.92 (1H, d, ortho-ArC).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ:

-3.73 (Si-(CH₃)₃); 124.18, 127.27 (ArC), 128.091 (ArC); 143.44 (quart. ArC).

Enantioselektive Silyl-Benzoin-Kupplung:



Unter Argon-Atmosphäre wurden in einem Schlenkkolben 10 mg (0.49 mmol) Acylsilan, 78 µl (0.77 mmol) Benzaldehyd, x g (0.036 mmol) Phosphonat-Ligand *M*-BIFOP(O)-H **8** und 8 ml abs. THF gegeben und auf 0 °C abgekühlt. Danach wurden langsam 120 µl n-BuLi (1.6 M in Hexan, 0.19 mmol) dazu getropft und 0.5 h gerührt und danach bei Raumtemperatur weitere 15 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. 15 ml Methanol und 15 ml HCl wurden dazugegeben und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie

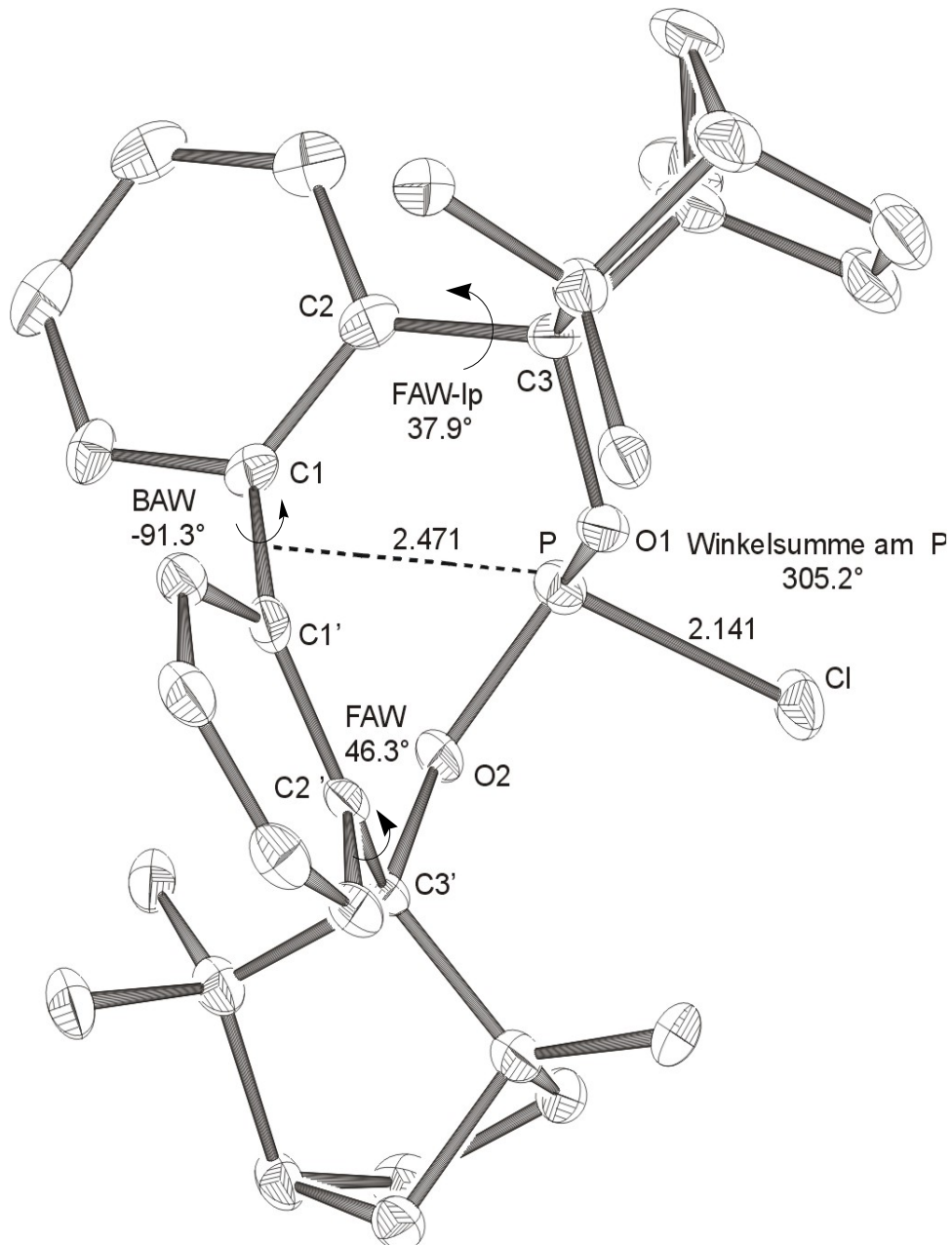
gereinigt (Silicagel, Hexan/EtOAc 4:1) und das Produkt als weißes Feststoff isoliert (76 %). Enantiomerenüberschuss wurde mit chirale HPLC-Chromatographie bestimmt (DAICEL-OD-H, Hexan/*i*-Propanol 95:5, 0.50 ml/min, $\lambda=220$ nm, $t_R = 21,33$ min (R), 31.22 min (S)) bestimmt.

6. ANHANG

Die Röntgenstrukturen der Verbindungen **1-9** wurden in the Cambridge Crystallographic Data Centre Nr. **CCDC 270531** - **CCDC 270538** hinterlegt und können unter: www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) angesehen werden.

6.1 Daten der Röntgenstrukturanalyse

6.1.1 Molekülstruktur von *M*-BIFOP-Cl 1



Figur 15: Molekülstruktur von *M*-BIFOP-Cl 1 in Kristall.

Tabelle 12. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1:

Summenformel	$C_{32}H_{40}ClO_2P \cdot CH_2Cl_2$
Molmasse	607.99
Temperatur	100 (2) K
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Z	4
Gitterkonstanten	a = 10.6688 (2) Å $\alpha = 90^\circ$
	b = 15.3190 (3) Å $\beta = 90^\circ$
	c = 18.4312 (5) Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3012.31 (12) Å ³
Dichte (berechnet)	1.341 mg/m ³
Absorptionskoeffizient μ	0.387 mm ⁻¹
Kristallgröße	.4 x .4 x .5 mm
Gemessener Theta-Bereich	1.73 bis 26.99°
Indexgrenzen	-7 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 20, -26 ≤ l ≤ 16,
Gemessene Reflexe	10475
Unabhängige Reflexe	4911 [R(int) = 0.0254]
Beobachtete Reflexe	4551
Absorptionskorrektur	-
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	4911 / 0 / 520
Goodness-of-fit an F ²	1.027
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0299, wR ₂ = 0.0650
Flack-Parameter	-0.03(4)
Max/min RED	0.192 und -0.229 e Å ⁻³

Tabelle 13. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **1**.

Atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	6027(1)	2857(1)	2014(1)	9(1)
O(3)	6037(1)	3754(1)	1543(1)	9(1)
O(4)	7391(1)	2468(1)	1928(1)	9(1)
C(5)	9906(2)	1281(1)	1411(1)	13(1)
C(6)	9990(2)	4512(2)	553(1)	14(1)
C(7)	8310(2)	1917(1)	780(1)	11(1)
C(8)	8478(2)	2547(1)	1447(1)	10(1)
C(9)	7048(2)	4644(2)	3923(1)	17(1)
C(10)	9325(2)	4940(2)	1724(1)	12(1)
C(11)	5889(2)	5409(2)	1506(1)	12(1)
C(12)	4020(2)	5519(2)	2219(1)	15(1)
C(13)	9398(2)	3716(2)	658(1)	12(1)
C(14)	7546(2)	2271(2)	148(1)	15(1)
C(15)	4525(2)	5758(2)	1472(1)	14(1)
C(16)	3760(2)	3932(2)	2736(1)	18(1)
C(17)	8632(2)	4176(1)	1823(1)	8(1)
C(18)	6276(2)	4735(2)	3322(1)	14(1)
C(19)	8750(2)	3505(1)	1302(1)	9(1)
C(20)	7923(2)	4201(1)	2538(1)	9(1)
C(21)	9329(2)	1925(2)	2676(1)	14(1)
C(22)	10002(2)	5120(2)	1100(1)	14(1)
C(23)	7773(2)	1036(2)	1061(1)	12(1)
C(24)	8865(2)	598(2)	1475(1)	15(1)
C(25)	10842(2)	2661(2)	1876(1)	14(1)
C(26)	6467(2)	5246(2)	760(1)	13(1)
C(27)	3703(2)	5200(2)	980(1)	18(1)
C(28)	5745(2)	4536(1)	1984(1)	9(1)
C(29)	8670(2)	4108(2)	3154(1)	12(1)
C(30)	9640(2)	2107(2)	1878(1)	12(1)
C(31)	6660(2)	4486(2)	2626(1)	10(1)
C(32)	3587(2)	4349(2)	1421(1)	16(1)
C(33)	8242(2)	4308(2)	3846(1)	16(1)
C(34)	9673(2)	1618(2)	645(1)	14(1)
C(35)	4288(2)	4537(2)	2150(1)	13(1)
C(36)	6669(2)	6119(2)	1892(1)	14(1)
Cl(1A)	4924(1)	2120(1)	1260(1)	15(1)
Cl(1B)	10373(1)	7085(1)	177(1)	50(1)
Cl(2B)	11406(1)	3105(1)	4321(1)	52(1)
C(3A)	6195(3)	2793(3)	5103(2)	50(1)

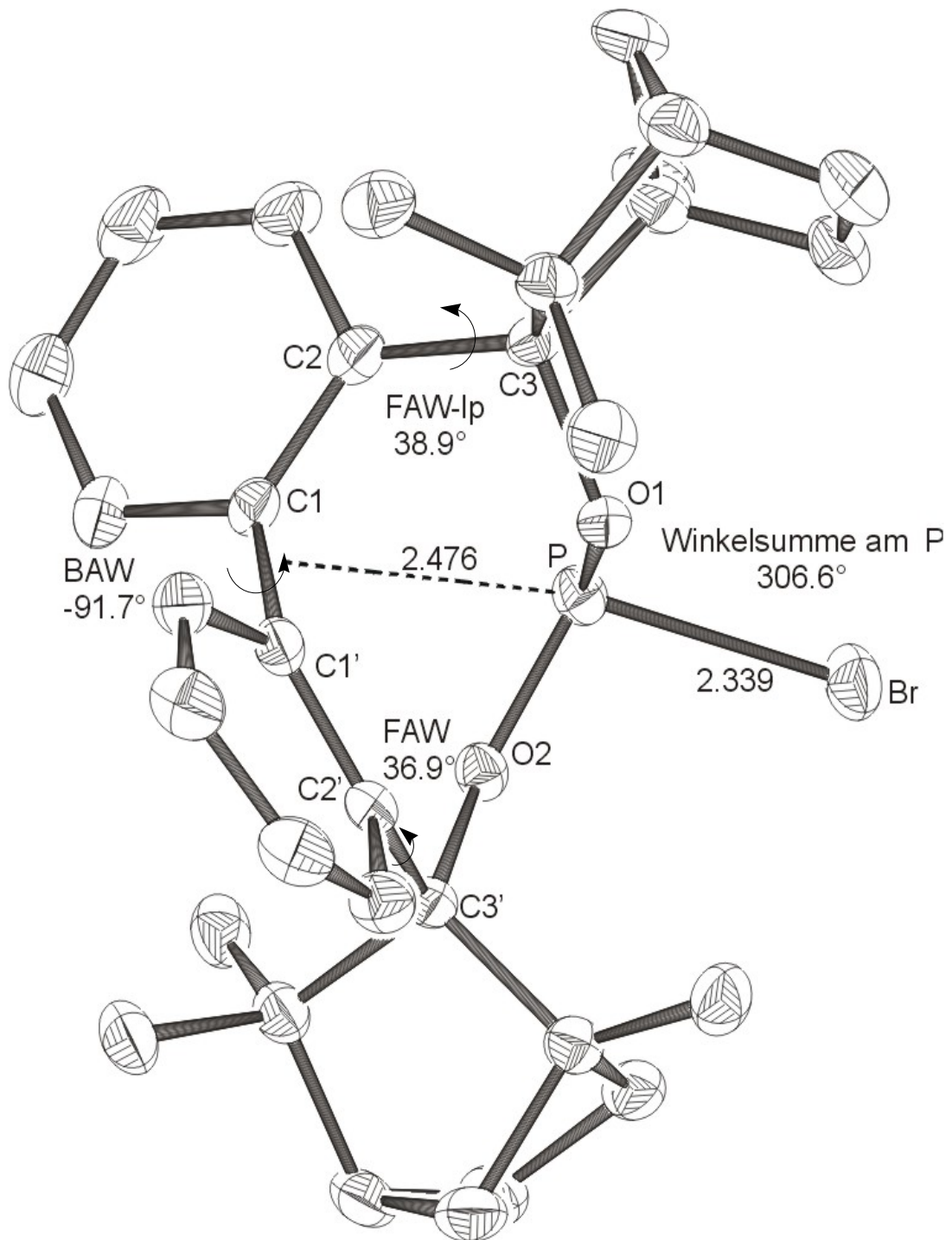
6.1.2 Molekülstruktur von *M*-BIFOP-Br 2Figur 16: Molekülstruktur von *M*-BIFOP-Br 2 in Kristall.

Tabelle 14. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2:

Summenformel	C ₃₂ H ₄₀ BrO ₂ P
Molmasse	567.54
Temperatur	100 (2) K
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	P 2 ₁
Z	4
Gitterkonstanten	a = 10.593 (1) Å α = 90°
	b = 16.085 (1) Å β = 90°
	c = 18.885 (1) Å γ = 90°
Zellvolumen	3217.8 (4) Å ³
Dichte (berechnet)	1.171 mg/m ³
Absorptionskoeffizient μ	1.351 mm ⁻¹
Kristallgröße	.30 x .25 x .25 mm
Gemessener Theta-Bereich	2.20 bis 27.00°
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 24,
Gemessene Reflexe	14519
Unabhängige Reflexe	7042 [R(int) = 0.0393]
Beobachtete Reflexe	4848
Absorptionskorrektur	-
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	7042 / 0 / 340
Goodness-of-fit an F ²	1.086
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0518, wR ₂ = 0.1596
Flack-Parameter	-0.002(11)
Max/min RED	0.490 und -0.365 e Å ⁻³

Tabelle 15. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **2**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br(1)	5254(1)	2943(1)	1328(1)	51(1)
P(2)	3938(1)	2142(1)	2054(1)	35(1)
O(3)	3933(3)	1319(2)	1566(2)	33(1)
O(5)	2590(3)	2530(2)	1958(2)	34(1)
C(6)	5411(6)	-590(4)	1410(4)	52(2)
C(7)	1323(6)	927(3)	3152(3)	47(1)
C(8)	336(5)	2911(3)	1925(3)	41(1)
C(9)	1179(4)	1558(3)	1353(3)	30(1)
C(10)	1470(4)	2473(3)	1494(2)	32(1)
C(11)	-69(5)	32(3)	1134(3)	51(2)
C(12)	2039(5)	855(3)	2539(2)	34(1)
C(13)	-77(5)	619(3)	612(3)	49(1)
C(15)	614(5)	189(3)	1735(3)	41(1)
C(16)	5691(5)	526(4)	2119(3)	47(1)
C(17)	1300(5)	905(3)	1846(2)	34(1)
C(18)	514(5)	1380(3)	729(3)	41(1)
C(19)	-890(5)	2400(3)	1945(3)	50(1)
C(20)	3462(6)	-56(4)	746(3)	49(1)
C(21)	3693(6)	288(3)	3268(3)	52(2)
C(22)	3304(5)	568(3)	2599(2)	36(1)
C(23)	2931(7)	344(4)	3856(3)	61(2)
C(24)	1126(6)	4328(3)	1523(3)	52(2)
C(25)	6388(6)	743(4)	1430(3)	57(2)
C(26)	1651(5)	3075(3)	843(3)	41(1)
C(27)	2418(6)	2723(4)	223(3)	50(1)
C(28)	78(6)	3701(3)	1464(3)	49(1)
C(30)	6235(6)	-65(4)	960(4)	66(2)
C(31)	3267(6)	-951(3)	1814(3)	51(2)
C(32)	6228(6)	1062(4)	2722(4)	67(2)
C(33)	682(6)	3119(3)	2700(3)	47(1)
C(36)	4220(5)	533(3)	1968(2)	36(1)
C(37)	4050(5)	-255(3)	1464(3)	38(1)
C(38)	5932(6)	-431(3)	2143(3)	56(2)
C(39)	2212(5)	3906(3)	1123(3)	44(1)
C(42)	294(6)	3360(3)	721(3)	51(1)
C(43)	1753(7)	677(4)	3801(3)	61(2)

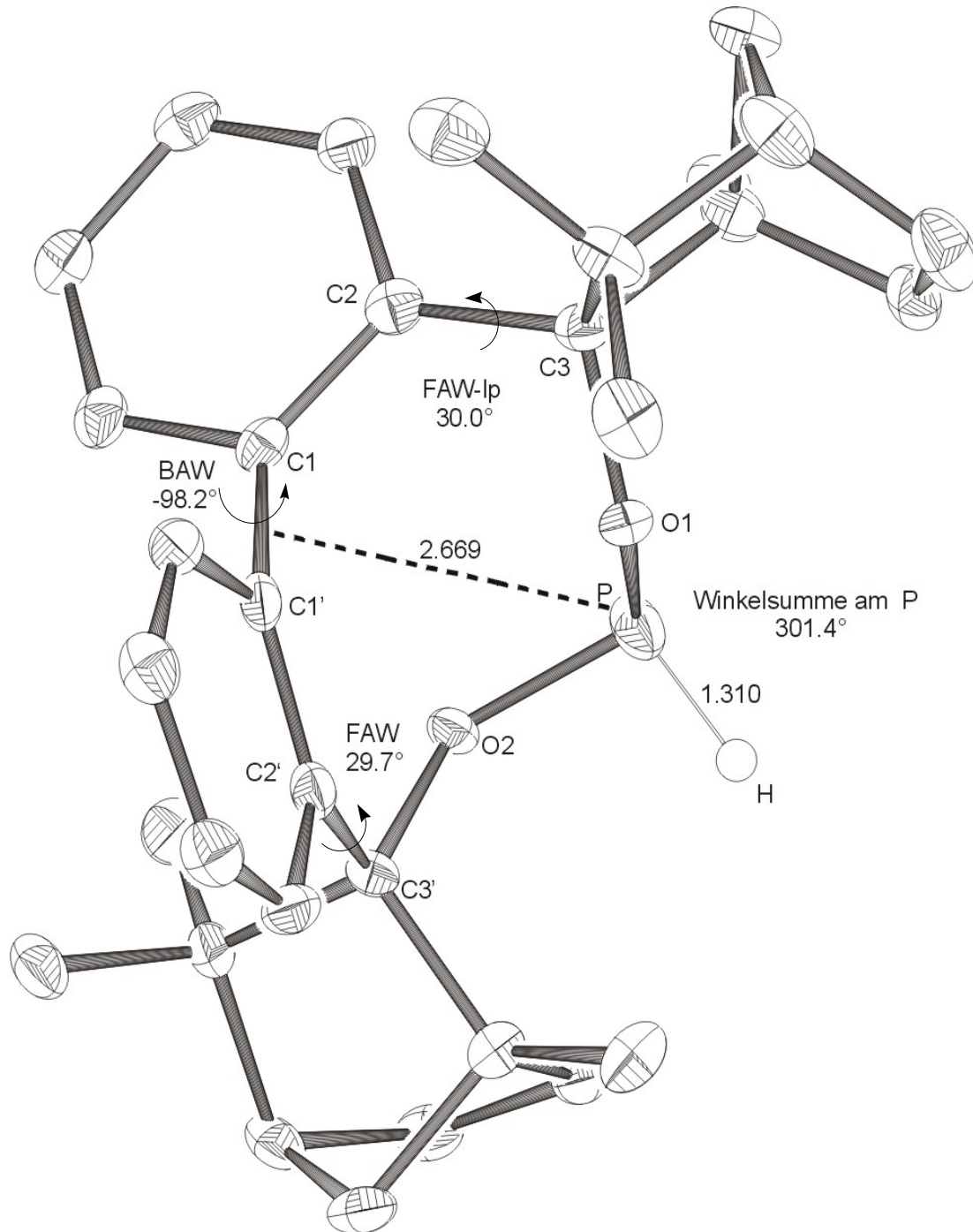
6.1.3 Molekülstruktur von *M*-BIFOP-H 3Figur 17: Molekülstruktur von *M*-BIFOP-H 3 in Kristall.

Tabelle 16. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **3**:

Summenformel	C ₃₂ H ₄₁ O ₂ P
Molmasse	488.62
Temperatur	100 (2) K
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	P 2 ₁
Z	2
Gitterkonstanten	a = 8.0016 (4) Å α = 90°
	b = 13.9613 (15) Å β = 107.4°
	c = 12.2640 (11) Å γ = 90°
Zellvolumen	1307.13(19)Å ³
Dichte (berechnet)	1.241 mg/m ³
Absorptionskoeffizient μ	0.133 mm ⁻¹
Kristallgröße	.2 x .17 x .1 mm
Gemessener Theta-Bereich	2.27 bis 27.00°
Indexgrenzen	-8<=h<=10, -17<=k<=16, -15<=l<=10,
Gemessene Reflexe	6214
Unabhängige Reflexe	4642[R(int) = 0.0317]
Beobachtete Reflexe	3508
Absorptionskorrektur	-
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	4642 / 1 / 406
Goodness-of-fit an F ²	0.959
R-Werte (I>2σ(I))	R ₁ = 0.0459, wR ₂ = 0.0833
Flack-Parameter	0.01(10)
Max/min RED	0.245 und -0.322 e Å ⁻³

Tabelle 17. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **3**.

Atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	2082(1)	5828(1)	1303(1)	26(1)
O(1)	249(2)	5918(1)	292(1)	16(1)
O(2)	1731(2)	5092(1)	2256(2)	18(1)
C(3)	-1733(3)	5792(2)	1861(2)	16(1)
C(4)	1388(3)	5492(2)	3258(2)	17(1)
C(5)	-1984(4)	3575(2)	-71(3)	19(1)
C(6)	1446(4)	5417(2)	-1530(3)	21(1)
C(7)	4720(4)	5528(2)	3982(3)	22(1)
C(8)	-1983(3)	4827(2)	1271(2)	17(1)
C(9)	-351(3)	6045(2)	2851(2)	18(1)
C(10)	-1531(3)	4515(2)	294(2)	17(1)
C(11)	3239(4)	7147(2)	3745(2)	22(1)
C(12)	-755(3)	5168(2)	-429(2)	14(1)
C(13)	79(4)	6026(2)	-2418(3)	23(1)
C(14)	-2975(4)	4216(2)	1738(3)	20(1)
C(15)	-1021(4)	4461(2)	-2295(3)	23(1)
C(16)	-2379(4)	6771(2)	-1203(2)	24(1)
C(17)	3078(4)	5855(2)	5231(2)	24(1)
C(18)	-3453(4)	3300(2)	1333(3)	22(1)
C(19)	-3404(4)	7189(2)	2121(3)	22(1)
C(20)	-639(4)	6839(2)	3474(2)	20(1)
C(21)	-3212(3)	6386(2)	1521(3)	20(1)
C(22)	-4081(3)	5277(2)	-1623(2)	25(1)
C(23)	1367(4)	4605(2)	4088(2)	22(1)
C(24)	365(3)	4650(2)	-1130(2)	20(1)
C(25)	-201(4)	4652(2)	4583(2)	29(1)
C(26)	1495(4)	3788(2)	-558(3)	28(1)
C(27)	-2109(4)	7399(2)	3142(3)	22(1)
C(28)	3057(3)	6084(2)	3997(2)	20(1)
C(29)	3070(4)	4767(2)	5081(3)	27(1)
C(30)	-2915(4)	2976(2)	428(3)	22(1)
C(31)	1286(4)	3621(2)	3517(3)	27(1)
C(32)	4703(4)	4608(3)	4689(3)	30(1)
C(33)	-1632(4)	5497(2)	-2483(2)	21(1)
C(34)	-2241(3)	5707(2)	-1431(2)	18(1)

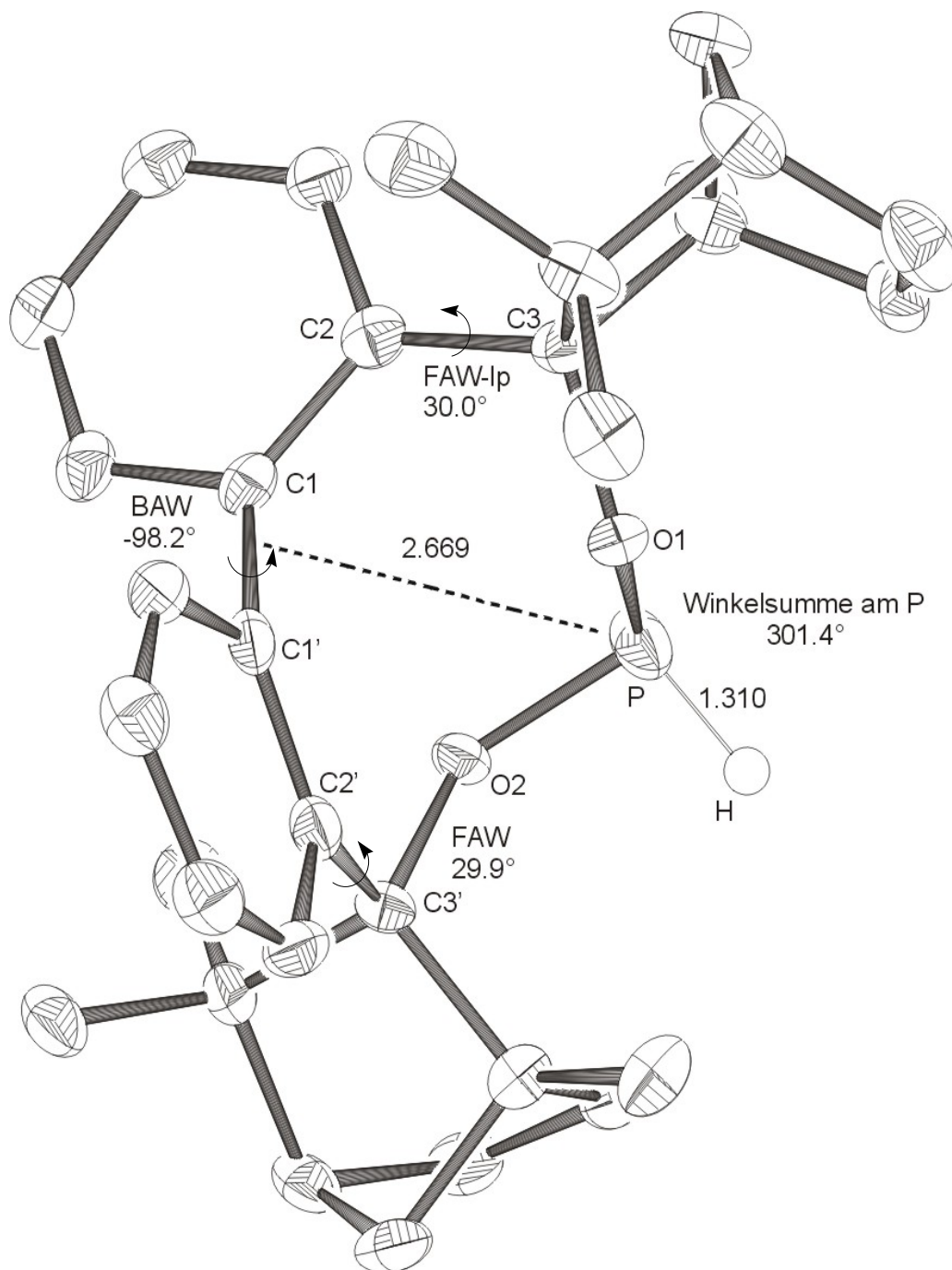
6.1.4 Molekülstruktur von *M*-BIFOP-H 3*Figur 18: Molekülstruktur von *M*-BIFOP-H 3* in Kristall.

Tabelle 18. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **3***:

Summenformel	C ₃₂ H ₄₁ O ₂ P
Molmasse	488.62
Temperatur	100 (2) K
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Z	4
Gitterkonstanten	a = 7.9919(7) Å α = 90°
	b = 15.739(2) Å β = 90°
	c = 20.816(4) Å γ = 90°
Zellvolumen	2618.3(6) Å ³
Dichte (berechnet)	1.240 mg/m ³
Absorptionskoeffizient μ	0.133 mm ⁻¹
Kristallgröße	.3 x .24 x .2 mm
Gemessener Theta-Bereich	3.35 bis 27.00°
Indexgrenzen	-7<=h<=7, -11<=k<=20, -26<=l<=16,
Gemessene Reflexe	10959
Unabhängige Reflexe	5021 [R(int) = 0.0680]
Beobachtete Reflexe	2934
Absorptionskorrektur	-
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5021 / 0 / 414
Goodness-of-fit an F ²	0.891
R-Werte (I>2σ(I))	R ₁ = 0.0514, wR ₂ = 0.0697
Flack-Parameter	0.01(11)
Max/min RED	0.376 und -0.271 e Å ⁻³

Tabelle 19. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **3***.

Atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	9006(1)	985(1)	955(1)	27(1)
O(1)	10404(2)	1434(1)	1410(1)	19(1)
O(2)	9796(2)	69(1)	746(1)	19(1)
C(3)	11067(3)	-999(2)	40(1)	26(1)
C(4)	13085(4)	769(2)	682(1)	21(1)
C(5)	13116(3)	253(2)	1294(2)	20(1)
C(6)	12195(3)	353(2)	1867(1)	16(1)
C(7)	12134(4)	590(2)	126(2)	20(1)
C(8)	14766(4)	1787(2)	73(2)	30(1)
C(9)	10471(4)	1219(2)	3155(2)	30(1)
C(10)	8837(3)	1020(2)	-678(1)	27(1)
C(11)	10607(3)	-17(2)	124(1)	21(1)
C(12)	11067(3)	1110(2)	2016(1)	19(1)
C(13)	13736(4)	-854(2)	2327(2)	28(1)
C(14)	9616(3)	962(2)	2522(1)	25(1)
C(15)	13904(4)	1567(2)	-477(2)	31(1)
C(16)	10996(4)	2102(2)	2926(2)	26(1)
C(17)	12528(4)	-231(2)	2363(2)	24(1)
C(18)	8739(3)	83(2)	2515(1)	30(1)
C(19)	14372(3)	1371(2)	633(2)	26(1)
C(20)	12080(3)	1893(2)	2326(2)	20(1)
C(21)	13843(3)	1646(2)	2553(1)	25(1)
C(22)	10843(4)	-1519(2)	653(1)	30(1)
C(23)	12629(4)	981(2)	-449(2)	27(1)
C(24)	14714(4)	-907(2)	1783(2)	30(1)
C(25)	9880(5)	-506(2)	-950(2)	34(1)
C(26)	9298(4)	2484(3)	2732(2)	31(1)
C(27)	12868(3)	-1139(2)	-198(2)	33(1)
C(28)	14395(4)	-363(2)	1284(2)	27(1)
C(29)	8352(4)	1707(2)	2472(2)	28(1)
C(30)	12299(3)	2650(2)	1875(2)	28(1)
C(31)	8042(5)	-1281(3)	-280(2)	45(1)
C(32)	9864(4)	-1286(2)	-507(2)	36(1)
C(33)	9265(3)	126(2)	-435(1)	22(1)
C(34)	7637(4)	-333(2)	-235(2)	30(1)

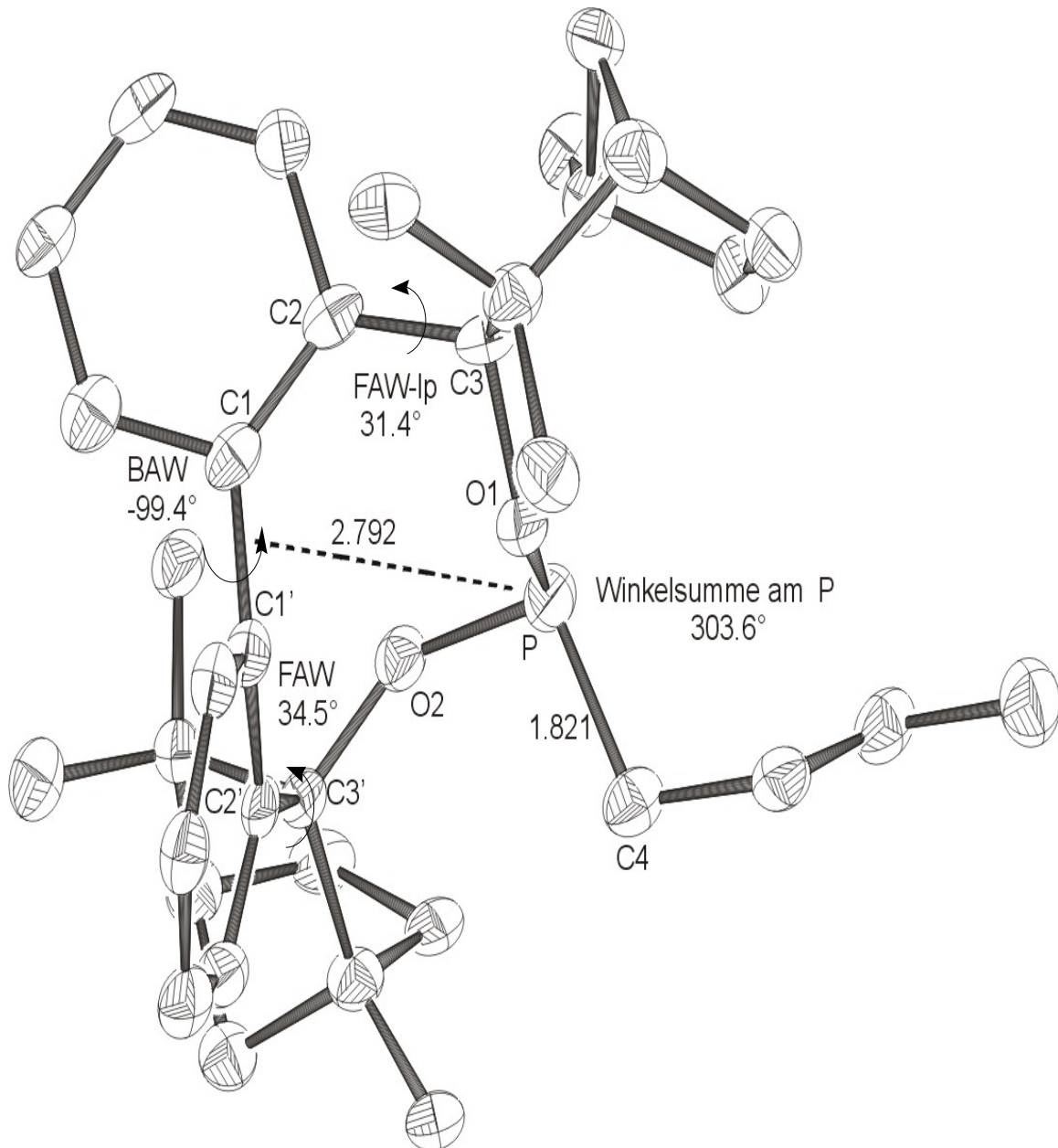
6.1.5 Molekülstruktur von *M*-BIFOP-*n*Bu **5**Figur 19: Molekülstruktur von *M*-BIFOP-*n*Bu **5** in Kristall.

Tabelle 20. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **5**:

Summenformel	C ₃₆ H ₄₉ O ₂ P
Molmasse	544.75
Temperatur	100 (2) K
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P 2 ₁
Z	2
Gitterkonstanten	a = 10.989 (1) Å α = 90°
	b = 11.462 (1) Å β = 92.25 (1)°
	c = 11.786 (2) Å γ = 90°
Zellvolumen	1483.40 (2) Å ³
Dichte (berechnet)	0.124 mg/m ³
Absorptionskoeffizient μ	0.124 mm ⁻¹
Kristallgröße	.42 x .38 x .36 mm
Gemessener Theta-Bereich	2.57 bis 27.00°
Indexgrenzen	-14<=h<=10, -12<=k<=14, -15<=l<=10,
Gemessene Reflexe	6284
Unabhängige Reflexe	5074[R(int) = 0.0307]
Beobachtete Reflexe	4349
Absorptionskorrektur	-
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5074 / 1 / 549
Goodness-of-fit an F ²	1.043
R-Werte (I>2σ(I))	R ₁ = 0.0483, wR ₂ = 0.1137
Flack-Parameter	0.07(11)
Max/min RED	0.908 und -0.337 e Å ⁻³

Tabelle 21. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **5**.

Atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	1552(1)	546(1)	8152(1)	19(1)
O(1)	1895(2)	-707(2)	7605(2)	16(1)
O(2)	2436(2)	1507(2)	7529(2)	16(1)
C(3)	1722(3)	-632(3)	4497(3)	17(1)
C(4)	-135(3)	-2087(3)	7524(3)	21(1)
C(5)	4290(3)	87(3)	6653(2)	15(1)
C(6)	3645(3)	1761(3)	7989(3)	15(1)
C(7)	6441(3)	-241(3)	7989(3)	23(1)
C(8)	2096(3)	36(3)	3591(3)	19(1)
C(9)	3166(4)	3399(3)	6483(3)	22(1)
C(10)	4060(3)	2973(3)	7425(3)	19(1)
C(11)	3051(3)	806(3)	3761(3)	19(1)
C(12)	1323(3)	-3420(3)	6761(3)	21(1)
C(13)	5560(3)	540(3)	8301(3)	21(1)
C(14)	4478(3)	751(3)	7662(2)	16(1)
C(15)	4138(3)	3819(3)	8459(3)	22(1)
C(16)	1729(3)	-1315(3)	6535(2)	14(1)
C(17)	2258(3)	-561(3)	5586(2)	15(1)
C(18)	5227(3)	-666(3)	6342(3)	19(1)
C(19)	-316(3)	2228(3)	7768(3)	27(1)
C(20)	3297(3)	163(3)	5725(2)	15(1)
C(21)	3263(3)	-2618(3)	7755(3)	22(1)
C(22)	189(3)	1059(3)	7356(3)	23(1)
C(23)	2544(3)	2916(3)	9493(3)	22(1)
C(24)	3648(3)	2091(3)	9296(2)	19(1)
C(25)	3639(3)	843(3)	4805(3)	19(1)
C(26)	2405(3)	-2561(3)	6705(3)	19(1)
C(27)	-849(3)	2188(3)	8939(3)	28(1)
C(28)	459(3)	-2941(3)	5827(3)	23(1)
C(29)	-601(3)	-949(3)	5693(3)	23(1)
C(30)	584(3)	-3217(3)	7824(3)	24(1)
C(31)	3161(3)	-2905(3)	5682(3)	24(1)
C(32)	5335(3)	2915(3)	6920(3)	24(1)
C(33)	339(3)	-1725(3)	6341(3)	19(1)
C(34)	6275(3)	-847(3)	6981(3)	24(1)
C(35)	-1330(5)	3381(4)	9294(3)	38(1)
C(36)	3698(4)	1112(4)	10178(3)	28(1)
C(37)	2882(3)	4075(3)	8913(3)	25(1)
C(38)	4674(3)	3014(3)	9391(3)	23(1)

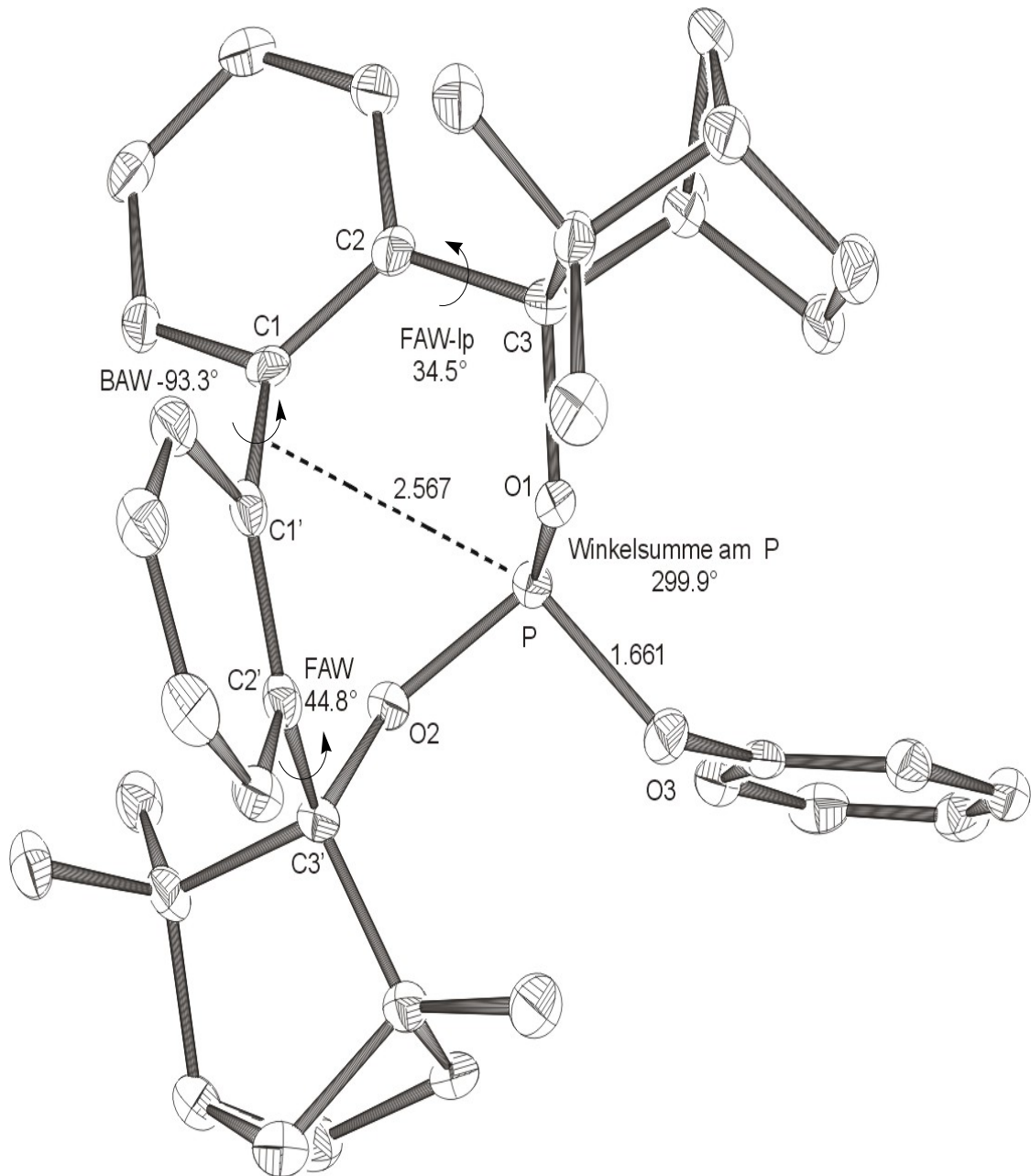
6.1.6 Molekülstruktur von *M*-BIFOP-O-Ph 6Figur 20: Molekülstruktur von *M*-BIFOP-O-Ph 6 in Kristall.

Tabelle 22. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 6:

Summenformel	C ₃₈ H ₄₅ O ₃ P
Molmasse	580.71
Temperatur	100 (2) K
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P 2 ₁
Z	2
Gitterkonstanten	a = 11.038 (1) Å α = 90°
	b = 9.933 (1) Å β = 100.73 (1)°
	c = 14.412 (1) Å γ = 90°
Zellvolumen	1552.5 (2) Å ³
Dichte (berechnet)	1.242 mg/m ³
Absorptionskoeffizient μ	0.125 mm ⁻¹
Kristallgröße	.50 x .42 x .38 mm
Gemessener Theta-Bereich	2.14 bis 27.00°
Indexgrenzen	-14<=h<=14, -11<=k<=12, -18<=l<=13,
Gemessene Reflexe	8079
Unabhängige Reflexe	6071[R(int) = 0.0302]
Beobachtete Reflexe	5279
Absorptionskorrektur	-
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	6071 / 1 / 561
Goodness-of-fit an F ²	1.022
R-Werte (I>2σ(I))	R ₁ = 0.0364, wR ₂ = 0.0741
Flack-Parameter	-0.14(6)
Max/min RED	0.211 und -0.254 e Å ⁻³

Tabelle 23. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **6**.

Atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	1334(1)	8633(1)	7022(1)	14(1)
O(1)	2636(1)	8872(1)	6717(1)	14(1)
O(2)	1706(1)	7790(1)	8008(1)	15(1)
O(3)	1093(1)	10055(1)	7566(1)	17(1)
C(4)	1624(2)	5762(2)	9011(1)	18(1)
C(5)	4344(2)	7859(2)	7821(1)	15(1)
C(6)	5686(2)	5673(2)	8774(2)	22(1)
C(7)	-257(2)	11198(2)	6280(1)	18(1)
C(8)	1650(2)	5706(2)	7172(1)	15(1)
C(9)	5364(2)	8028(2)	8555(2)	20(1)
C(10)	-1611(2)	12140(2)	7583(2)	23(1)
C(11)	-1278(2)	12030(2)	5997(2)	24(1)
C(12)	-514(2)	7632(2)	8625(2)	22(1)
C(13)	391(2)	5631(2)	9381(2)	22(1)
C(14)	3927(2)	6526(2)	7632(1)	16(1)
C(15)	2596(2)	6591(3)	9665(2)	24(1)
C(16)	1201(2)	4224(2)	5803(1)	20(1)
C(17)	5393(2)	10912(2)	7507(2)	23(1)
C(18)	4078(2)	10526(2)	7647(1)	19(1)
C(19)	3338(2)	11546(2)	6945(2)	21(1)
C(20)	4646(2)	5469(2)	8087(1)	20(1)
C(21)	4699(2)	9206(2)	6352(1)	18(1)
C(22)	897(2)	4780(2)	6607(1)	19(1)
C(23)	3112(2)	5407(2)	6124(1)	17(1)
C(24)	1198(2)	6436(2)	7994(1)	16(1)
C(25)	2830(2)	5972(2)	6943(1)	14(1)
C(26)	6020(2)	6976(2)	9030(2)	24(1)
C(27)	-602(2)	11306(2)	7883(2)	19(1)
C(28)	4074(2)	11676(2)	6132(2)	25(1)
C(29)	3903(2)	9077(2)	7188(1)	15(1)
C(30)	-1113(2)	6771(3)	6964(2)	24(1)
C(31)	-97(2)	7007(2)	9612(2)	26(1)
C(32)	2305(2)	4570(2)	5541(2)	21(1)
C(33)	5837(2)	8294(2)	6498(2)	22(1)
C(34)	3946(2)	8872(2)	5377(1)	20(1)
C(35)	3793(2)	10691(3)	8638(2)	24(1)
C(36)	-513(2)	5273(2)	8479(2)	23(1)
C(37)	5136(2)	10686(2)	6437(2)	22(1)
C(38)	2131(2)	4334(2)	8956(2)	24(1)
C(39)	70(2)	10844(2)	7225(1)	16(1)
C(40)	-1943(2)	12503(2)	6649(2)	24(1)
C(41)	-264(2)	6523(2)	7919(2)	19(1)

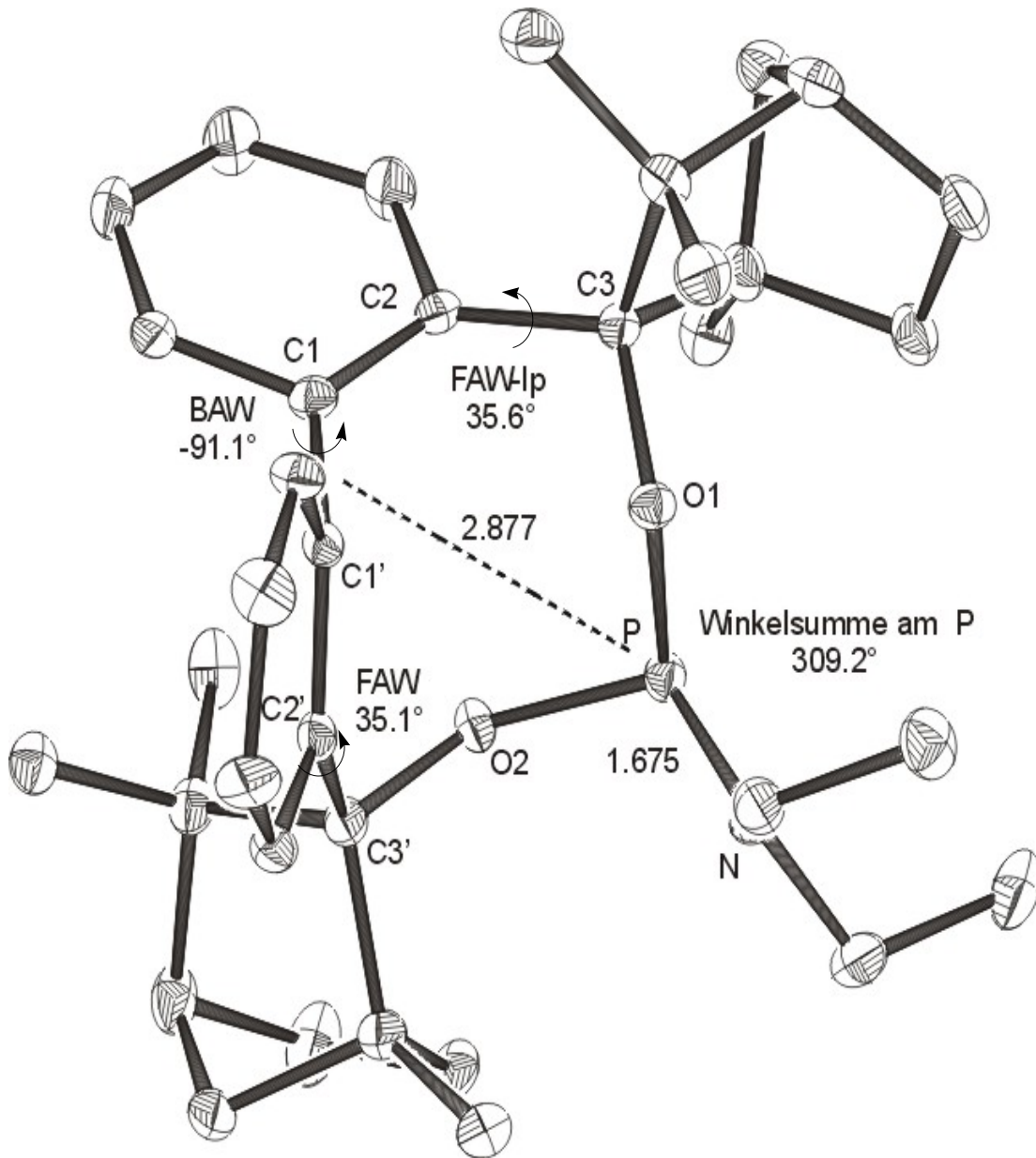
6.1.7 Molekülstruktur von *M*-BIFOP-NEt₂ 7Figur 21: Molekülstruktur von *M*-BIFOP-NEt₂ 7 in Kristall.

Tabelle 24. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 7:

Summenformel	C ₃₆ H ₅₀ NO ₂ P
Molmasse	599.74
Temperatur	100 (2) K
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	P 2 ₁
Z	2
Gitterkonstanten	a = 10.993 (1) Å α = 90°
	b = 12.774 (1) Å β = 98.02 (1)°
	c = 11.073 (2) Å γ = 90°
Zellvolumen	1539.7 (2) Å ³
Dichte (berechnet)	1.207 mg/m ³
Absorptionskoeffizient μ	0.122 mm ⁻¹
Kristallgröße	.35 x .28 x .26 mm
Gemessener Theta-Bereich	1.86 bis 27.00°
Indexgrenzen	-14<=h<=13, -16<=k<=14, -14<=l<=13,
Gemessene Reflexe	9196
Unabhängige Reflexe	6092[R(int) = 0.0393]
Beobachtete Reflexe	4692
Absorptionskorrektur	-
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	6092 / 1 / 563
Goodness-of-fit an F ²	0.961
R-Werte (I>2σ(I))	R ₁ = 0.0432, wR ₂ = 0.0696
Flack-Parameter	0.05(7)
Max/min RED	0.277 und -0.239 e Å ⁻³

Tabelle 25. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 7.

Atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	7455(1)	1450(1)	3699(1)	14(1)
O(1)	8321(1)	1910(1)	2714(1)	14(1)
O(2)	6141(1)	2017(1)	3247(1)	14(1)
N(3)	8242(2)	2047(2)	4910(2)	17(1)
C(4)	8251(2)	1437(2)	1521(2)	15(1)
C(5)	6368(2)	3860(2)	2809(2)	14(1)
C(6)	6933(2)	3696(2)	1747(2)	14(1)
C(7)	5764(2)	3212(2)	-185(2)	18(1)
C(8)	7648(2)	4487(2)	1344(2)	17(1)
C(9)	5573(2)	3027(2)	3341(2)	14(1)
C(10)	9529(2)	-10(2)	2656(2)	20(1)
C(11)	3818(2)	3877(2)	1800(2)	19(1)
C(12)	9450(2)	1823(2)	938(2)	17(1)
C(13)	7822(2)	5443(2)	1939(2)	21(1)
C(14)	6552(2)	1200(2)	-246(2)	21(1)
C(15)	8466(2)	209(2)	1611(2)	18(1)
C(16)	5286(2)	2585(2)	-1147(2)	24(1)
C(17)	9155(3)	2231(2)	-374(2)	22(1)
C(18)	6507(2)	4852(2)	3337(2)	16(1)
C(19)	7074(2)	1819(2)	726(2)	14(1)
C(20)	6600(2)	2848(2)	799(2)	14(1)
C(21)	7222(2)	5631(2)	2931(2)	20(1)
C(22)	10432(2)	2629(2)	5192(3)	25(1)
C(23)	3975(2)	1941(2)	1829(3)	23(1)
C(24)	9163(2)	-3(2)	524(3)	22(1)
C(25)	5296(2)	3191(2)	4712(2)	18(1)
C(26)	4194(2)	2934(2)	2613(2)	18(1)
C(27)	4845(2)	2125(2)	5152(2)	23(1)
C(28)	5648(2)	1556(2)	-1154(2)	25(1)
C(29)	10169(2)	2687(2)	1690(3)	21(1)
C(30)	9079(2)	2937(2)	4896(2)	19(1)
C(31)	10186(2)	793(2)	897(2)	21(1)
C(32)	4062(2)	3780(2)	4517(3)	26(1)
C(33)	7360(3)	-501(2)	1734(3)	22(1)
C(34)	10699(2)	399(2)	2178(3)	23(1)
C(35)	8218(2)	1533(2)	6101(2)	24(1)
C(36)	3388(2)	2974(2)	3652(2)	24(1)
C(37)	3543(2)	1968(3)	4421(3)	32(1)
C(38)	6274(3)	3664(2)	5687(3)	23(1)
C(39)	8939(3)	514(2)	6279(3)	31(1)

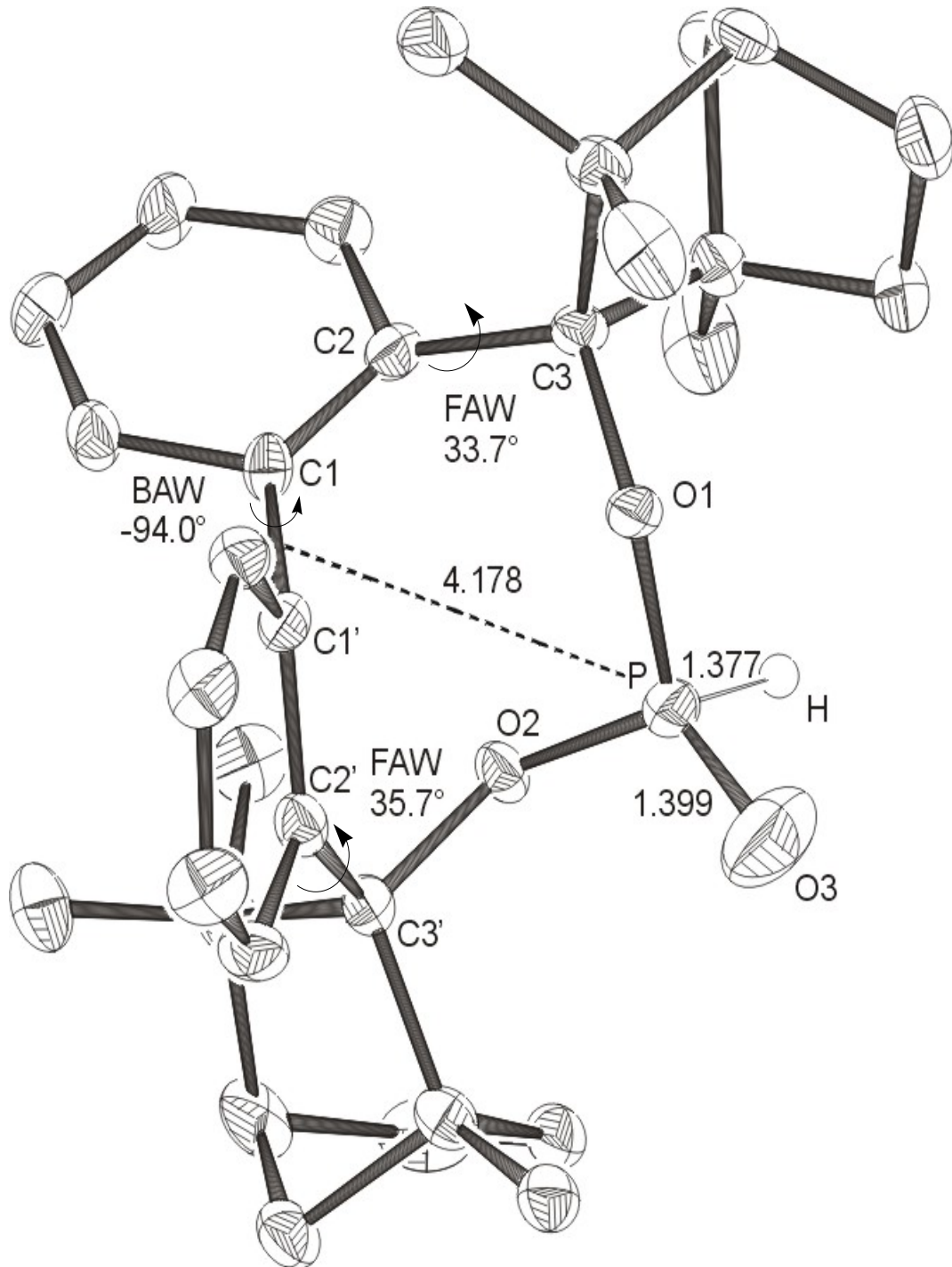
6.1.8 Molekülstruktur von *M*-BIFOP(O)-H **8**Figur 22: Molekülstruktur von *M*-BIFOP(O)-H **8** in Kristall.

Tabelle 26. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **8**:

Summenformel	C ₃₂ H ₄₁ O ₃ P
Molmasse	504.64
Temperatur	100 (2) K
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Z	4
Gitterkonstanten	a = 8.146 (1) Å α = 90°
	b = 14.091 (1) Å β = 90°
	c = 23.058 (1) Å γ = 90°
Zellvolumen	2646.7(4) Å ³
Dichte (berechnet)	0.266 mg/m ³
Absorptionskoeffizient μ	0.136 mm ⁻¹
Kristallgröße	.30 x .20 x .15 mm
Gemessener Theta-Bereich	1.69 bis 27.00°
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 18, -28 ≤ l ≤ 29,
Gemessene Reflexe	15432
Unabhängige Reflexe	5722[R(int) = 0.0652]
Beobachtete Reflexe	3860
Absorptionskorrektur	-
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5722 / 0 / 488
Goodness-of-fit an F ²	1.068
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0702, wR ₂ = 0.1644
Flack-Parameter	0.06(18)
Max/min RED	1.266 und -0.909 e Å ⁻³

Tabelle 27. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **8**.

Atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	1098(2)	4826(1)	1863(1)	35(1)
O(1)	512(3)	5424(2)	1333(1)	20(1)
O(2)	-302(4)	4834(2)	2331(1)	21(1)
C(3)	-2801(5)	4828(3)	1469(2)	18(1)
C(4)	-2127(5)	5219(3)	3151(2)	23(1)
C(5)	-2883(5)	5812(3)	1728(2)	19(1)
C(6)	-586(6)	6549(3)	3516(2)	27(1)
C(7)	-269(5)	5089(2)	798(2)	18(1)
C(8)	-619(6)	6006(3)	402(2)	26(1)
C(9)	-4076(5)	4227(3)	1648(2)	22(1)
C(10)	-2304(6)	7193(3)	2318(2)	25(1)
C(11)	-1014(5)	5649(2)	2633(2)	18(1)
O(12)	1802(5)	3931(3)	1791(2)	61(1)
C(13)	-2017(5)	6228(3)	2196(2)	20(1)
C(14)	1482(6)	5471(3)	3286(2)	29(1)
C(15)	-3481(6)	7712(3)	2022(2)	29(1)
C(16)	1401(6)	3482(3)	519(2)	25(1)
C(17)	-1206(6)	5580(3)	3697(2)	26(1)
C(18)	-2281(7)	4141(3)	3124(2)	34(1)
C(19)	2412(7)	6001(3)	117(2)	36(1)
C(20)	-1807(5)	4554(3)	986(2)	20(1)
C(21)	-2337(7)	5998(4)	131(2)	39(1)
C(22)	1062(5)	4528(3)	420(2)	23(1)
C(23)	-4455(6)	3398(3)	1358(2)	27(1)
C(24)	567(7)	4816(3)	-201(2)	28(1)
C(25)	418(6)	5043(4)	3781(2)	32(1)
C(26)	368(5)	6196(3)	2977(2)	23(1)
C(27)	-4420(6)	7294(3)	1596(2)	28(1)
C(28)	-4106(6)	6353(3)	1460(2)	25(1)
C(29)	-3860(6)	5651(4)	3156(2)	33(1)
C(30)	-3591(6)	3163(3)	872(2)	30(1)
C(31)	650(6)	5879(3)	-95(2)	32(1)
C(32)	-394(8)	6951(3)	729(2)	31(1)
C(33)	-2315(6)	3731(3)	687(2)	27(1)
C(34)	2706(6)	5088(3)	462(2)	26(1)
C(35)	1356(7)	6951(4)	2653(3)	43(1)

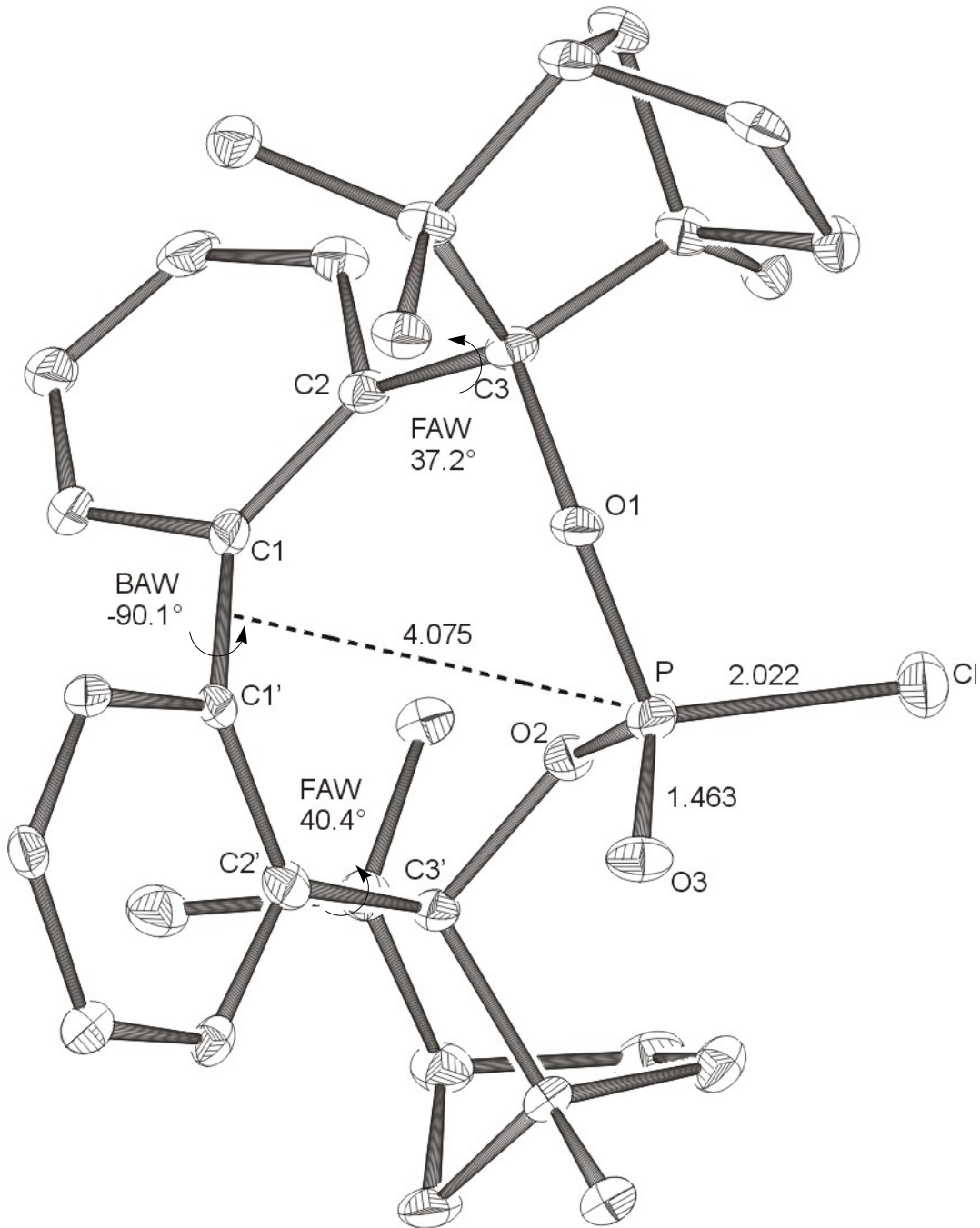
6.1.9 Molekülstruktur von *M*-BIFOP(O)-Cl **9**Figur 23: Molekülstruktur von *M*-BIFOP(O)-Cl **9** in Kristall.

Tabelle 28. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **9**:

Summenformel	$C_{32}H_{40}ClO_3P \cdot \frac{1}{2}(C_3H_6O)$
Molmasse	568.10
Temperatur	100 (2) K
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P 4_32_12$
Z	8
Gitterkonstanten	$a = 12.2700 (5) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$
	$b = 12.2700 (5) \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$
	$c = 37.594 (3) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$5659.9 (6) \text{ \AA}^3$
Dichte (berechnet)	1.333 mg/m^3
Absorptionskoeffizient μ	0.228 mm^{-1}
Kristallgröße	.3 x .3 x .3 mm
Gemessener Theta-Bereich	1.75 bis 27.00°
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 9, -47 \leq l \leq 47,$
Gemessene Reflexe	18530
Unabhängige Reflexe	6103 [R(int) = 0.0958]
Beobachtete Reflexe	3847
Absorptionskorrektur	-
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	6103 / 0 / 448
Goodness-of-fit an F^2	0.963
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0629, wR_2 = 0.1420$
Flack-Parameter	-0.14(12)
Max/min RED	0.357 und $-0.670 e \text{ \AA}^{-3}$

Tabelle 29. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter
($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **9**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cl(3)	2721(1)	5214(1)	1537(1)	39(1)
P(2)	2686(1)	5037(1)	1003(1)	25(1)
O(7)	1961(2)	6051(2)	897(1)	23(1)
O(8)	2027(2)	3991(2)	916(1)	20(1)
O(9)	3812(2)	4946(2)	876(1)	26(1)
C(2A)	-1186(4)	5231(4)	133(1)	35(1)
C(12)	434(3)	3422(3)	1279(1)	24(1)
C(13)	2272(3)	6790(3)	602(1)	22(1)
C(14)	254(3)	4410(3)	652(1)	21(1)
C(18)	2493(3)	6029(3)	286(1)	20(1)
C(22)	1341(4)	2823(3)	1495(1)	24(1)
C(23)	884(3)	3622(3)	893(1)	20(1)
C(27)	2996(4)	8604(4)	511(1)	30(1)
C(28)	3229(3)	7579(3)	736(1)	26(1)
C(29)	529(3)	1703(3)	1048(1)	23(1)
C(33)	673(3)	4915(3)	341(1)	22(1)
C(34)	2167(4)	4402(3)	-59(1)	24(1)
C(36)	1843(3)	5103(3)	215(1)	20(1)
C(37)	2029(3)	2091(3)	587(1)	25(1)
C(40)	-66(4)	5252(4)	81(1)	30(1)
C(41)	3376(4)	6222(4)	65(1)	22(1)
C(42)	1821(4)	8751(4)	640(1)	30(1)
C(43)	4414(3)	7192(4)	750(1)	29(1)
C(46)	907(3)	2413(3)	731(1)	21(1)
C(47)	-329(3)	2438(3)	1220(1)	24(1)
C(49)	3099(4)	4575(4)	-257(1)	24(1)
C(52)	1307(3)	7651(3)	538(1)	26(1)
C(53)	1381(4)	1663(3)	1342(1)	27(1)
C(55)	-879(4)	4456(3)	700(1)	26(1)
C(58)	991(4)	7751(4)	138(1)	33(1)
C(61)	3698(4)	5514(4)	-200(1)	25(1)
C(63)	101(3)	2249(3)	423(1)	28(1)
C(65)	-17(4)	4403(3)	1481(1)	26(1)
C(68)	269(3)	7385(4)	751(1)	29(1)
C(69)	2887(4)	7998(3)	1109(1)	29(1)
C(70)	1995(4)	8833(4)	1045(1)	35(1)
C(71)	-1585(4)	4880(4)	451(1)	34(1)
O(66)	6340(4)	6340(4)	0	94(2)
C(5A)	7072(6)	7072(6)	0	83(3)
C(6A)	7378(8)	7629(9)	350(3)	175(6)

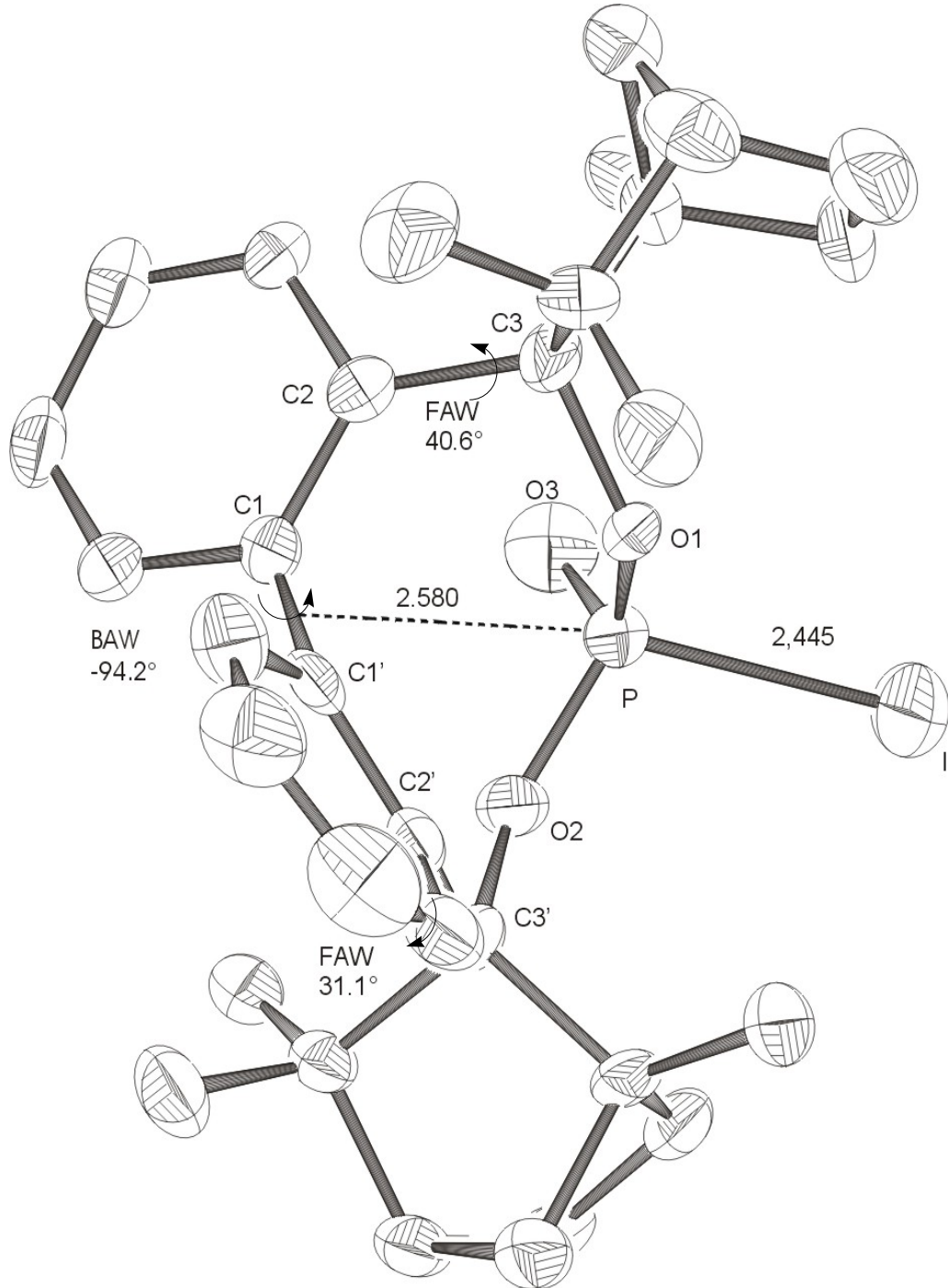
6.1.10 Molekülstruktur von *M*-BIFOP(O)-I **10**Figur 24: Molekülstruktur von *M*-BIFOP(O)-I **10** in Kristall.

Tabelle 30. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **10**:

Summenformel	C ₃₂ H ₄₀ ClIO ₃ P
Molmasse	630.51
Temperatur	293 (2) K
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P 4 ₁ 2 ₁ 2
Z	8
Gitterkonstanten	a = 12.395 (1) Å α = 90°
	b = 12.395 (1) Å β = 90°
	c = 37.678 (1) Å γ = 90°
Zellvolumen	5788.7 (7) Å ³
Dichte (berechnet)	1.447 mg/m ³
Absorptionskoeffizient μ	1.193 mm ⁻¹
Kristallgröße	.29 x .18 x .14 mm
Gemessener Theta-Bereich	1.73 bis 26.98°
Indexgrenzen	-15<=h<=11, -15<=k<=14, -47<=l<=32
Gemessene Reflexe	13831
Unabhängige Reflexe	5829[R(int) = 0.1645]
Beobachtete Reflexe	3012
Absorptionskorrektur	-
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5829 / 0 / 341
Goodness-of-fit an F ²	0.966
R-Werte (I>2σ(I))	R ₁ = 0.0735, wR ₂ = 0.1521
Flack-Parameter	0.00(4)
Max/min RED	1.573 und -0.798 e Å ⁻³

Tabelle 31. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **10**.

Atom	x	y	z	U(eq)
I(1)	281(1)	7659(1)	8345(1)	64(1)
P(1)	50(2)	7594(2)	8989(1)	31(1)
O(1)	1064(4)	6925(5)	9104(1)	32(1)
C(2)	2536(8)	8201(8)	9262(2)	41(2)
C(3)	-567(6)	5216(7)	9368(2)	27(2)
C(4)	1025(7)	7471(8)	9711(2)	34(2)
O(5)	-970(5)	6938(5)	9085(1)	31(1)
C(6)	-2701(8)	5126(7)	9618(2)	49(2)
C(7)	-487(8)	4089(9)	9323(2)	44(3)
C(8)	-560(6)	7150(7)	10057(2)	35(2)
C(9)	-2850(7)	7001(8)	9430(2)	44(2)
C(10)	-2557(7)	4583(8)	8823(2)	44(2)
C(11)	374(9)	4936(8)	9917(2)	47(3)
C(12)	-394(8)	8050(8)	10248(2)	40(2)
C(13)	-3260(7)	5440(8)	8992(2)	37(2)
C(14)	1239(8)	8330(8)	9934(2)	39(2)
C(15)	-33(6)	5656(7)	9669(2)	30(2)
C(16)	-642(7)	4860(9)	8541(2)	48(3)
C(17)	3569(8)	8001(9)	9479(2)	50(3)
C(18)	-2536(7)	5887(7)	9298(2)	31(2)
C(19)	111(7)	6808(7)	9790(2)	30(2)
C(20)	520(8)	8654(8)	10194(2)	41(2)
C(21)	-2223(8)	6213(8)	8529(2)	39(2)
C(22)	-1335(7)	5811(7)	9127(2)	32(2)
C(23)	2788(9)	6026(9)	9856(2)	60(3)
C(24)	2461(8)	5331(8)	9261(2)	50(2)
C(25)	1803(6)	7247(8)	9393(2)	32(2)
C(26)	-1605(7)	5334(8)	8744(2)	32(2)
C(27)	2131(9)	9409(8)	9249(2)	48(3)
C(28)	-5(11)	3404(8)	9569(3)	63(3)
C(29)	2972(8)	7897(9)	8885(2)	49(3)
C(30)	402(10)	3821(9)	9869(3)	60(3)
C(31)	2666(8)	6327(8)	9460(2)	40(2)
C(32)	3721(8)	6854(9)	9352(2)	50(3)
O(33)	-89(6)	8699(5)	9110(2)	51(2)
C(34)	-3328(8)	6260(10)	8677(2)	58(3)
C(35)	3819(9)	6997(11)	8958(3)	65(3)

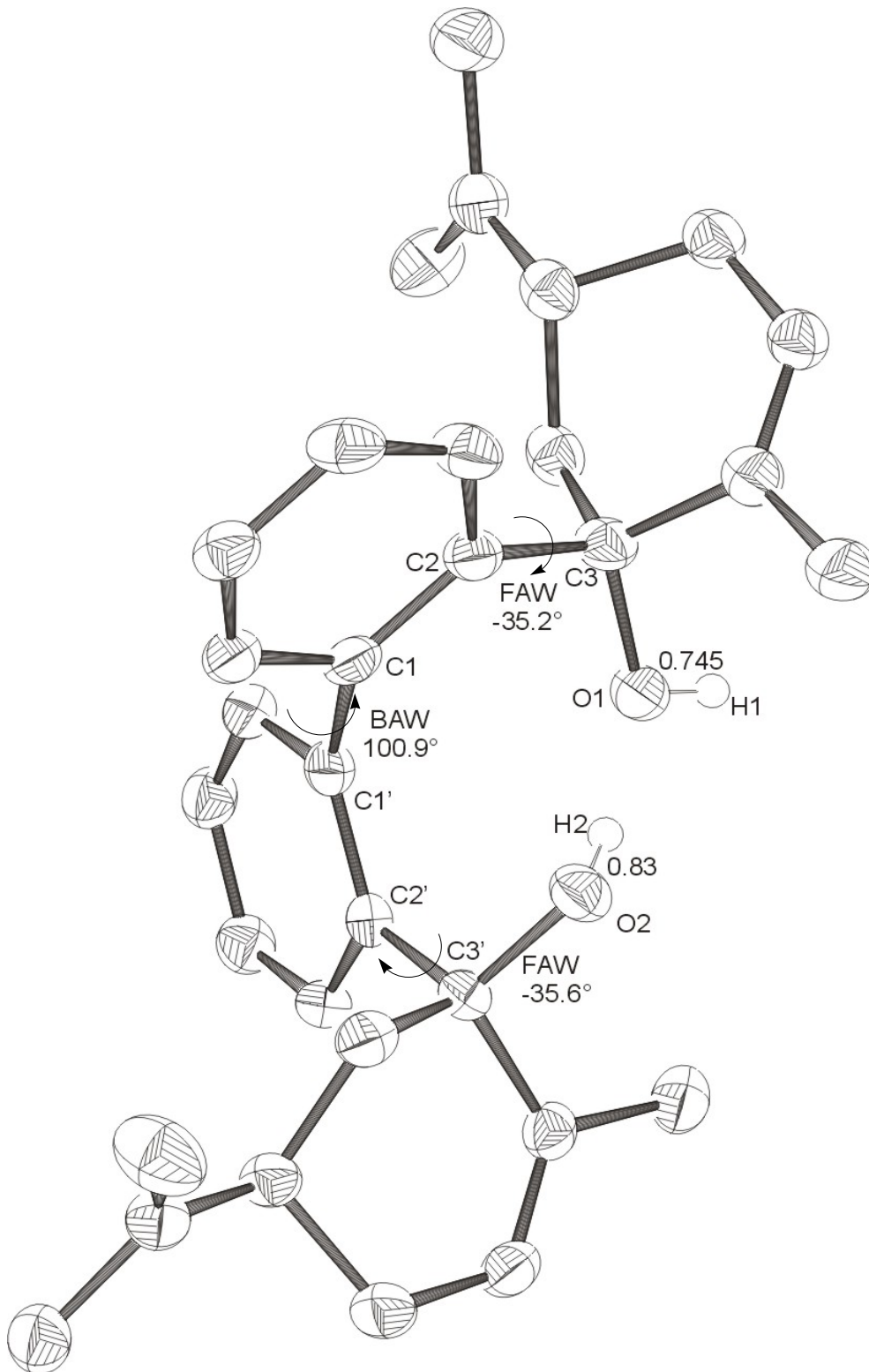
6.1.11 Molekülstruktur von *P*-BICARVOL 15Figur 25: Molekülstruktur von *M*-BICARVOL 15 in Kristall.

Tabelle 32. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **15**:

Summenformel	C ₃₂ H ₃₈ O ₂
Molmasse	454.64
Temperatur	100 (2) K
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Z	4
Gitterkonstanten	a = 10.8899 (8) Å α = 90°
	b = 11.5358 (4) Å β = 90°
	c = 22.5393 (16) Å γ = 90°
Zellvolumen	2831.5 (3) Å ³
Dichte (berechnet)	1.142 mg/m ³
Absorptionskoeffizient μ	0.071 mm ⁻¹
Kristallgröße	.3 x .3 x .4 mm
Gemessener Theta-Bereich	1.81 bis 27.00°
Indexgrenzen	-7<=h<=13, -10<=k<=10, - 28<=l<=18,
Gemessene Reflexe	12292
Unabhängige Reflexe	5405[R(int) = 0.0412]
Beobachtete Reflexe	3854
Absorptionskorrektur	-
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5405 / 0 / 482
Goodness-of-fit an F ²	0.968
R-Werte (I>2σ(I))	R ₁ = 0.0400, wR ₂ = 0.0857
Flack-Parameter	0.3(11)
Max/min RED	0.161 und -0.204 e Å ⁻³

Tabelle 33. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **15**.

Atom	x	y	z	U(eq)
O(1)	384(2)	9053(1)	9477(1)	31(1)
O(2)	-1564(2)	7737(1)	9455(1)	31(1)
C(3)	-584(2)	8390(2)	8329(1)	26(1)
C(5)	-3081(2)	11162(2)	8736(1)	30(1)
C(6)	-2553(2)	9413(2)	8238(1)	29(1)
C(7)	-609(2)	7233(2)	8533(1)	26(1)
C(8)	57(2)	10223(2)	9317(1)	24(1)
C(9)	1192(2)	12000(2)	8927(1)	28(1)
C(10)	-1130(2)	10229(2)	8947(1)	24(1)
C(11)	431(2)	11916(2)	9982(1)	30(1)
C(12)	-1974(2)	11124(2)	9030(1)	27(1)
C(13)	-1428(2)	9353(2)	8533(1)	25(1)
C(14)	-940(2)	5743(2)	9352(1)	31(1)
C(15)	-2752(2)	6542(2)	8791(1)	30(1)
C(16)	-2814(2)	5412(2)	8447(1)	29(1)
C(17)	900(2)	7852(2)	7574(1)	33(1)
C(18)	179(2)	8667(2)	7853(1)	29(1)
C(19)	2084(3)	13748(2)	8385(1)	40(1)
C(20)	-1456(2)	4698(2)	9279(1)	32(1)
C(21)	-3389(2)	10300(2)	8340(1)	31(1)
C(22)	-2514(3)	4430(2)	8883(1)	32(1)
C(23)	-4013(2)	5209(2)	8125(1)	32(1)
C(24)	-120(2)	10905(2)	9893(1)	27(1)
C(25)	167(3)	5927(2)	9739(1)	40(1)
C(26)	1173(2)	10688(2)	8974(1)	29(1)
C(27)	-1460(2)	6805(2)	9034(1)	29(1)
C(28)	877(2)	6716(2)	7772(1)	36(1)
C(29)	-929(3)	10354(2)	10351(1)	35(1)
C(30)	2207(2)	12485(2)	8538(1)	35(1)
C(31)	133(2)	6435(2)	8247(1)	33(1)
C(32)	-4948(3)	5934(2)	8141(1)	41(1)
C(33)	1273(2)	12502(2)	9558(1)	32(1)
C(35)	3135(3)	11870(3)	8341(2)	56(1)
C(36)	-4073(3)	4114(2)	7764(1)	43(1)
O(91)	-2448(2)	6949(2)	10478(1)	44(1)
C(92)	-1945(3)	7099(3)	11035(1)	64(1)

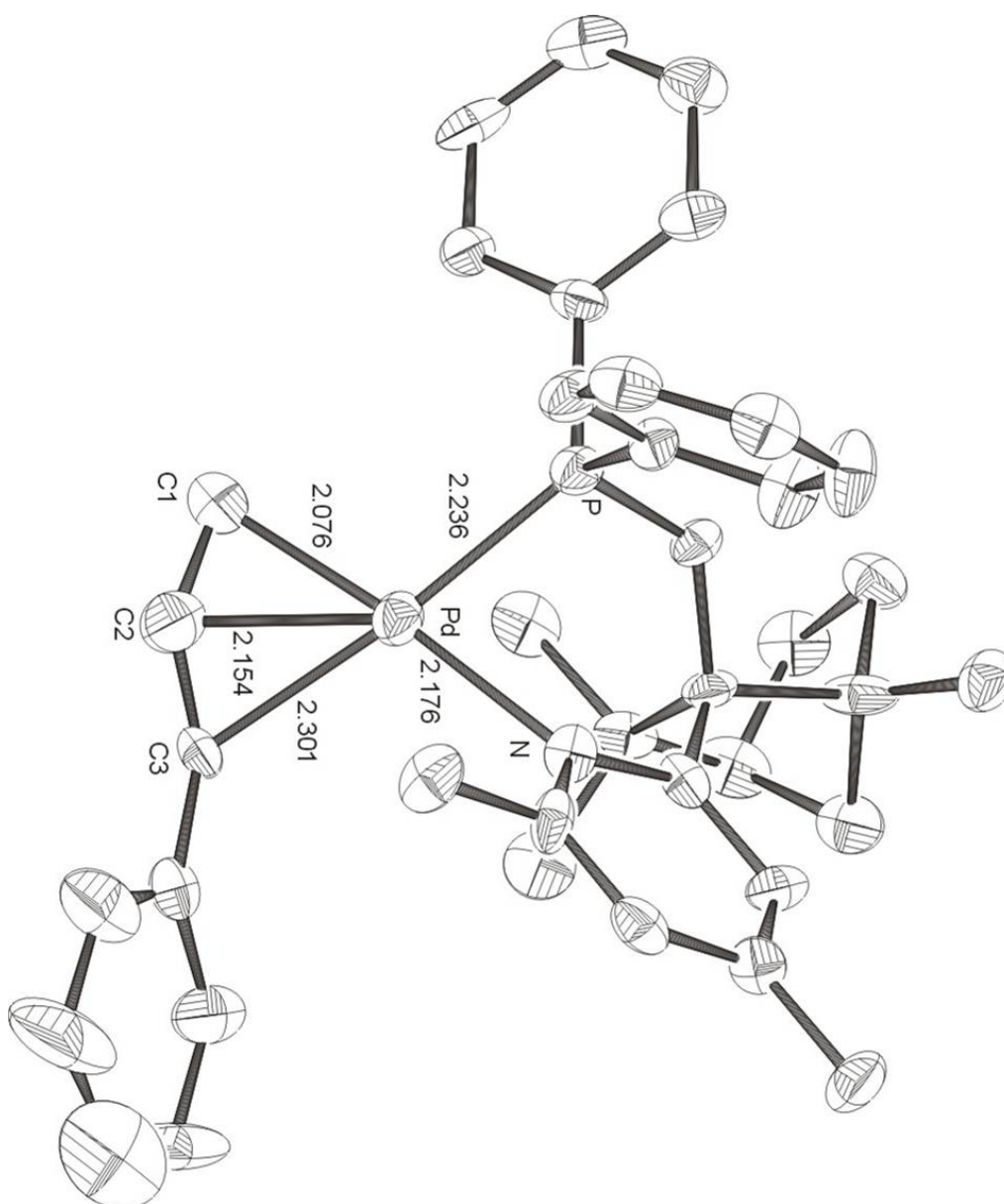
6.1.12 Molekülstruktur von 1,3-Dimethylpyridin-2-Fenol-Palladium-Allyl-Komplex **22**Figur 26: Molekülstruktur von 1,3-Dimethylpyridin-2-Fenol-Palladium-Allyl-Komplex **22** in Kristall.

Tabelle 34. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **22**:

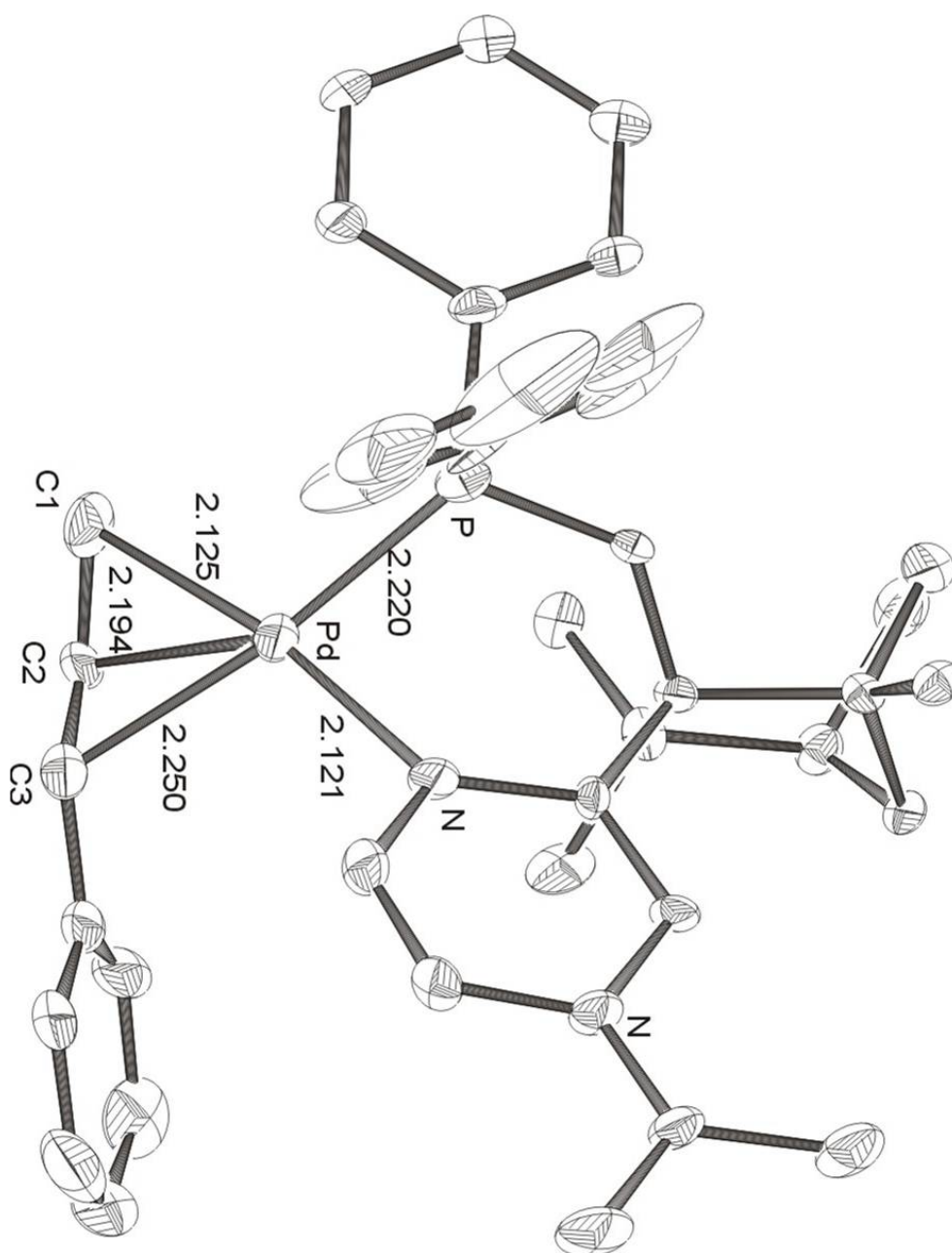
Summenformel	C ₄₂ H ₅₃ O ₆ CINPPd, (C ₃₈ H ₄₃ NOPPd, C ₄ H ₁₀ O, ClO ₄)
Molmasse	840.67
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71069
Kristallsystem	Tetragonal,
Raumgruppe	P ₄₃
Z	4
Gitterkonstanten	a = 10.212 (5) Å α = 90°
	b = 10.212 (5) Å β = 90°
	c = 38.578 (5) Å γ = 90°
Zellvolumen	4023 (3) Å ³
Dichte (berechnet)	1.388 mg/m ³
Absorptionskoeffizient μ	0.614 mm ⁻¹
Kristallgröße	.1 x .1 x .2 mm
Gemessener Theta-Bereich	1.99 bis 26.99°
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 5, -5 ≤ k ≤ 12, -36 ≤ l ≤ 49
Gemessene Reflexe	7707
Unabhängige Reflexe	5273 [R(int) = 0.0412]
Beobachtete Reflexe	3089
Absorptionskorrektur	-
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5273/ 1 / 476
Goodness-of-fit an F ²	1.023
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0697, wR ₂ = 0.1289
Flack-Parameter	-0.04(3)
Max/min RED	0.542 und -0.577 e Å ⁻³

Tabelle 35. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **22**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	6679(1)	11330(1)	5564(1)	48(1)
P(2)	8026(3)	9835(3)	5792(1)	43(1)
Cl(3)	4747(4)	13017(4)	6648(1)	65(1)
O(4)	8565(7)	8939(7)	5480(2)	40(2)
N(5)	5908(9)	9538(9)	5336(3)	39(2)
C(6)	6553(11)	8679(12)	5140(3)	39(3)
C(7)	8787(12)	7588(17)	4986(3)	64(4)
C(8)	8045(12)	8821(12)	5125(3)	43(3)
C(9)	9537(11)	10112(13)	6021(3)	44(3)
C(10)	8544(11)	9894(12)	4856(3)	42(3)
C(11)	6395(13)	9222(14)	6343(3)	52(4)
C(12)	5633(13)	8414(14)	6541(4)	57(4)
C(13)	6216(14)	6578(13)	6197(4)	67(5)
C(14)	6945(13)	7418(13)	5988(4)	61(4)
C(15)	4619(14)	9350(11)	5392(3)	48(3)
C(16)	5633(15)	13106(12)	5316(5)	66(5)
C(17)	9297(14)	11010(13)	5036(4)	60(4)
C(18)	7109(12)	8732(12)	6070(3)	41(3)
C(19)	4529(12)	7516(13)	5003(4)	48(3)
C(20)	3924(12)	8393(13)	5232(4)	50(4)
C(21)	10148(13)	9084(15)	6188(3)	53(4)
C(22)	5882(13)	7684(13)	4960(4)	51(3)
C(23)	8447(13)	6210(12)	5129(4)	59(4)
C(24)	5514(13)	7099(14)	6463(4)	57(4)
C(25)	7370(15)	10531(14)	4664(4)	72(4)
C(26)	10131(13)	11363(12)	6040(3)	47(3)
C(27)	8657(14)	7799(15)	4595(4)	67(4)
C(28)	11292(16)	11542(17)	6215(4)	67(4)
C(31)	10309(13)	7784(14)	5042(4)	61(4)
C(32)	9370(14)	9144(16)	4602(4)	66(4)
C(33)	3803(12)	6467(14)	4815(4)	72(5)
C(36)	11322(14)	9307(16)	6363(4)	63(4)
C(38)	7256(16)	13162(13)	5772(5)	77(5)
C(39)	10664(13)	8794(15)	4751(4)	61(4)
C(40)	3908(12)	10204(13)	5649(4)	60(4)
C(41)	4230(20)	12889(15)	4779(6)	104(7)
C(42)	11876(13)	10493(18)	6375(4)	63(4)
C(43)	4370(19)	13077(13)	5144(5)	70(5)
C(50)	2950(30)	12950(20)	4628(7)	159(15)
C(52)	1930(30)	13140(30)	4817(12)	180(19)
C(60)	1970(30)	13450(30)	5173(8)	145(12)

C(7I)	3190(20)	13361(17)	5329(6)	99(6)
C(1A)	6004(16)	13308(13)	5646(4)	69(4)
Atom	x	y	z	U(eq)
C(1B)	9860(30)	5180(20)	6346(9)	192(18)
O(2B)	10926(19)	5921(15)	6292(6)	174(8)
O(3B)	5993(17)	13607(18)	6662(6)	136(10)
O(4B)	3851(15)	13670(20)	6442(5)	218(11)
C(5B)	4360(20)	9280(30)	4151(9)	317(18)
C(1C)	11490(30)	5573(17)	5995(7)	173(14)
O(2C)	4813(16)	11810(19)	6598(12)	410(30)
C(1D)	12590(20)	6330(20)	5892(6)	132(8)
O(2D)	4370(20)	13010(40)	6937(6)	320(20)

6.1.13 Molekülstruktur von *p*-Dimethylaminpyridin-2-Fenchol-Palladium-Allyl-Komplex **23**



Figur 27: Molekülstruktur von *p*-Dimethylaminpyridin-2-Fenchol-Palladium-Allyl-Komplex **23** in Kristall.

Tabelle 36. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **23**:

Summenformel	$C_{45}H_{51}ClN_2O_5PPd(C_7H_8, C_{38}H_{43}N_2OPPd, ClO_4)$
Molmasse	1729.27
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P_{21}
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 13.662(3) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$
	$b = 15.262(2) \text{ \AA} \quad \beta = 94.570^\circ$
	$c = 19.576(3) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$4069(1) \text{ \AA}^3$
Dichte (berechnet)	1.412 mg/m^3
Absorptionskoeffizient μ	0.609 mm^{-1}
Kristallgröße	.1 x .1 x .2 mm
Gemessener Theta-Bereich	1.04 bis 27.00°
Indexgrenzen	$-9 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 18, -24 \leq l \leq 20,$
Gemessene Reflexe	18704
Unabhängige Reflexe	14510[R(int) = 0.0412]
Beobachtete Reflexe	7406
Absorptionskorrektur	-
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	14510/ 1 / 996
Goodness-of-fit an F^2	0.884
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0609, wR_2 = 0.0959$
Flack-Parameter	0.02(3)
Max/min RED	0.583 und $-0.644 e \text{ \AA}^{-3}$

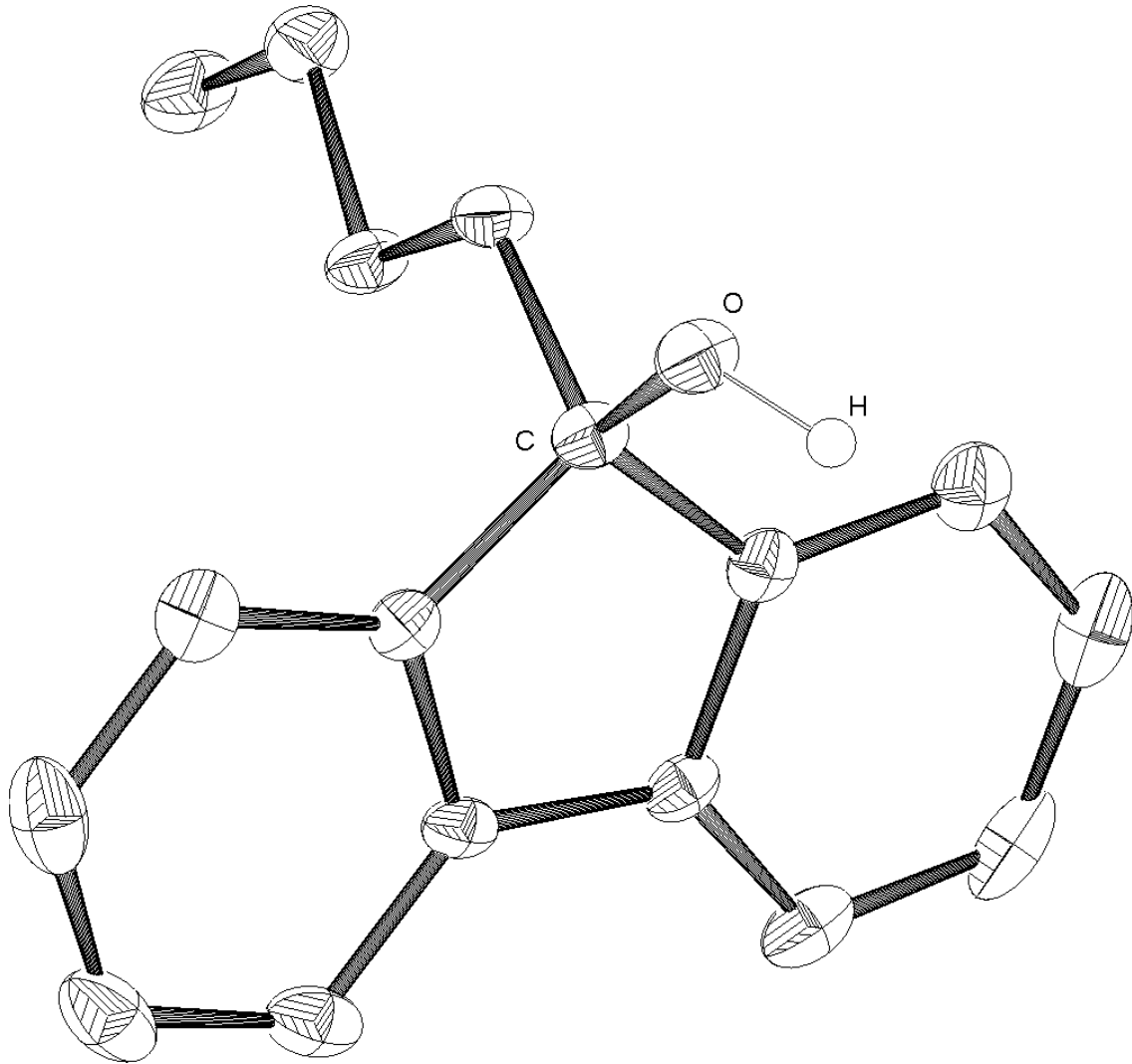
Tabelle 37. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **23**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	11885(1)	8917(1)	734(1)	31(1)
Pd(2)	6815(1)	9142(1)	5206(1)	40(1)
P(3)	12104(2)	9585(2)	-255(1)	27(1)
P(4)	7468(2)	9582(2)	4261(1)	32(1)
Cl(5)	11877(2)	5332(2)	193(2)	50(1)
Cl(6)	3402(2)	10369(2)	4113(1)	47(1)
O(7)	8621(4)	9397(3)	4347(2)	25(1)
O(8)	13219(4)	9396(4)	-425(2)	29(1)
C(9)	9265(5)	9186(5)	4963(4)	23(2)
C(1)	14070(5)	9176(5)	36(4)	21(2)
N(11)	10174(6)	11037(5)	6995(3)	40(2)
N(12)	15590(5)	10936(5)	1992(3)	33(2)
O(13)	2821(6)	10317(5)	3479(4)	69(2)
C(14)	15784(6)	8791(5)	-40(4)	29(2)
C(15)	14194(6)	8130(5)	145(4)	23(2)
C(16)	7134(6)	9153(6)	3409(4)	35(2)
C(17)	8993(6)	9753(6)	5567(4)	25(2)
C(18)	14962(6)	9399(5)	-381(4)	26(2)
C(19)	14810(6)	8919(6)	-1089(4)	30(2)
C(20)	11431(6)	9321(6)	-1056(4)	34(2)
N(21)	8031(6)	9840(5)	5680(3)	37(2)
N(22)	13191(5)	9588(5)	1051(3)	26(2)
C(23)	14804(7)	10508(6)	1683(4)	29(2)
C(24)	9719(7)	10158(5)	6006(4)	27(2)
C(25)	13156(6)	10005(6)	1649(4)	27(2)
C(26)	14031(7)	9653(6)	722(4)	25(2)
C(27)	15203(7)	7946(6)	-170(5)	36(2)
C(28)	13341(7)	7607(6)	-203(4)	38(2)
O(29)	12508(5)	5342(5)	-355(4)	67(2)
C(30)	12243(7)	7857(7)	2177(5)	41(3)
O(31)	3192(5)	9638(5)	4536(3)	60(2)
C(32)	9267(7)	8157(5)	5153(4)	27(2)
C(33)	10429(7)	9475(7)	-1099(4)	45(3)
C(34)	13907(7)	10466(6)	1979(4)	33(2)
C(36)	5950(7)	8715(7)	6082(5)	48(3)
C(38)	10935(6)	8730(6)	5210(4)	28(2)
C(40)	9136(8)	7973(6)	5889(5)	47(3)
O(41)	4415(6)	10371(6)	3991(4)	91(3)
C(42)	13215(9)	7973(8)	3279(5)	60(3)
C(43)	14854(7)	10097(5)	1031(4)	29(2)
O(44)	3153(7)	11158(6)	4445(4)	83(3)
C(45)	10629(6)	10296(6)	4631(4)	33(2)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(46)	10331(6)	9346(6)	4731(4)	28(2)
C(47)	15497(7)	11406(6)	2641(4)	35(2)
C(48)	3954(8)	10414(7)	7467(6)	59(3)
C(49)	11831(7)	9032(8)	-1633(4)	53(3)
C(50)	5847(7)	8778(7)	2556(4)	44(3)
C(51)	6138(6)	9084(7)	3193(4)	34(2)
C(53)	7820(7)	8874(9)	2990(4)	56(3)
O(54)	11649(9)	4487(6)	384(7)	149(5)
C(55)	8515(6)	7644(5)	4709(4)	34(2)
C(57)	12023(7)	10755(6)	-225(5)	40(3)
C(59)	9914(9)	11565(8)	7564(5)	71(4)
C(60)	11487(8)	8202(7)	1692(5)	42(3)
C(61)	10435(7)	8871(7)	4043(4)	43(2)
C(62)	7312(9)	7581(9)	7595(7)	78(4)
C(63)	12778(9)	7090(8)	2054(6)	59(3)
C(64)	7826(7)	10355(7)	6181(5)	48(3)
C(65)	9832(7)	9311(7)	-1676(5)	56(3)
C(67)	10356(7)	7921(6)	4995(5)	35(2)
C(68)	6465(8)	8534(9)	6775(5)	53(3)
C(69)	7420(8)	10763(7)	4115(6)	57(3)
C(70)	3956(9)	8806(8)	7112(6)	74(4)
C(71)	12328(10)	12176(12)	-687(13)	32(10)
C(72)	16554(7)	10912(6)	1731(4)	37(2)
C(73)	14320(6)	7865(6)	908(4)	30(2)
C(75)	11218(7)	10967(7)	6882(5)	53(3)
C(76)	15070(7)	7965(6)	-961(5)	39(3)
C(78)	7317(9)	8285(10)	8055(6)	64(4)
C(79)	8488(7)	10793(7)	6631(4)	44(3)
C(80)	13715(9)	7227(9)	3141(6)	66(4)
C(81)	3812(8)	9793(9)	6970(5)	62(4)
C(82)	12488(7)	8285(7)	2793(5)	42(3)
C(83)	9469(7)	10669(6)	6566(4)	37(2)
C(84)	5477(7)	8487(7)	4896(5)	54(3)
C(87)	10239(7)	9017(9)	-2241(4)	64(3)
C(91)	10507(7)	8268(7)	604(5)	48(3)
O(92)	11087(8)	5900(7)	110(6)	139(5)
C(93)	3571(8)	10051(10)	6276(6)	65(4)
C(94)	3850(9)	11301(9)	7347(7)	77(4)
C(95)	3598(10)	11574(10)	6633(8)	82(4)
C(96)	8033(10)	11152(8)	3665(8)	97(5)
C(98)	6799(12)	11251(10)	4445(8)	112(7)
C(10)	12365(8)	11253(8)	-725(9)	88(5)
C(10A)	10481(8)	7881(7)	4217(5)	53(3)
C(10B)	3488(9)	10970(11)	6138(6)	73(4)
C(10C)	6983(9)	9092(11)	7900(6)	82(4)
C(10D)	13516(9)	6789(7)	2534(6)	58(3)
C(10E)	11257(8)	8876(11)	-2226(4)	78(4)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(10F)	6847(8)	7756(9)	6932(5)	58(3)
C(11A)	11603(9)	11177(8)	294(6)	76(4)
C(11B)	6794(13)	12292(13)	4343(9)	99(6)
C(12C)	7983(13)	12092(12)	3564(11)	44(10)
C(12D)	6544(8)	8518(8)	2118(5)	62(3)
C(13A)	7534(9)	8558(10)	2342(5)	84(5)
C(13C)	7398(18)	12457(18)	3911(15)	96(19)
C(5X)	15153(6)	10370(5)	-503(4)	28(2)
C(6X)	11103(7)	7769(7)	1092(4)	45(3)
C(7X)	5807(7)	8143(8)	5548(5)	52(3)
C(8X)	6502(7)	9229(9)	7251(5)	62(3)
O(9X)	12413(8)	5679(9)	787(5)	136(5)
C(1Y)	10501(12)	6350(9)	-1746(7)	96(5)
C(2Y)	10240(30)	10130(20)	2505(17)	50(20)
C(3Y)	10340(30)	10190(20)	2013(11)	300(20)
C(6Y)	9779(13)	6636(12)	7735(9)	139(8)
C(9Y)	11535(16)	12063(13)	305(13)	153(12)
C(10Y)	11906(14)	12557(12)	-180(17)	164(15)
C(12Y)	10633(12)	5459(13)	-1713(8)	113(6)
C(13Y)	702(13)	10930(20)	2583(7)	151(10)
C(1Z)	10960(20)	7000(20)	-1315(16)	282(15)

6.1.14 Molekülstruktur von 1-Butyl-Fluorenol **25**



Figur 28: Molekülstruktur von von 1-Butyl-Fluorenol **25** in Kristall.

Tabelle 38. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **25**:

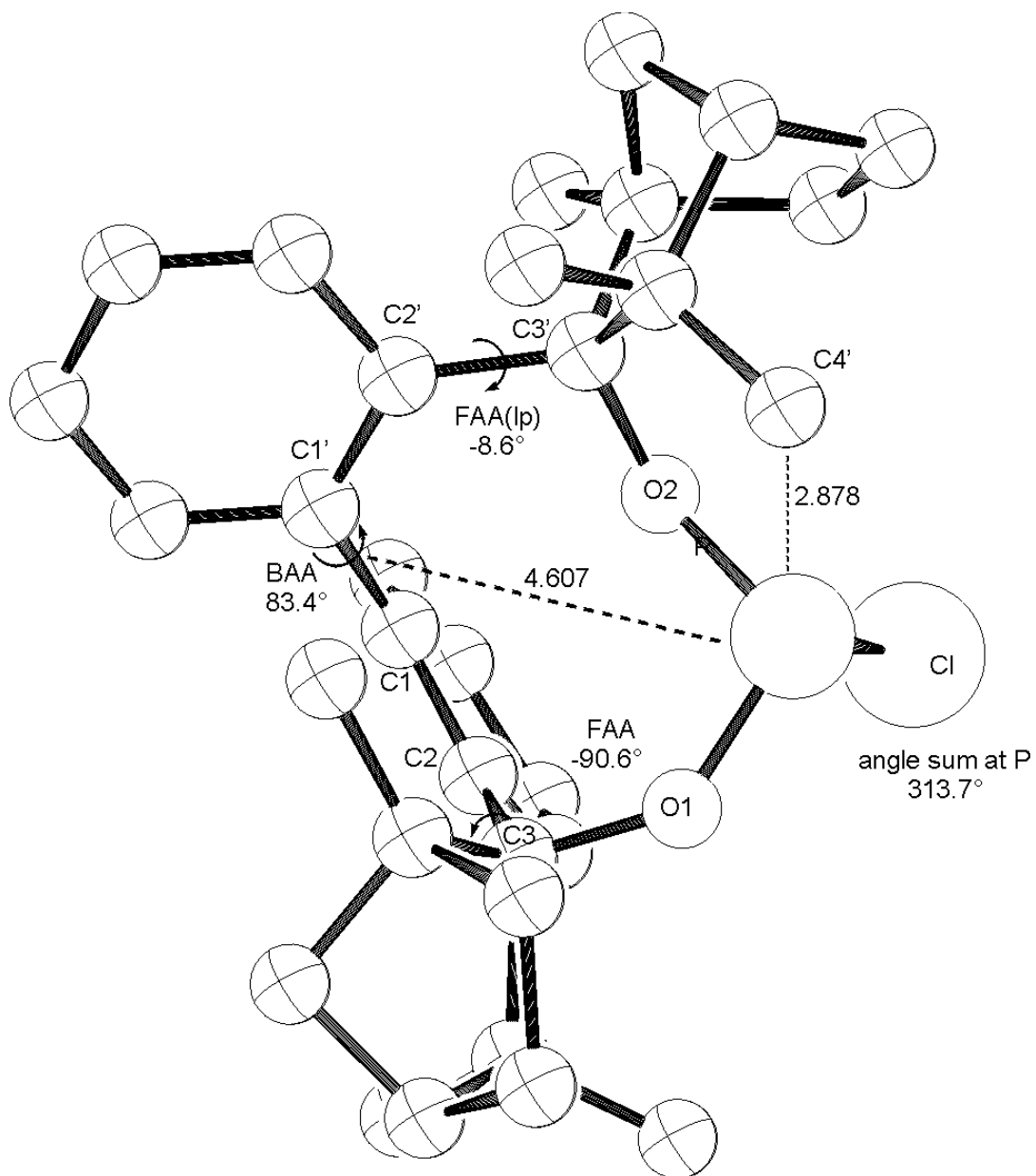
Summenformel	C ₁₇ H ₁₈ O
Molmasse	238.31
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Z	4
Gitterkonstanten	a = 8.786 (1) Å α = 63.43°
	b = 12.973 (1) Å β = 86.54°
	c = 13.114 (1) Å γ = 85.80°
Zellvolumen	1332.7 (12) Å ³
Dichte (berechnet)	1.188 mg/m ³
Absorptionskoeffizient μ	0.072 mm ⁻¹
Kristallgröße	.45 x .30 x .22 mm
Gemessener Theta-Bereich	1.74 bis 27.00°
Indexgrenzen	-11<=h<=11, -16<=k<=15, - 16<=l<=12,
Gemessene Reflexe	8491
Unabhängige Reflexe	5773[R(int) = 0.0412]
Beobachtete Reflexe	2879
Absorptionskorrektur	-
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5773/ 0 / 471
Goodness-of-fit an F ²	0.924
R-Werte (I>2σ(I))	R ₁ = 0.0551, wR ₂ = 0.092
Flack-Parameter	0.0183(16)
Max/min RED	0.221 und -0.231 e Å ⁻³

Tabelle 39. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **25**.

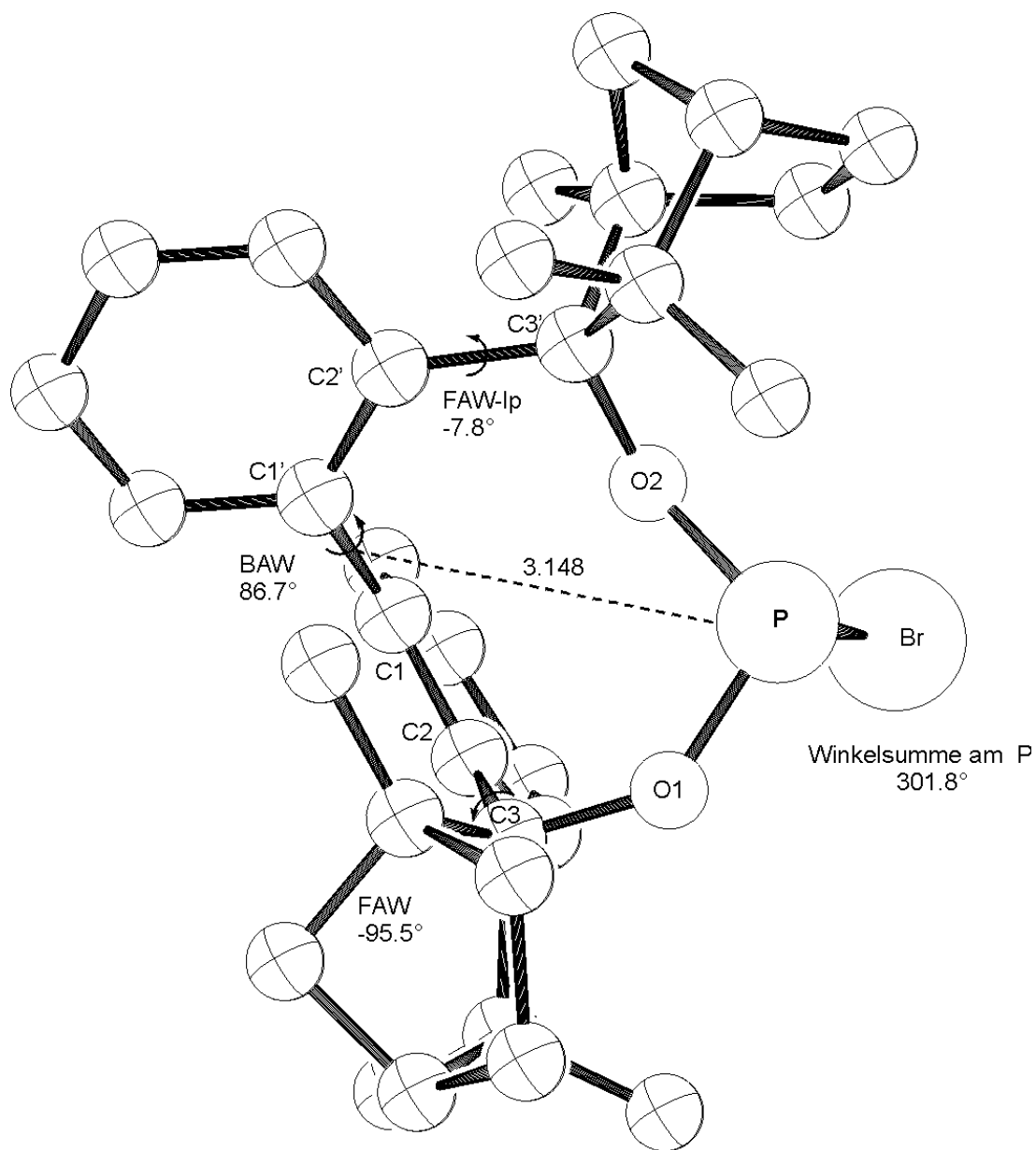
Atom	x	y	z	U(eq)
O(1)	5505(2)	4286(1)	4036(1)	26(1)
C(2)	8202(2)	3926(2)	3610(2)	21(1)
C(3)	6357(2)	2795(2)	3439(2)	20(1)
C(4)	7733(2)	2133(2)	3737(2)	20(1)
C(5)	8890(2)	2845(2)	3834(2)	21(1)
C(6)	6545(2)	4008(2)	3293(2)	21(1)
C(7)	6985(3)	5813(2)	-12(2)	31(1)
C(8)	7167(3)	4785(2)	1148(2)	26(1)
C(9)	10417(2)	2605(2)	4107(2)	31(1)
C(10)	7823(3)	996(2)	3903(2)	31(1)
C(11)	6239(3)	4939(2)	2085(2)	24(1)
C(12)	9023(3)	4763(2)	3682(2)	30(1)
C(13)	11235(3)	3451(2)	4162(2)	38(1)
C(14)	5173(3)	1177(2)	3474(2)	38(1)
C(15)	5071(3)	2321(2)	3302(2)	30(1)
C(16)	10550(3)	4513(2)	3958(2)	37(1)
C(17)	7921(3)	5659(3)	-943(2)	37(1)
C(18)	6526(3)	525(2)	3771(2)	38(1)
O(19)	3625(2)	6147(1)	3800(1)	22(1)
C(20)	5610(2)	8135(2)	1412(2)	23(1)
C(21)	3185(2)	7413(2)	1746(2)	19(1)
C(22)	4282(2)	7960(2)	885(2)	22(1)
C(23)	2662(2)	8045(2)	3300(2)	20(1)
C(24)	2471(2)	9315(2)	2442(2)	22(1)
C(25)	5302(2)	7715(2)	2577(2)	18(1)
C(26)	3685(2)	7298(2)	2884(2)	18(1)
C(27)	1398(2)	10013(2)	2873(2)	24(1)
C(28)	7009(2)	8600(2)	945(2)	30(1)
C(29)	2640(3)	7935(2)	-491(2)	34(1)
C(30)	1226(3)	11275(2)	2009(2)	31(1)
C(31)	4013(3)	8224(2)	-238(2)	30(1)
C(32)	7799(2)	8165(2)	2828(2)	30(1)
C(33)	1821(2)	7126(2)	1490(2)	25(1)
C(34)	1564(3)	7388(2)	361(2)	32(1)
C(35)	8092(2)	8602(2)	1670(2)	34(1)
C(36)	6386(2)	7719(2)	3300(2)	25(1)

6.2 Theoretisch berechneten Strukturen von BIFOPs

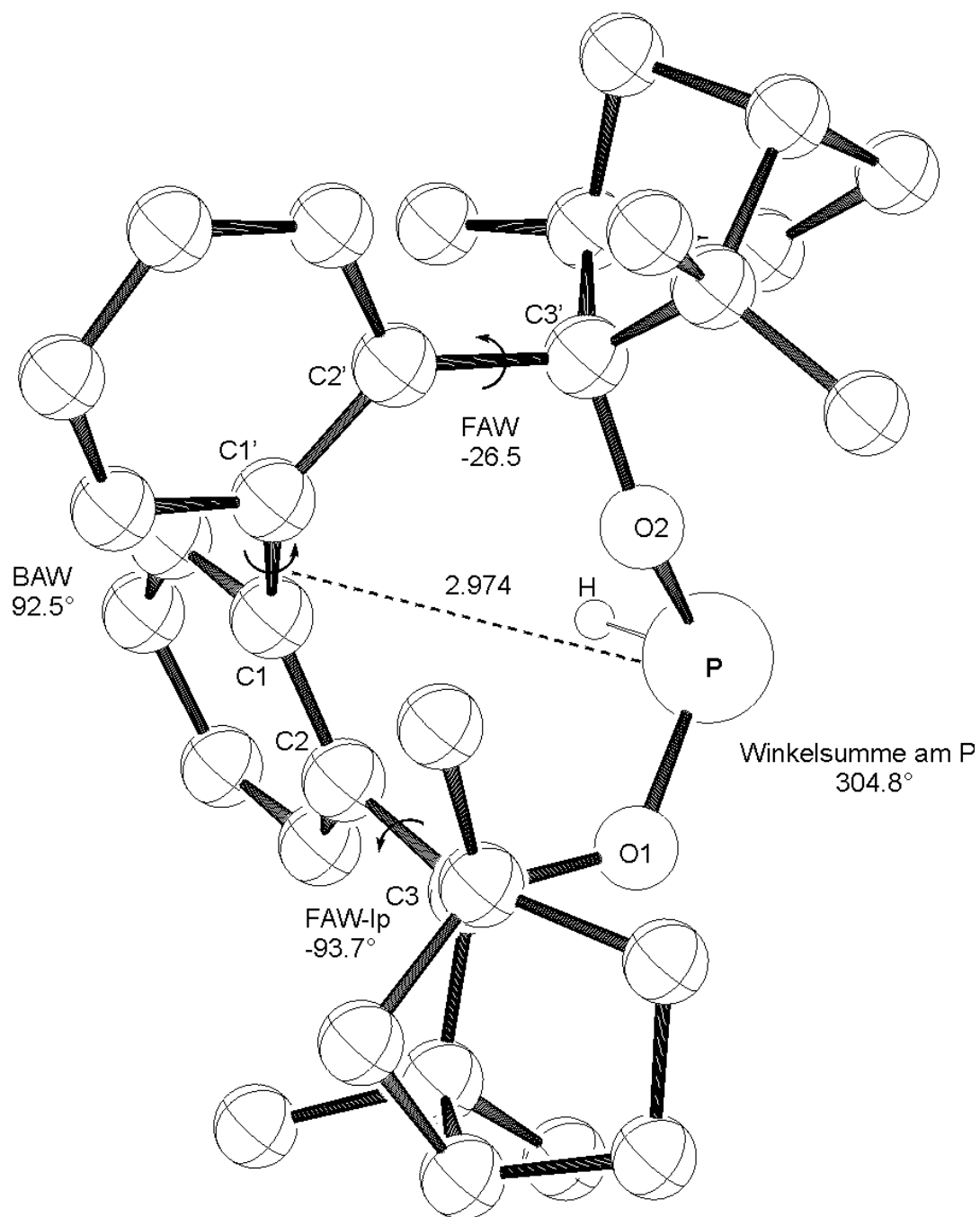
6.2.1 Theoretisch berechnete Struktur von *P*-BIFOP-Cl **1a**



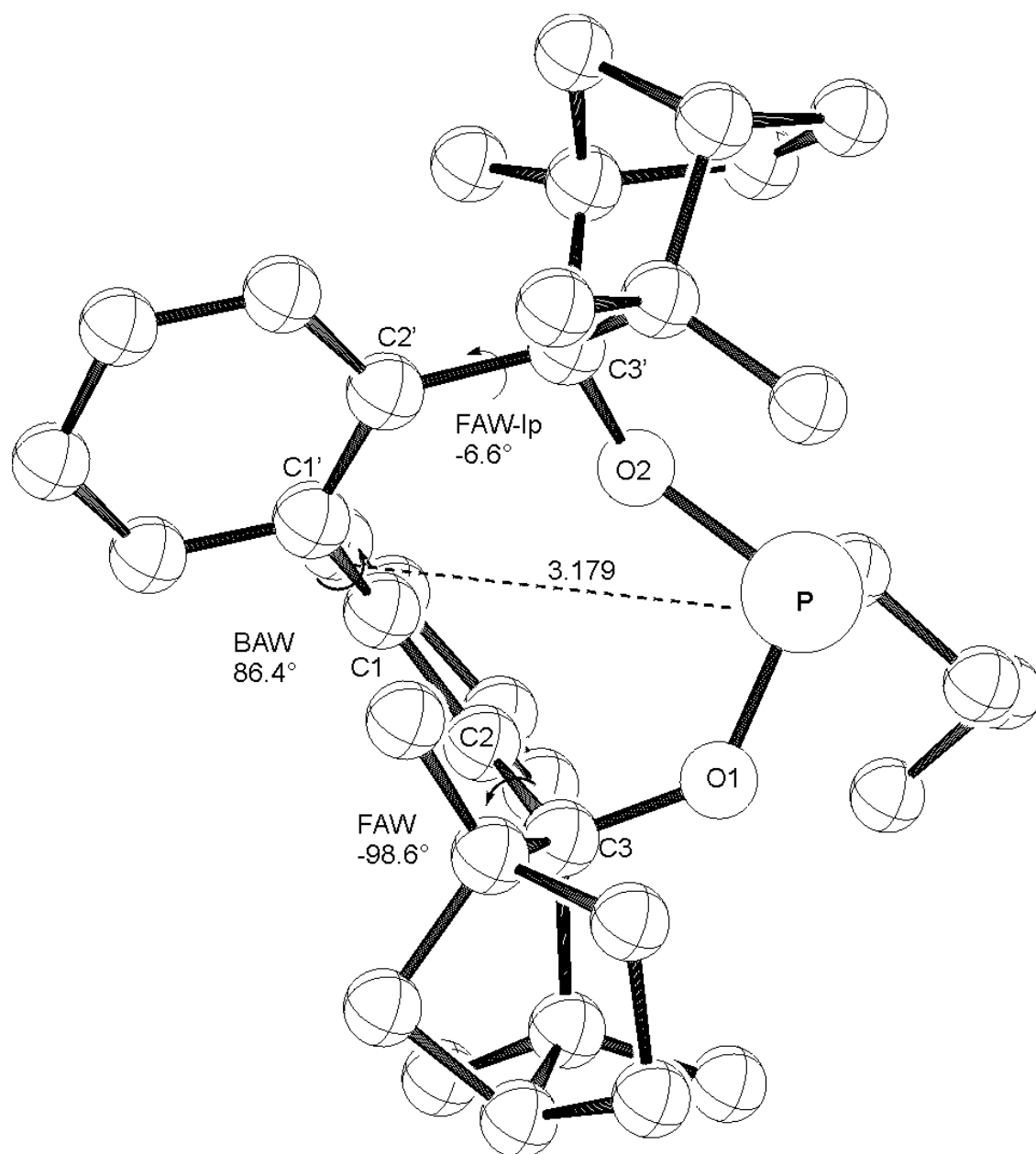
Figur 29: Theoretische Struktur von *M*-BIFOP-Cl **1a** berechnet mit ONIOM-Methode B3LYP/6-31G**//PM3.

6.2.2 Theoretisch berechnete Struktur von *P*-BIFOP-Br **2a**

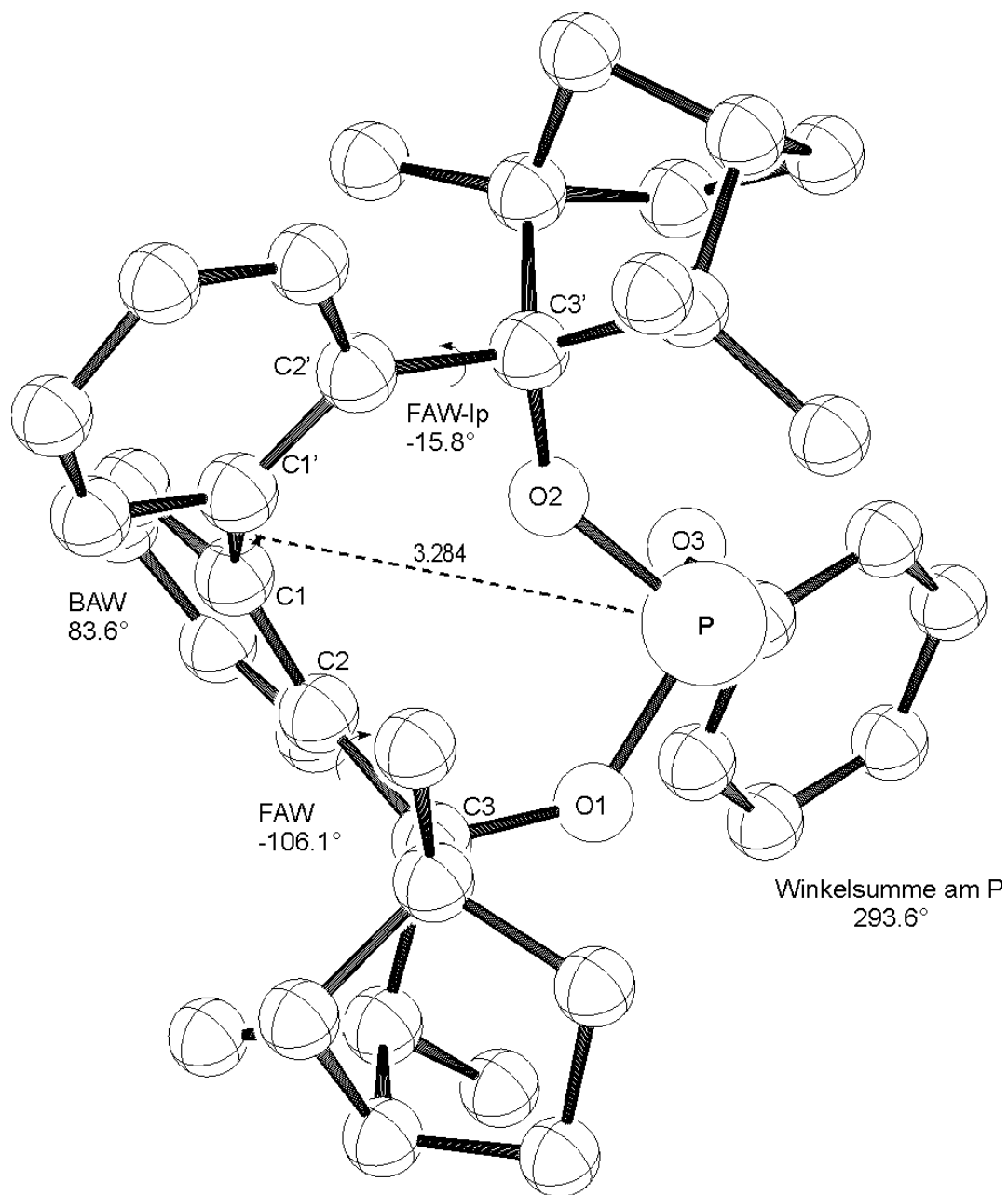
Figur 30: Theoretische Struktur von *M*-BIFOP-Br **2a** berechnet mit ONIOM-Methode B3LYP/6-31G**/PM3.

6.2.3 Theoretisch berechnete Struktur von *P*-BIFOP-H **3a**

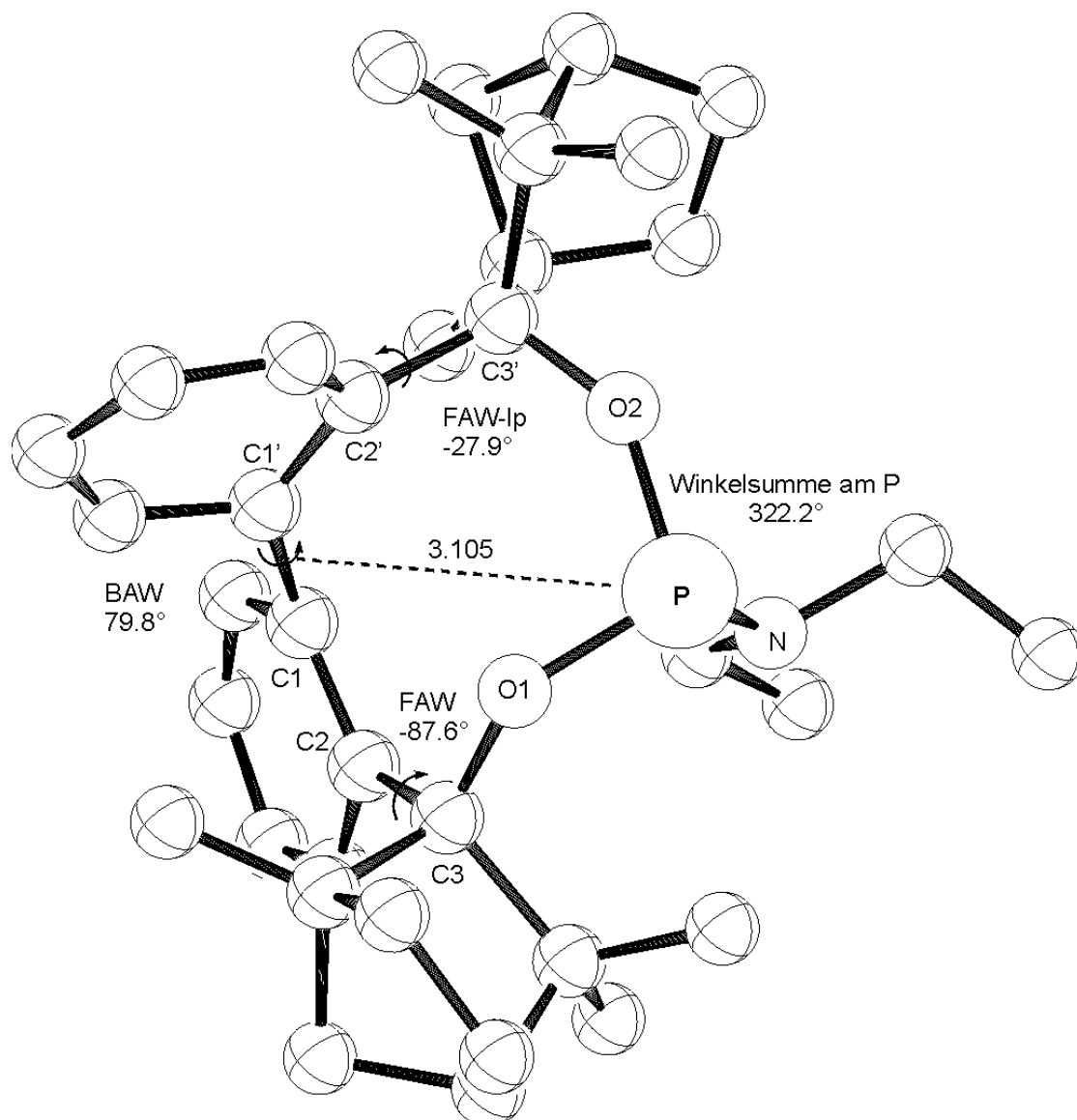
Figur 31: Theoretische Struktur von *M*-BIFOP-H **3a** berechnet mit ONIOM-Method B3LYP/6-31G*//PM3.

6.2.4 Theoretisch berechnete Struktur von *P*-BIFOP-nBu **5a**

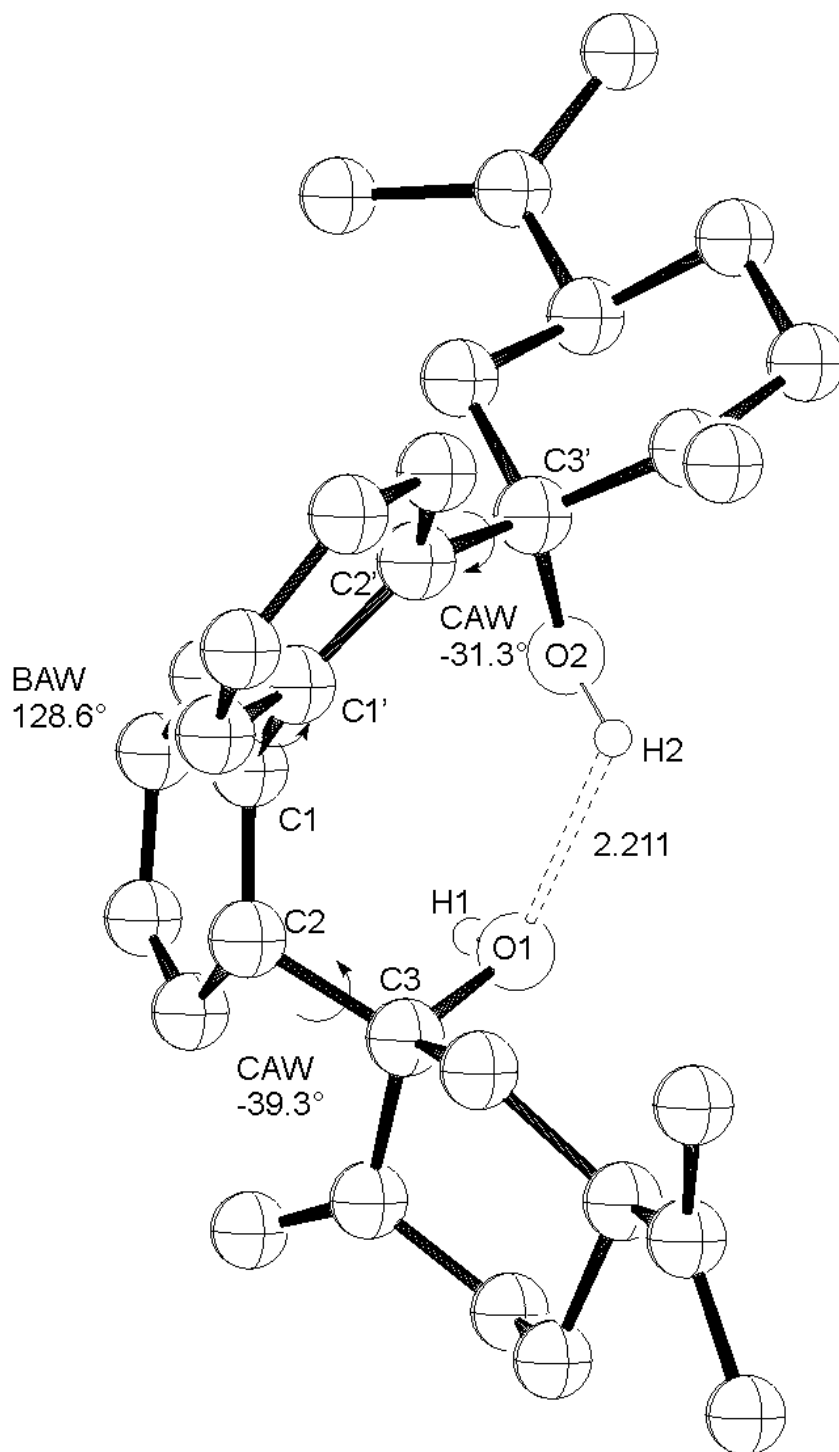
Figur 32: Theoretische Struktur von *M*-BIFOP-nBu **5a** berechnet mit ONIOM-Methode B3LYP/6-31G**/PM3.

6.2.5 Theoretisch berechnete Struktur von *P*-BIFOP-OPh **6a**

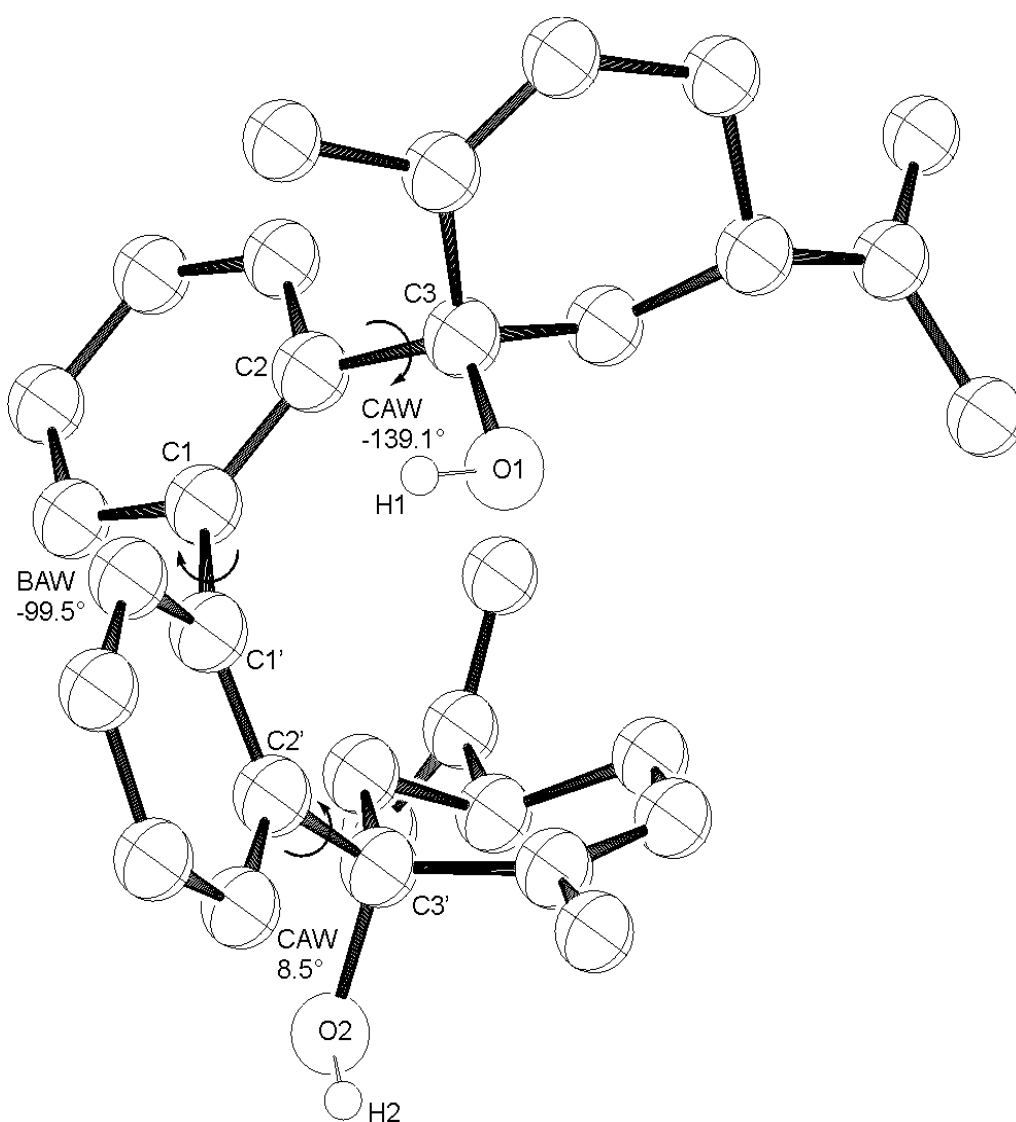
Figur 33: Theoretische Struktur von *M*-BIFOP-OPh **6a** berechnet mit ONIOM-Methode B3LYP/6-31G*//PM3.

6.2.6 Theoretisch berechnete Struktur von *P*-BIFOP-NEt₂ **7a**

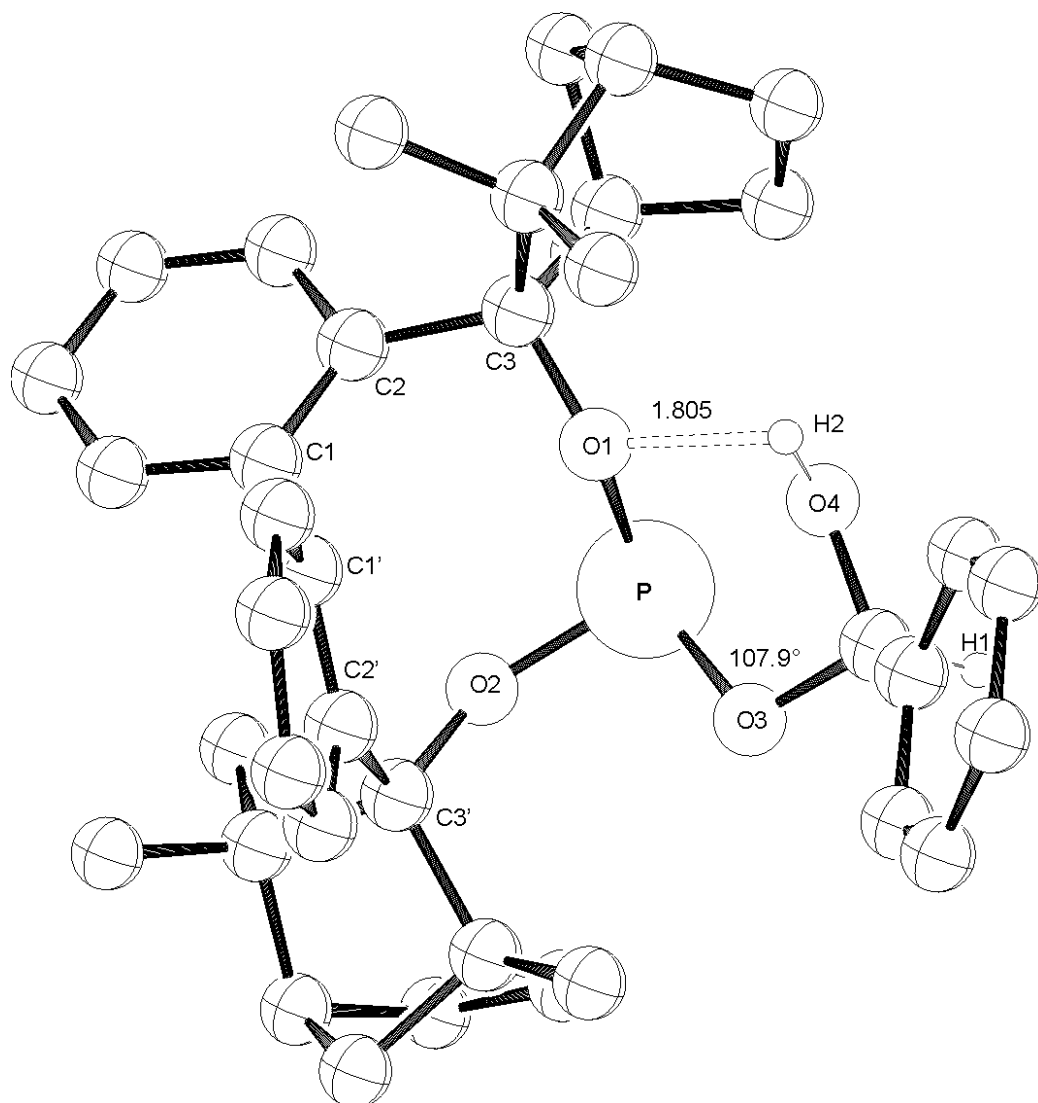
Figur 34: Theoretische Struktur von *M*-BIFOP-NEt₂ **7a** berechnet mit ONIOM-Method B3LYP/6-31G**/PM3.

6.2.7 Theoretisch berechnete Struktur von *P*-CARVOL 17a

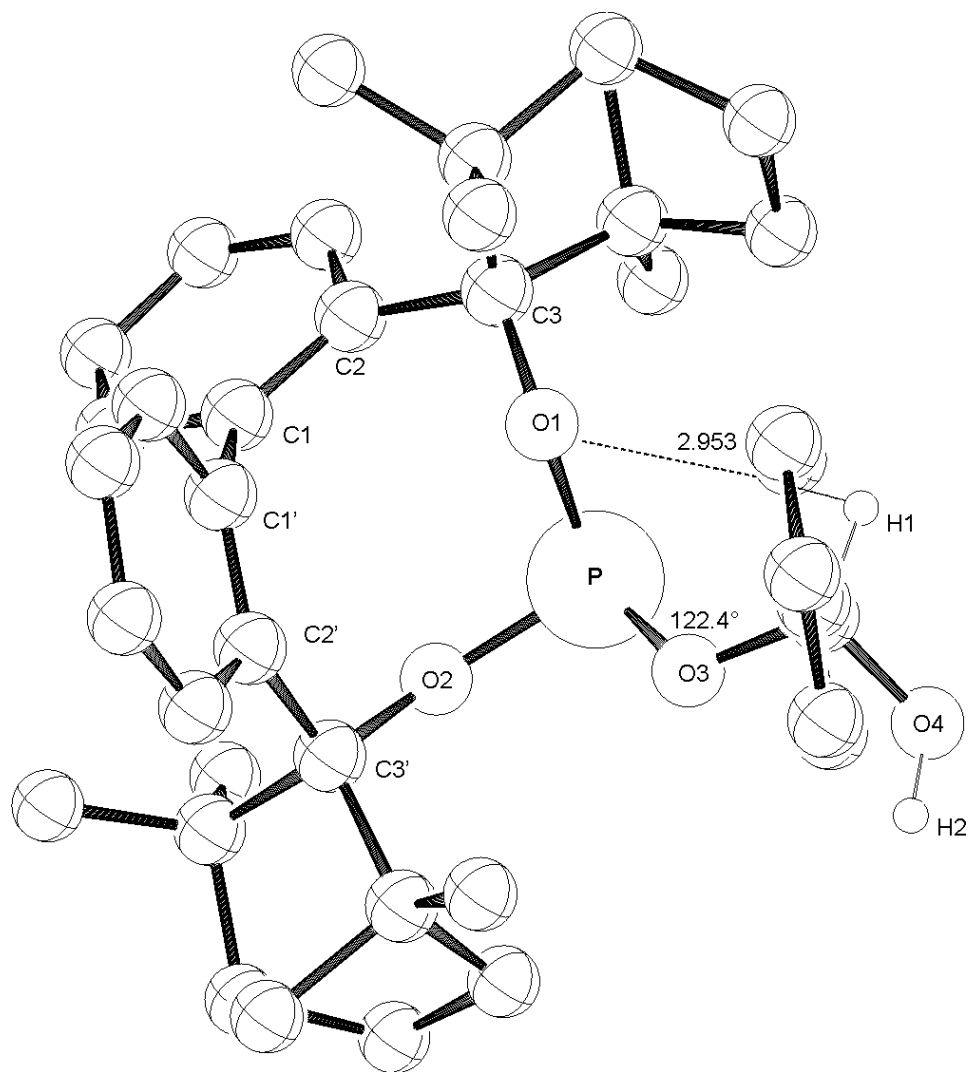
Figur 35: Theoretische Struktur von *P*-BICARVOL 17a optimiert mit ONIOM-Methode B3LYP/6-31G*//PM3.

6.2.8 Theoretisch berechnete Struktur von *M*-CARVOL **17b**

Figur 36: Theoretische Struktur von *P*-BICARVOL **17b** optimiert mit ONIOM-Methode B3LYP/6-31G**/PM3.

6.2.9 Optimierte Struktur von (R)- α -Hydroxyphosphit **24a**

Figur 37: Theoretische Struktur von (R)- α -Hydroxyphosphit **24a** optimiert mit ONIOM-Method B3LYP/6-31G**/PM3.

6.2.10 Optimierte Struktur von (S)- α -Hydroxyphosphit **24b**

Figur 38: Theoretische Struktur von (S)- α -Hydroxyphosphit **24b** optimiert mit ONIOM-Methode B3LYP/6-31G**/PM3.

7. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Å	Ångstrom ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
abs.	Absolut
äq	Äquivalent
Bu	Butyl
n-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
ber.	Berechnet
c	Konzentration
ee	Enantiomerenüberschuss [%]
El	Elektrophil
Ef	Elektrofug
Et	Ethyl
EtLi	Etyllithium
Et ₂ O	Diethylether
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HPLC	High pressure liquid chromatographie
iPr	<i>iso</i> -propyl
IR	Infrarot(-Spektroskopie)
J	Kopplungskonstante [Hz]
k	Geschwindigkeitskonstante
kcal	Kilokalorie =4.184 kJ
L*	Chiraler Ligand
LiOPh	Lithiumphonolat
LiNE ₂	Lithiumdieethylamin
LM	Lösungsmittel
lp	Lone pair
M	Metall
M	Molar
M ⁺	Molekülkation

7. Abkürzungsverzeichnis

Me	Methyl
MeLi	Methylithium
min	Minuten
MS	Massenspektroskopie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ph	Phenyl
Nu	Nukleophil
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Pr	Propyl
ppm	Parts per million
Py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
S _N 1	Monomolekulare nukleophile Substitution
S _N 2	Bimolekulare nukleophile Substitution
T	Temperatur
tBu	<i>tert</i> -Butyllithium
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
ÜZ	Übergangszustand
α	Optischer Drehwert [°]
δ	Chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge [nm]
*	Chiralitätszentrum
η^3	(η^3 -allyl)Pd-Komplex

8. DANKSAGUNG

Ich möchte mich bei allen herzlich bedanken, die zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mich unterstützt haben:

Mein besonderer Dank gilt meiner Freundin und Kollegin Dipl. Chem. Yeşim Alpagut für die gemeinsamen Jahre des Studiums und der Promotionsarbeit (Hvala mala Yeşka).

Meinen Kollegen Herrn Dipl. Chem. Dominik Lange (beli), Herrn Dipl. Chem. Francis Soki (črni) und Frau Dipl. Chem. Maria Schumacher danke ich für Ihre Hilfsbereitschaft und die immer angenehme Arbeitsatmosphäre, Diskussionsbereitschaft und nicht zuletzt für das Korrekturlesen der vorliegenden Dissertation.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der analytischen Abteilungen, ganz besonders bei K. König, J. Lex, J. Neudörfl und N. Schloerer. Ein herzlicher Dank auch an Frau M. Boyo.

Meinem Mann Rainer danke ich für die Unterstützung und das Verständnis, das er während des Studiums und der Doktorarbeit für mich aufbrachte.

Meinem kleinem Schatz Vanessa Cleo verspreche ich, dass ich ab jetzt viel mehr Zeit für sie haben werde (Poljubček Nesska).

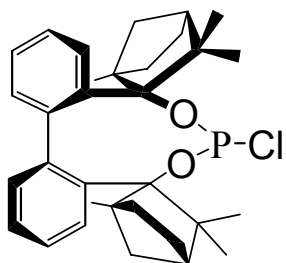
Ein großes Dankeschön auch an meinen Freundinnen Rosita und Jana, die mich immer moralisch unterstützt haben, wenn es nötig gewesen ist.

Meiner Familie und besonders meiner „mami“, danke ich für Ihre Unterstützung.

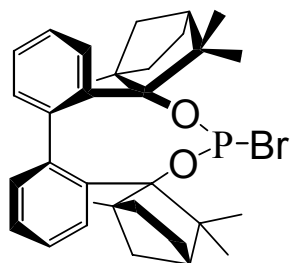
Herrn Prof. Dr. Bernd Goldfuß danke ich für die interessante Themenstellung, die persönliche Betreuung und die freundliche Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. Axel Griesbeck danke ich für die Übernahme des zweiten Gutachtens und Herrn Prof. Dr. Axel Klein für die Übernahme des Vorsitzes.

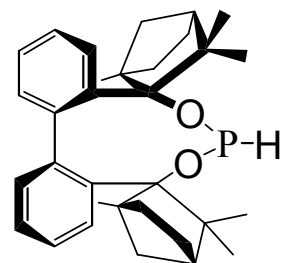
9. VERZEICHNIS DER VERBINDUNGEN



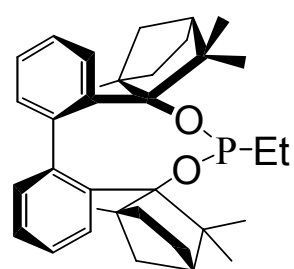
M-BIFOP-Cl 1



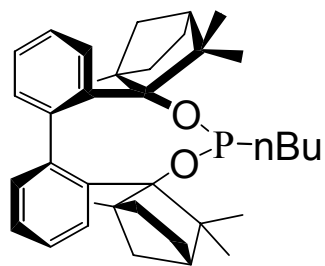
M-BIFOP-Br 2



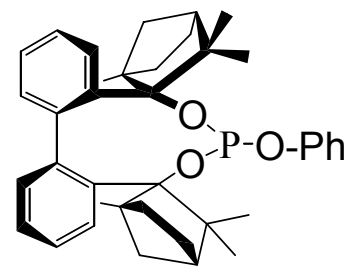
M-BIFOP-H 3



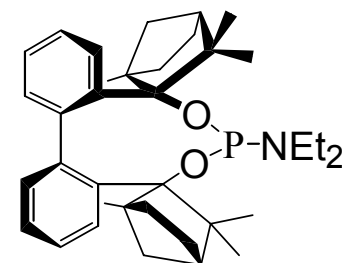
M-BIFOP-Et 4



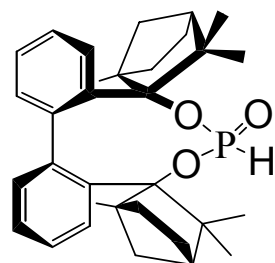
M-BIFOP-nBu 5



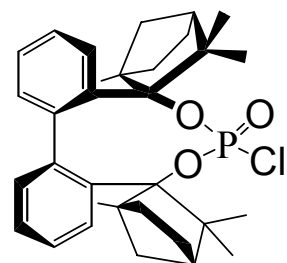
M-BIFOP-O-Ph 6



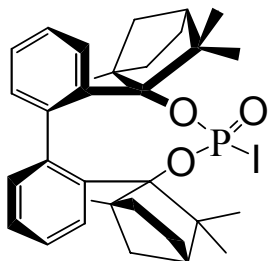
M-BIFOP-NEt₂ 7



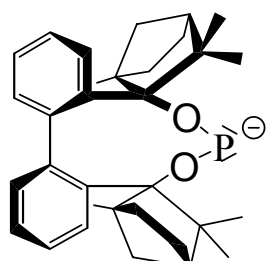
M-BIFOP(O)-H 8



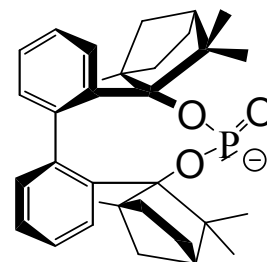
M-BIFOP(O)-Cl 9



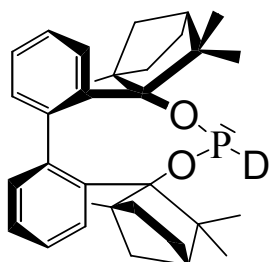
M-BIFOP(O)-I 10



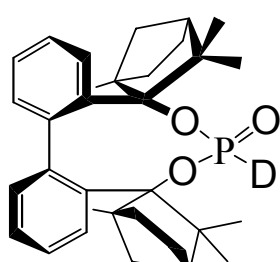
M-BIFOP[⊖] 11



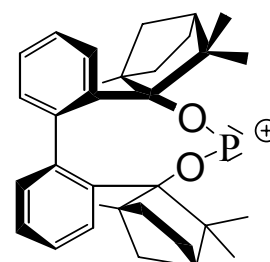
M-BIFOP[⊖] 12



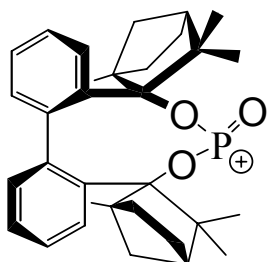
M-BIFOP-D 13



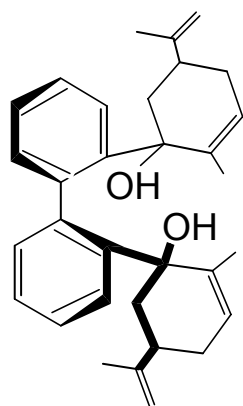
M-BIFOP(O)-D 14



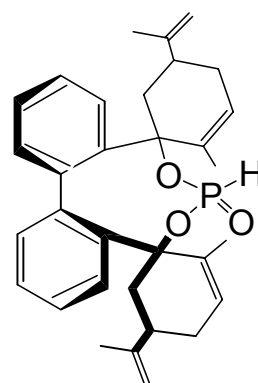
M-BIFOP[⊕] 15



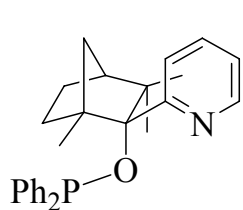
M-BIFOP[⊕] 16



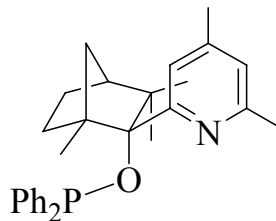
P-BICARVOL 17



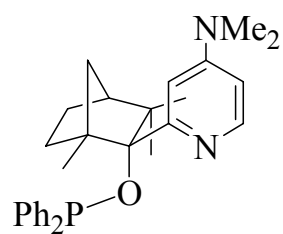
P-BICARVOL 18



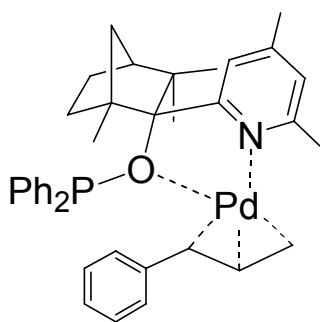
FENOP 19



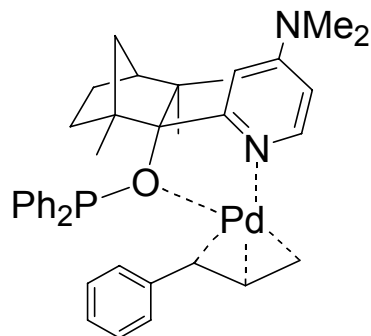
FENOP 20



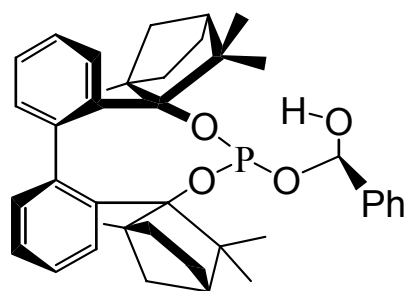
FENOP 21



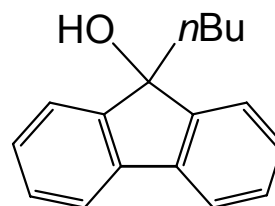
(η^3 -Allyl)Pd-Komplex 22



(η^3 -Allyl)Pd-Komplex 23



(R)- α -Hydroxyphosphit 24



1-Butyl-Fluorenol 25

10. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] **Die Anfänge der katalytischen Reaktionen:**
P. Perlmutter, *Conjugate Addition Reaction in Organic Synthesis*, Tetrahedron Organic Chemistry Series, No. 9, Pergamon Press, Oxford, **1992**.
- [2] **Die erste katalytische asymmetrische Reaktion:**
L. Pasteur, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1858**, 46, 15.
- [3] **Addition von HCN an Benzaldehyd mit Quininen/Quinidinen als Katalysator:**
G. Bredig, K. Fajans, *Ber. Dtsch. Chem. Ger.* **1908**, 41, 752.
- [4] **Enantioselektive Katalyse in der Industrie:**
a) K. Weißermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Vierte Auflage, VCH, Weinheim, 1994, 265. b) BASF AG, *Topics in Chemistry*, Heterogene Katalyse, Ludwigshafen.
- [5] **Ligandenbeschleunigungseffekt in der Katalyse von Sharpless:**
D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1059.
- [6] **Asymmetrische Katalyse:**
E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, *Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III*, Springer, Heidelberg **2000**.
- [7] **Homogene Hydrierung von Alkenen mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$:**
J. A. Osborn, F. S. Jardine, J. R. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1966**, 11711.
- [8] **Enantioselektive Hydrierung mit Phosphanen (P-chiral):**
L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 942.
- [9] **Enantioselektive Hydrierung mit Phosphanen:**
W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1445.
- [10] **Synthese von DIOP-Ligand:**
a) T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 481; b) H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6429.

- [11] **Die erste industrielle asymmetrische Katalyse:**
W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D.J. Winkau, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2567.
- [12] **Anwendung der bidentate, chirale Liganden in enantioselektiven Katalyse:**
a) Y. Yamamoto, *Methods Org. Chem.* (Houben-Weyl), **1995**, *Vol. 4* (Stereoselective Synthesis), p. 2041; b) T. Ibuka, *Organocopper Reagents in Organic Synthesis*, Camelia & Rose Press, Osaka, **2000**.
- [13] **Bidentate Phosphor-Liganden:**
a) BINAP: A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932; S,S-DIPAMP; b) T. Hayashi, T. Mise, S. Mitachi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 1133; c) S,S-CHIRAPHOS: M. D. Fryzuck, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6262; d) S,S-DIOP: s. [11]; bppfa: T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 4405.
- [14] **Asymmetrische Hydrierungsreaktionen:**
a) R. Noyori, I. Tomino, X. Tanimoto, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6709; b) R. Noyori, I. Tomino, M. Yamada, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6717; c) P. V. Ramachandran, H. C. Brown in *Reductions in Organic Synthesis: Recent Advances and Practical Applications (ACS symposium series 641)* (Ed.: A. F. Abdel-Magid), American Chemical Society, Washington, DC, **1996**, chap 5; d) E. J. Corey, C. J. Helal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1986; e) J. Canisius, A. Gerold, N. Krause, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1727, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1644; f) B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 346, g) M. Kitamura, T. Miki, K. Nakano, R. Noyori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 999; h) E. Nakamura, S. Mori, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3902; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3750; i) A. Alexakis, C. Benhaim, S. Rosset, M. Humam, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5262; j) K. Nakano, Y. Bessho, M. Kitamura, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 224; k) Gschwind, Ruth, NMR spectroscopy. *Nachrichten aus der Chemie* **2004**, *52(3)*, 278.
- [15] **Enantioselektive, Kupfer(I)-katalysierte 1,4-Addition; jüngsten Studien und Reviews:**

a) M. d'Augustin, L. Palais, A. Alexakis, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1440; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*(9), 1376; b) R. Sebesta, M. G. Pizzuti, A. J. Boersma, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Chemical Communications* **2005**, *13*, 1711; c) M. Shi, W. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 535; d) X.-Y. Wu, X.-G. Li, G. Zhao, *Lett. Org. Chem.* **2005**, *2*(1), 65; e) B. F. Bonini, E. Capito, M. Comes-Franchini, A. Ricci, A. Bottoni, F. Bernardi; G. Miscione, P. Giordano, L. Cowley, A. R., *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *21*, 4442; f) S. G. Telfer, R. Kuroda, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *242*(1-2), 33; g) T. Hayashi, K. Yamasaki, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2829; h) A. Alexakis, C. Benhaim, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *19*, 3221; i) B. L. Feringa, R. Naasz, R. A. Imbos, A. Leggy *Modern Organocopper Chemistry* **2002**, 224; j) N. Krause; A. Hoffmann-Roder, *Synthesis* **2001**, *2*, 171; k) N. Krause, *Organic Synthesis Highlights IV* (Ed.: H.-G. Schmalz), Wiley-VCH, Weinheim **2000**, 182; l) K. Tomioka, Y. Nagaoka, Chap.31.1, in: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, *Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III*, Springer, Heidelberg **2000**; m) Y. Yamanoi, T. Imamoto, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2988; n) M. Yan, L.-W. Yang, K.-Y. Wong, A. S. C. Chan, *Chem. Commun.* **1999**, 11; o) F.-Y. Zhang, A. S. C. Chan, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1179; p) N. Krause, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 295; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 283; r) N. Krause, A. Gerold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 186; For Rh-catalyzed 1,4-additions see: s). A. K. H. Knöbel, I. H. Escher, A. Pfaltz, *Synlett* **1997**, *36*, 2620;

[16] **Phosphite und Phosphoramidite: z.B. in Kupfer(I)-katalysierten 1,4-Addition:**

a) R. Hilgraf, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 61; b) R. Sebesta, M. G. Pizzuti, A. J. Boersma, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2005**, 1711; c) Q.-H. Zeng, X.-P. Hu, Z.-C. Duan, X.-M. Liang, Z. Zheng, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 1233; d) M. T. Reetz, J.-A. Ma, R. Goddard, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 416; *Angew. Chem. Int. Ed. . Engl.* **2005**, *44*, 412; e) X.-P. Hu, Zhuo Zheng, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 419; f) U. Piarulli, P. Daubos, C. Clavarie, C. Monti, C. Gennai, *J. Org. Chem.* **2005**, 895; g) Pfaltz, A., *Chimia* **2004**, *58*(1-2), 49; h) K. Tissot-Croset, D. Polet, A. Alexakis, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2480; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2426; i) R. Elkema, R. A. van

Delden, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 5013; j) A. Duursma, J.-G. Boiteau, L. Lefort, J. A. F. Boogers, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8045; k) A. Alexakis, D. Polet, S. Rosse, S. March, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5660; l) H. Choi, Z. Hua, I. Ojima, *Org. Lett.*, **2004**, *Vol. 6*, 2689; m) A. Alexakis, D. Polet, S. Rosset, S. March, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5660; n) N. Kinoshita, K. H. Marx, K. Tanaka, K. Tsubaki, T. Kawabata, N. Yoshikai, E. Nakamura, K. Fuji, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7960; o) P. Hannen, H.-C. Militzer, E. M. Vogl, F. F. A. Rampf, *Chem. Commun.* **2003**, 2210; q) U. Piarulli, C. Clavarie, P. Daubos, C. Gennai, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4493; r) P. Kočovský, Š. Vyskočil, M. Sorcina, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3213; s) Y. Chen, S. Yekta, A. Yudin, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3155; t) J. Ansell, M. Wills, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 259; u) F. Blume, S. Zemolka, T. Fey, R. Kranich, H.-G. Schmalz, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 868; v) D. Seebach, A. K. Beck, A. Heckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 96; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 92; w) R. Naasz, L. A. Arnold, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 953. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 927; x) A. Alexakis, J. Burton, J. Vastra, C. Benhaim, X. Fournioux, A. v. d. Heuvel, J.-M. Leveque, F. Maze, S. Rosset, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 4011; y) B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 346; z) O. Huttenloch, J. Spieler, H. Waldmann, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 671; a') A. Alexakis, C. Benhaïm, X. Fournioux, A. Van den Heuvel, J.-M. Leveque, S. March, S. Rosset, *Synlett* **1999**, 1811; b') A. Alexakis, J. Vastra, J. Burton, C. Benhaïm, P. Mangeney, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4821; c') E. Keller, J. Maurer, R. Naasz, T. Schader, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2409; d') A. Alexakis, J. Burton, J. Vastra, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3987; e') B. L. Feringa, M. Pineschi, L. A. Arnold, R. Imbos, A. H. M. de Vries, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2620; f') A. H. M. de Vries, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2526; g') G. J. H. Buisman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 1625; h') A. Alexakis, J. C. Frutos, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2427; i') A. Alexakis, S. Mutti, J. F. Normant, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6332.

- [17] **Mechanistische Studien von Kupfer(I)-katalysierten 1,4-Addition:**
a) W. Nakanishi, M. Yamanaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1446. b) T. Pfretzschner, L. Kleemann, B. Janza, K. Harms, T. Schrader, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6048; c) E. Nakamura, S. Mori, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3902; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3750; d) M. John, C. Auel, C. Behrens, M. Marsch, K. Harms, F. Bosold, R. M. Gschwind, P. R. Rajamohanam, G. Boche, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3060. e) S. Mori, E. Nakamura, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1534; f) J. Canisius, A. Gerold, N. Krause, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1727; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1644.
- [18] **Theoretische Studien der Existenz von Cu^{III}-Intermediaten in Additions- und Substitutions-Reaktionen von Dialkylkupraten:**
A. E. Dorigo, J. Wanner, P. von Raguè-Schleyer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 476.
- [19] a) A. Alexakis, C. Benhaim, S. Rosset, M. Humam, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5262; b) M. Kitamura, T. Miki, K. Nakano, R. Noyori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 999.
- [20] **Allylische Substitution (Pd, Ir, W, Cu, Mo, Ru, Rh und))**
A) **Pd**: a) H. Yorimitsu, K. Oshima, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4509, ; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4721; b) H. Kinoshita, H. Shinokubo, K. Oshim, *Org. Lett.* **2004**, *Vol. 6*, *22*, 4085; c) T. Hayashi, A. Okada, T. Suzuka, M. Kawatsura, *Org. Lett.* **2003**, *Vol. 5*, *10*, 1713; d) B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921; e) B. M. Trost, C. Lee, in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2nd ed. (Ed.: I. Ojima), Wiley-VCH, New York, **2000**, p. 593; f) B. M. Trost, D. L. van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 359; g) J. Tsuji, in *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley, New York, **1995**, p. 290; h) C. G. Frost, J. Howarth, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1992**, *3*, 1089; i) G. R. Cook, M. Saraswathamma, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6491; B) **Ir**: R. Takeuchi, M. Kashio, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 268; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *37*, 263; C) **W**: B. M. Trost, M.-H. Hung, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7757; D) **Mo**: B. M. Trost, M. Lautens, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4817; E) **Ru**: a) T. Kondo, H. Ono, N. Satake, T. Mitsudo, Y. Watanabe, *Organometallics* **1995**, *14*, 1945; b) S.-W. Zhang, T. Mitsudo, T. Kondo, Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*,

197;F) **Rh**: T. Hayashi, A. Okada, T. Suzuka, M. Kawatsura, *Org. Lett.* **2003**, *10*, 1713;

[21] **Kupfer-katalysierte allylische Substitution**

a) H. Yorimisu, K. Oshima, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4509; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4721; b) E. Nakamura, S. Mori, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3902; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3750; c) M. van Klaveren, E. S. M. Persson, A. del Villar, D. M. Grove, J.-E. Bäckvall, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3059.

[22] **Trost's BSA-Methode**

D. J. Murphy, B. M. Trost, *Organometallics*, **1985**, *4*, 1143.

[23] **Die erste enantioselektive allylische Substitution**

a) J. Tsuji, *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 144; b) B. M. Trost, P. E. Strege, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1651.

[24] **Trost's C₂-symmetrischer Ligand**

a) B. M. Trost, X. Ariza, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10727; b) B. M. Trost, C. Heinemann, X. Ariza, S. Wigand, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *12*, 8667; c) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *32*, 566; d) B. M. Trost, B. Breit, S. Peukert, J. Zambrano, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2386.

[25] **Bifunktionale Liganden von Hayashi**

a) T. Hayashi, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 7; b) T. Hayashi, K. Kanehira, T. Hagihara, M. Kumada, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 113; c) T. Hayashi, A. Yamamoto, T. Hagihara, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 191; Siehe auch: d) M. Sawamura, Y. Ito, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 857; e) G. R. Cook, M. Saraswathamma, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6491.

[26] **Phosphor-Stickstoff-Liganden: PHOX-Ligand**

a) G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336; b) G. Helmchen, S. Kudis, P. Sennhenn, H. Steinhagen, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 513; c) J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1769; d) P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*,

- 566; P-S Thioether Phosphonite: e) D. A. Ewans, K. R. Campoo, J. S. Tedrow, F. E. Michael, M. R. Gagne, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7905.
- [27] **Monodentate Phosphor-Liganden in der allylischen Substitution**
a) M. D. K. Boele, P. C. J. Kamer, M. Lutz, A. L. Spek, J. G. de Vries, P. W. N. M. van Leeuwen, G. P. F. van Strijdonck, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 6232; b) T. Hayashi, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 195.
- [28] **Bidentate P,N-Liganden für das 1,3-Dimethylallylacetat als Substrat**
a) B. Glaser, B. Kunz, *Synlett* **1998**, 53; b) BINAP: A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932; S,S-DIPAMP; c) T. Hayashi, T. Mise, S. Mitachi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 1133; d) S,S-CHIRAPHOS: M. D. Fryzuck, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6262; e) S,S-DIOP: s. [11]; bppfa: T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 4405. f) E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, *Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III*, Springer, Heidelberg **2000**; g) B. Goldfuss, T. Löschmann, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5422;
- [29] **Theoretische und experimentelle Ergebnisse für den *exo*-(η^3 -Allyl)-Palladium-Komplex mit dem PHOX-Ligand**
a) M. Kollmar, H. Steinhagen, J. P. Jansen, B. Goldfuss, S. A. Malinovskaya, J. Vázquez, F. Rominger, G. Helmchen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3103,
- [30] **Regioselektivität bei der allylischen Substitution**
a) O. Pàmies, M. Dièguez, C. Claver, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3646; b) M. D. K. Boele, P. C. J. Kamer, M. Lutz, A. L. Spek, J. G. de Vries, P. W. N. M. van Leeuwen, G. P. F. van Strijdonck, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 6232; c) B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921; d) T. Löschmann, *Dissertation* **2003**; e) G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336; f) G. Helmchen, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 203; g) R. Prétot, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 337; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 323; 3h) R. Prétot, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 337; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 323.

- [31] **Regioselektivität in der allylischen Substitution mit Phosphan-Liganden**
a) R. Pretot, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 337-339; b) G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336-345.
- [32] **Abhängigkeit der Regioselektivität von verschiedenen Substraten:**
F Delbecq, C. Lapouge, *Organometallics* **2000**, *19*, 2716;
- [33] **Suzuki-Kupplung von Binaphthyl-Derivaten:**
a) T. Hayashi, K. Hayashizaki, T. Kiyoi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 8153; b) J. F. Jensen, M. Johannsen, *Organic Lett.* **2003**, *Vol.5 No. 17*, 3025.
- [34] **Suzuki-Kupplung mit Ferrocen-P/N-Liganden:**
J. F. Jensen, M. Johannsen, *Org. Lett.* **2003**, *Vol. 5, No. 17*, 3025.
- [35] **Anwendung der Phosphor-Nukleophile in der enantioselektiven Katalyse:**
S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *116*, 1348.
- [36] **Halogenphosphane als Lewisäuren:**
a) V. Alezra, G. Bernardinelli, C. Corminboeuf, U. Frey, E. P. Kündig, A. W. Merbach, S. M. Saudan, F. Viton, J. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4843.
b) S. C. van der Slot, J. Duran, J. Luten, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **2002**, *21*, 3873, c) E. P. Kündig, B. Bourdin, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1931; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1856; see also: N. Burford, D. E. Herbert, P. J. Ragona, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 17067.
- [37] **Synthese von Phosphor-Elektrophilen:**
a) N. Burford, D. E. Herbert, P. J. Ragona, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 17067; b) N. J. Hardman, M. B. Abrams, M. A. Pibisko, T. M. Gilbert, R. L. Martin, G. J. Kubas, R. T. Baker, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1989; c) N. Burford, P. J. Ragona, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4307; d) A. H. Cowley, M. C. Cushner, M. Lattman, M. L. McKee, J. S. Szobota, J. C. Wilburn, *Pure & Appl. Chem.* **1980**, *Vol. 52*, 789; e) A. H. Cowley, M. C. Cushner, J. S. Szobota, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7784.
- [38] **Phosphor-Elektrophile in der enantioselektiven Katalyse:**
B. Breit, *Chem. Commun.* **1996**, 2071; B. Breit, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *143*, 143.
- [39] **Nobelvorträge:**

a) W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1998; b) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2008; c) K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2024.

[40] **I. Fencholate in chiralen Organolithium-Reagenzien:**

a) B. Goldfuss, M. Steigelmann, T. Löschmann, G. Schilling, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, in press; b) B. Goldfuss B. "Enantioselective Addition of Organolithiums to C=O and Ethers" in *Topics in Organometallic Chemistry*, Ed.: D. M. Hodgson, Springer, Heidelberg **2003**; c) B. Goldfuss, M. Steigelmann, F. Rominger, H. Urtel, *Chem. Eur. J.* **2001**, 4456. d) B. Goldfuss, M. Steigelmann, F. Rominger, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4133; e) B. Goldfuss, S. I. Khan, K. N. Houk, *Organometallics* **1999**, *Vol. 18*, *16*, 2927.

II. Fencholate in der Organozink Katalyse:

a) B. Goldfuss, T. Löschmann, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5422; b) B. Goldfuss, M. Steigelmann, S. I. Khan, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 77; c) B. Goldfuss, M. Steigelmann, *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 166; d) B. Goldfuss, M. Steigelmann, F. Rominger, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1785; e) M. Steigelmann, Y. Nisar, F. Rominger, B. Goldfuss, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5211.

Liganden-Design und die Anwendung in der Palladium Katalyse:

a) J. Vázquez, B. Goldfuss, G. Helmchen, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641* (1-2), 67; b) M. Kollmar, H. Steinhagen, J. P. Janssen, B. Goldfuss, S. A. Malinovskya, J. Vázquez, F. Rominger, G. Helmchen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3103; c) M. Kollmar, B. Goldfuss, M. Reggelin, F. Rominger, G. Helmchen, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4913; d) B. Goldfuss, F. Eisenträger, *Aust. J. Chem.* **2000**, *53*, 209; e) B. Goldfuss, U. Kazmaier, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6493.

[41] **Synthese von M-BIFOL:**

B. Goldfuss, F. Rominger, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 881.

[42] **Der Assoziative- und Dissoziative-Reaktionsmechanismus für die nukleophile Substitution am Phosphoratom:**

a) L. Oh-Seuk, Y. Kiyull, K. Keum Duck, K. In Sun, K. Chan-Kyung, L. Ikchoon, *J. Comp. Chem.* **2004**, *25(14)*, 1740; b) P. Haake, P. S. Ossip, *J. Am.*

Chem. Soc. **1971**, 6924; c) E. Thilo, D. Heinz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 281, 303.

[43] **Synthese und die Anwendung der monodentaten Phosphinoxiden:**

a) X.-Bin Jiang, A. J. Minnaard, B. Hessen, B. L. Feringa, A. L. L. Duchateau, J. G. O. Andrien, J. A. F. Boogers, J. G. de Vries, *Org. Lett.* **2003**, Vol. 5, 1503; b) T. C. H. Lam, W.-L. Mak, V.-L. Wong, H.-L. Kwong, H. H. Y. Sung, S. M. F. Lo, I. D. Williams, W.-H. Leung, *Organometallics* **2004**, Vol. 23, 1247.

[44] Daten der Röntgenstrukturanalyse von Liganden **1-9** wurden in Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, UK 270531-270538 hinterlegt CCDC 270531-CCDC 270538.

Röntgenstrukturen von Halogenphosphiten (CCDC):

a) P. G. Johes, C. Kunze, H. Thonnessen, R. Schmutzler, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2002**, 58, 1432; b) A. Chandrasekaran, R. O. Day, P. Sood, N. V. Timosheva, D. J. Sherlock, R. R. Holmes, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **2000**, 160, 1; c) D. J. Sherlock, A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5082; d) M. Cattani-Lorente, M. Geoffroy, S. P. Mishra, J. Weber, G. Bernardinelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7148, BIFOP-Cl (1) and BIFOP-Br (2) appear to be the first chiral halophosphites, which are characterized by X-ray-analysis.

[45] **³¹P-NMR-Daten von Hydridophosphit in einem Metall-Hydridophosphit-Komplex:**

a) G. I. Nikonov, Y. K. Grishin, D. A. Lemenovskii, B. N. Kazennova, L. G. kuzmina, J. A. K. Howard, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 547, 183; b) E. E. Nifantiev, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, A. I. Zavalishina, L. A. Vorobjeva, *Tetrahedron*, **1981**, 37, 3183.

[46] a) **Hydridophosphit M-BIFOP-H in der enantioselektiven 1,4-Addition**

T. Kop-Weiershausen, J. Lex, J.-M. Neudörfl, B. Goldfuss, Beilst. *J. Org. Chem.* **2005**, 1, 1.

b) Anwendung von Hydridophosphanen in enantioselektiven Katalyse

M. Ostermeier, J. Prieß, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 625; ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 612.

c) Synthese von Hydridophosphiten

- z. B. (RO)₂P-H) a) E. E. Nifantiev, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, A. I. Zavalishin, L. A. Vorobjeva, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3183; b) L. F. Centofanti, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1131.
- [47] **NMR-Studien von Lithium-Diorganophosphiten:**
S. O. Grim, R. P. Molenda, *Phosphorus* **1974**, *Vol. 4*, 189.
- [48] **Spektroskopische Daten für α-Hydroxyphosphit:**
B. Saito, T. Katsuki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4676; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 4934.
- [49] *Organikum*, 20. Aufl. WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, **1999**.